(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0153009
(43) 공개일자 2024년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 255/37 (2006.01) *A41D 13/01* (2006.01)
B42D 25/378 (2014.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C09B 23/01 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 255/37 (2013.01)
A41D 13/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0049121
(22) 출원일자 2023년04월14일
심사청구일자 2023년04월14일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
라말린감 마니바난
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교, 바이오응용화학연구소
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 9 항

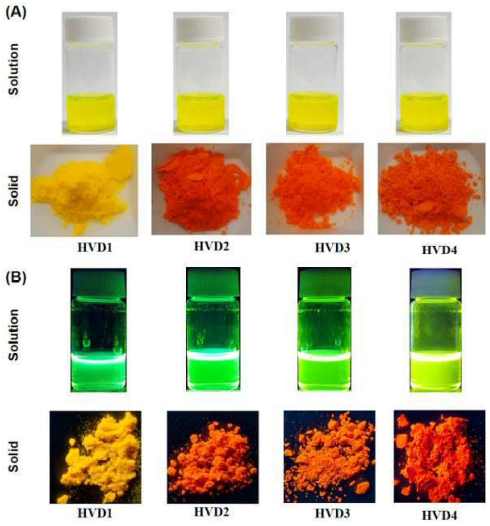
(54) 발명의 명칭 **신규 유기 화합물, 이를 포함하는 고시인성 형광 염료 조성물 및 위변조방지 수단**

(57) 요 약

본 발명은 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 고시인성 형광 염료 조성물 및 위변조방지 수단에 관한 것으로, 상기 신규 유기 화합물을 포함하여, 액체 상태 및 고체 상태에서도 발광할 수 있는 이중 상태 방출 특성 및 고시인성 발광체에 관한 것이다.

또한, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 염료 조성물로, 고시인성을 나타낼 수 있으며, 폴리우레탄 필름에 적용되어 신발 테이프, 경고 표지판 등에 적용될 수 있으며, 안전 의류로 이용될 수 있고, 광학적 및 화학적 반응에 따라 흡수 및 형광 특성의 변화를 유도할 수 있어 위변조 방지 수단으로 활용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B42D 25/378 (2015.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C09B 23/0066 (2013.01)
C09K 11/06 (2022.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185250
과제번호 20010470
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발-패키지형
연구과제명 바이오매스 함량 70% 이상의 열가소성 폴리우레탄섬유소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2020.04.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185479
과제번호 20021893
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발-패키지형
연구과제명 고휘도 고시인성 특성을 가지는 Formaldehyde freetype 200nm 이하급 형광안료 조성물 및 응용제품 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2022.07.01 ~ 2025.12.31

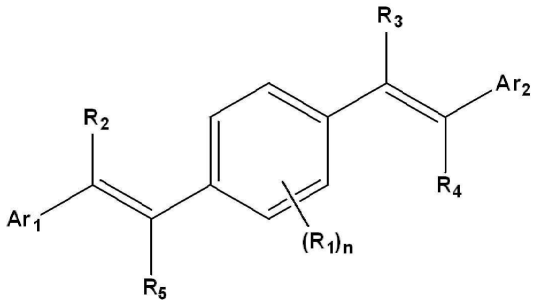
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

n은 0 내지 4의 정수이며,

Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

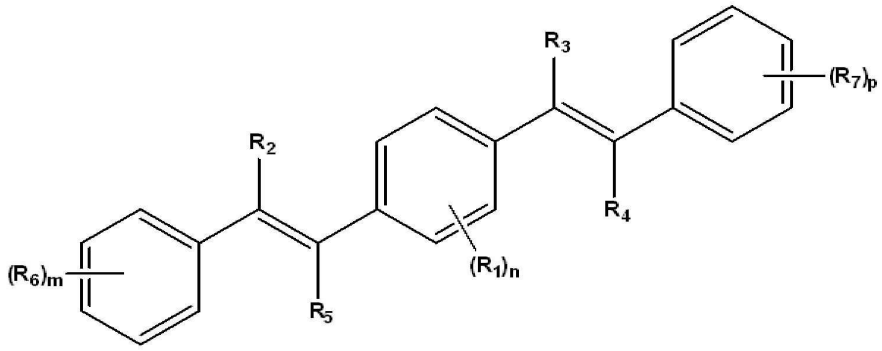
R_1 내지 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

n 및 R_1 내지 R_5는 제1항에서 정의한 바와 같고,

m 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

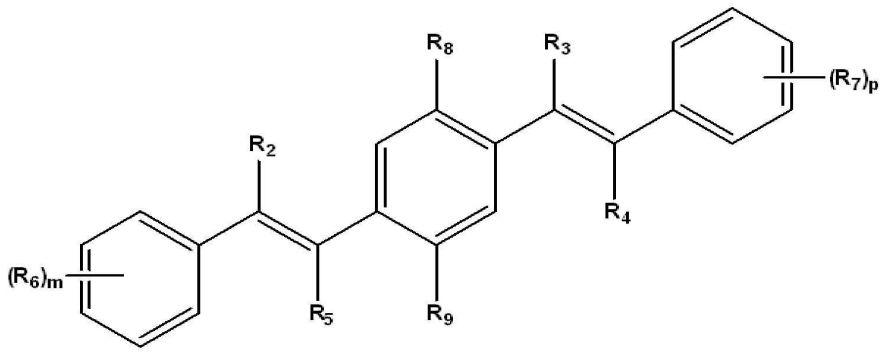
R_6 및 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



여기서,

n, m, p 및 R_1 내지 R_7는 제2항에서 정의한 바와 같고,

R_8 및 R_9는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환

된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R_6 및 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R_2 내지 R_5 중 적어도 하나 이상은 시아노기인 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

고시인성 염료 조성물.

청구항 7

제6항에 따른 고시인성 염료 조성물을 포함하는

필름.

청구항 8

제6항에 따른 고시인성 염료 조성물을 포함하는

의류.

청구항 9

제6항에 따른 고시인성 염료 조성물을 포함하는

위변조방지 수단.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 고시인성 형광 염료 조성물 및 위변조방지 수단에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발광 유기 마이크로/나노 결정은 지난 수십 년 동안 현재 재료 연구의 필수적인 주제가 되었다. 광학, 전자 및 광물리학적 특성이 우수하기 때문에 센서, 발광 바이오 프로브, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 발광 다이오드, 레이저, 태양 전지 등에 적용되었다.

[0003] 유기 발광 물질로 둘러싸여 있으며, 처음에는 용액에서 발광하지 않는 고체 상태의 물질이 발광 특성을 갖도록 처리될 수 있다.

[0004] 상기와 같은 특성은 오래 전에 이소시아닌에서 처음 설명되었는데, 상기 이소아닌 화합물을 이용한 연구에서는 J 응집을 설명하고 분자 간 기여로 인한 발광 향상을 강조하였다.

[0005] 이후, 다양한 스틸벤 분자에 대해 저온 및 고점도 용액에서 분자 내 기여도에 대해 검토하여, J-응집과 분자 내

평탄화의 시너지 효과에 의해 형성되는 분자에서 관찰되는 특성인 응집 유도 방출 향상(AIEE)을 밝혀냈다. 일반적으로 AIEE 특성을 가진 발광체는 용액에서 현저한 방출을 나타내며, 응집 시 발광 특성이 눈에 띄게 향상될 수 있다. 엑시머(excimer) 형성, 친유성 상호 작용, J-응집 및 활성화된 인광을 통해 AIEE 특성을 나타낼 수 있다.

[0006] 최근에는 고체 및 용액상에서 강하게 방출하는 이중 상태 방출(dual-state emission, DSEgens)을 가진 발광체에 대한 관심이 증가하고 있다.

[0007] 상기 이중 상태 방출 특성을 나타내는 발광체는 광전자 장치 및 세포 이미징과 같은 다양한 응용 분야에서 활용이 가능하다.

[0008] 다만, 상기 이중 상태 방출 특성을 가진 발광체의 제조를 위한 적절한 제조 방법이 확립되지 않아 이에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-2021-0133609 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 신규 유기 화합물, 이를 포함하는 고시인성 형광 염료 조성물 및 위변조방지 수단을 제공하는 것이다.

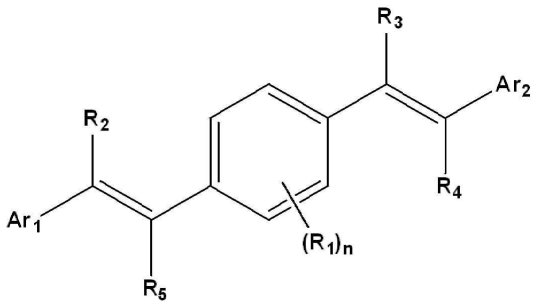
[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 유기 화합물을 포함하여, 액체 상태 및 고체 상태에서도 발광할 수 있는 이중 상태 방출 특성 및 고시인성 발광체를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 염료 조성물로, 고시인성을 나타낼 수 있으며, 폴리우레탄 필름에 적용되어 신발 테이프, 경고 표지판 등에 적용될 수 있으며, 안전 의류로 이용될 수 있고, 광학적 및 화학적 반응에 따라 흡수 및 형광 특성의 변화를 유도할 수 있어 위변조 방지 수단으로 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 것이다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 여기서,

[0017] n은 0 내지 4의 정수이며,

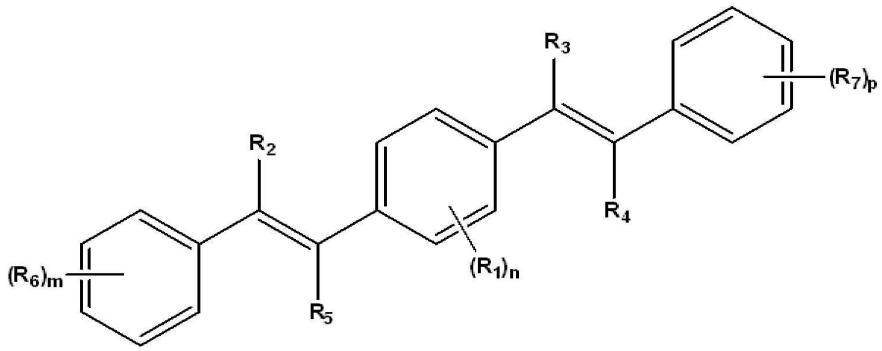
[0018] Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수

