

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0081013 (43) 공개일자 2011년07월13일
(51) Int. Cl. <i>C09K 9/02</i> (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1	
(21) 출원번호 10-2010-0033465 (22) 출원일자 2010년04월12일 심사청구일자 2010년04월12일	(72) 발명자 최동훈 서울특별시 성북구 돈암동 한신아파트 112동 504호	
(30) 우선권주장 12/683,238 2010년01월06일 미국(US)	(74) 대리인 특허법인다나	
전체 청구항 수 : 총 20 항		
(54) 광변색성 물질		

(57) 요약

광변색성 염료가 개시된다. 광변색성 염료는 제 1 광-반응성기 및 제 2 광-반응성기를 포함할 수 있다. 제 1 광변색성 반응은 제 1 파장을 갖는 방사선에 반응하여 광변색성 염료의 제 1 광-반응성기에서 유도될 수 있으며, 제 2 광변색성 반응은 제 2 파장을 갖는 방사선에 의해 광변색성 염료의 제 2 광-반응성기에서 유도될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 광-반응성기가 제 1 파장을 갖는 방사선에 반응하여 제 1 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있으며,
제 2 광-반응성기가 제 2 파장을 갖는 방사선에 반응하여 제 2 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있는
적어도 두 개의 광-반응성기를 포함하는 광변색성 염료.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 적어도 두 개의 광-반응성기는 C_{1-12} 알킬렌, C_{1-12} 헤테로알킬렌, C_{1-12} 알콕시, C_{1-6} 알킬렌옥시, C_{1-6} 알킬렌 디옥시, C_{1-6} 페닐렌옥시 및 C_{1-6} 페닐렌디옥시로 구성된 군에서 선택되는 비컨쥬게이션된 결합에 의해 서로 연결된 광변색성 염료.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 제 1 광변색성 반응은 상기 제 1 광-반응성기에서 제 1 컨쥬게이션 시스템의 변화를 포함하며,
상기 제 2 광변색성 반응은 상기 제 2 광-반응성기에서 제 2 컨쥬게이션 시스템의 변화를 포함하는 광변색성 염료.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 제 1 광-반응성기 및 상기 제 2 광-반응성기는 상이한 최대흡수파장을 갖는 광변색성 염료.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 제 1 광-반응성기 및 상기 제 2 광-반응성기 간의 최대흡수파장의 차이는 약 50 nm 이상인 광변색성 염료.

청구항 6

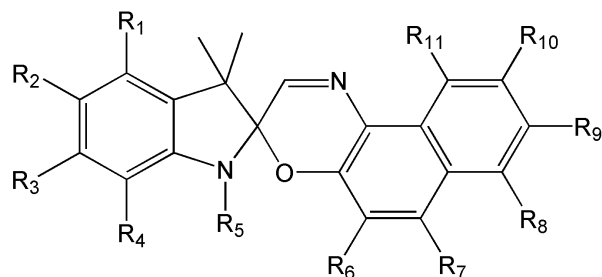
제1항에 있어서,
상기 적어도 두 개의 광-반응성기는 독립적으로 스피로피란 화합물, 스피로옥사진 화합물, 디아릴에텐 화합물 및 펄가이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 광변색성 염료.

청구항 7

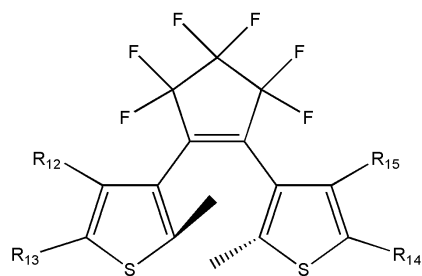
제 1 광-반응성기 및 제2 광-반응성기는 독립적으로 화학식 I 및 II로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조인

적어도 두 개의 광-반응성기가 서로 연결된 광변색성 염료:

[화학식 I]



[화학식 II]



여기에서,

R₁ 내지 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 컨쥬게이션된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기를 나타내고; 또는

상기 치환체들이 함께 아릴기를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성한다.

청구항 8

제7항에 있어서,

R₂ 및 R₉ 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기를 나타내고; 또는

R₂ 및 R₃ 또는 R₉ 및 R₁₀ 이 함께 아릴기를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하며

R₁₃ 및 R₁₄ 는 독립적으로 수소를 나타내고; 및

R₁₂ 및 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₆₋₁₂ 컨쥬게이션된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기를 나타내는 광변색성 염료.

청구항 9

제7항에 있어서,

R₂ 및 R₉ 는 독립적으로 수소 또는 페닐을 나타내고; 또는

R₂ 및 R₃ 또는 R₉ 및 R₁₀ 는 함께 벤젠 또는 나프틸을 형성하며;

R₁₃ 및 R₁₄ 는 독립적으로 수소를 나타내고; 및

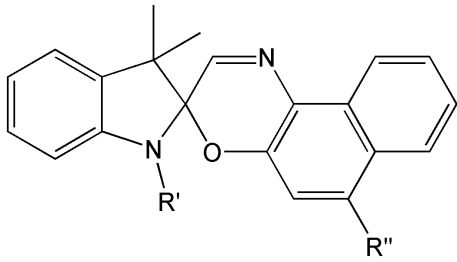
R₁₂ 및 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 페닐 또는 치환 또는 비치환된 디티에노티오펜을 나타내는 광변색성 염료.

청구항 10

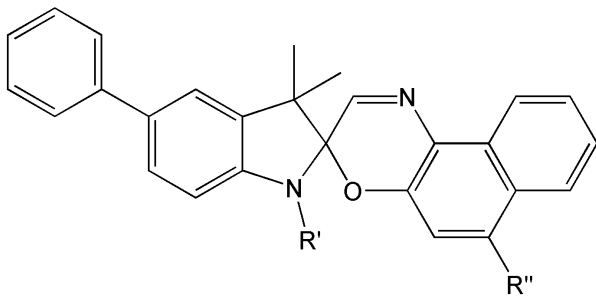
제7항에 있어서,

화학식 I의 광변색성기는 화학식 I-1 내지 I-9로 이루어진 군에서 선택되는 광변색성 염료:

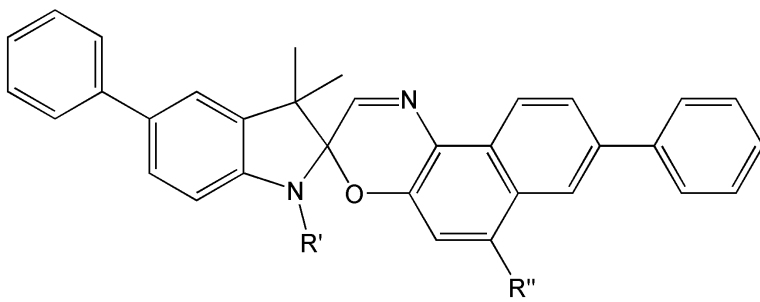
[화학식 I-1]



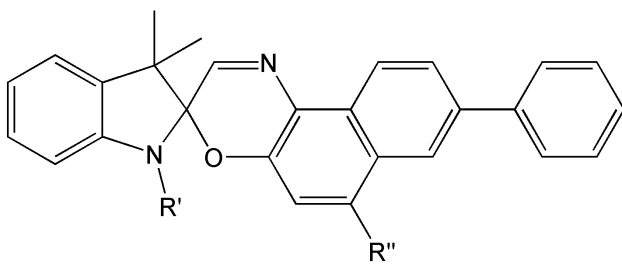
[화학식 I-2]



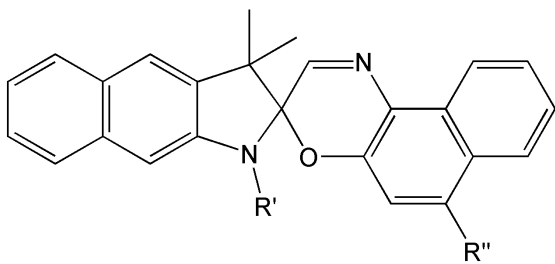
[화학식 I-3]



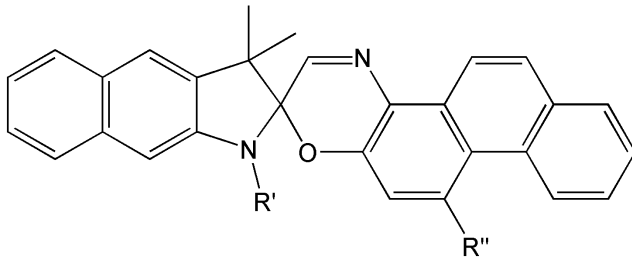
[화학식 I-4]



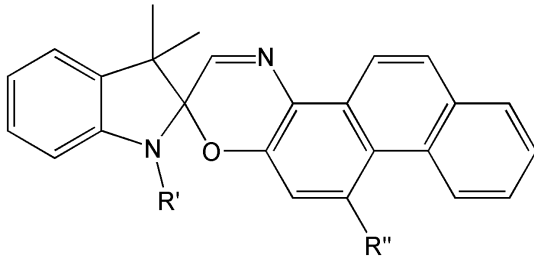
[화학식 I-5]



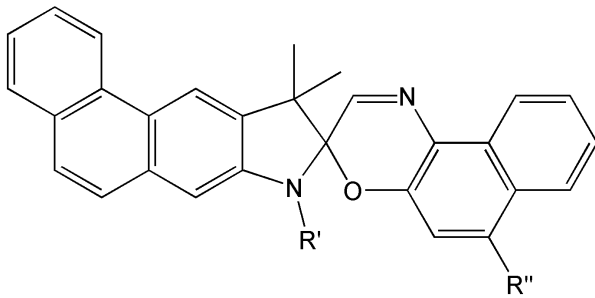
[화학식 I-6]



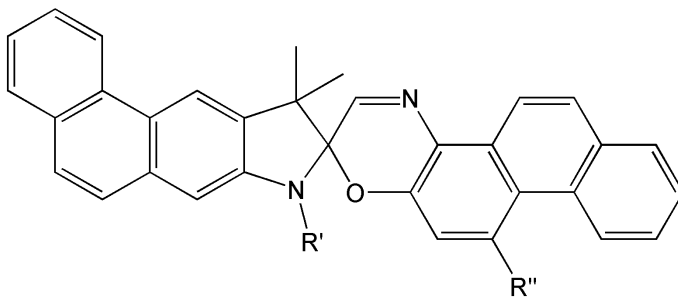
[화학식 I-7]



[화학식 I-8]



[화학식 I-9]



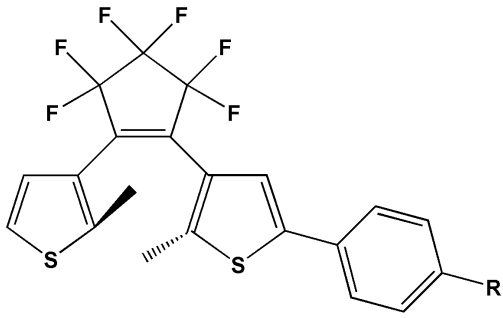
여기에서 R' 및 R'' 는 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁₋₆ 알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₆ 알콕시를 나타낸다.

청구항 11

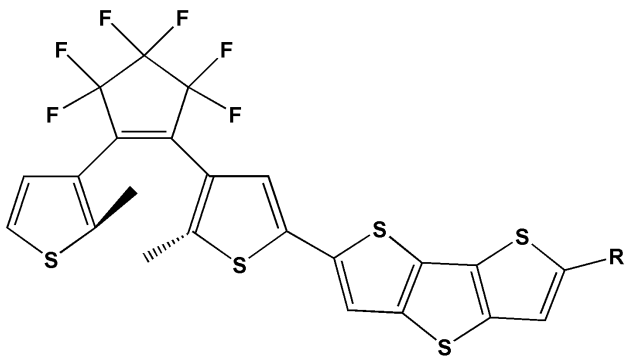
제7항에 있어서,

화학식 II의 광변색기는 화학식 II-1 내지 II-7로 이루어진 군에서 선택되는 광변색성 염료:

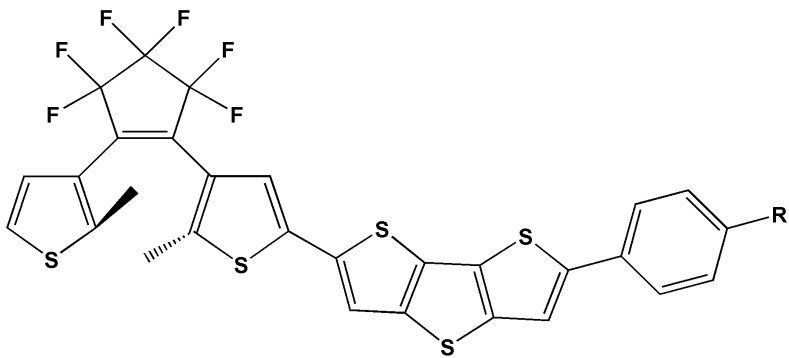
[화학식 II-1]



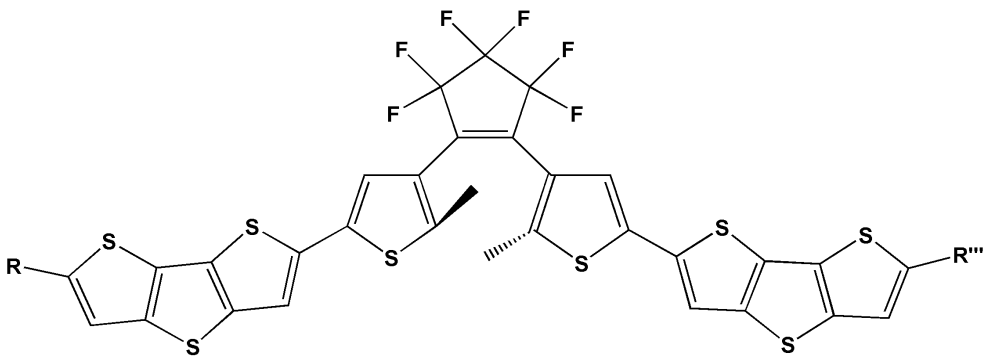
[화학식 II-2]



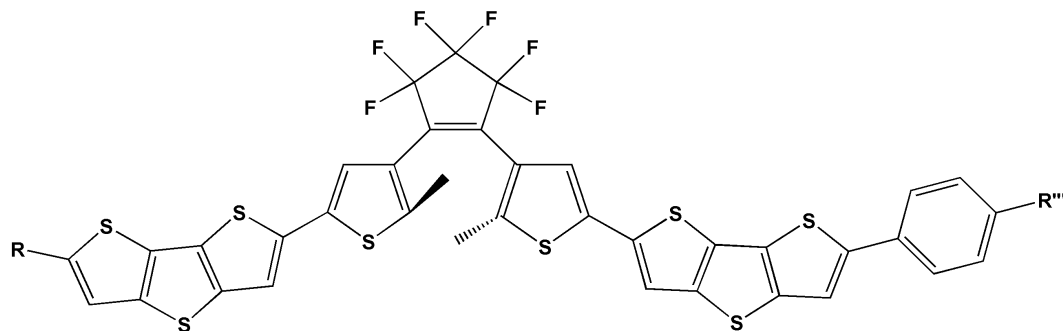
[화학식 II-3]