3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0019] R_1 내지 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0020] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0021] [화학식 2]

[0022] 

[0023] 여기서,

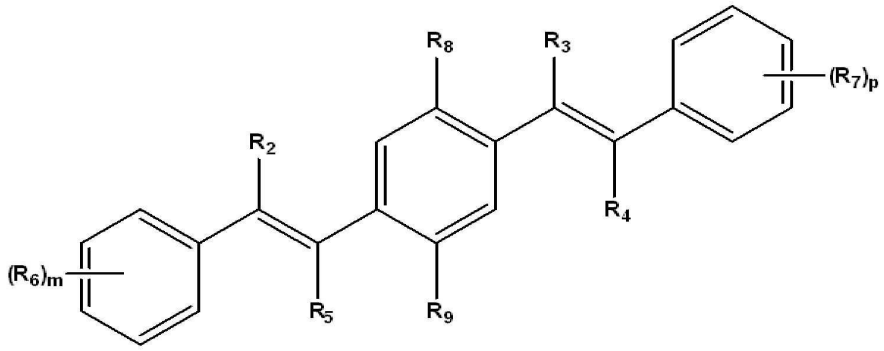
[0024] n 및 R_1 내지 R_5는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0025] m 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0026] R_6 및 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0027] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물에 관한 것일 수 있다:

[0028] [화학식 3]



[0029]

[0030] 여기서,

[0031] n, m, p 및 R_1 내지 R_7는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0032] R_8 및 R_9는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0033] 상기 R_6 및 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

[0034] 상기 R_2 내지 R_5 중 적어도 하나 이상은 시아노기일 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고시인성 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 필름은 상기 고시인성 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 의류는 상기 고시인성 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 위변조 방지 수단은 상기 고시인성 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 “수소”는 특별히 한정하지 않는 한, 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0040] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0041] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0043] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0044] 본 발명에서 "알킬티오"는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.

[0045] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터

유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있으며, 구체적으로 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 트리페닐기, 파이레닐기, 페날레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 플루오레닐기는 치환될 수 있으며, 인접한 기들이 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0046] 본 발명에서 "헤테로아릴"은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0047] 본 발명에서 "아릴옥시"는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0048] 본 발명에서 "알킬옥시"는 R'O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R'는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0049] 본 발명에서 "알콕시"는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0051] 본 발명에서 "아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.

[0052] 본 발명에서 "알킬아미노기"는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0053] 본 발명에서 "아르알킬아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0054] 본 발명에서 "헤테로아릴아미노기"는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.

[0055] 본 발명에서 "헤테로아르알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0056] 본 발명에서 "시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0057] 본 발명에서 "헤테로시클로알킬"은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0058] 본 발명에서 "알킬실릴"은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, "아릴실릴"은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[0059] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0060] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테

로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0061] 본 발명에서 “방향족 탄화수소고리”의 예로는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기 등이 있으나 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[0062] 본 발명에서 “지방족 헤테로고리”란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 지방족고리를 의미한다.

[0063] 본 발명에서 "방향족 헤테로고리"란 헤테로원자 중 1개 이상을 포함하는 방향족고리를 의미한다.

[0064] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0065] 본 발명은 신규 유기 화합물을 포함하여, 액체 상태 및 고체 상태에서도 발광할 수 있는 이중 상태 방출 특성 및 고시인성 발광체에 관한 것이다.

[0066] 또한, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 염료 조성물로, 고시인성을 나타낼 수 있으며, 폴리우레탄 필름에 적용되어 신발 테이프, 경고 표지판 등에 적용될 수 있으며, 안전 의류로 이용될 수 있고, 광학적 및 화학적 반응에 따라 흡수 및 형광 특성의 변화를 유도할 수 있어 위변조 방지 수단으로 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태 및 고체 상태에서의 일광 및 자외선 조사 시 색상에 대한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태 및 고체 상태에서의 UV 스펙트럼 측정 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태 및 고체 상태에서의 형광 스펙트럼 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태 및 고체 상태에서의 시간-분해 방출 감소 측정 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 용매의 극성 차에 따른 자외선 조사 하에서 형광 스펙트럼 측정 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태 및 고체 상태에서의 에너지 최적화 구조에 대한 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 용매 중 물의 함량 변화에 따른 색상 변화 및 형광 스펙트럼 측정 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태에서의 입자 크기 분포이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물의 액체 상태에서의 SEM 이미지에 관한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 이용한 위변조 방지 수단에 관한 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 폴리우레탄 필름에 관한 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 화합물을 포함하는 폴리우레탄 필름에 대한 형광 스펙트럼 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

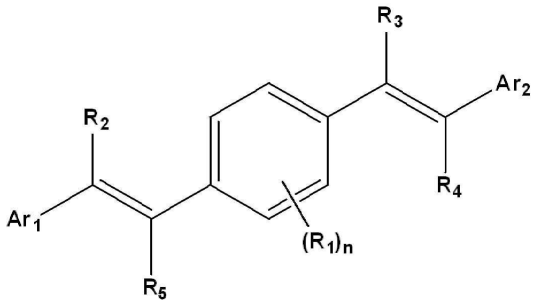
[0069] 최근 일반적으로 보고되는 유기 발광 화합물은 단일 상태(응집된 고체 또는 액체 상태)에서 밝은 형광을 나타낸다. 따라서 이중 상태 발광(Dual state emission, DSEgen) 물질을 얻는 것은 어려운 목표이다. 상기 이중 상태 발광 물질은, 고체 상태 및 액체 상태에서도 발광할 수 있는 형광체를 의미한다.

[0070] 본 발명은 고휘도 염료 화합물 내에 전자 주개 및 받개기가 있는 시아노 치환 페닐 비닐렌 유도체의 구조를 신규하게 합성하였으며, 상기 신규 염료 화합물은 액체 상태 및 고체 상태에서의 이중 상태 발광 특성을 나타냈다. 상기 발광 물질은 이중 상태 발광을 보였으며 고체와 액체 상태에서 모두 밝게 발광하였다.

[0071] 후술하는 바와 같이, 본 발명의 염료 화합물은 응집 유발 적색 편이 방출(ACRS)을 보였으며, 톨루엔에서 DMSO로 용매 극성이 증가하면, 준비된 모든 염료에 대해 용매 변색 특성을 나타냈다. 염료 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 양자 수율은 용액에서 0.48, 0.46, 0.32 및 0.25이다. 고체 상태는 0.55, 0.54, 0.22, 0.15이다. 본 발명의 염료 화합물에 대한, 형광 수명은 액체 상태보다 고체 상태에서 더 우수했다. 본 발명의 염료 화합물은 단단하고 뒤틀린 형태로 인해 액체 상태 및 고체 상태에서 모두 밝은 발광을 나타냈다.

[0072] 구체적으로 본 발명의 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0073] [화학식 1]

[0074] 

[0075] 여기서,

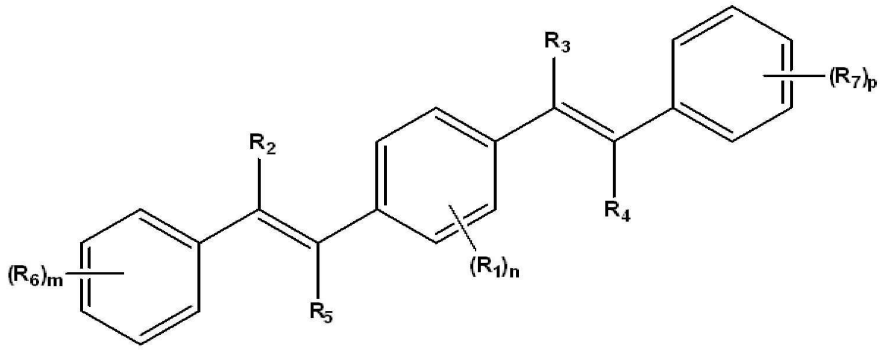
[0076] n은 0 내지 4의 정수이며,

[0077] Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 30개의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 1 내지 20개의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 2 내지 20개의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환의 탄소수 6 내지 30개의 아르알킬기 및 치환 또는 비치환의 탄소수 3 내지 20개의 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0078] R_1 내지 R_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0079] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0080] [화학식 2]



[0081]

[0082] 여기서,

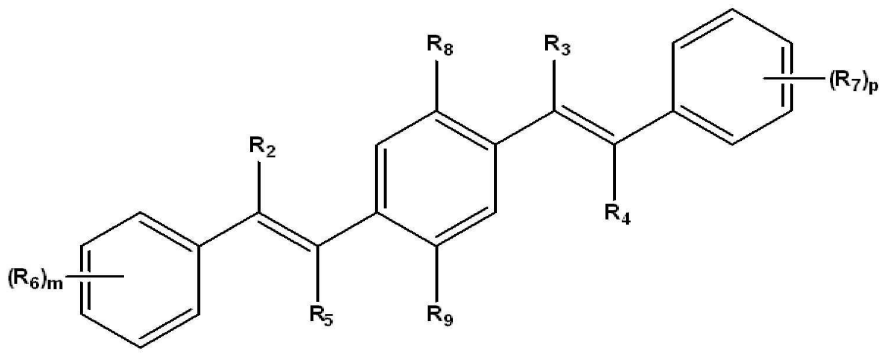
[0083] n 및 R_1 내지 R_5는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0084] m 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0085] R_6 및 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0086] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0087] [화학식 3]



[0088]

[0089] 여기서,

[0090] n, m, p 및 R_1 내지 R_7는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같고,

[0091] R_8 및 R_9는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는

비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0092] 상기 R_6 및 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다. 보다 바람직하게는, 할로겐기 또는 할로겐기로 치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

[0093] 상기 R_2 내지 R_5 중 적어도 하나 이상은 시아노기이며, 바람직하게는 상기 R_2 내지 R_5 중 2개는 시아노기이며, 보다 바람직하게는 R_2 및 R_4는 시아노기로 선택될 수 있다.

[0094] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고시인성 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0095] 또한, 상기 고시인성 염료 조성물을 포함하는 필름으로 제공될 수 있다. 상기 필름은 고분자 필름이며, 상기 고분자 필름은 폴리우레탄 필름일 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않고, 고시인성 소재로 활용하기 위한 고분자 필름은 모두 제한 없이 사용 가능하다.

[0096] 상기 고분자 필름은, 일광에서는 밝은 색상을, 자외선 아래에서는 밝은 형광 특성을 나타낼 수 있어, 신발 테이프, 경고 표지판 등의 고시인성 용도로 활용될 수 있다.

[0097] 또한, 상기 고시인성 염료 조성물을 포함하는 의류로 이용될 수 있다. 상기 의류는 안전복과 같이 외부에서 쉽게 눈에 띌 수 있는 용도로 이용되기 위한 것이 일 수 있다.

[0098] 또한, 상기 고시인성 염료 조성물을 포함하는 위변조방지 수단으로 이용될 수 있다. 후술하는 바와 같이, 본 발명의 염료 조성물을 이용하여, 어레이 패턴을 만들고, 상기 염료 조성물의 발광 특성을 고효율 고체 디스플레이 재료로 사용하여 위조품 감지를 위한 위변조 방지 수단으로 활용할 수 있다.

[0099] 실시예

[0100] 재료 및 기기

[0101] 용매와 화학물질은 시그마-알드리치 및 도쿄 화학공업에서 구입하여 별도의 정제나 처리 없이 사용하였다. 양성자 NMR은 브루커(AVANCE III 600)를 이용하여 측정 및 확인하였다. 자외선 가시광선 데이터와 용액, 고체 형광은 각각 애질런트 8453 장치와 Varian Cary Eclipse 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 형광 측정은 해당 λ_{max}에서 분자를 여기시키고 방출 피크를 얻는 방식으로 수행하였으며, 여기 대역폭과 방출 대역폭은 4개의 분자에 대해 3nm로 유지하였다. IR 스펙트럼을 기록하기 위해 브루커 알파 FT-IR 분광기는 KBr 펠릿을 사용하여 400-4000 cm^{-1} 범위의 스펙트럼을 얻었다. 용액 및 고체 상태의 샘플에 대한 수명은 형광 수명 분광기(Fliorolog-QM, horiva)를 사용하여 시간- 분해능 분광 광도계로 5초에서 초 단위로 측정하였다. 고체 상태의 샘플에 대한 양자 수율은 형광 수명 분광기(Fliorolog-QM, horiva)를 사용하여 5초에서 초 단위로 측정했습니다. 동적 광 산란(DLS) 측정을 위해 나노 입자 크기 분석기 Sympatec(모델명: NANOPHOX)을 사용하였다. 다음 모델을 사용하여 전계 방출 주사 전자 현미경(FESEM) 분석을 수행하였다: SU5000 Hitachi. HVD1-HVD4분자의 용해도가 낮기 때문에, 13C-NMR은 기록하지 않았다.

[0102] 합성

[0103] 2,5-디메톡시테레프탈알데하이드(2,5-dimethoxyterephthalaldehyde, 1)의 합성 및 특성 분석

[0104] 1,4-디브로모-2,5-디메톡시벤젠(1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene, 1.0 g, 3.38 mmol)을 100mL 투넥 원형 바닥 플라스크에서 건조 THF 15ml에 용해시키고 반응 혼합물을 질소 분위기에서 -78 ℃로 냉각시켰다. 그런 다음 반응 혼합물에 n-부틸 리튬 (3 mL)을 첨가하고 -78 ℃에서 3 시간 동안 교반하고 마지막으로 디메틸 포름 아미드를 첨가하고 -78 ℃에서 1 시간 동안 교반하고 반응 혼합물 온도를 실온으로 서서히 증가시키고 1 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후 반응 혼합물을 디클로로 메탄으로 추출하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 순수한 생성물을 황색 고체(수율: 0.3g, 45.7 %)로 얻었다. ^{1}H NMR (600 MHz, CDCl3) δ: 10.427 (2H, s), 7.382 (2H, s), 3.874 (6H, s). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl3) δ: 188.2, 154.7, 128.1, 109.9, 55.2. HRMS: m/z calcd for $C_{10}H_{11}O_4$ 195.0657; Found: 195.0649 [M+H].

[0105] 2,5-디메톡시-1,4-페닐렌)비스(2-(p-톨릴)아크릴로나이트릴(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)bis(2-(p-

tolyl)acrylonitrile, HVD1)의 합성 및 특성화

[0106] t-부탄올 (20 mL) 및 테트라히드로퓨란 (6 mL)에 2,5-디메톡시테레탈알데하이드(0.2g, 1.03 mmol)을 용해한 용액에 2-(p- 톨릴)아세토니트릴 (0.27g, 2. 06 mmol)을 넣고 반응 혼합물을 50 ℃에서 3-4 시간 동안 교반 한 다음 tert-부톡사이드 칼륨 (0.01g, 0.1 mmol) 및 테트라 부틸 암모늄 수산화물 용액 (4 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 산성화된 메탄올을 첨가하였다. 형성된 침전물을 여과하고 메탄올로 세척하여 밝은 황황색 고체로서 분자(수율: 0.33g, 75.1 %)를 수득하였다. 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ: 7.895 (2H, s), 7.825 (2H, s), 7.527 (4H, d, J= 8.4Hz), 7.181 (4H, d, J= 7.8 Hz), 3.885 (6H, s), 2.334 (6H, s). MS (MALDI-TOF): m/z for $C_{28}H_{24}N_2NaO_2$ calcd. 443.173, found 443.153 (M+Na). FTIR in KBr disk ($/cm^{-1}$): 1492.09, 1464.10, 1413.28, 1309.68, 1307.57, 908.93.

[0107] 2,5-디메톡시-1,4-페닐렌)비스(2-(4-클로로페닐)아크릴로나이트)(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)bis(2-(4-chlorophenyl)acrylonitrile, HVD2)의 합성 및 특성화

[0108] t-부탄올 (20 mL) 및 테트라히드로퓨란 (6 mL)에 2,5-디메톡시테레탈알데하이드(0.2g, 1.03 mmol)을 용해한 용액에 2-(4- 클로로페닐)아세토나이트릴 (0.31 g, 2. 06 mmol)을 넣고 반응 혼합물을 50 ℃에서 3-4 시간 동안 교반 한 다음 tert-부톡사이드 칼륨 (0.01 g, 0.1 mmol) 및 테트라 부틸 암모늄 수산화물 용액(4 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 산성화된 메탄올을 첨가하였다. 형성된 침전물을 여과하고 메탄올로 세척하여 밝은 주황색 고체로서 분자 (수율 : 0.35g, 73.67 %)를 수득하였다. ^{1}H NMR (600 MHz, CDCl3) δ: 7.922 (2H, s), 7.829 (2H, s), 7.574 (4H, d, J= 8.4Hz), 7.359 (4H, d, J= 9.0 Hz), 3.894 (6H, s). MS (MALDI-TOF): m/z for $C_{26}H_{18}Cl_2N_2O_2$ calcd. 460.074, found 460.065 (M+). FTIR in KBr disk ($/cm^{-1}$): 1449.89, 1460.84, 1414.82, 1361.25, 1213.61, 914.52.

[0109] 2,5-디메톡시-1,4-페닐렌)비스(2-(4-브로모페닐)아크릴로나이트릴 (2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)bis(2-(4-bromophenyl)acrylonitrile, HVD3)의 합성 및 특성화

[0110] t-부탄올 (30 mL) 및 테트라 하이드로퓨란(9 mL)에 2,5-디메톡시테레프탈 알데히드 (0.3g, 1.54 mmol)을 용해한 용액에 2-(4-브로모페닐)아세토나이트릴 (0.61 g, 3. 08 mmol)을 넣고 반응 혼합물을 50 ℃에서 3-4 시간 동안 교반한 다음 tert-부톡사이드 칼륨 (0.02 g, 0.15 mmol) 및 테트라부틸 암모늄 수산화물 용액 (6 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 산성화 메탄올을 첨가하였다. 형성된 침전물을 여과하고 메탄올로 세척하여 밝은 주황색 고체로서 분자(수율: 0.77g, 91.41 %)를 수득하였다. ^{1}H NMR (600 MHz, CDCl3) δ: 7.934 (2H, s), 7.830 (2H, s), 7.460 (4H, d, J= 8.4Hz), 7.231 (4H, d, J= 8.4 Hz), 3.894 (6H, s). MS (MALDI-TOF): m/z for $C_{26}H_{18}Br_2N_2O_2$ calcd. 549.971, found 549.964 (M+). FTIR in KBr disk ($/cm^{-1}$): 2210.00, 1590.83, 1487.95, 1415.55, 1361.75, 1251.36, 1207.85, 1000.39, 914.52.

[0111] 2,5-디메톡시-1,4-페닐렌)비스(2-(4-(트리플루오로메틸)페닐)아크릴로나이트릴(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene)bis(2-(4-(trifluoromethyl) phenyl)acrylonitrile, HVD4)의 합성 및 특성화

[0112] t-부탄올 (20 mL) 및 테트라히드로퓨란 (6 mL)에 2,5-디메톡시테레탈알데하이드(0.2g, 1.03 mmol)을 용해한 용액에 2-(4-(트리플루오로메틸)페닐)아세토나이트릴 (0.38 g, 2. 06 mmol)을 넣고 반응 혼합물을 50 ℃에서 3-4 시간 동안 교반한 다음 tert-부톡 사이드 칼륨 (0.01 g, 0.1 mmol) 및 테트라 부틸 암모늄 수산화물 용액 (4 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 산성화된 메탄올을 첨가하였다. 형성된 침전물을 여과하고 메탄올로 세척하여 밝은 황황색 고체로서 분자(수율: 0.26g, 46.9%)를 수득하였다. ^{1}H NMR (600 MHz, THF-d8) δ: 8.108 (2H, s), 7.907 (2H, s), 7.844 (4H, d, J= 8.4Hz), 7.692 (4H, d, J= 8.4 Hz), 3.869 (6H, s). MS (MALDI-TOF): m/z for $C_{28}H_{18}F_6N_2O_2$ calcd. 528.127, found 528.124 (M+). FTIR in KBr disk ($/cm^{-1}$): 1589.08, 1498.56 1467.79, 1322.81, 1221.54, 1167.07, 1035.18.

[0113] 실험 방법

[0114] 여기 상태 수명 계산

[0115] 405nm의 여기 파장에서 TCSPC 시스템에서의 시간 상관 단일 광자 계수(TCSPC)를 사용하여 THF 용액(5 μM) 및

고체 분말 상태에서 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 형광 수명을 계산하였다. 정상 상태 형광 측정에서 관찰된 바와 같이 해당 방출 최대치에서 형광 감소를 조사하였다. 획득한 데이터를 맞추기 위해 Ez Time 감소 분석 소프트웨어를 사용하였다. 형광 감소에 다중 지수 함수를 적용하였다.