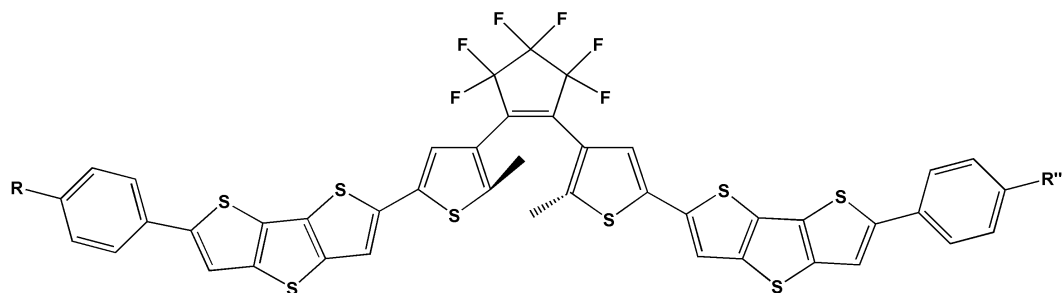
[화학식 II-4]



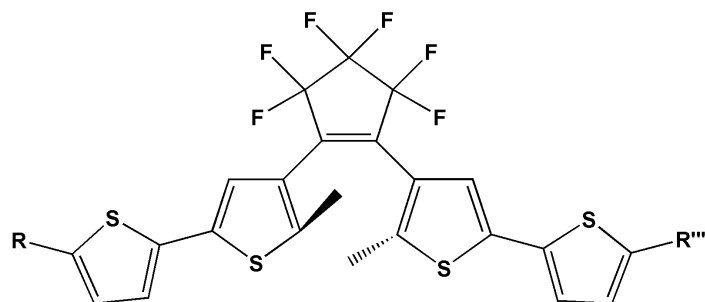
[화학식 II-5]



[화학식 II-6]



[화학식 II-7]



여기에서, R 및 R''' 는 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬을 나타낸다.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 제 1 광-반응성기 및 상기 제 2 광-반응성기는 C₁₋₁₂ 알킬렌, C₁₋₁₂ 헤테로알킬렌, C₁₋₆ 알킬렌옥시 및 C₁₋₆ 알킬렌디옥시로 이루어진 군에서 선택되는 비컨쥬게이션 결합에 의해 서로 연결된 광변색성 염료.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 제 1 광-반응성기는 제 1 파장을 갖는 방사선에 반응하여 제 1 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있고, 상기 제 2 광-반응성기는 제 2 파장을 갖는 방사선에 반응하여 제 2 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있는 광변색성 염료.

청구항 14

폴리머, 올리고머, 모노머 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질; 및
상기 물질의 적어도 일부로 혼입된 적어도 하나의 광변색성 염료를 포함하는 광변색성 조성물로서,
상기 광변색성 염료는, 서로 연결된 적어도 두 개의 광-반응성기를 가지며

여기에서,

제 1 광-반응성기는 제 1 파장을 갖는 방사선에 반응하여 제 1 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있고, 제 2 광-반응성기는 제 2 파장을 갖는 방사선에 반응하여 제 2 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있는,

광변색성 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 물질은 폴리아크릴레이트, 폴리메트아크릴레이트, 폴리알킬메트아크릴레이트, 폴리옥시(알킬렌 메트아크릴레이트), 폴리(알콕실레이티드 페놀 메트아크릴레이트), 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리딘 클로라이드), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리((메트)아크릴아미드), 폴리(디메틸 아크릴아미드), 폴리(히드록시에틸 메트아크릴레이트), 폴리((메트)아크릴산), 열가소성수지 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리(알파 메틸스티렌), 코폴리(스티렌-메틸메트아크릴레이트), 코폴리(스티렌-아크릴로니트릴), 폴리비닐부티랄 및 폴리올(알릴 카보네이트)모노머, 단기능 아크릴레이트 모노머, 단기능 메트아크릴레이트 모노머, 다기능 아크릴레이트 모노머, 다기능 메트아크릴레이트 모노머, 디에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트 모노머, 디이소프로페닐 벤젠 모노머, 알콕실레이티드 폴리하이드릭 알코올 모노머 및 디알릴리딘 펜타에리트리톨 모노머로 이루어진 군의 일원인 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머인 광변색성 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 적어도 하나의 물질은 약 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 제 2 물질을 추가로 포함하는 광변색성 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 염료는 상기 제 2 물질에 연결된 것인 광변색성 조성물.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 적어도 하나의 물질은 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 하나의 폴리실록산 및/또는 적어도 하나의 폴리아크릴레이트를 추가로 포함하는 광변색성 조성물.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 제 1 광-반응성기 및 상기 제 2 광-반응성기는 C₁₋₁₂ 알킬렌, C₁₋₁₂ 헤테로알킬렌, C₁₋₆ 알킬렌옥시 및 C₁₋₆ 알킬렌디옥시로 이루어진 군에서 선택되는 비컨쥬게이션 결합에 의해 서로 연결된 광변색성 조성물.

청구항 20

제14항에 있어서,

상기 적어도 두 개의 광-반응성기는 독립적으로 스피로피란 화합물, 스피로옥사진 화합물, 디아릴에텐 화합물 및 펄가이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 광변색성 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 개시는 일반적으로 광변색성 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다수의 광변색성 물질들(photochromic materials)이 여러 산업 분야에 이용된다. 광변색성 물질들의 흡수 스펙트럼 및 이에 따른 색은 전자기 방사선(예를 들어, 가시광선 또는 UV선)을 흡수한 결과로 변화할 수 있다.

[0003] 많은 광변색성 물질들은 광변색성(photochromism) 현상으로 인해 색 변화의 특성을 갖는다. 광변색성이란 화학적 화합물의 적어도 두 가지 형태간의 가역적이고 광-유도된 변화를 말한다. 적어도 두 가지 형태는 선천적으로 상이한 흡수 스펙트럼을 가지며, 따라서 다른 색을 나타낸다. 광변색성 염료는 광-의존적인 색 변화 특성을 나타내는 광변색성 물질이다. 광방사선의 흡수는 광변색성 염료의 상이한 흡수 스펙트럼을 갖는 두 가지 형태간의 가역적인 변화를 가능하게 하여, 다른 색을 나타낼 수 있게 한다.

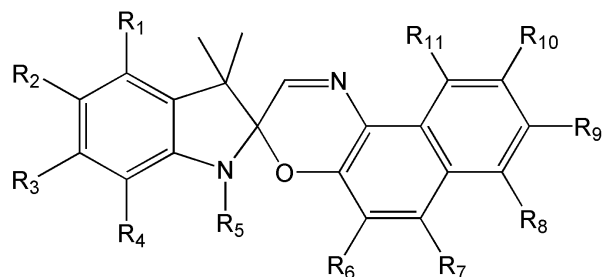
발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] 본 개시의 한 구체예는 광변색성 염료를 기술한다. 광변색성 염료는 적어도 두 개의 광-반응성기를 포함할 수 있다. 한 측면에서, 첫번째 광-반응성기는 첫번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 첫번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있으며, 두번째 광-반응성기는 두번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 두번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있다.

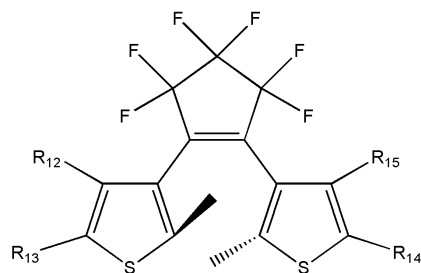
[0005] 다른 구체예에 따르면 광변색성 염료가 기술된다. 광변색성 염료는 서로 연결된 적어도 두 개의 광-반응성기를 포함할 수 있으며, 여기에서 첫번째 광-반응성기 및 두번째 광-반응성기는 독립적으로 화학식 I 및 II로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조이다:

[0006] [화학식 I]



[0007]

[0008] [화학식 II]



[0009]

[0010] 여기에서 R₁ 내지 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 컨쥬게이션된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기를 나타내거나; 상기 치환체들이 함께 아릴기를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성한다.

[0011] 또 다른 구체예에 따르면 광변색성 조성물이 기술된다. 한 측면에서, 광변색성 조성물은 폴리머, 올리고머, 모노머 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함할 수 있으며, 그 물질의 적어도 일부에 혼입된 적어도 하나의 광변색성 염료를 포함할 수 있다. 한 측면에서, 적어도 하나의 광변색성 염료는 서로 연결된 적어도 두 개의 광-반응성기를 포함할 수 있으며, 여기에서 첫번째 광-반응성기는 첫번째 파장

을 갖는 방사선에 반응하여 첫번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있고, 두번째 광-반응성기는 두번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 두번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있다.

[0012] 또 다른 구체예에 따르면 광학 제품이 기술된다. 한 측면에서, 광학 제품은 광학 소자, 디스플레이 소자, 윈도우, 미러(mirror), 액정 셀 소자 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 광학 제품을 포함할 수 있으며, 그 광학 제품의 적어도 일부에 혼입된 적어도 하나의 광변색성 염료를 포함할 수 있다. 한 측면에서, 적어도 하나의 광변색성 염료는 서로 연결된 적어도 두 개의 광-반응성기를 포함할 수 있으며, 여기에서 첫번째 광-반응성기는 첫번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 첫번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있고, 두번째 광-반응성기는 두번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 두번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있다.

[0013] 상기 요약은 설명을 위한 것이며 어떤 식으로든 한정하기 위한 것은 아니다. 예시적인 측면, 구체예 및 상술된 특징에 더하여, 추가적인 측면, 구체예 및 특징들이 후술하는 상세한 설명 및 도면을 참조하여 명확해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] I. 서설 및 정의

[0015] 이하의 상세한 설명에서 참조 부호가 수반된 구조식에 맞게 만들어져 본 명세서의 일부를 이룬다. 본문에서 다르게 지정하지 않는 한, 구조식에서 유사한 부호는 일반적으로 유사한 구성요소를 나타낸다. 상세한 설명, 구조식 및 청구항에서 서술된 예시적인 구체예들은 제한적인 의도로 사용된 것이 아니다. 본 개시에 나타난 대상의 사상 또는 범위를 벗어남이 없이, 다른 구체예들이 채용되거나 기타 변경이 이루어질 수 있다.

[0016] 본 개시에 따른 광변색성 염료는 조사 파장이 변화함에 따라 둘 이상의 색 변화를 나타낼 수 있는 광변색성 물질(예를 들어, 화학 염료)을 말한다. 본 개시에서 서술된 광변색성 염료는 상이한 반응성을 갖는 둘 이상의 광-반응성기를 함께 하나의 분자로 결합시킴으로써 형성될 수 있다. 한 측면에서, 둘 이상의 광-반응성기는 비컨쥬게이션 결합(non-conjugated linkage)에 의해 결합될 수 있다.

[0017] 본 개시에서 사용된 "비컨쥬게이션 결합"이란 용어는 두 광변색성기를 켄쥬게이션 시스템 없이 연결한 화학적 결합을 말한다. 두 광변색성기가 비컨쥬게이션 결합에 의해 결합되기 때문에, 각 광변색성기는 특정한 광파장에 반응하여 각각 광변색성 반응을 거치며 특정한 색 변화를 나타낸다.

[0018] 본 개시에서 서술된 광변색성 염료는 광방사선의 흡수에 의해 무색의 이성질체로부터 적어도 두 가지 색의 이성질체로 변화될 수 있다. 본 개시에서 사용된 그러한 "광방사선"이란 용어는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 광-반응성 광변색성기의 한 형태에서 다른 형태로의 변화를 일으킬 수 있는 자외선 및 가시광선과 같은 전자기 방사선을 의미한다.

[0019] 본 개시에서 사용된 "이성질체"라는 용어는 동일한 분자식을 갖지만 구조식이 다른 이성질체 화학적 화합물을 말한다. 예를 들어, 개환 또는 폐환 이성질화 반응은 결합 구조를 바꾸며 일반적으로 분자식의 변화 없이 분자의 전자적 특성을 바꿀 것이다. 광-유도된 이성질체의 안정성이 화합물마다 다양함에도 불구하고, 광-유도된 이성질체는 일반적으로 시간이 지남에 따라 빛 또는 열 또는 광방사선 흡수에 반응하여 역으로 이성질화될 것이다.

[0020] 본 개시에서 사용된 "광-반응성기"란 광-반응성 특성을 갖는 임의의 물질을 의미한다. 광-반응성기의 한 형태로부터 다른 형태로의 변화는 전자기 방사선(예를 들어, UV 또는 가시광선)의 흡수에 의해 유도될 수 있다. 즉, 광-반응성기는 광방사선을 흡수함으로써, 각각의 형태가 다른 색을 나타내도록 상이한 흡수 스펙트럼을 갖는 한 형태로부터 다른 형태로 변화할 수 있다.

[0021] 한 측면에서, 광-반응성기는 광변색성기를 포함할 수 있다. 한 측면에서, 광변색성 반응은 광변색성기에서 일어나는 색 변화 반응일 수 있다. 그러한 한 형태로부터 다른 형태로의 변화는, 두 형태가 다른 색을 나타내도록 염료의 흡수 스펙트럼의 변화를 일으키거나 유도하는 광변색성 반응을 포함한다.

[0022] 본 개시에서 사용된 "광변색성 모이어티"란 용어는, 한 형태에서 다른 형태로 가역적인 광변색성 변화를 하기 위해 광변색성 반응이 일어나는 광-반응성기의 부분 또는 일부를 말한다.

[0023] 본 개시에서 사용된 "개환 또는 폐환 반응"이란 용어는, 광변색성기가 광방사선을 흡수할 때 일어나는 개환 또는 폐환 반응을 말한다. 광변색성기의 종류에 따라 개환 반응 또는 폐환 반응이 일어난다. 예를 들어, 스피로피란 및 스피로옥사진은 광방사선에 반응하여 개환 반응을 겪는 반면, 디아릴에텐 및 필가이드는 광방사선에 반응

하여 폐환 반응을 겪는다.