[0116] $$\mathrm{As}:() = A + \sum_{i=1}^{N} Bi \exp\left(\frac{t}{\tau i}\right)$$

[0117] 여기서 Bi는 수명 τ_i를 갖는 사전 지수 인자를 나타내고 A는 배경을 나타낸다. 다중 지수 감소 방정식을 사용하여 실험 수명을 계산하였다.

[0118] $$\langle\tau\rangle = \sum a_i\tau_i$$

[0119] 여기서 i번째 감소 성분의 진폭은 $a_i = \alpha_i / \Sigma \alpha_i$이고 i번째 성분의 여기 상태 발광 수명은 τ_i이다.

[0120] 양자 수율 측정

[0121] 용액 상태의 샘플 HVD1 - HVD4 형광에 대한 양자 수율은 광학적으로 일치하는 플루오레세인을 표준으로 사용하여 측정하였다(0.1M 수산화나트륨 용액에서 Ts는 0.91임). 양자 수율 측정에 사용되는 공식은 하기와 같다:

[0122] $$\emptyset x = \emptyset s \left(\frac{Fx}{Fs}\right)\left\{\frac{1-10^{-AS}}{1-10^{-AX}}\right\}(\eta_x/\eta_s)^2$$

[0123] Fx는 고휘도 염료의 양자 수율을 나타내고, Ts는 표준의 양자 수율이다. Fx는 보정된 방출 스펙트럼의 통합 영역이고, Fs는 표준 방출 스펙트럼입니다. Ax는 고휘도 염료의 흡광도이며 표준 시료로서 여기 파장에서의 흡광도, 용매 굴절률을 η로 표시할 수 있다.

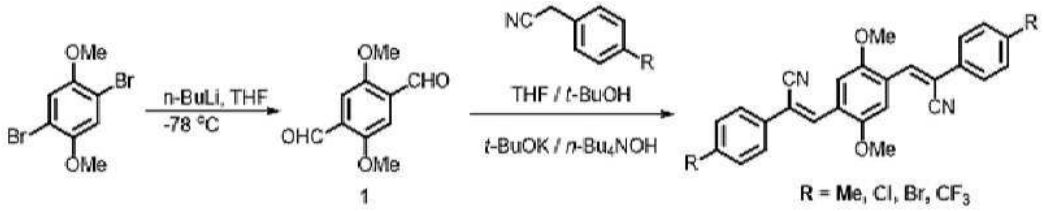
[0124] 전산 연구

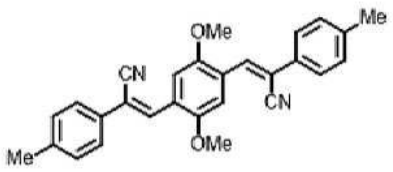
[0125] 고가시성 염료 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 전자적 특성은 DFT 계산을 통해 조사하였다. 이 계산은 6-31G+ (d, p) 기저 세트의 B3LYP 교환-상관 함수를 사용하는 가우시안 09(G09) 프로그램을 사용하여 수행하였다.

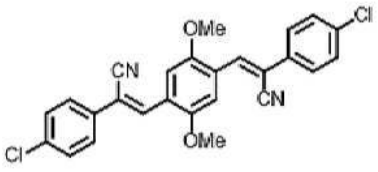
[0126] 열가소성 폴리우레탄 필름의 제조:

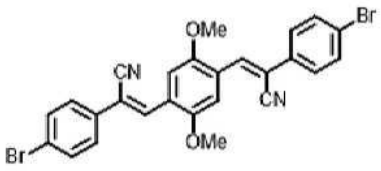
[0127] 본 발명은 상업용 열가소성 폴리우레탄에 0.3 wt%의 고시인성 DSEgen 분자를 혼합하여 필름의 총 함량이 31g이며, 공중합체를 첨가하고 세바산 기반 폴리올, 1,4- 부탄디올 및 1,5- 펜타메틸렌 디이소시아네이트 (PDI)를 기반으로 열가소성 폴리우레탄에 염료 분자의 공유 결합을 형성하였다. 총 내용물을 80℃에서 60분 동안 격렬하게 교반하였다.

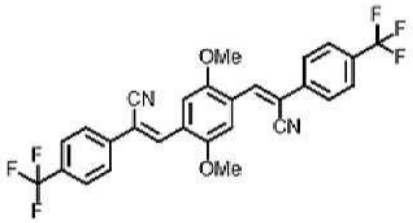
[0128] 실험 결과











[0129]

[0130] 설계된 분자 HVD1-HVD4의 제조에는 2단계 합성 접근법을 이용하였으며, 이는 화학식 1과 같다. 첫 번째 단계인 브로모 유도체(1)로부터 알데하이드를 얻기 위한 포밀화(formylation)는 -78° C에서 테트라하이드로퓨란에 n-부틸 리튬을 사용하여 석출 반응한 후, 디메틸포름아마이드로 친유성 퀜칭을 수행하여 필요한 포밀화 생성물을 수득하였다. 노에베나겔(Knoevenagel) 축합 반응은 알데하이드를 다른 치환 페닐 아세토나이트릴 유도체와 반응시켜 높은 수율과 밝은 색상의 고시인성 염료 분자(HVD1-HVD4)를 합성하는 두 번째 단계이다. 상기 분자에 전자 주개 및 받개기를 가진 시아노 치환 페닐 비닐렌 유도체 구조에서 액체 및 고체 상태의 DSEgen 특성을 얻기 위해 이러한 고휘도 염료에 대한 접근 방식을 확인할 수 있다: 메틸(HVD1), 클로로(HVD2), 브로모(HVD3) 및 트리플루오로 치환(HVD4). 중앙 고리의 메톡시기는 4개의 화합물에서 공통적으로 포함하고 있다. 시안화기는 중심 고리의 b 위치에서 치환되고, 화합물 내 중심 고리의 각 모서리에 부착된 페닐 고리는 주개 및 받개 작용기를 전달하여 이중 상태 방출 특성을 조정하여 방출 스펙트럼을 고에너지에서 저에너지로 크게 적색 이동시킬 수 있다. 합성된 화합물은 일광과 자외선 모두에서 가시성이 높고 밝은 색을 띠었다.

[0131] 이중 상태 방출 거동

[0132] 이중 상태 발광 발광체는 액체 상태에서는 분자가 유연하지 않고 고체 상태에서는 분자가 크게 뒤틀리는 조건을 달성하여 불리한 연결을 순간적으로 피할 수 있다. 여기서 페닐렌 아크릴로나이트릴 기반 화합물은 독특한 광물리학적 특성을 나타냈다. 용액에서 발광성이 높고 고체 발광체는 응집에 의한 적색 편이 발광을 유발한다.

[0133] 합성된 염료 화합물 HVD1-HVD4는 밝은 황색에서 진한 주황색을 나타낸다. 도 1A와 같이, 액체(형광 노란색) 및 고체 상태(밝은 노란색-주황색/주황색)는 일광에서 높은 시인성을 나타내며, 동일한 샘플을 UV 램프에 노출하면 액체 상태에서는 녹색 발광, 고체 상태에서는 형광 주황색/적색으로 밝은 발광을 보였다(도 1B). 따라서 상기 본 발명의 신규 화합물은 자외선과 일광, 액체 상태와 고체 상태에서 모두 밝기를 나타냈다.

[0134] 먼저 THF 용액에서 이중 상태 방출(DSEgen) 기반 화합물(HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4)의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하였다(도 2A). 네 가지 분자 모두 메톡시 페닐 단위의 π-π* 전이에 할당된 약 350nm와 420nm에서 유사한 최대 흡수 대역을 나타냈다(HVD1=349nm, 420nm, HVD2=350nm, 425nm, HVD3=345nm, 420nm, HVD4=351nm, 433nm). 고체 분말 시료의 자외선 가시 스펙트럼도 측정한 결과 도 2B에 표시된 300-600nm 범위의 넓은 피크가 관찰되었다.

[0135] 그런 다음 희석된 테트라하이드로퓨란 용액에서 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 광발광(PL) 특성도 조사하였다. 상기 화합물들은 용액에서 밝은 녹색 발광 특성을 나타냈다(도 1B). 희석된 THF 용액(5 μM)에서 HVD1, HVD2,

HVD3 및 HVD4의 방출 최대값은 각각 500, 511, 512 및 523nm이며(도 3), 자외선(365nm) 아래에서 밝은 녹색 방출을 보여줬다. 상기와 같이, HVD1은 전자 주개인 메틸기의 존재로 인해 500nm에서만 발광하였다. 치환기(클로로, 브로모 및 플루오로)가 분자에 포함되었을 때, 방출 스펙트럼에서 상당한 적색 편이가 HVD2, HVD3 및 HVD4에서 관찰되었다. 시간 분해 PL 감소 계산에 의해, THF 용액에서 HVD1, HVD2, HVD3, HVD4의 수명은 도 4A와 같이, 각각 1.98, 2.01, 2.02 및 2.41 ns로 계산되었다. 고체 상태에서는 4가지 염료 모두 자외선 조명 아래에서 강한 적색 방출을 나타내며(도 1B), 방출 최대값은 584, 610, 600 및 627nm이다(도 3). 또한 액체 상태 방출 스펙트럼과 유사하게 HVD1과 대조적으로 적색 편이 방출 프로파일이 HVD2, HVD3 및 HVD4에서도 관찰되었다. 측정된 염료의 수명은 고체 상태에서 14.04, 19.61, 6.43 및 10.39ns이다(도 4B). 4가지 염료의 방출은 모두 액체와 고체 상태 스펙트럼에서 상당한 차이를 보였으며, 이는 적색편이에서 확인할 수 있다. 4개의 시아노 치환 메톡시 페닐렌 유도체의 방출 파장은 촘촘한 분자 배열과 꼬인 구조로 인해 용액에 비해 고체 상태에서 84-104nm(HVD1=84nm, HVD2=99nm, HVD3=88nm, HVD4=104nm)의 상당한 적색편이를 보였다. 플루오레세인을 기준으로 삼아 테트라하이드로퓨란에서 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 액체 상태 양자 수율을 측정한 결과, 각각 0.48, 0.46, 0.32 및 0.25로 나타났다. 고체 상태의 경우 양자 수율이 0.55, 0.54, 0.22 및 0.15이다. 모든 염료 화합물은 액체 상태 및 고체 상태에서 모두 높은 형광 양자 수율을 달성했으며, 이는 4가지 염료 화합물 모두 우수한 이중 상태 방출 특성을 가지고 있다는 것을 결정적으로 의미한다.