[0024]

본 개시에서 사용된 "컨쥬게이션 시스템"이란 용어는 원자들이 단일 결합과 이중 결합을 번갈아 가며 공유 결합된 시스템을 의미한다. 한 측면에서, 본 개시에 서술된 첫번째 광변색성 반응은 첫번째 광-반응성기에서의 첫번째 컨쥬게이션 시스템의 변화를 포함할 수 있으며, 두번째 광변색성 반응은 두번째 광-반응성기에서의 두번째 컨쥬게이션 시스템의 변화를 포함할 수 있다. 예를 들어, 특정한 파장을 갖는 광자의 흡수는, 첫번째 컨쥬게이션 결합 길이를 갖는 컨쥬게이션 시스템으로부터 일반적으로 좀더 긴 두번째 컨쥬게이션 결합 길이를 갖는 컨쥬게이션 시스템으로, 첫번째 광-반응성기에서 컨쥬게이션 시스템의 변화를 유도할 수 있다. 이는 일반적으로 컨쥬게이션 결합 길이 변화에 따른 분자의 흡수 스펙트럼 및 이에 따른 색 변화를 일으킨다. 보통 여덟개 미만의 컨쥬게이션된 이중 결합을 갖는 컨쥬게이션 시스템은 자외선 영역의 빛만을 흡수하여 인간의 눈으로 볼 때 무색이다. 추가적인 컨쥬게이션된 이중 결합의 부가(즉, 컨쥬게이션 결합 길이의 증가)로, 컨쥬게이션 시스템은 보다 장파장의 광자(보다 낮은 에너지)를 흡수하며, 결국 인간의 눈으로 볼 수 있는 범위 내의 광자의 흡수를 야기한다.

[0025]

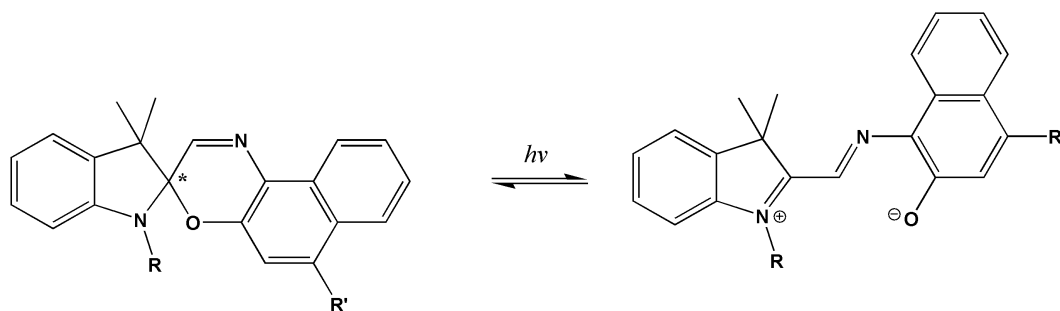
따라서 본 개시에서 논의된 광변색성 반응은, 적어도 두 개의 광-반응성기를 갖는 광변색성 염료의, 첫번째 컨쥬게이션 결합 길이를 갖는 무색의 이성질체로부터 인간의 눈으로 볼 수 있는 범위 내의 광자의 흡수가 가능한 보다 긴 다른 컨쥬게이션 결합 길이 시스템을 갖는 적어도 두 개의 다른 이성질체로의 변화를 포함할 수 있다. 그러한 광변색성 염료의 무색의 이성질체는 첫번째 색을 갖는 이성질체로 변화할 수 있으며(예를 들어, 무색에서 파란색으로) 또는 광변색성 염료의 무색의 이성질체는 두번째 색을 갖는 이성질체로 변화할 수 있다(예를 들어, 무색에서 초록색으로). 또한 광변색성 염료의 무색의 이성질체는 세번째 색을 갖는 이성질체로도 변화할 수 있으며(예를 들어, 무색에서 청록색으로), 여기에서 거의 동시에 이성질화된 첫번째 및 두번째 광-반응성기에 반응하여 첫번째 및 두번째 광-반응성기에 의해 만들어진 색들이 혼합된다.

[0026]

예를 들어, 하기의 도식 I은 UV 광조사에 반응한 스피로옥사진의 개환 반응을 보여준다. 도식 I에 나타난 스피로옥사진은 광-반응성기를 포함하며, 스피로옥사진은 UV 조사에 반응하여 흡수 특성이 변하며 이에 따라 색도 변하기 때문에 이 화합물은 "광변색성"으로 불릴 수 있다. 옥사진의 스피로 형태는, sp^3 혼성화된 스피로 탄소(*로 표시됨)에 의해 분리되는 컨쥬게이션된 옥사진 및 또 다른 컨쥬게이션된 방향족 일부를 갖는 무색의 류코(leuco) 염료이다. UV 광의 조사 후, 스피로 탄소와 옥사진 사이의 결합이 깨어져 환(ring)이 열린다. 그 결과 스피로 탄소는 sp^2 혼성화 상태로 바뀌며 평면으로 되고 방향족기가 회전하며 연장된 컨쥬게이션 시스템이 형성된다. 연장된 컨쥬게이션 시스템의 형성은 분자로 하여금 가시광선의 광자를 흡수하도록 하며, 따라서 색을 띄게 한다. UV원이 제거되면, 분자는 점차 기저상태로 풀어지며, 탄소-산소 결합이 재형성되고, 스피로 탄소가 다시 sp^3 혼성화되며, 분자는 무색의 상태로 되돌아간다.

[0027]

[도식 I]



[0028]

[0029]

각 광변색성기는 광변색성 반응을 유도할 수 있는 고유한 최대흡수파장을 갖는다. 본 개시에서 사용된 "최대흡수파장(absorption maximum)"이란 용어는 물질의 흡광도(absorbance)가 최대일 때의 특정 파장을 의미한다. 컨쥬게이션 길이의 연장은 일반적으로 최대흡수파장을 보다 긴 파장으로 옮기는 결과를 낳는다. 물질의 흡광도(또는 물질에 의해 흡수되는 방사선의 양)는 분광광도계(spectrophotometer)를 이용하여 특정 파장 및 세기를 갖는 입사방사선(incident radiation)에 물질을 노출시키고 그 물질에 의해 투과되는 방사선의 세기를 입사방사선의 세기와 비교함으로써 측정할 수 있다. 시험되는 각 파장에서, 물질의 흡광도("A")는 하기 식에 의해 주어진다:

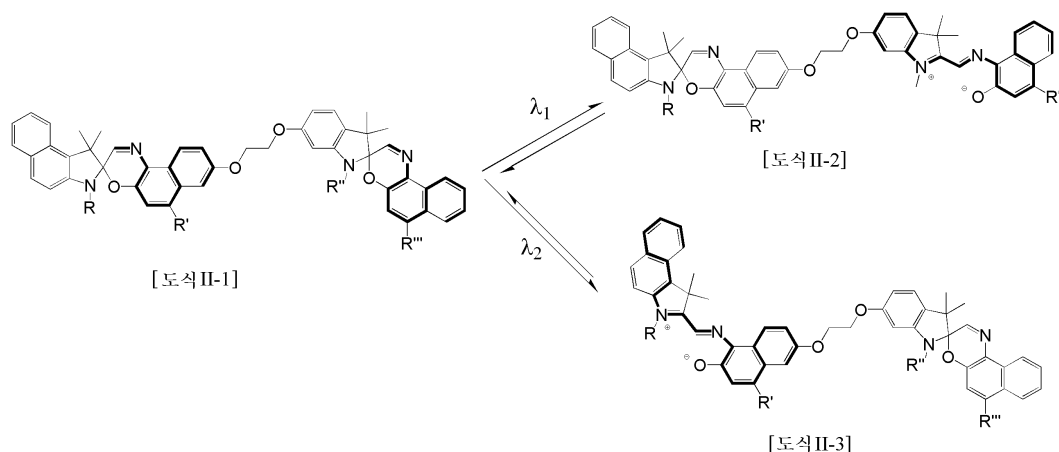
[0030] $A = \log I_0/I$

[0031] 여기에서 " I_0 "는 입사방사선의 세기이고 " I "는 투과된 방사선의 세기이다. 물질의 흡수 스펙트럼은 파장에 대한 물질의 흡광도를 도표로 그림으로써 취득될 수 있다. 동일한 조건 하에서, 즉 샘플을 통과하는 전자기 방사선의 동일 농도 및 경로 길이(예를 들어, 동일한 셀 길이 또는 샘플 두께)를 사용하여 시험된 광변색성 물질의 흡수 스펙트럼을 비교함으로써, 주어진 파장에서 상기 물질 중 하나의 흡광도의 증가는 상기 파장에서 그 물질의 스펙트럼 피크의 세기의 증가임을 알 수 있다.

[0032] 전술한 바와 같이, 본 명세서에 기술된 광변색성 염료들이 적절한 파장을 갖는 방사선에 노출되면, 첫번째 또는 두번째 광-반응성기는 첫번째 또는 두번째 광-반응성기에서 컨쥬게이션 시스템을 바꾸는 구조적인 재배열, 예를 들어 개환 반응, 폐환 반응 및/또는 cis-trans 이성질화를 겪는다. 첫번째 또는 두번째 광변색성에 반응한 컨쥬게이션 시스템의 연장은 염료로 하여금 보다 긴 파장의 광자를 흡수하도록 하며, 염료가 색을 띄게 한다.

[0033] 하기에 보여진 도식 II는 본 개시의 한 구체예에 따른 두 광변색성 반응의 예를 보여준다. 도식 II에 나타난 광변색성 염료는 비컨쥬게이션 결합에 의해 연결된 두 광-반응성기를 포함한다. 도식 II에 보여진 광변색성 반응은 상이한 광파장(λ_1 및 λ_2)의 흡수에 반응하여 일어나는 개환 반응이다.

[0034] [도식 II]



[0035]

[0036] 도식 II-1에서 보듯이, 굵은 선으로 표시된 염료의 두 개의 분리된 컨쥬게이션 시스템은 각각 여섯 개의 컨쥬게이션 이중 결합을 포함하며, 따라서 도식 II-1에 보여진 이성질체는 가시광선을 흡수하기에 너무 짧다. 상술한 바와 같이, 여덟 개 미만의 컨쥬게이션된 이중 결합을 갖는 컨쥬게이션 시스템은 단지 자외선 영역의 빛만을 흡수하며 인간의 눈에 무색인 것이 일반적이다. 그러나 컨쥬게이션 결합 길이가 변화함에 따라 분자의 흡수 스펙트럼 및 이에 따른 색도 변화한다. 즉, 컨쥬게이션 시스템에서 추가적인 이중 결합은 분자로 하여금 보다 긴 파장(저에너지)의 광자를 흡수하도록 하며, 결국 색을 갖는 그 화합물은 인간의 눈으로 볼 수 있다.

[0037] 도식 II-1 및 II-2와 관련하여, 첫번째 파장을 갖는 빛(λ_1)이 첫번째 화합물(도식 II-1)에 의해 흡수될 때, 첫번째 파장에 상응하는 최대흡수파장을 갖는 첫번째 광변색성기는 첫번째 광변색성 반응을 한다. 컨쥬게이션 시스템이 열 개의 컨쥬게이션된 이중 결합으로 연장되기 때문에(도식 II-2, 굵은 선), 염료는 가시광선을 흡수하여 색을 나타낼 수 있다.

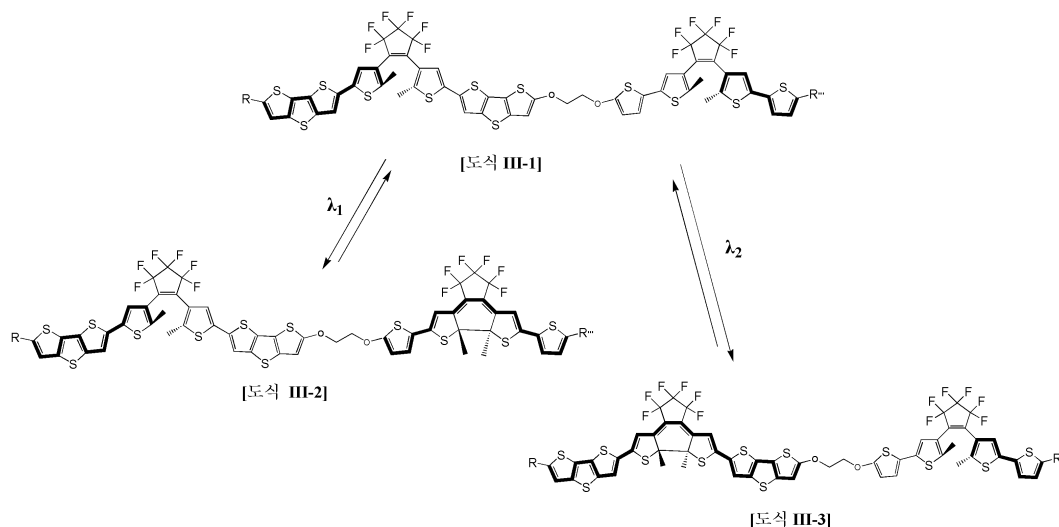
[0038] 도식 II-1 및 II-3과 관련하여, 두번째 파장(λ_2)을 갖는 빛이 두번째 화합물(도식 II-1)에 의해 흡수될 때, 두번째 파장에 상응하는 최대흡수파장을 갖는 두번째 광변색성기는 두번째 광변색성 반응을 한다. 컨쥬게이션 시스템이 열한 개의 컨쥬게이션된 이중 결합으로 연장되기 때문에(도식 II-3, 굵은 선), 염료는 가시광선을 흡수하여 색을 나타낼 수 있다. 두번째 광변색성기와 첫번째 광변색성기의 컨쥬게이션 결합 길이가 다르기 때문에(즉, 열한 개의 컨쥬게이션된 이중 결합 대 열 개의 컨쥬게이션된 이중 결합), 도식 II-3에 보여진 이성질체는 도식 II-2에 보여진 이성질체에 의해 나타나는 색과는 다른 색을 나타낼 것이다.

[0039] 하기에 나타난 도식 III은 본 개시의 한 구체예에 따른 두 광변색성 반응의 또 다른 예를 보여준다. 도식 III에 보여진 광변색성 염료는 비컨쥬게이션 결합에 의해 연결된 두 광-반응성기를 포함한다. 도식 III에 보여진 광변

색성 반응은 상이한 광파장(λ_1 및 λ_2)의 흡수에 반응하여 일어나는 폐환 반응이다.

[0040]

[도식 III]



[0041]

[0042]

도식 III에서 보듯이, 두 개의 디아릴에텐 광-반응성기가 비컨쥬게이션 결합에 의해 서로 연결된다. 도식 II에서와 같이, 굵은 선으로 표시된 염료의 두 개의 분리된 컨쥬게이션 시스템은 도식 III-1에 보여진 이성질체가 가시광선을 흡수하기에 너무 짧다. 그러나 상이한 파장(λ_1 또는 λ_2)을 갖는 빛이 염료(도식 III-1)에 의해 흡수되면, 각 파장에 상응하는 최대흡수파장을 갖는 각 광변색성기가 광변색성 반응을 한다. 컨쥬게이션 시스템이 여덟 개 이상의 컨쥬게이션된 이중 결합으로 연장되기 때문에(도식 III-2 및 III-3, 굵은 선), 염료는 가시광선을 흡수하여 색을 나타낼 수 있다. 두 광변색성기의 컨쥬게이션 결합 길이가 서로 다르기 때문에(즉, 도식 III-2에서 여덟 개의 컨쥬게이션 이중 결합 대 도식 III-3에서 열두 개의 컨쥬게이션 이중 결합), 도식 III-3에서 보여진 이성질체는 도식 III-2에서 보여진 이성질체에 의해 나타나는 색과는 다른 색을 나타낼 것이다.