[0136] 또한, 네 가지 염료 모두에서 전자 주개기와 받개기를 포함한다는 것은 형광이 용매의 극성에 크게 영향을 받기 때문에 형광의 중요한 용매 변색 특성이 존재한다는 것을 의미한다. 도 5와 같이, 용매 극성을 저극성에서 고극성으로 변화시켰을 때 방출 최대값이 크게 변화하였다. 이러한 염료 화합물은 톨루엔, THF, CH3CN, DMF 및 DMSO와 같은 용매 극성이 증가함에 따라 양의 용매 변색 효과를 나타낼 수 있다. 비극성 톨루엔에서 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 방출 최대값은 각각 496, 507, 509 및 516 nm에 위치하지만 극성 DMSO 용액에서는 방출 피크가 516, 530, 531 및 544 nm로 크게 재편성하였다. 톨루엔에서 DMSO로 용액을 변경하는 동안 자외선 아래에서도 육안으로 색상 변화가 명확하게 관찰되었다(도 5).

[0137] 이론적 연구

[0138] 전자 구조는 화합물 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 HOMO 및 LUMO의 에너지 준위 변화에 대해 이해하기 위해, 액체 상태(단량체 형태)와 고체 상태(이량체 형태)에서 비교하였다. 도 6에서 볼 수 있듯이 C1, C2, C3의 HOMO는 각각의 주개 모이어티에 분포되어 있고, LUMO는 받개 모이어티에 분포해 있다. 고체 상태의 화합물(E = HVD1 = 0.87 eV, HVD2 = 0.80 eV, HVD3 = 0.68 eV nm, HVD4 = 0.68 eV)은 액체 상태(E = HVD1 = 1.03 eV, HVD2 = 0.88 eV, HVD3 = 0.94 eV, HVD4 = 0.92 eV)보다 HOMO 대 LUMO 에너지 격차가 크게 낮다. 이는 액체 상태와 관련된 고체 상태의 적색편이 방출과 관련성이 있다. 또한, 액체 상태와 고체 상태에서의 HVD1의 HOMO 대 LUMO 에너지 갭은 전자 주개인 메틸기의 존재로 인해 다른 세 화합물에 비해 높다. 전자 받개 그룹(클로로, 브로모, 플루오로)으로 인해 HVD2, HVD3 및 HVD4의 경우 HOMO 대 LUMO 에너지 갭이 현저히 감소하였다.

[0139] 응집으로 인한 적색 편이 방출(ACRS) 특성

[0140] THF/수용매 조합에서 광물리학적 연구를 실행하여 본 발명의 염료 화합물에 대한 응집 특성을 추가로 확인하였다. 화합물 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4는 100% THF 용액에서 각각 500, 511, 512 및 523nm에서 밝은 녹색 방출을 보였지만, 90% 수용성 THF 용액에서는 각각 580, 594, 620 및 624nm에서 상당한 적색편이 방출을 보였다. 순수 THF 용액에서 90% 수용성 THF 용액으로의 고유한 적색 편이(HVD1=80nm, HVD2=83nm, HVD3=108nm, HVD4=101nm)를 조사하기 위해(도 7), THF와 H2O의 다양한 분획 비율에서 네 가지 염료의 방출 스펙트럼을 측정하였다. 수용액 비율을 0에서 60%로 증가시켰을 때 방출 최대값이 꾸준히 감소하는 추세가 확인되었으며, 60% 수용액에서 가장 낮은 방출 최대값이 확인되었다. 그러나 물의 비율을 60% 이상으로 증가시키면 녹색 발광 영역의 발광 최대값이 적색 발광 영역으로 이동하여 자외선 아래에서 녹색-적색으로 가시적인 색상 변화를 보였다. 이러한 현상을 응집에 의한 적색 편이 방출(ACRS)이라 한다. 응집 상태에서 적색 편이 방출의 최대값이 크다는 것은 J-응집의 발생을 시사한다. 응집된 상태에서 흡수 및 형광 밴드(도 7)의 배색 이동은 용액에서 J-응집체 형성에 의한 것이다. 수용액 비율을 70%에서 90%로 증가시킴으로써 응집된 입자 형성이 관찰되었고, 그 결과 형광 강도가 규칙적으로 증가하였다. 도 6의 바이알은 365nm 자외선 아래에서 더 높은 수용액 비율에서 선명한 발광 색상 변화를 보여줬다. 90% 수용성 THF 용액에서 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 형광 양자 수율은 각각 0.05, 0.09, 0.08 및 0.10이다.

[0141] 동적 광 산란(DLS) 실험을 통해 THF-물 혼합물에서 응집된 입자가 형성되는 것을 확인하였다. 또한 염료 화합물(5mM)의 자외선 가시 데이터는 응집체 형성을 확인하기 위해 THF 용액에서 물의 비율을 높여 기록하였다. 자외

선 대 스펙트럼 기준선의 상향 이동은 더 높은 비율의 수용액에서 응집된 구조의 광 산란에 기인한다. H2O-THF(9.0:1.0; v/v) 혼합물에서 화합물 HVD1, HVD2, HVD3 및 HVD4의 응집된 입자의 평균 유체역학적 직경(평균)은 각각 462.62nm, 613.98nm, 512.47nm 및 452.98nm이다(도 8). 또한, 수용성 THF 용액에서의 응집은 SEM 연구에 의해 뒷받침된다. 화합물은 90% 수용성 THF 용액에서 응집체를 형성하고 SEM 이미지로 확인할 수 있다(도 9).

[0142] 위조 방지 애플리케이션

[0143] 위조와 보안은 지폐 및 기타 필수 문서의 디자인에서 주요 관심사이다. HVD1 화합물의 발광 특성은 고효율 고체 디스플레이 재료로 사용될 수 있으며 위조품 감지를 위한 위조 방지 조치의 적절한 조정을 보장하는 것을 목표로 할 수 있다. 또한 화합물의 고유한 DSEgen 특성을 사용하여 위조 방지로 응용 분야를 확장할 수 있다. 염료 화합물 HVD1을 디클로로메탄에 녹여 균일한 모양과 크기로 필터에 첨가하였다. 이후 HVD1이 부착된 여과지를 완전히 건조시키고 비슷한 색상의 비발광 여과지로 배열을 만들었다. 도 10(일광)은 DSEgen 화합물HVD1과 일치하도록 노란색으로 만든 어레이 패턴을 보여준다. 밝은 노란색 패턴은 일광에서도 선명하게 보인다. 패턴을 자외선에 노출하면 염료 화합물 HVD1을 사용하여 만든 몇 개의 점은 발광 특성을 나타내고 다른 점은 비발광 특성을 나타냈다(도 10 자외선).

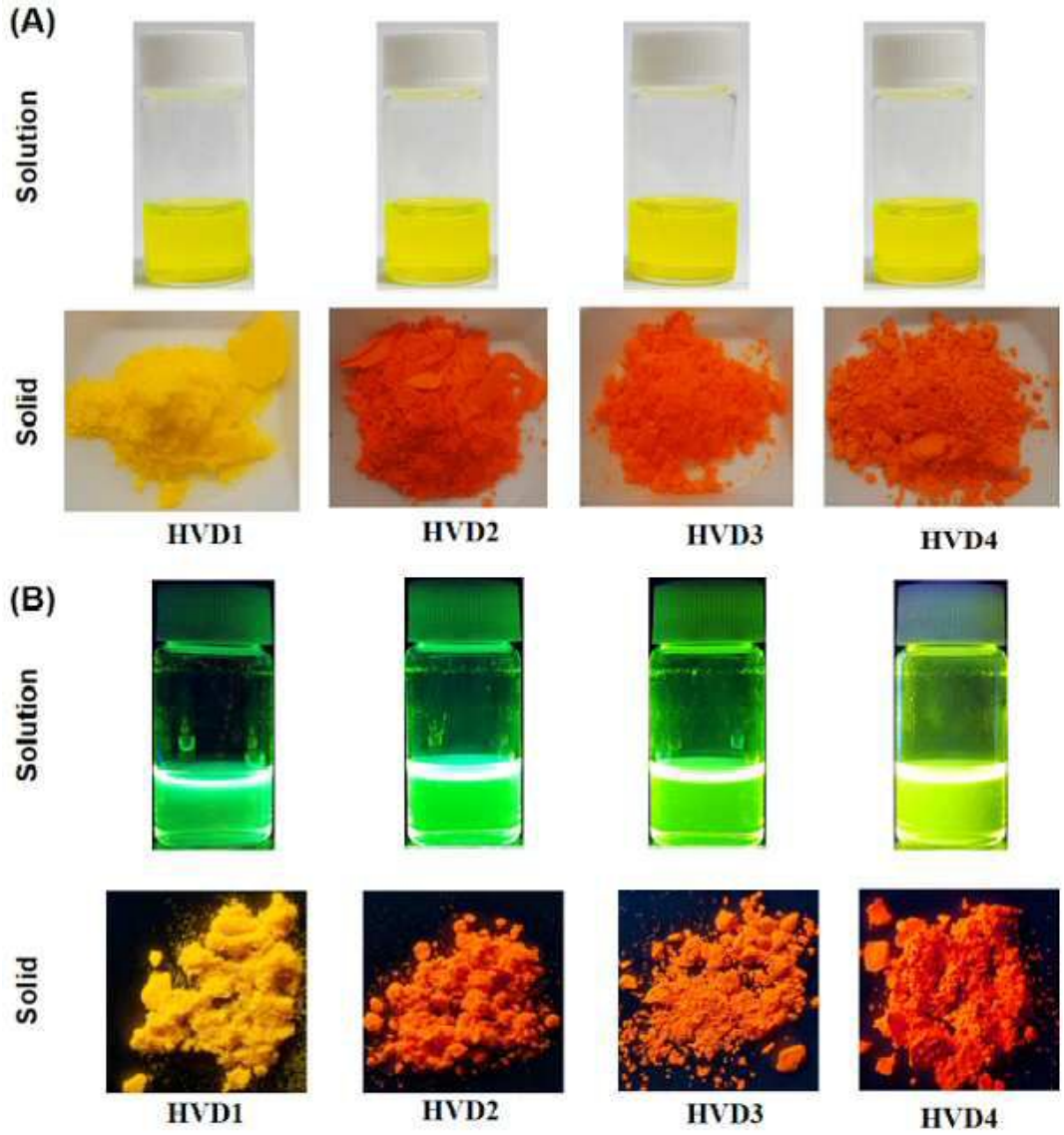
[0144] 폴리우레탄 필름(PU 필름)의 응용 분야:

[0145] 높은 가시성과 발광성 PU 필름은 다양한 요구를 충족시킬 수 있도록 안전 의류 제작 등 여러 분야에서 광범위하게 응용될 수 있다. 이러한 고시인성 화합물은 여러 분야에서 광범위하게 사용되는 폴리우레탄 필름에 적용하였다. 상기 PU 필름은 일광에서도 뛰어난 가시성을 나타내며 자외선 아래에서도 밝은 형광을 나타낼 수 있다(도 11). HVD1의 PU 필름은 전자를 공여하는 메틸기의 존재로 인해 580nm에서 밝은 노란색 형광을 보이는 반면, HVD2, HVD3, HVD4의 나머지 세 필름은 전자 받개기(클로로, 브로모, 삼불화질소)의 존재로 인해 625-640nm에서 적색 편이된 밝은 빨간색 형광을 나타냈다(도 12).

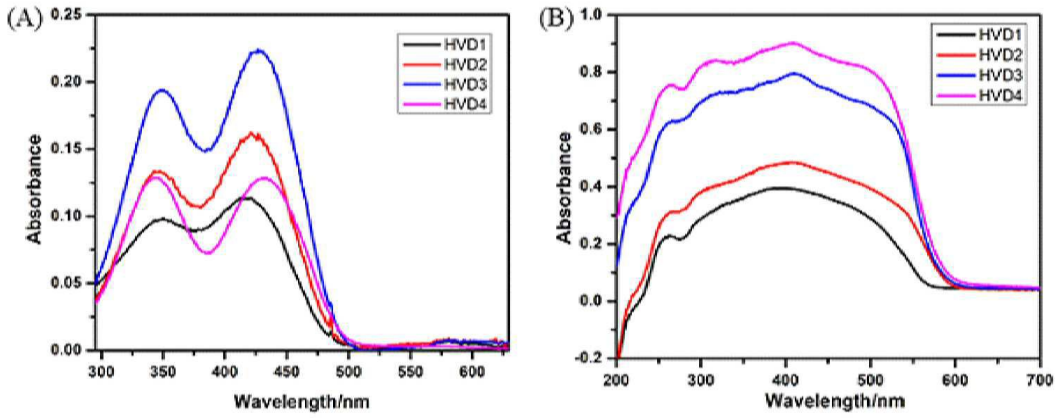
[0146] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

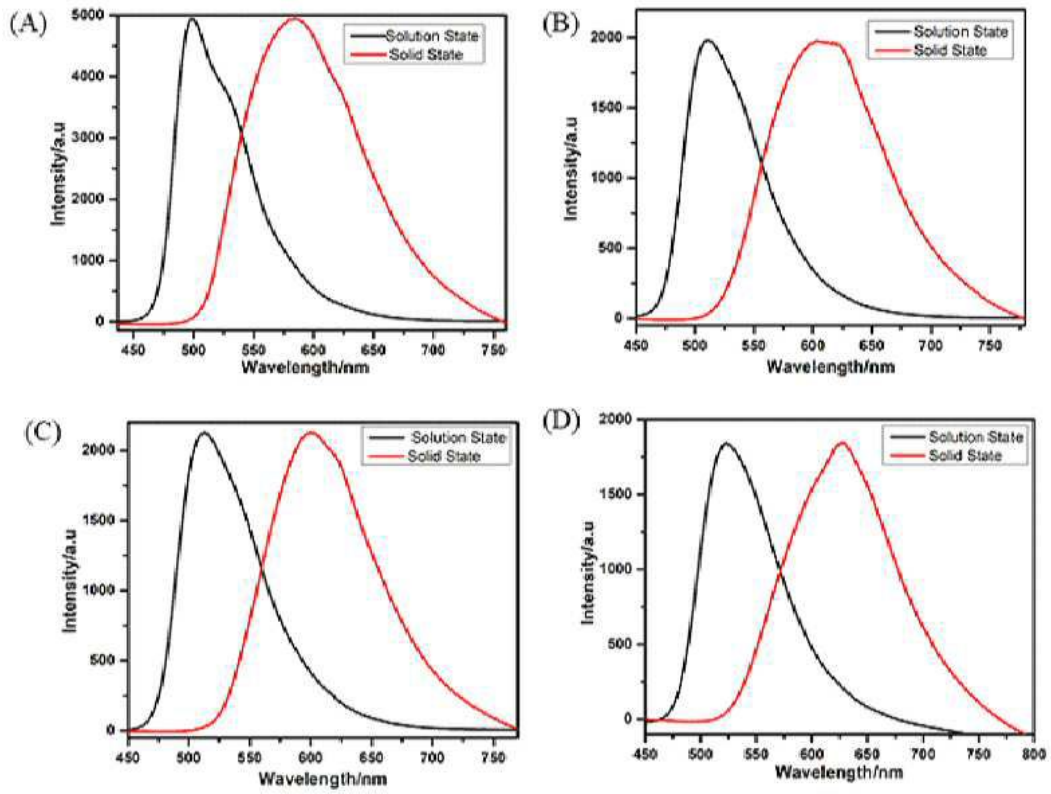
도면1


(A)
Solution
Solid
HVD1
HVD2
HVD3
HVD4
(B)
Solution
Solid
HVD1
HVD2
HVD3
HVD4

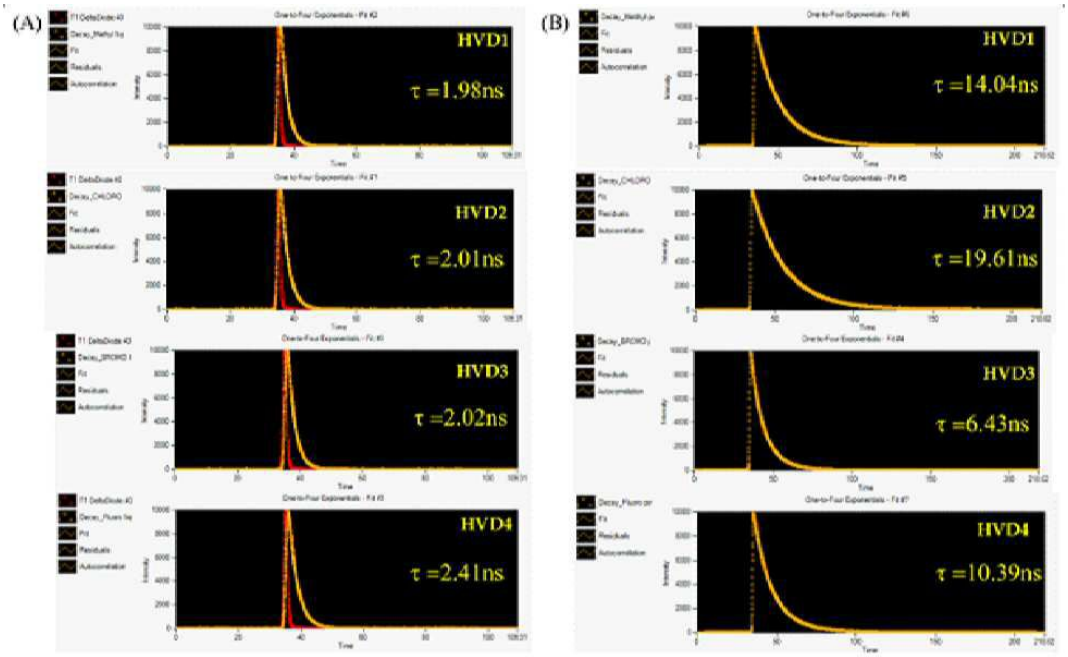
도면2


(A)
Absorbance
Wavelength/nm
HVD1
HVD2
HVD3
HVD4
(B)
Absorbance
Wavelength/nm
HVD1
HVD2
HVD3
HVD4

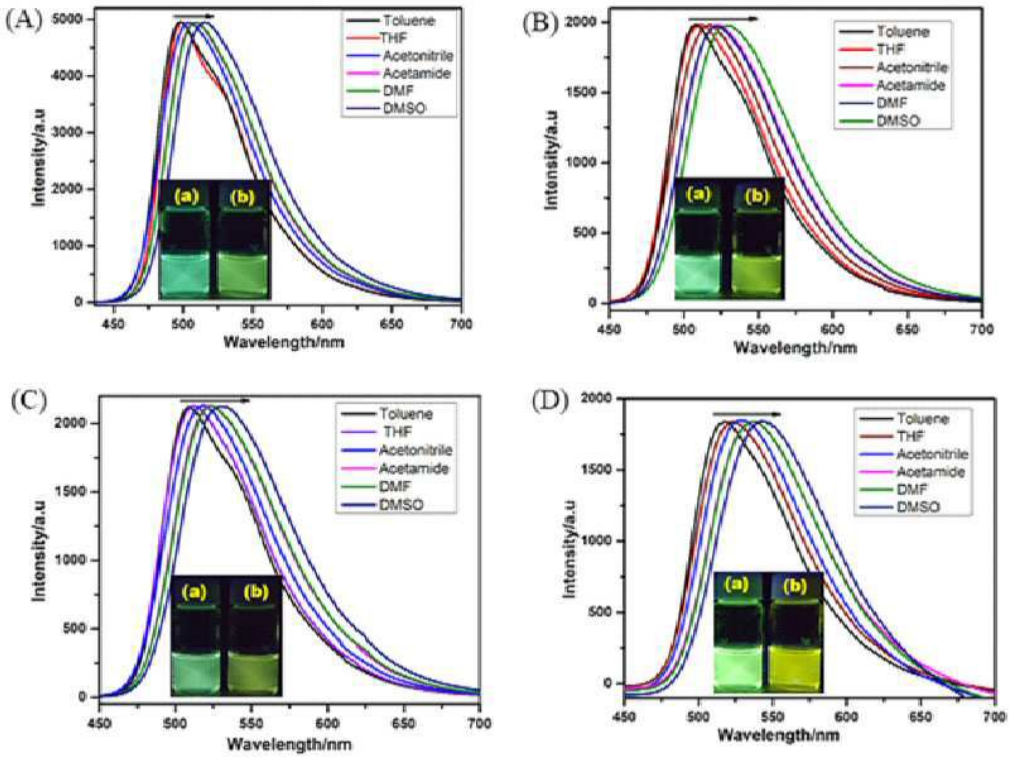
도면3


(A)
Solution State
Solid State
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(B)
Solution State
Solid State
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(C)
Solution State
Solid State
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(D)
Solution State
Solid State
Intensity/a.u
Wavelength/nm