[0043]

II. 광변색성 염료

[0044]

본 개시의 구체예들은 광변색성 염료에 관한 것이다. 광변색성 염료는 전자기 방사선의 흡수에 반응하여 가역적으로 색을 변화시킬 수 있는 능력을 나타내는 염료이다. 본 개시에서 기술된 광변색성 염료는 적어도 두 개의 광-반응성기를 가지며, 광변색성 염료로 하여금 적어도 두 가지의 상이한 색을 갖는 적어도 두 가지 형태 사이에서 가역적으로 변화하도록 한다.

[0045]

한 구체예에서, 본 개시에서 기술된 광변색성 염료는 적어도 두 개의 광-반응성기를 포함할 수 있다. 한 측면에서, 첫번째 광-반응성기는 첫번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 첫번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있으며, 두번째 광-반응성기는 두번째 파장을 갖는 방사선에 반응하여 두번째 광변색성 반응을 하도록 구성되어 있다.

[0046]

한 측면에서, 첫번째 및 두번째 광-반응성기들은 비컨쥬게이션 결합에 의해 서로 연결되어 있다. 첫번째 및 두번째 광-반응성기를 연결하는데 사용될 수 있는 비컨쥬게이션 결합의 비제한적인 실시예들은, 이에 한정되는 것은 아니지만, C_{1-12} 알킬렌, C_{1-12} 헤테로알킬렌, C_{1-6} 알킬렌옥시 화합물 및 C_{1-6} 알킬렌디옥시 화합물을 포함한다.

[0047]

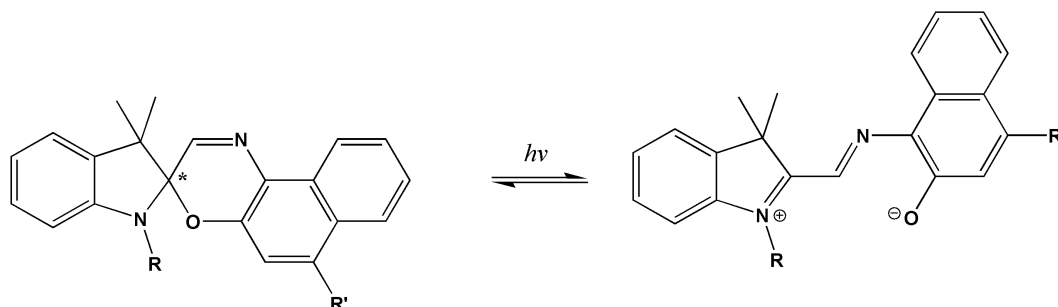
본 개시에서 기술된 광변색성 염료의 한 측면에서, 첫번째 광변색성 반응은 첫번째 광-반응성기에서의 첫번째 컨쥬게이션 시스템의 변화를 포함할 수 있으며, 두번째 광변색성 반응은 두번째 광-반응성기에서의 두번째 컨쥬게이션 시스템의 변화를 포함할 수 있다. 즉, 예를 들면, 첫번째 광변색성 반응은 첫번째 광-반응성기가 가시광선의 광자를 흡수할 수 있을 정도로 첫번째 광-반응성기에서 컨쥬게이션 시스템의 컨쥬게이션 결합 길이를 늘이는 것을 포함할 수 있다. 마찬가지로, 두번째 광변색성 반응은 두번째 광-반응성기가 가시광선의 광자를 흡수할 수 있을 정도로 두번째 광-반응성기에서 컨쥬게이션 시스템의 컨쥬게이션 결합 길이를 늘이는 것을 포함할 수 있다. 몇몇 측면에서, 컨쥬게이션 시스템의 변화는 예를 들면 유색 화합물이 무색으로 되는 것처럼 컨쥬게이션 결합 길이를 줄이는 것을 포함할 수 있다.

[0048] 이처럼 한 구체예에서, 첫번째 컨쥬게이션 시스템은 첫번째 컨쥬게이션 결합 길이를 가질 수 있으며, 두번째 컨쥬게이션 시스템은 첫번째 컨쥬게이션 결합 길이와는 상이한 두번째 컨쥬게이션 결합 길이를 가질 수 있다.

[0049] 첫번째 광-반응성기에서 첫번째 컨쥬게이션 시스템을 변화시키는 것 및/또는 두번째 광-반응성기에서 두번째 컨쥬게이션 시스템을 변화시킬 수 있는 이성질화 반응의 몇몇 비제한적인 실시예들은 독립적으로, 이에 한정되는 것은 아니지만, 페리시클릭 반응(pericyclic reaction), cis-trans 이성질화, 분자내 수소 전이, 분자내 그룹 전이, 해리처리, 전자 전이반응, 개환반응 또는 폐환반응 중 적어도 하나를 포함한다.

[0050] 분자로 하여금 색을 띄게 하는 컨쥬게이션 시스템의 형성을 설명하기 위하여, 도식 I이 하기에 나타날 것이다.

[0051] [도식 I]



[0052]

[0053] 광조사가 없을 때, 도식 I의 왼쪽 일부에 나타난 스피로옥사진은 컨쥬게이션된 이중 결합을 갖는 두 개의 분리된 일부를 포함한다. 즉, 상기 분자의 한 말단에 있는 옥사진의 컨쥬게이션된 시스템 및 상기 분자의 다른 말단에 있는 벤젠 고리는 "스피로" 탄소(*로 표시됨)에 의해 분리된다. 컨쥬게이션 시스템들 사이의 스피로 결합의 존재는, 여섯 개의 컨쥬게이션된 이중 결합을 포함하는 가장 긴 컨쥬게이션 시스템을 갖는 상기 분자의 한 말단으로부터 다른 말단까지의 파이-오비탈의 연장된 오버랩을 막는다. 그 결과, 스피로옥사진의 비-광조사된 형태는 무색이다.

[0054] 그러나 광조사($h\nu$)에 반응하여 스피로 탄소와 옥사진 사이의 결합이 깨지고 컨쥬게이션 시스템이 분자의 한 말단으로부터 다른 말단까지 연장되도록 형성된다. 스피로옥사진의 광-활성화된 버전은 열 개의 컨쥬게이션된 이중 결합을 포함하며, 옥사진으로 하여금 가시광선을 흡수하여 색을 띄도록 한다.

[0055] 전술한 스피로옥사진과 달리, 본 개시에 기술된 광변색성 염료는 첫번째 컨쥬게이션 시스템을 갖는 첫번째 광-반응성기 및 두번째 컨쥬게이션 시스템을 갖는 두번째 광-반응성기를 포함한다. 한 측면에서, 첫번째 컨쥬게이션 시스템은 첫번째 광변색성 반응이 유도되었을 때 형성될 수 있으며, 두번째 컨쥬게이션 시스템은 두번째 광변색성 반응이 유도되었을 때 형성될 수 있다. 한 측면에서, 첫번째 컨쥬게이션 시스템은 첫번째 컨쥬게이션 결합 길이를 가지며, 두번째 컨쥬게이션 시스템은 첫번째 컨쥬게이션 결합 길이보다 긴 두번째 컨쥬게이션 결합 길이를 갖는다.

[0056] 한 측면에서, 첫번째 광-반응성기 및 두번째 광-반응성기는 상이한 최대흡수파장을 갖는다. 예를 들어 비제한적인 구체예에 따르면, 첫번째 광-반응성기 및 두번째 광-반응성기 사이의 최대흡수파장의 차이는 50 nm 보다 크거나 같고, 100 nm 보다 크거나 같고 또는 150 nm 보다 크거나 같을 수 있다. 만약 광변색성기 사이의 최대흡수파장의 차이가 50 nm 보다 크면, 첫번째 및 두번째 광변색성 반응은 파장 변화에 따라 명확하게 구별될 수 있을 것이다. 예를 들어, 첫번째 광변색성기가 250 내지 350 nm, 250 내지 340 nm, 250 내지 330 nm, 250 내지 320 nm, 250 내지 310 nm 또는 250 내지 300 nm의 최대흡수파장을 가질 때, 두번째 광변색성기는 400 내지 500 nm, 410 내지 500 nm, 420 내지 500 nm, 430 내지 500 nm, 440 내지 500 nm 또는 450 내지 500 nm의 최대흡수파장을 가질 수 있다.

[0057] 비제한적인 구체예에 따르면, 본 개시에 따른 광변색성 염료 샘플이 액체상일 때 광조사 세기는 10 내지 30 mW/cm^2 일 수 있다. 그러나 광변색성 염료 샘플이 필름이고 상기 필름의 두께가 약 1 μm 일 때, 광조사 세기는 100 내지 200 mW/cm^2 일 수 있다. 필름의 두께가 증가할수록 더 강한 광조사 세기가 사용되어야 한다.

[0058] 한 측면에서, 첫번째 광변색성 반응은 첫번째 색을 만들고 두번째 광변색성 반응은 두번째 색을 만든다. 예를 들어, 첫번째 광변색성 반응은 광변색성 염료의 무색에서 파란색으로의 변화를 유도할 수 있으며 두번째 광변색성 반응은 광변색성 염료의 무색에서 초록색으로의 변화를 유도할 수 있다.

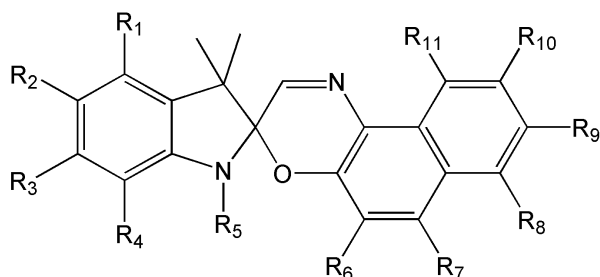
[0059] 비제한적인 구체예에서, 광변색성기는 독립적으로 스피로피란 화합물, 스피로옥사진 화합물, 디아릴에텐 화합물 및 펄가이드 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0060] 광변색성기가 선택될 수 있는 광변색성 디아릴에텐의 비제한적인 예들은 티오펜 퍼플루오로펜텐; 벤조티오펜 퍼플루오로펜텐; 벤조티오펜 말레익안하이드리드; 벤조티오펜 시아노에텐; 및 벤조티오펜 설펜 퍼플루오로펜텐을 포함한다.

[0061] 광변색성기가 선택될 수 있는 광변색성 펄가이드의 비제한적인 예들은 3-퓨릴 및 3-티에닐 펄가이드 및 펄기미드를 포함한다.

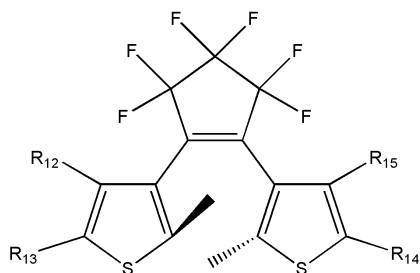
[0062] 한 측면에서, 본 개시에 기술된 광변색성 염료는 서로 연결된 적어도 두 개의 광-반응성기를 포함할 수 있으며, 여기에서 첫번째 광-반응성기 및 두번째 광-반응성기는 독립적으로 화학식 I 및 II로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나이다:

[0063] [화학식 I]



[0064]

[0065] [화학식 II]



[0066]

[0067] 여기에서 R₁ 내지 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 할로젠, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알콕시, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 컨쥬게이션된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기; 또는 치환기가 함께 아릴기를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성하는 치환기를 나타낸다.

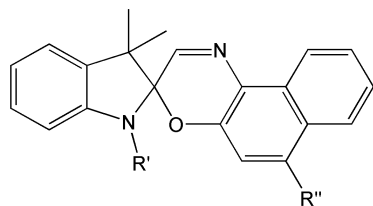
[0068] 한 측면에서, 화학식 I 및 화학식 II의 군에서 선택된 구조들은 비컨쥬게이션 결합에 의해 광변색성 염료를 형성하도록 연결된다. 비컨쥬게이션 결합의 몇몇 비제한적인 예들은, 이에 한정되는 것은 아니지만, C₁₋₁₂ 알킬렌, C₁₋₁₂ 헤테로알킬렌, C₁₋₁₂ 알콕시, C₁₋₆ 알킬렌옥시 화합물, C₁₋₆ 알킬렌디옥시 화합물, C₁₋₆ 페닐렌옥시 화합물, 및 C₁₋₆ 페닐렌디옥시 화합물을 포함한다. 만약 광변색성기들이 분자 내에서 자가응집 하게 되면 광변색성 반응이 억제될 수 있기 때문에, 비컨쥬게이션 결합의 길이를 제한하는 것이 바람직하다.

[0069] "알킬렌"은 선형 또는 분지형의 포화된 2가의 탄화수소 라디칼을 말한다. 알킬렌기의 예들은, 제한없이, 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 포함한다.

[0070] "헤테로알킬렌"은 하나 이상의 C 원자가 산소, 황 및 질소(NH)를 포함하는 군에서 상호 독립적으로 선택된 헤테로원자에 의해 대체된 전술한 알킬렌 사슬을 말한다. 헤테로알킬렌기는 산소, 황 및 질소(NH)를 포함하는 군에서 선택된 1, 2 또는 3 개의 헤테로원자, 특히 1 개의 헤테로원자를 가질 수 있다. 헤테로알킬렌기는 2- 내지 12-원(membered), 특히 2- 내지 6-원, 더욱 특별히 2- 또는 3-원일 수 있다.

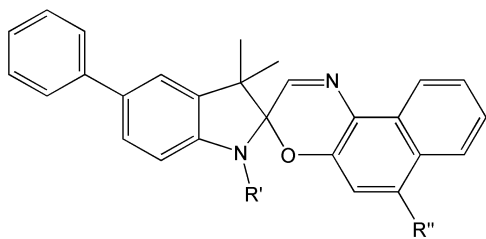
[0071] "알킬렌옥시"는 -(알킬렌)-O- 식으로 표현되는 2가의 기이며, 예를 들어, 메틸렌옥시, 에틸렌옥시, 프로필렌옥시, 디메틸렌디옥시 등을 포함한다.