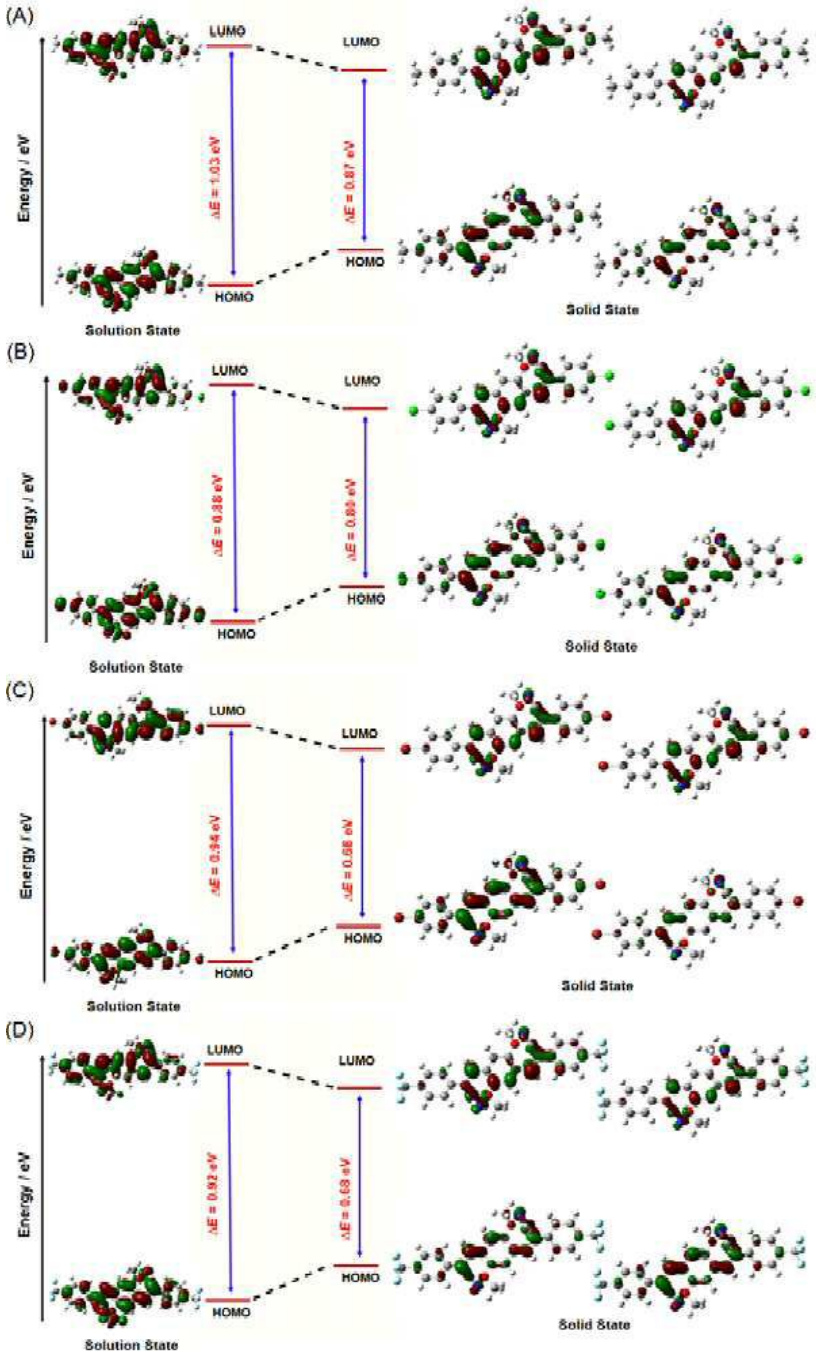
도면4


(A)
HVD1
τ =1.98ns
HVD2
τ =2.01ns
HVD3
τ =2.02ns
HVD4
τ =2.41ns
(B)
HVD1
τ =14.04ns
HVD2
τ =19.61ns
HVD3
τ =6.43ns
HVD4
τ =10.39ns

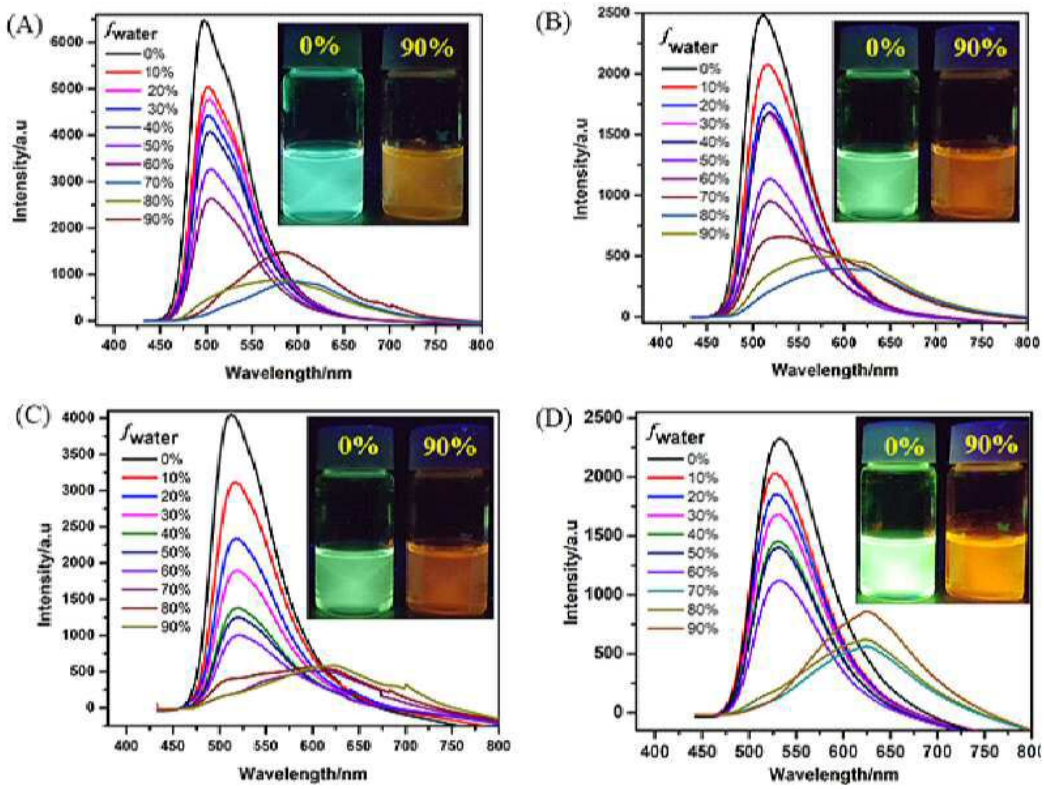
도면5


(A)
(B)
(C)
(D)
Toluene
THF
Acetonitrile
Acetamide
DMF
DMSO
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(a)
(b)

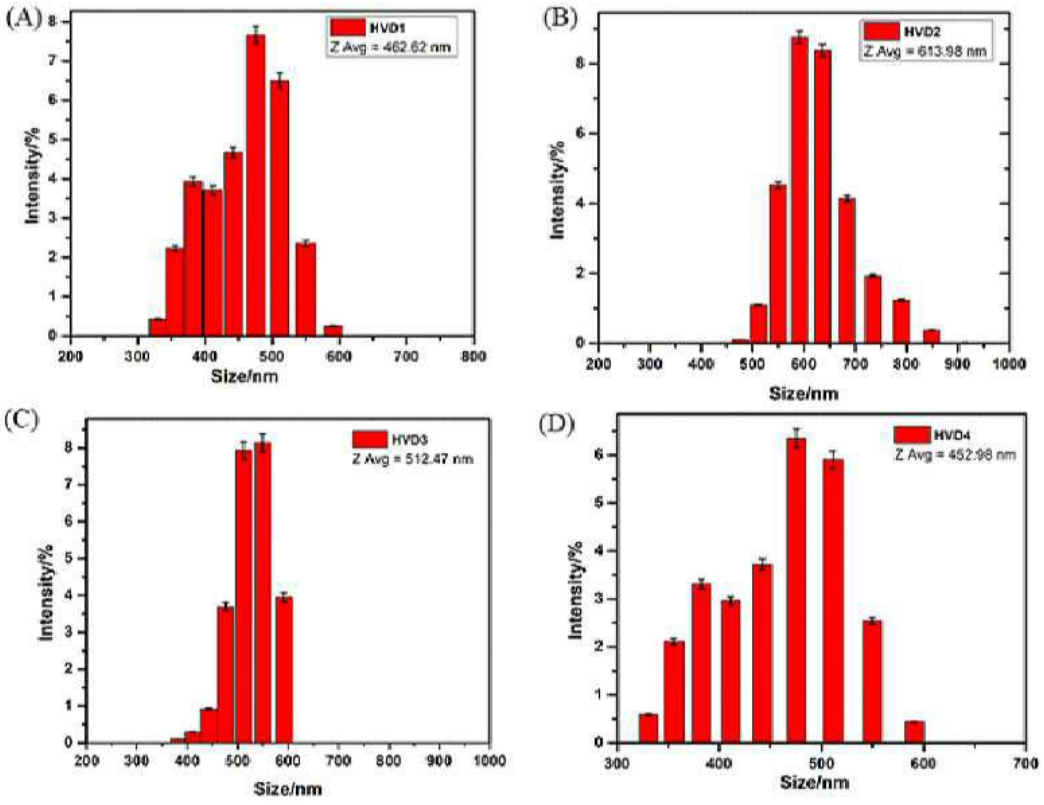
도면6


(A)
LUMO
HOMO
Energy / eV
Solution State
Solid State
(B)
LUMO
HOMO
Energy / eV
Solution State
Solid State
(C)
LUMO
HOMO
Energy / eV
Solution State
Solid State
(D)
LUMO
HOMO
Energy / eV
Solution State
Solid State