- [0072] "알킬렌디옥시"는 -O-(알킬렌)-O- 식으로 표현되는 2가의 기이며, 예를 들어, 메틸렌디옥시, 에틸렌디옥시, 프로필렌디옥시, 디메틸렌디옥시 등을 포함한다.
- [0073] 달리 나타내지 않는 한, 본 개시에서는 아래와 같은 정의를 사용한다.
- [0074] "치환된" 기는 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 비-수소 원자기로 대체된 것이나, 단 원자가(valence) 요건이 만족되어야 하고 화학적으로 안정한 화합물이 치환으로부터 발생되어야 한다.
- [0075] "알킬"은 일반적으로 특정 수의 탄소 원자를 갖는 직쇄 및 분지형의 포화된 탄화수소기를 의미한다 (즉, C₁₋₆ 알킬은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, C₁₋₁₂ 알킬은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 의미한다). 알킬기의 예들은, 제한없이, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, i-부틸, t-부틸, 펜트-1-일, 펜트-2-일, 펜트-3-일, 3-메틸부트-1-일, 3-메틸부트-2-일, 2-메틸부트-2-일, 2,2,2-트리메틸에트-1-일, n-헥실 등을 포함한다.
- [0076] "알콕시"는 알킬-O-, 알케닐-O, 및 알키닐-O 를 말한다. 알콕시기의 예들은, 제한없이, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, s-부톡시, t-부톡시, n-펜톡시, s-펜톡시 등을 포함한다.
- [0077] "알케닐"은 하나 이상의 불포화된 탄소-탄소 결합을 갖는 직쇄 및 분지형의 탄화수소기를 말하며, 일반적으로 특정 수의 탄소 원자를 갖는다. 알케닐기의 예들은, 제한없이, 에테닐, 1-프로펜-1-일, 1-프로펜-2-일, 2-프로펜-1-일, 1-부텐-1-일, 1-부텐-2-일, 3-부텐-1-일, 3-부텐-2-일, 2-부텐-1-일, 2-부텐-2-일, 2-메틸-1-프로펜-1-일, 2-메틸-2-프로펜-1-일, 1,3-부타디엔-1-일, 1,3-부타디엔-2-일 등을 포함한다.
- [0078] "아릴"은 1가 및 2가의 방향족기를 말하며, 각각, 독립적으로 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 0 내지 4 개의 헤테로원자를 포함하는 5- 및 6-원 모노시클릭 방향족기를 포함한다. 모노시클릭 아릴기의 예들은, 제한없이, 페닐, 피롤릴, 퓨라닐, 티오펜일, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 이미다졸릴, 트리아졸릴, 테트라졸릴, 피라졸릴, 옥사졸릴, 이소옥사졸릴, 피리디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 피리미디닐 등을 포함한다. 아릴기는 또한 상술한 융합된 5- 및 6-원 고리를 포함하는 비시클릭기, 트리시클릭기 등을 포함한다. 멀티시클릭 아릴기의 예들은, 제한없이, 나프틸, 비페닐, 안트라세닐, 피레닐, 카바졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조디옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤조이미다졸릴, 벤조티오펜일, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 인돌릴, 벤조퓨라닐, 퓨리닐, 인돌리지닐 등을 포함한다. 아릴 및 아릴렌기는, 원자가 요건을 위반하지 않는 한, 임의의 고리 원자 위치에서 모그룹 또는 기질에 부착될 수 있다. 마찬가지로 아릴기는, 원자가 요건을 위반하지 않는 한, 하나 이상의 비-수소 치환체를 포함할 수 있다. 유용한 치환체는, 제한없이, 앞서 정의된 알킬, 알케닐, 알키닐, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알콕시, 시클로알콕시, 알칸올, 시클로알칸올, 시클로알켄올, 알콕시카보닐, 시클로알콕시카보닐 및 할로와, 히드록시, 머캅토, 니트로, 아미노 및 알킬아미노를 포함한다.
- [0079] 한 비제한적인 실시예에서, 화학식 I의 R₂ 및 R₉ 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 아릴기, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기를 나타내며; 또는 R₂ 및 R₃ 또는 R₉ 및 R₁₀ 이 함께 아릴기를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성한다.
- [0080] 한 비제한적인 실시예에서, 상기 R₂ 및 R₉ 는 독립적으로 수소 또는 페닐을 나타내며; 또는 R₂ 및 R₃ 또는 R₉ 및 R₁₀ 이 함께 벤젠 또는 나프틸을 형성한다.
- [0081] 한 비제한적인 실시예에서, 화학식 I의 광변색성기는 다음의 화학식 I-1 내지 I-9로 이루어진 군에서 선택될 수 있다:
- [0082] [화학식 I-1]



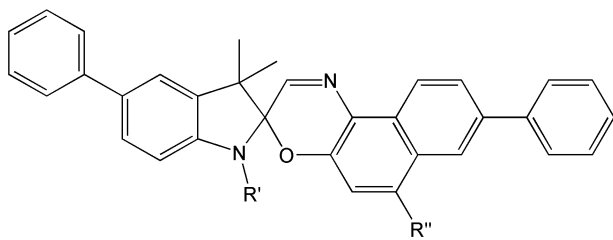
[0083]

[0084] [화학식 I-2]



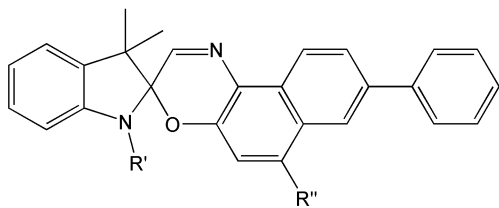
[0085]

[0086] [화학식 I-3]



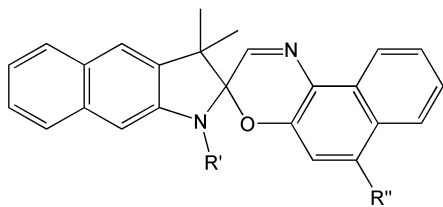
[0087]

[0088] [화학식 I-4]



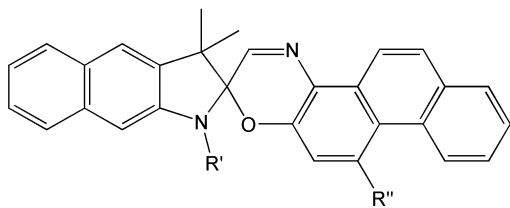
[0089]

[0090] [화학식 I-5]



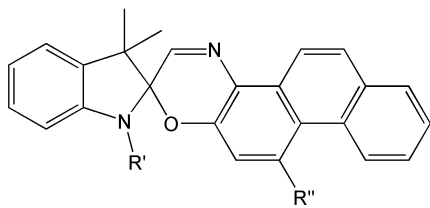
[0091]

[0092] [화학식 I-6]



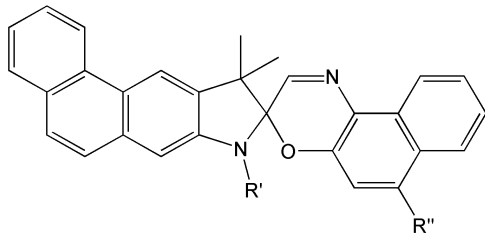
[0093]

[0094] [화학식 I-7]



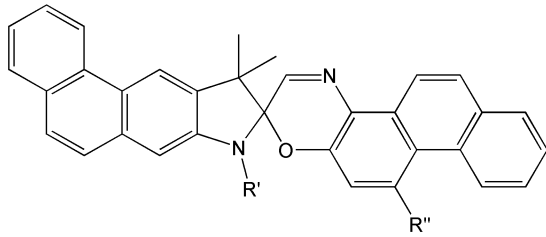
[0095]

[0096] [화학식 I-8]



[0097]

[0098] [화학식 I-9]



[0099]

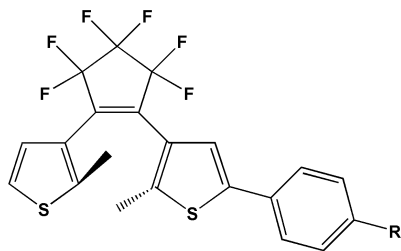
[0100] 여기에서 R' 및 R'' 는 독립적으로 수소, 할로겐, 치환 또는 비치환된 C₁₋₆ 알킬 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₆ 알콕시를 나타낸다.

[0101] 한 비제한적인 실시예에서, 화학식 II의 R₁₃ 및 R₁₄ 는 독립적으로 수소를 나타내며; 및 R₁₂ 및 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₆₋₁₂ 컨쥬게이션된 알킬, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴기를 나타낸다.

[0102] 한 비제한적인 실시예에서, 상기 R₁₃ 및 R₁₄ 는 독립적으로 수소를 나타내며; 및 R₁₂ 및 R₁₅ 는 독립적으로 수소, 페닐 또는 치환 또는 비치환된 디티에노티오펜을 나타낸다.

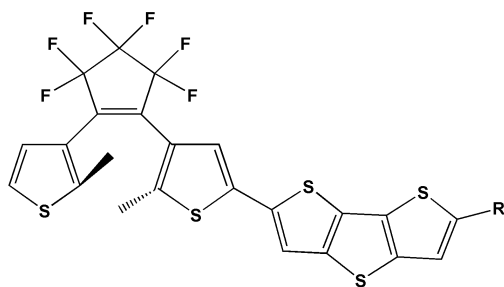
[0103] 한 비제한적인 실시예에서, 화학식 II의 광변색성기는 화학식 II-1 내지 화학식 II-7으로 이루어진 군에서 선택된다:

[0104] [화학식 II-1]



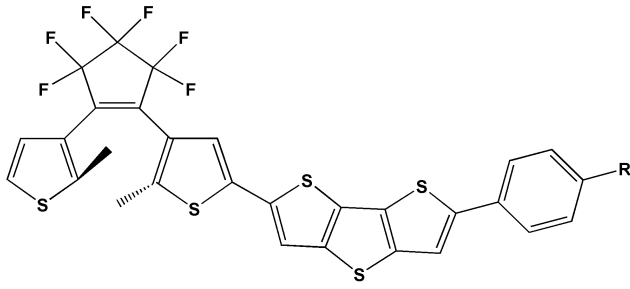
[0105]

[0106] [화학식 II-2]



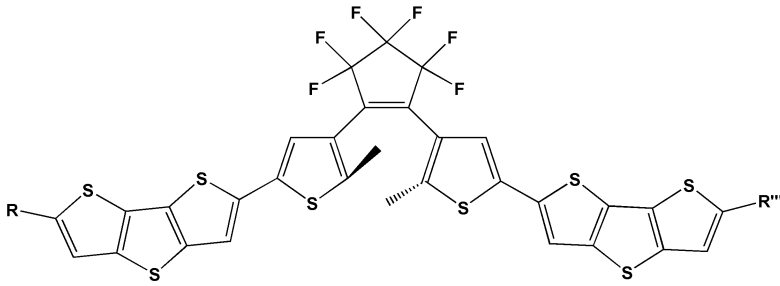
[0107]

[0108] [화학식 II-3]



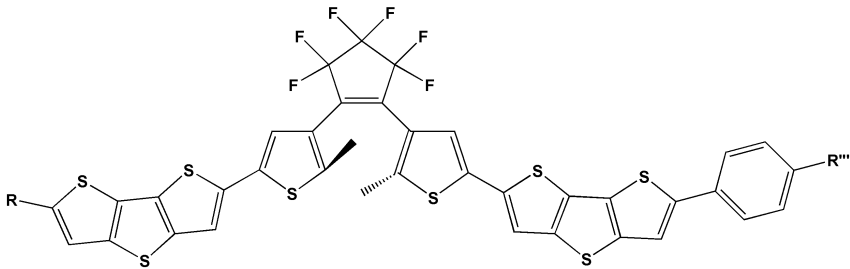
[0109]

[0110] [화학식 II-4]



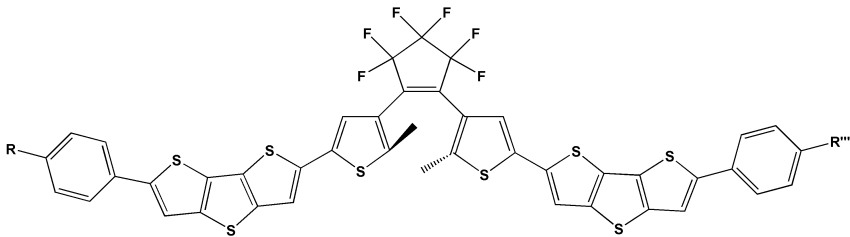
[0111]

[0112] [화학식 II-5]



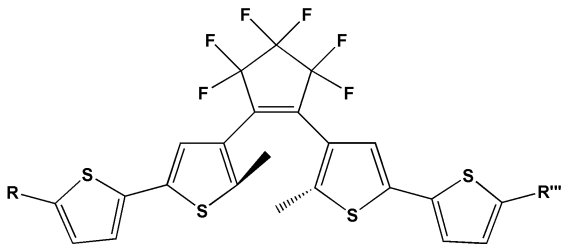
[0113]

[0114] [화학식 II-6]



[0115]

[0116] [화학식 II-7]



[0117]

[0118] 여기서, R 및 R''' 는 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C₁₋₁₂ 알킬을 나타낸다.

[0119] III. 광변색성 염료를 포함하는 제품

- [0120] 본 개시는 또한 광변색성 조성물을 포함한다. 광변색성 조성물은 본 개시의 앞에서 기술된, 첫번째 물질의 일부에 혼입된 하나 이상의 광변색성 염료(또는 염료들)를 포함할 수 있다. 예시적인 구체예에서 첫번째 물질은, 이에 한정되는 것은 아니지만, 폴리머, DNA/RNA 또는 단백질 같은 바이오폴리머, 올리고머, 모노머 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0121] 광변색성 염료는, 예를 들어 이에 한정되는 것은 아니지만, 광변색성 제품을 형성하는데 사용될 수 있는 광변색성 조성물을 형성하기 위하여 폴리머, 올리고머 또는 모노머와 같은 물질의 일부로 혼입될 수 있다. 본 개시에서 사용된 "폴리머"란 용어는 호모폴리머 및 코폴리머 뿐만 아니라 이들의 블렌드 및 기타 조합물을 말한다. 본 개시에서 사용된 "올리고머"란 용어는 호모올리고머 및 코올리고머 뿐만 아니라 부가적인 모노머 단위와 반응할 수 있는 둘 이상의 모노머 단위의 블렌드 및 기타 조합물을 말한다. 본 개시에서 사용된 "혼입된(incorporated into)"이란 용어는 물리적 및/또는 화학적으로 조합되는 것을 의미한다. 예를 들어, 본 개시의 다양한 비제한적인 예들에 따른 광변색성 염료는, 예를 들면 제한없이 광변색성 염료를 물질에 혼합하거나(mixing), 조합하거나(combining), 스미게하거나(impregnating), 삽입하거나(inserting) 또는 흡수시킴으로써(imbiding) 물질의 일부와 물리적으로 연관될 수 있는 것 및/또는; 예를 들면 제한없이 광변색성 염료를 물질에 공중합시키거나 또는 다르게는 공유 또는 비공유결합시킴으로써 물질의 일부와 화학적으로 조합될 수 있다.
- [0122] 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예들에 따른 광변색성 염료는, 광변색성 염료와 물질의 블렌딩 및 결합 중 적어도 하나에 의해 물질의 일부로 혼입될 수 있다. 광변색성 염료를 물질로 혼입시키는 것과 관련하여 본 개시에서 사용된 "블렌딩(blending)" 및 "블렌딩된(blended)"이란 용어는, 광변색성 염료가 상기 물질의 일부와 상호 혼합(intermixing) 또는 상호 섞임(intermingling)을 의미하는 것으로, 물질에 결합(bond)하는 것을 의미하는 것은 아니다. 또한 광변색성 염료를 물질로 혼입시키는 것과 관련하여 본 개시에서 사용된 "결합(bonding)" 및 "결합된(bonded)"이란 용어는, 광변색성 염료가 상기 물질 일부와 연결되는 것을 의미하는 것이다. 예를 들면, 본 개시에서 한정되는 것은 아니지만, 광변색성 염료는 반응성 치환기를 통하여 상기 물질과 연결될 수 있다.
- [0123] 한 구체예에 따르면, 광변색성 염료는 약 0.01 wt% 내지 약 50 wt%, 약 0.1 wt% 내지 약 45 wt%, 약 1 wt% 내지 약 40 wt%, 약 2 wt% 내지 약 35 wt%, 약 5 wt% 내지 약 30 wt%, 약 10 wt% 내지 약 20 wt%, 약 12 wt% 내지 약 17 wt% 또는 약 15 wt%의 비율로서 물질의 일부로 혼입될 수 있다.
- [0124] 한 비제한적인 구체예에 따르면, 상기 물질은 폴리아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 폴리(C1-C12) 알킬 메타아크릴레이트, 폴리옥시(알킬렌 메타아크릴레이트), 폴리(알콕실레이티드 페놀 메타아크릴레이트), 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리딘 클로라이드), 폴리(비닐피롤리딘), 폴리((메트)아크릴아미드), 폴리(디메틸 아크릴아미드), 폴리(히드록시에틸 메트아크릴레이트), 폴리((메트)아크릴산), 열가소성수지 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리(알파 메틸스티렌), 코폴리(스티렌-메틸메트아크릴레이트), 코폴리(스티렌-아크릴로니트릴), 및 폴리비닐부티랄로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머성 물질 및 폴리올(알릴 카보네이트)모노머, 단기능 아크릴레이트 모노머, 단기능 메트아크릴레이트 모노머, 다기능 아크릴레이트 모노머, 다기능 메트아크릴레이트 모노머, 디에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트 모노머, 디이소프로페닐 벤젠 모노머, 알콕실레이티드 폴리하이드릭 알코올 모노머 및 디알릴리딘 펜타에리트리톨 모노머로 이루어진 군의 일원인 폴리머일 수 있다.
- [0125] 일반적으로, 유리 전이 온도(T_g)는 폴리머 또는 다른 물질이 단단한 고체 상태에서 유연한 상태로 전이되는 온도를 의미한다. 예를 들어, 실온 미만의 유리 전이 온도를 갖는 폴리머는 탄성체 및/또는 점성액으로 특징지어질 수 있는 반면, 실온 초과인 유리 전이 온도를 갖는 폴리머는 단단한 구조적인 폴리머로 특징지어질 수 있다.
- [0126] 한 상태에서 다른 상태로의 광변색성 염료의 전이는 일반적으로 하나 이상의 구조적 재배열과 관련되기 때문에, 광변색성 염료의 전환 속도는 염료 주위 환경의 단단함(rigidity)에 민감할 수 있다. 그 결과, 광변색성 염료는 수용액에서 가장 빠르게 전환되며 단단한 폴리머에서와 같이 단단한 환경에서 가장 느리게 전환된다. 전환 속도가 증가될 수 있는 한 가지 방법은 염료를 낮은 T_g 의 폴리머(예를 들어, 실온 미만의 유리 전이 온도를 갖는 폴리머)로 혼입시키는 것이다. 그 후 낮은 T_g 의 폴리머는 단단하지 않은 물질에 의해 제공되는 감소된 전환 속도를 보존하면서도 구조를 위해 단단한 물질로 혼입될 수 있다. 유연한 낮은 T_g 의 폴리머를 광변색성 염료에 부착하는 것은 그들이 단단한 매트릭스에서 훨씬 더 신속하게 전환되는 것을 허용한다. 예를 들어, 실록산 폴리머가 부착

된 몇몇 스피로옥사진은 그들이 단단한 매트릭스에 혼입되더라도 수용액과 같은 속도에 가깝게 전환될 수 있다.

- [0127] 이와 같이, 한 구체예에서, 상기 염료는 약 0 °C 미만, 약 -5 °C 미만, 약 -10 °C 미만, 약 -15 °C 미만, 약 -20 °C 미만, 약 -25 °C 미만, 약 -30 °C 미만, 약 -35 °C 미만, 약 -40 °C 미만, 약 -45 °C 미만, 약 -50 °C 미만, 약 -55 °C 미만, 또는 약 -60 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 하나의 물질로 혼입될 수 있다.
- [0128] 다른 구체예에서, 상기 염료는 약 0 °C 미만, 약 -5 °C 미만, 약 -10 °C 미만, 약 -15 °C 미만, 약 -20 °C 미만, 약 -25 °C 미만, 약 -30 °C 미만, 약 -35 °C 미만, 약 -40 °C 미만, 약 -45 °C 미만, 약 -50 °C 미만, 약 -55 °C 미만, 또는 약 -60 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 두번째 물질로 혼입될 수 있으며, 그 후 상술한 첫번째 물질로 혼입될 수 있다.
- [0129] 또 다른 구체예에서, 광변색성 염료는 약 0 °C 미만, 약 -5 °C 미만, 약 -10 °C 미만, 약 -15 °C 미만, 약 -20 °C 미만, 약 -25 °C 미만, 약 -30 °C 미만, 약 -35 °C 미만, 약 -40 °C 미만, 약 -45 °C 미만, 약 -50 °C 미만, 약 -55 °C 미만, 또는 약 -60 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 폴리실록산 및/또는 폴리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 두번째 물질로 혼입될 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 염료를 포함하는 두번째 물질은 첫번째 물질로 혼입될 수 있다.
- [0130] 약 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 폴리아크릴레이트의 비제한적인 예는 폴리(부틸 아크릴레이트)이며, -49 °C 의 유리 전이 온도를 갖는다. 유기 측쇄를 가진($R \neq H$) 중합된 실록산은 보통 실리콘 또는 폴리실록산으로 알려져 있다. 대표적인 예로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, $[SiO(CH_3)_2]_n$ (폴리디메틸실록산) ("PDMS" 및 $[SiO(C_6H_5)_2]_n$ (폴리디페닐실록산)을 포함한다. 상기 화합물들은 유기 및 무기 화합물의 혼성체로 여겨질 수 있다. $-Si-O-Si-O-$ 백본은 순수하게 무기물이지만 유기 측쇄가 소수성 특성을 부여한다.
- [0131] PDMS는 실리콘 기반의 유기 폴리머로 널리 이용된다. 이의 응용 범위는 콘택트렌즈 및 의료장치에서부터 탄성중합체에까지 이른다. PDMS는 점탄성(viscoelastic)으로, 이는 긴 플로우 타임(또는 높은 온도)를 의미하며, 꿀과 유사하게 점성액처럼 행동한다. 그러나 짧은 플로우 타임(또는 낮은 온도)에서 PDMS는 고무와 유사하게 탄력있는 고체처럼 행동한다. 독특한 역학적, 화학적 및 광학적 특성 때문에, PDMS는 많은 광학 장치에 접목된다. PDMS는 넓은 파장 범위에서 광학적으로 투명하다. 게다가 (일반적으로 메틸트리클로로실란과) 가교 하는 동안 사용되는 경화 시간 및 온도는 대부분의 굴절률(IR)을 결정할 수 있다. 폴리머는 쉽게 몰드(mold)될 수 있기 때문에 렌즈 및 도파관(waveguide)을 형성하는데 사용되어 왔다. 또한 유기 화합물이 폴리머에 물리적으로 흡수될 때 PDMS의 효과적인 RI 및 흡수 스펙트럼은 변화한다.
- [0132] 다른 구체예에서, 본 개시는, 본 개시에 기술된 광변색성 염료 또는 조성물의 하나 이상으로 만들어지는 것 및/또는 이를 포함하는 광학 제품을 제공한다. 한 측면에 따르면, 광학 제품은 적어도 하나의 광학 제품 및 광학 제품의 적어도 일부로 혼입된 적어도 하나의 광변색성 염료를 포함할 수 있다.
- [0133] 본 개시에서 사용된 "광학(optical)"이란 용어는 광 및/또는 시각에 관련되거나 연관되는 것을 의미한다. 본 개시에 기술된 다양한 비제한적인 구체예들에 따른 광학 제품은, 제한없이, 안과용(ophthalmic) 소자, 디스플레이 소자, 윈도우, 미러(mirror) 및 액정 셀 소자를 포함할 수 있다. 본 개시에서 사용된 "안과용"이란 용어는 눈 및 시력에 관련되거나 연관되는 것을 의미한다. 안과용 소자의 비제한적인 실시예들은 (이에 한정되는 것은 아니지만 이중 초점 렌즈, 삼중 초점 렌즈 및 다초점 렌즈와 같은) 분할되거나 분할되지 않은 멀티-비전 렌즈일 수 있는 싱글-비전(single-vision) 또는 멀티-비전(multi-vision) 렌즈를 비롯한 교정용 렌즈 및 비-교정용 렌즈, 콘택트렌즈뿐만 아니라 제한없이 확대 렌즈, 보호 렌즈, 바이저(visor), 고글 및 (예를 들어, 카메라 및 망원경인) 광학 기구용 렌즈를 비롯한 시력을 교정, 보호 또는 (장식용 또는 다른 목적으로) 향상시키기 위하여 사용되는 다른 소자를 포함한다. 본 개시에서 사용된 "디스플레이"라는 용어는 정보를 눈으로 보거나 기계로 판독가능하게 문자 숫자, 기호, 디자인 또는 그림으로 표시한 것을 의미한다. 디스플레이 소자의 비제한적인 예들은 스크린, 모니터 및 보안 마크 같은 보안 소자를 포함한다. 본 개시에서 사용되는 "윈도우"라는 용어는 이를 통해 방사선을 투과시키는데 적합한 개구를 의미한다. 윈도우의 비제한적인 예로는 자동차 및 항공기 투명 창, 앞유리, 필터, 셔터 및 광학 스위치를 포함한다. 본 개시에서 사용되는 "미러"라는 용어는 입사광의 대부분을 거울처럼 반사시키는 표면을 의미한다. 본 개시에서 사용되는 "액정셀"이란 용어는 정렬될 수 있는 액정 물질을 함유하는 구조체를 일컫는다. 액정 셀 소자의 하나의 비제한적인 예는 액정 디스플레이이다.
- [0134] 한 구체예에서, 광학 제품으로 혼입된 광변색성 염료는 제 1 광-반응성기 및 제 2 광-반응성기를 포함할 수 있다. 한 측면에서, 제 1 광변색성 반응은 제 1 세기를 갖는 방사선에 의해 제 1 광-반응성기에서 유도될 수 있으며, 제 2 광변색성 반응은 제 2 세기를 갖는 방사선에 의해 제 2 광-반응성기에서 유도될 수 있다. 본 개시에서

서술된 임의의 다른 광변색성 염료들은 조성물에 제한없이 광학 제품으로 혼입될 수 있다.

- [0135] 한 측면에서, 광학 제품은 폴리아크릴레이트, 폴리메트아크릴레이트, 폴리알킬메트아크릴레이트, 폴리옥시(알킬렌 메트아크릴레이트), 폴리(알콕실레이티드 페놀 메트아크릴레이트), 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리딘 클로라이드), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리((메트)아크릴아미드), 폴리(디메틸 아크릴아미드), 폴리(히드록시에틸 메트아크릴레이트), 폴리((메트)아크릴산), 열가소성수지 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리(알파 메틸스티렌), 코폴리(스티렌-메틸메트아크릴레이트), 코폴리(스티렌-아크릴로니트릴), 및 폴리비닐부티랄로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머 및 폴리올(알릴 카보네이트)모노머, 단기능 아크릴레이트 모노머, 단기능 메트아크릴레이트 모노머, 다기능 아크릴레이트 모노머, 다기능 메트아크릴레이트 모노머, 디에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트 모노머, 디이소프로페닐 벤젠 모노머, 알콕실레이티드 폴리하이드릭 알코올 모노머 및 디알릴리딘 펜타에리트리톨 모노머로 이루어진 군의 일원인 폴리머로부터 제작되거나 또는 이들을 추가로 포함할 수 있다.
- [0136] 상술한 바와 같이, 광학 제품으로 혼입된 염료는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 하나의 물질로 혼입될 수 있다. 다른 측면에서, 상기 염료는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 제 2 물질로 혼입될 수 있으며, 그 후 앞서 기술했던 제 1 물질로 혼입될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 광변색성 염료는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 폴리실록산 및/또는 폴리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 제 2 물질로 혼입될 수 있다.
- [0137] 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예들은 기관 및 기관의 일부에 연결된 상술한 임의의 비제한적인 구체예에 따른 광변색성 염료를 포함하는 광변색성 제품을 제공한다. 본 개시에서 사용된 "연결된(connected to)"이란 용어는 다른 물질 또는 구조를 통하여 직접 또는 간접적으로 연관되는 것을 의미한다.
- [0138] 본 개시에 개시된 비제한적인 구체예들은, 인-몰드 캐스팅(in-mold casting), 코팅 및 라미네이션 중 적어도 하나에 의하여 광변색성 조성물을 기관의 적어도 일부에 연결하는 것을 포함하는 광학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0139] 한 비제한적인 구체예에 따라 예를 들면, 광변색성 조성물은 인-몰드 캐스팅에 의하여 기관의 적어도 일부에 연결될 수 있다. 이러한 비제한적인 구체예에 따르면, 액체 코팅 조성물 또는 분말 코팅 조성물일 수 있는 광변색성 조성물을 포함하는 코팅 조성물이 주형의 표면에 도포된다. 그 후, 코팅된 기관이 주형으로부터 제거된다. 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예에 따른 광변색성 조성물이 채용될 수 있는 분말 코팅의 비제한적인 실시예들은 미국특허 제6,068,797호에 제시되며, 상기 문헌의 기재는 그 전체가 참고문헌으로서 본 개시에 포함된다.
- [0140] 다른 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물은 코팅에 의하여 기관의 적어도 일부에 연결될 수 있다. 적절한 코팅 방법의 비제한적인 실시예들은 스핀 코팅, 스프레이 코팅(예를 들어, 액체 사용 또는 분말 코팅), 커튼 코팅, 롤 코팅, 스핀 및 스프레이 코팅, 오버-몰딩 및 이들의 조합을 포함한다. 한 비제한적인 구체예에 따라 예를 들면, 광변색성 조성물은 오버-몰딩에 의하여 기관에 연결될 수 있다. 이러한 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물을 포함하는 코팅 조성물(앞서 언급한 바와 같이, 액체 코팅 조성물 또는 분말 코팅 조성물일 수 있다)이 주형에 도포된 후, 기관이 주형 내에 위치하여 기관이 코팅과 접촉함으로써 코팅이 기관의 표면에 퍼질 수 있다. 그 후, 코팅 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있으며, 코팅된 기관은 주형으로부터 제거된다. 본 개시에서 사용된 "경화(set)"란 용어는, 제한없이, 고화(curing), 중합화, 가교, 냉각 및 건조를 포함한다. 대안적으로, 기관과 주형 사이에 빈 영역이 생기도록 기관을 주형 내에 위치시킨 후, 광변색성 조성물을 포함하는 코팅 조성물을 빈 영역 내로 주입함으로써 오버-몰딩을 수행할 수 있다. 그 후, 코팅 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있고, 코팅된 기관은 주형으로부터 제거될 수 있다.
- [0141] 부가적으로 또는 대안적으로, (광변색성 조성물의 존재 또는 부재 하에서) 코팅 조성물은 (예를 들면, 전술된 임의의 방법에 의해) 기관에 도포될 수 있으며, 코팅 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있고, 그 후 광변색성 염료는 코팅 조성물로 (앞서 논의된 바와 같이) 흡수될 수 있다.
- [0142] 기관이 폴리머성 물질 또는 유리와 같은 무기 물질을 포함하는 또 다른 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물은 라미네이션에 의하여 기관의 적어도 일부에 연결될 수 있다. 이러한 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물을 포함하는 필름은, 접착제 및/또는 가열 및 가압을 사용하여 또는 사용하지 않은 채, 기관의 적

어도 일부에 접촉되거나 또는 다르게 연결될 수 있다. 그 후, 필요하다면, 제 1 기관 위에 제 2 기관을 도포하고 두 기관을 함께 (즉, 가열 및 가압에 의해) 라미네이션시켜, 광변색성 조성물을 포함하는 필름이 두 기관 사이에 끼인 소자를 형성할 수 있다. 광변색성 조성물을 포함하는 필름을 형성하는 방법은, 예를 들어 제한없이 광변색성 조성물을 폴리머성 용액 또는 올리고머성 용액 또는 혼합물과 조합하고, 그로부터 필름을 캐스팅 또는 압출시키고, 필요하다면 적어도 부분적으로 필름을 경화시키는 것을 포함할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, (광변색성 조성물의 존재 또는 부재 하에서) 필름이 형성되고 (앞서 논의된 바와 같이) 광변색성 조성물을 흡수할 수 있다.