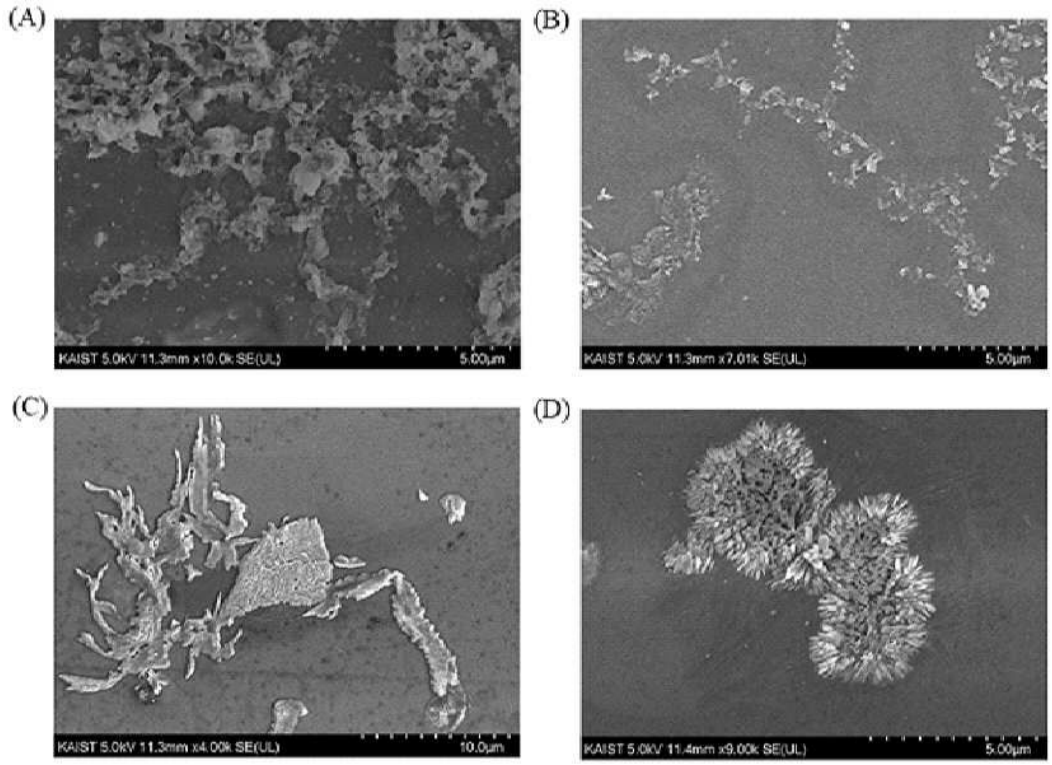
도면7


(A)
(B)
(C)
(D)
fwater
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
Intensity/a.u
Wavelength/nm

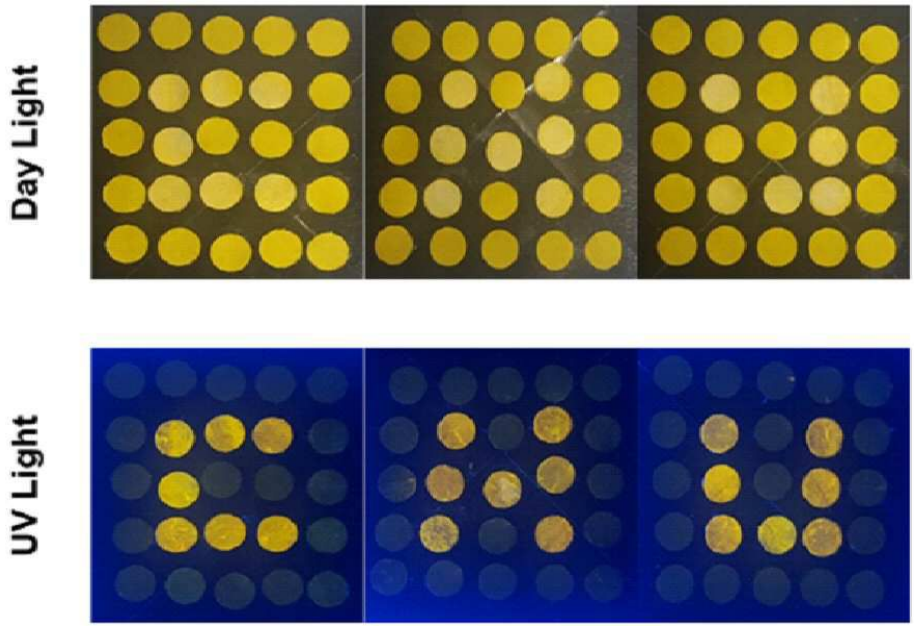
도면8


(A)
HVD1
Z Avg = 462.62 nm
(B)
HVD2
Z Avg = 613.98 nm
(C)
HVD3
Z Avg = 512.47 nm
(D)
HVD4
Z Avg = 452.98 nm
Intensity/%
Size/nm

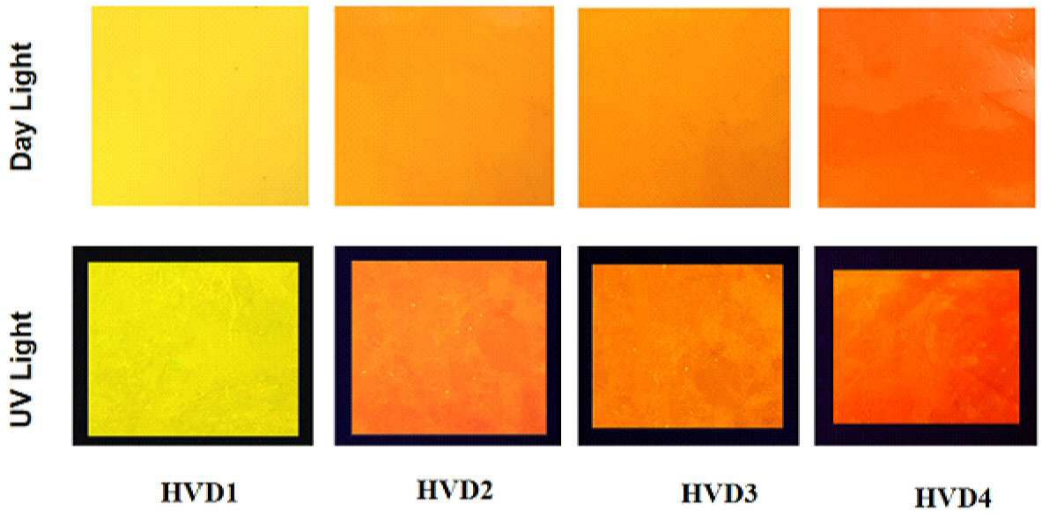
도면9


(A)
KAIST 5.0kV 11.3mm x10.0k SE(UL)
5.00μm
(B)
KAIST 5.0kV 11.3mm x7.01k SE(UL)
5.00μm
(C)
KAIST 5.0kV 11.3mm x4.00k SE(UL)
10.0μm
(D)
KAIST 5.0kV 11.4mm x9.00k SE(UL)
5.00μm

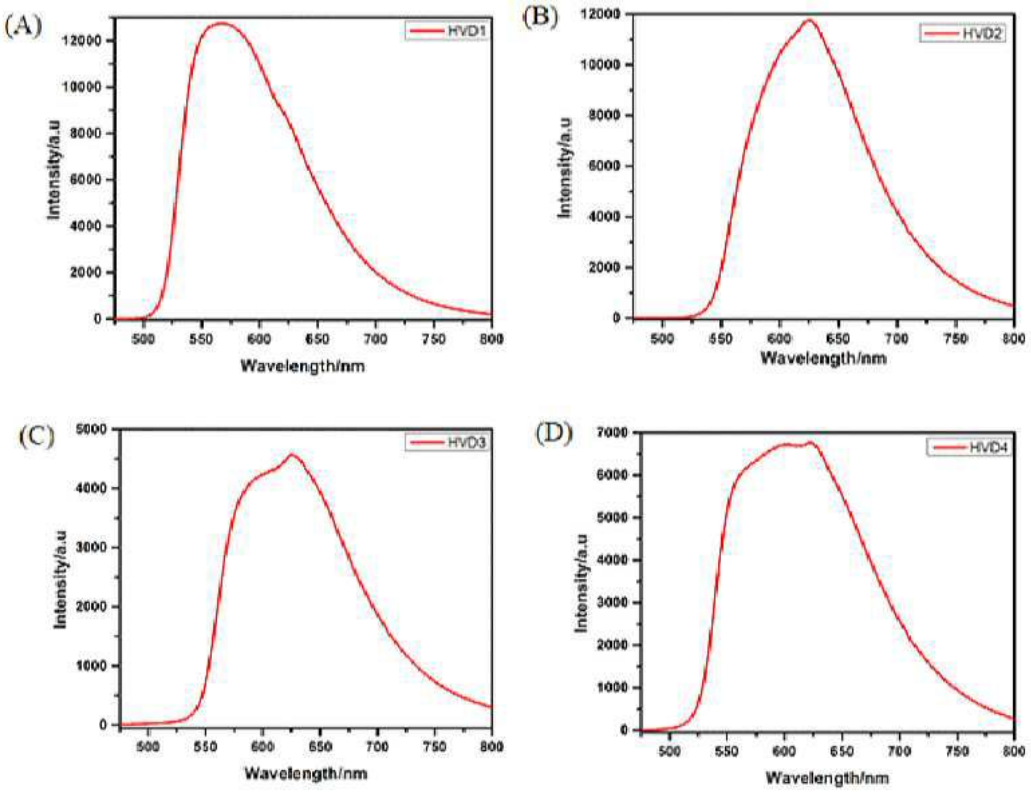
도면10


Day Light
UV Light

도면11


Day Light
UV Light
HVD1
HVD2
HVD3
HVD4

도면12


(A)
HVD1
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(B)
HVD2
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(C)
HVD3
Intensity/a.u
Wavelength/nm
(D)
HVD4
Intensity/a.u
Wavelength/nm