[0143] 또한, 당해 분야의 당업자들은, 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예들에 따른 광변색성 조성물 및 제품이 상기 조성물 또는 제품의 가공 및/또는 성능에 도움이 되는 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있음을 인식할 것이다. 이러한 첨가제의 비제한적인 예들은 광 개시제, 열 개시제, 중합 억제제, 용매, 광 안정화제(이에 한정되는 것은 아니지만, 자외선 흡수제 및 장애 아민 광 안정화제(HALS)와 같은 광 안정화제), 열 안정화제, 이형제, 레올로지 조절제, 평활제(이에 한정되는 것은 아니지만, 계면활성제), 자유 라디칼 소거제, (헥세인디올 디아크릴레이트 및 커플링제와 같은) 접착 촉진제 및 이들의 조합물 및 혼합물을 포함한다.

[0144] 본 개시는 또한 폴리머, 올리고머, 모노머 또는 이들의 혼합물인 유기 물질의 적어도 일부로 혼입된 전술한 광변색성 염료를 포함하는 광변색성 조성물을 제공한다.

[0145] 광변색성 염료는, 예를 들어 제한없이, 광변색성 제품을 형성하는데 사용될 수 있는 광변색성 조성물을 형성하기 위하여 폴리머, 올리고머 또는 모노머와 같은 유기 물질의 적어도 일부로 혼입될 수 있다. 본 개시에서 사용된 "폴리머"란 용어는 호모폴리머 및 코폴리머뿐만 아니라 이들의 블렌드 및 기타 조합물을 말한다. 본 개시에서 사용된 "올리고머"란 용어는 부가적인 모노머 단위와 반응할 수 있는 둘 이상의 모노머 단위의 조합물을 말한다. 본 개시에서 사용된 "혼입된(incorporated into)"이란 용어는 물리적 및/또는 화학적으로 조합되는 것을 의미한다. 예를 들어, 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 실시예들에 따른 광변색성 염료는, 예를 들어 제한없이, 광변색성 염료를 유기 물질에 혼합하거나 블렌딩함으로써 물리적으로 유기 물질의 적어도 일부와 조합될 수 있는 것 및/또는; 예를 들면 제한없이, 광변색성 염료를 유기 물질에 공중합시키거나 또는 다르게는 결합시킴으로써 화학적으로 유기 물질의 일부와 조합될 수 있는 것이다.

[0146] 본 개시에 기술된 다양한 비제한적인 구체예들에 따르면, 광변색성 염료는, 광변색성 염료와 유기 물질의 블렌딩 및 결합 중 적어도 하나에 의해 유기 물질의 적어도 일부로 혼입될 수 있다. 광변색성 염료를 물질로 혼입시키는 것과 관련하여 본 개시에서 사용된 "블렌딩(blending)" 및 "블렌딩된(blended)"이란 용어는, 광변색성 염료가 상기 유기 물질의 일부와 상호 혼합되거나(intermixed) 또는 상호 섞이는 것(intermingled)을 의미하는 것으로, 유기 물질에 결합(bond)하는 것을 의미하는 것은 아니다. 또한 광변색성 염료를 유기물질로 혼입시키는 것과 관련하여 본 개시에서 사용된 "결합(bonding)" 및 "결합된(bonded)"이란 용어는, 광변색성 염료가 상기 유기 물질의 일부와 연결되는 것을 의미한다. 예를 들면, 본 개시에서 한정되는 것은 아니지만, 광변색성 염료는 반응성 치환기를 통하여 상기 유기 물질과 연결될 수 있다.

[0147] 한 비제한적인 구체예에 따르면, 유기 물질은 폴리아크릴레이트, 폴리메트아크릴레이트, 폴리알킬메트아크릴레이트, 폴리옥시(알킬렌 메트아크릴레이트), 폴리(알콕실레이티드 페놀 메트아크릴레이트), 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로스 아세테이트 부티레이트, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리딘 클로라이드), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리((메트)아크릴아미드), 폴리(디메틸 아크릴아미드), 폴리(히드록시에틸 메트아크릴레이트), 폴리((메트)아크릴산), 열가소성수지 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리스티렌, 폴리(알파 메틸스티렌), 코폴리(스티렌-메틸메트아크릴레이트), 코폴리(스티렌-아크릴로니트릴), 폴리비닐부티랄 및 폴리올(알릴 카보네이트)모노머, 단기능 아크릴레이트 모노머, 단기능 메트아크릴레이트 모노머, 다기능 아크릴레이트 모노머, 다기능 메트아크릴레이트 모노머, 디에틸렌 글리콜 디메트아크릴레이트 모노머, 디이소프로페닐 벤젠 모노머, 알콕실레이티드 폴리하이드릭 알코올 모노머 및 디알릴리딘 펜타에리트리톨 모노머로 이루어진 군의 일원인 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머일 수 있다.

[0148] 다른 구체예에서, 본 개시는 본 개시에 따른 광변색성 조성물을 적용한 광학 제품을 제공한다. 본 개시에서 사용된 "광학"이란 용어는 광 및/또는 시각에 관련되거나 연관되는 것을 의미한다. 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예들에 따른 광학 소자는, 제한없이, 안과용(ophthalmic) 소자, 디스플레이 소자, 윈도우, 미러(mirror) 및 액정 셀 소자를 포함할 수 있다. 본 개시에서 사용된 "안과용"이란 용어는 눈 및 시력에 관련되거

나 연관되는 것을 의미한다. 안과용 소자의 비제한적인 실시예들은 분할되거나 분할되지 않은 (이에 한정되는 것은 아니지만 이중 초점 렌즈, 삼중 초점 렌즈 및 다초점 렌즈와 같은) 멀티-비전 렌즈일 수 있는 싱글-비전 (single-vision) 또는 멀티-비전(multi-vision) 렌즈를 비롯한 교정용 렌즈 및 비-교정용 렌즈뿐만 아니라 제한 없이 확대 렌즈, 보호 렌즈, 바이저(visor), 고글 및 광학 기구용 렌즈(예를 들어, 카메라 및 망원경)를 비롯한 시력을 교정, 보호 또는 향상(장식용 또는 다른 목적으로)시키기 위하여 사용되는 다른 소자를 포함한다. 본 개시에서 사용된 "디스플레이"라는 용어는 정보를 눈으로 보거나 기계로 판독 가능하게 문자 숫자, 기호, 디자인 또는 그림으로 표시한 것을 의미한다. 디스플레이 소자의 비제한적인 예들은 스크린, 모니터 및 보안 마크 같은 보안 소자를 포함한다. 본 개시에서 사용되는 "윈도우"란 용어는 그를 통해 방사선을 투과시키는데 적합한 개구를 의미한다. 윈도우의 비제한적인 예들은 자동차 및 항공기 투명창, 앞유리, 필터, 서터 및 광학 스위치를 포함한다. 본 개시에서 사용되는 "미러"란 용어는 입사광의 대부분을 거울처럼 반사시키는 표면을 의미한다. 본 개시에서 사용되는 "액정셀"이란 용어는 정렬될 수 있는 액정 물질을 함유하는 구조를 말한다. 액정 셀 소자의 하나의 비제한적인 예는 액정 디스플레이이다.

[0149] 본 개시에 기술된 다양한 비제한적인 구체예들은 기관 및 기관의 적어도 일부에 연결된 상술한 임의의 비제한적인 구체예에 따른 광변색성 조성물을 포함하는 광변색성 제품을 제공한다. 본 개시에서 사용된 "연결된"이란 용어는 다른 물질 또는 구조를 통하여 직접 또는 간접적으로 연관되는 것을 의미한다.

[0150] 본 개시에 개시된 비제한적인 구체예들은, 인-몰드 캐스팅, 코팅 및 라미네이션 중 적어도 하나에 의하여 광변색성 조성물을 기관의 적어도 일부에 연결하는 것을 포함하는 광학 소자의 제조방법을 제공한다.

[0151] 한 비제한적인 구체예에 따라 예를 들면, 광변색성 조성물은 인-몰드 캐스팅에 의하여 기관의 적어도 일부에 연결될 수 있다. 이러한 비제한적인 구체예에 따르면, 액체 코팅 조성물 또는 분말 코팅 조성물일 수 있는 광변색성 조성물을 포함하는 코팅 조성물이 주형의 표면에 도포된다. 그 후, 코팅된 기관이 주형으로부터 제거된다. 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예에 따른 광변색성 조성물이 채용될 수 있는 분말 코팅의 비제한적인 실시예들은 본 개시에 참고문헌으로서 구체적으로 인용된 미국특허 제6,068,797호의 7 컬럼 50행 내지 19컬럼 42행에 제시되어 있다.

[0152] 다른 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물은 코팅에 의하여 기관의 적어도 일부에 연결될 수 있다. 적절한 코팅 방법의 비제한적인 실시예들은 스핀 코팅, 스프레이 코팅(예를 들어, 액체 사용 또는 분말 코팅), 커튼 코팅, 롤 코팅, 스핀 및 스프레이 코팅, 오버-몰딩 및 이들의 조합을 포함한다. 한 비제한적인 구체예에 따라 예를 들면, 광변색성 조성물은 오버-몰딩에 의하여 기관에 연결될 수 있다. 이러한 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물을 포함하는 코팅 조성물(앞서 언급한 바와 같이, 액체 코팅 조성물 또는 분말 코팅 조성물일 수 있다)이 주형에 도포된 후, 기관이 주형 내에 위치하여 기관이 코팅과 접촉함으로써 코팅이 기관의 표면에 퍼질 수 있다. 그 후, 코팅 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있으며, 코팅된 기관은 주형으로부터 제거된다. 본 개시에서 사용된 "경화(set)"란 용어는, 제한없이, 고화, 중합화, 가교, 냉각 및 건조를 포함한다. 대안적으로, 기관과 주형 사이에 빈 영역이 생기도록 기관을 주형 내에 위치시킨 후, 광변색성 조성물을 포함하는 코팅 조성물을 빈 영역 내로 주입함으로써 오버-몰딩을 수행할 수 있다. 그 후, 코팅 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있고, 코팅된 기관은 주형으로부터 제거될 수 있다.

[0153] 부가적으로 또는 대안적으로, 코팅 조성물(광변색성 조성물의 존재 또는 부재 하에)은 기관(예를 들면, 전술한 임의의 방법에 의해)에 도포될 수 있으며, 코팅 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 수 있고, 그 후 광변색성 염료는 코팅 조성물로 (앞서 논의된 바와 같이) 흡수될 수 있다.

[0154] 기관이 폴리머성 물질 또는 유리와 같은 무기 물질을 포함하는 또 다른 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물은 라미네이션에 의하여 기관의 적어도 일부에 연결될 수 있다. 이러한 비제한적인 구체예에 따르면, 광변색성 조성물을 포함하는 필름은, 접착제 및/또는 가열 및 가압을 사용하여 또는 사용하지 않은 채, 기관의 적어도 일부에 접촉되거나 또는 다르게 연결될 수 있다. 그 후, 필요하다면, 제 1 기관 위에 제 2 기관을 도포하고 두 기관을 함께 (즉, 가열 및 가압에 의해) 라미네이션시켜, 광변색성 조성물을 포함하는 필름이 두 기관 사이에 끼인 소자를 형성할 수 있다. 광변색성 조성물을 포함하는 필름을 형성하는 방법은, 예를 들어 제한없이 광변색성 조성물을 폴리머성 용액 또는 올리고머성 용액 또는 혼합물과 조합하고, 그로부터 필름을 캐스팅 또는 압출시키고, 필요하다면 적어도 부분적으로 필름을 경화시키는 것을 포함할 수 있다. 부가적으로 또는 대안적으로, (광변색성 조성물의 존재 또는 부재 하에서) 필름이 형성되고 (앞서 논의된 바와 같이) 광변색성 조성물을 흡수할 수 있다.

[0155] 또한, 당해 분야의 당업자들은, 본 개시에 기술된 다양한 비제한적인 구체예들에 따른 광변색성 조성물 및 제품

이 상기 조성물 또는 제품의 가공 및/또는 성능에 도움이 되는 다른 첨가제를 추가로 포함할 수 있음을 인식할 것이다. 이러한 첨가제의 비제한적인 예들은 광 개시제, 열 개시제, 중합 억제제, 용매, 광 안정화제(이에 한정되는 것은 아니지만, 자외선 흡수제 및 장애 아민 광 안정화제(HALS)와 같은 광 안정화제), 열 안정화제, 이형제, 레올로지 조절제, 평활제(이에 한정되는 것은 아니지만, 계면활성제), 자유 라디칼 소거제, 접착 촉진제(핵세인디들 디아크릴레이트 및 커플링제) 및 이들의 조합물 및 혼합물을 포함한다.

[0156] 본 개시는 본 개시에 서술된 특정 실시예들의 용어에 제한되지 아니한다. 본 개시의 사상 및 범위로부터 벗어남 없이 다양한 변경 및 변형이 가능할 것임은 당업자에게도 명백할 것이다. 여기에서 열거된 것들뿐만 아니라 본 개시의 범위 내에서 기능적으로 균등한 방법 및 장치들이 상기 기재들로부터 당업자에게 명백할 것이다. 그러한 변경 및 변형은 첨부된 청구항의 범위 내에 있는 것으로 간주된다. 본 개시는 청구항에 부여된 균등물의 전 범위와 함께, 첨부된 청구항의 용어에 의해서만 제한된다. 본 개시는 특정 방법, 시약, 화합물, 조성물 또는 생물학적 시스템에 한정되지 않으며, 다양할 수 있음을 이해할 수 있다. 또한 여기에서 사용된 용어들은 오직 특정 예들을 기술하기 위한 목적일 뿐 제한하고자 한 것이 아님을 이해할 것이다.

[0157] 본 개시에서 실질적으로 임의의 복수 및/또는 단수의 용어 사용과 관련하여, 당업자는 문맥 및/또는 응용에 적절하게 복수에서 단수로 및/또는 단수에서 복수로 변경할 수 있다. 다양한 단수/복수 변경은 명확성을 위하여 분명히 설명될 수 있다.

[0158] 당업자는 일반적으로 본 개시, 특히 첨부된 청구범위(예컨대, 첨부된 청구범위의 본문)에서 사용된 용어가 일반적으로 “개방”된 용어임을 이해할 수 있을 것이다(예컨대, “포함하는(including)”이라는 용어는 “비제한적으로 포함하는”으로 해석되어야 하며, “가지는(having)”이라는 용어는 “적어도 가지는”으로 해석되어야 하고, “포함한다(includes)”라는 용어는 “비제한적으로 포함한다”로 해석되어야 한다). 청구범위에 특정 숫자를 기재하고자 했다면, 그러한 의도는 청구범위에 명백히 기재될 것이며, 그러한 기재가 없이는 그러한 의도 역시 존재하지 않는 것이다. 예를 들어, 이해를 돕기 위한 수단으로서, 첨부된 청구범위는, 청구항 기재를 시작하기 위해, 도입구에 “적어도 하나의” 및 “하나 이상의”의 구문의 사용을 포함할 수 있다. 그러나, 그러한 구문의 사용은, 동일한 청구항이 “하나 이상” 또는 “적어도 하나”와 같은 도입구 및 “a” 또는 “an”과 같은 부정관사를 포함할 때에도, “a” 또는 “an”에 같은 부정관사에 의한 청구항 기재의 도입이 그렇게 도입된 청구항 기재를 포함하는 임의의 특정한 청구범위를 오직 그러한 기재만을 포함하는 구체예로 제한하는 것을 암시하는 것으로 이해해서는 안된다(예컨대, “a” 및/또는 “an”은 “적어도 하나” 또는 “하나 이상”을 의미하는 것으로 해석되어야 한다); 이는 청구항 기재를 도입하기 위해 사용되는 정관사의 사용에 대해서도 동일한 의미를 담고 있다. 또한, 도입된 청구항 기재에 특정된 숫자가 분명히 언급되어 있다고 하더라도, 당업자는 그러한 기재가 적어도 그 기재된 숫자를 의미하는 것으로 해석할 것이다 (예컨대, 다른 수식어 없이, “두 개의 기재(recitation)”라는 기재 그대로는 적어도 두 개 또는 둘 이상을 의미한다). 또한, “A, B, 및 C 중의 적어도 하나”와 같은 통상 어구가 사용되는 예들에서, 일반적으로 그러한 구문은 당업자가 그 통상 어구를 이해할 수 있는 의미로 지칭된 것이다 (예컨대, “A, B, 및 C 중의 적어도 하나를 포함하는 시스템”은, 이에 제한되는 것은 아니나, A 단독, B 단독, C 단독, A와 B가 함께, A와 C가 함께, B와 C가 함께, 및/또는 A, B, 및 C가 함께인 것을 포함할 수 있다). 또한 발명의 상세한 설명, 청구범위 또는 도면에서, 둘 이상의 대체가능한 용어를 나타내는 임의의 이접적(disjunctive) 단어 및/또는 구문은 상기 용어 중 하나, 상기 용어 중 어느 하나, 또는 상기 용어 모두를 포함할 수 있음을 당업자들은 이해할 것이다. 예를 들어, “A 또는 B”라는 구문은 “A” 또는 “B” 또는 “A 및 B”를 포함할 수 있음을 이해할 것이다.

[0159] 또한, 본 개시의 특징 또는 양상이 마쿠쉬 그룹으로 기재되어 있는 경우 당업자들은 본 개시가 마쿠쉬 그룹의 임의의 개별적인 구성요소 또는 서브그룹의 구성요소로서 기술될 수 있음을 인지할 것이다.

[0160] 당업자에 이해되는 바와 같이, 예를 들면 개시된 내용에 관한 설명의 제공 등과 같은 임의의 그리고 모든 목적에 있어서, 본 개시 내용의 모든 범위는 임의의 그리고 가능한 하위범위 및 그 하위범위의 조합을 또한 포함한다. 임의의 나열된 범위는 동일한 범위로서, 적어도 이등분, 삼등분, 사등분, 오등분, 십등분등으로 세분화될 수 있는 범위에 대하여도 충분히 기술하고 실시가능하게 기술하고 있는 것으로 용이하게 인식할 수 있다. 비제한적인 예로서, 본 개시에 기술된 각 범위는 하위 삼등분, 중간 삼등분, 그리고 상위 삼등분 등으로 쉽게 나누어질 수 있다. 또한 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, “까지”, “적어도”, “이상”, “미만” 등과 같은 모든 단어는 인용된 수를 포함하며 상기 기술된 바와 같이 계속적으로 나누어질 수 있는 범위를 의미한다. 또한, 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 범위는 각각의 개별적인 구성원을 포함한다. 예를 들어, 1 내지 3개

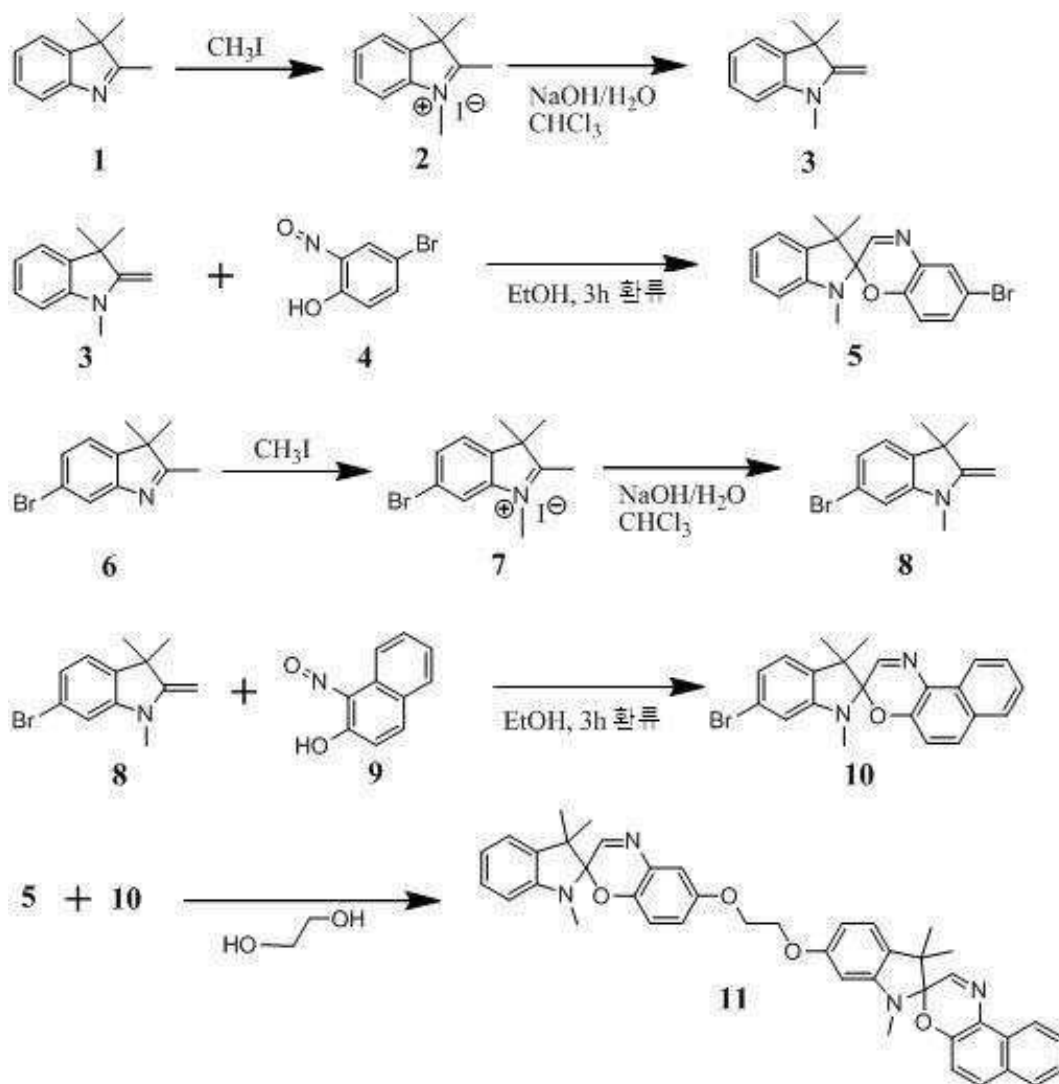
의 셀을 갖는 군은 1, 2, 또는 3개의 셀을 갖는 군을 말한다. 유사하게, 1 내지 5개의 셀을 갖는 군은 1, 2, 3, 4, 또는 5의 셀을 갖는 군 등을 의미한다.

[0161] 다양한 양상 및 구체예들이 본원에 개시되었지만 다른 양상들 및 구체예들 또한 가능하다는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 본원에 개시된 다양한 양상 및 구체예들은 예시적인 목적으로 기재된 것이지, 본 개시의 내용을 제한하려는 의도로 개시된 것은 아니며, 본 개시의 진정한 범위 및 취지는 후술하는 특허청구범위에 나타난다.

[0162] 실시예

[0163] 본 개시에 개시된 다양한 비제한적인 구체예들에 따른 광변색성 염료를 만들기 위해 사용되는 합성방법이 실시예 1 내지 3에 제시된다.

[0164] 실시예 1: 1,3,3-트리메틸-6-(2-(1',3',3'-트리메틸스피로[벤조[b][1,4]옥사진-2,2'-인돌린]-6-일옥시)에톡시)스피로[인돌린-2,3'-나프토[2,1-b][1,4]옥사진]의 합성



[0165]

[0166] **화합물 2의 제조:** 2,3,3-트리메틸-3H-인돌 및 이오도메탄 용액을 디클로로에탄에서 4시간 동안 교반에 의해 환류(reflux)시킨다. 그리고 나서 상기 반응 혼합물을 실온에서 한시간 동안 교반시키고, 여과에 의해 침전된 고체를 모은다.

[0167] **화합물 3의 제조:** 화합물 2의 미가공된 고체를 아세톤으로 세척한 후, 고체의 일부를 NaOH 수용액(1M)에 용해시킨다. 결과물인 1,3,3-트리메틸-2-메틸렌인돌린을 클로로폼으로 추출한다. 유기층은 무수 Na₂SO₄로 건조시키고

용매는 증발시킨다.

[0168] **화합물 5의 제조:** 화합물 3 및 4-브로모-2-니트로소페놀을 에탄올에 용해시키고 혼합물을 90 °C에서 3시간 동안 교반한다. 상기 혼합물을 냉각한 후, 여과에 의해 고체 산물 5를 얻는다.

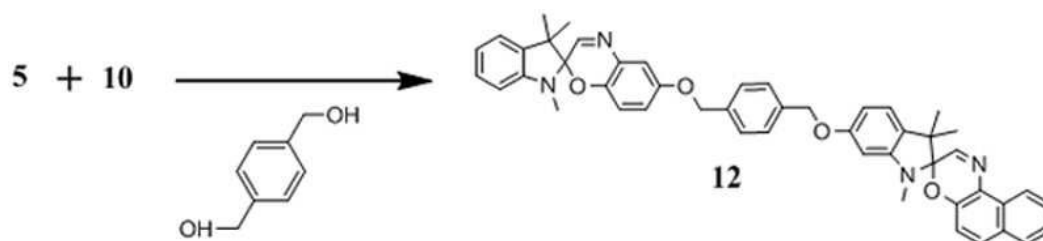
[0169] **화합물 7의 제조:** 6-브로모-2,3,3-트리메틸-3H-인돌 용액 및 이오도메탄을 디클로로에탄에서 6시간 동안 교반에 의해 환류시킨다. 그리고 나서 상기 반응 혼합물을 실온에서 한시간 동안 교반시키고, 여과에 의해 침전된 고체 7을 모은다.

[0170] **화합물 8의 제조:** 화합물 7의 고체는 아세톤으로 세척한 후, 고체의 일부를 NaOH 수용액(1M)에 용해시킨다. 결과물 8인 6-브로모-1,3,3-트리메틸-2-메틸렌인돌린을 클로로폼으로 추출한다. 유기층은 무수 Na₂SO₄ 로 건조시키고 용매는 증발시킨다. 산물이 상당히 높은 수율로 얻어진다.

[0171] **화합물 10의 제조:** 화합물 8 및 1-니트로소나프탈렌-2-올을 에탄올에 용해시키고 상기 혼합물을 90°C에서 3시간 동안 교반한다. 상기 혼합물을 냉각한 후, 여과에 의해 고체 산물인 6-브로모-1,3,3-트리메틸스피로[인돌린-2,3'-나프토[2,1-b][1,4]옥사진]을 얻는다.

[0172] **화합물 11의 제조:** 1,2-에탄디올 및 HCl(0.1M 용액)의 존재 하에 화합물 5 및 10을 톨루엔에 용해시키고, 상기 혼합물을 12시간 동안 환류시킨다. 실리카겔 크로마토그래피(EA:헥세인=1:4)에 의하여 최종 화합물 1,3,3-트리메틸-6-(2-(1',3',3'-트리메틸스피로[벤조[b][1,4]옥사진-2,2'-인돌린]-6-일옥시)에톡시)스피로[인돌린-2,3'-나프토[2,1-b][1,4]옥사진] 을 얻는다. THF/에테르에서 재침전에 의해 상기 결과물인 화합물을 정제한다.

[0173] **실시예 2:** 1,3,3-트리메틸-6-(4-((1',3',3'-트리메틸스피로 [벤조[b][1,4]옥사진-2,2'-인돌린]-6-일옥시)메틸)벤질옥시)스피로[인돌린-2,3'-나프토[2,1-b][1,4]옥사진]의 합성

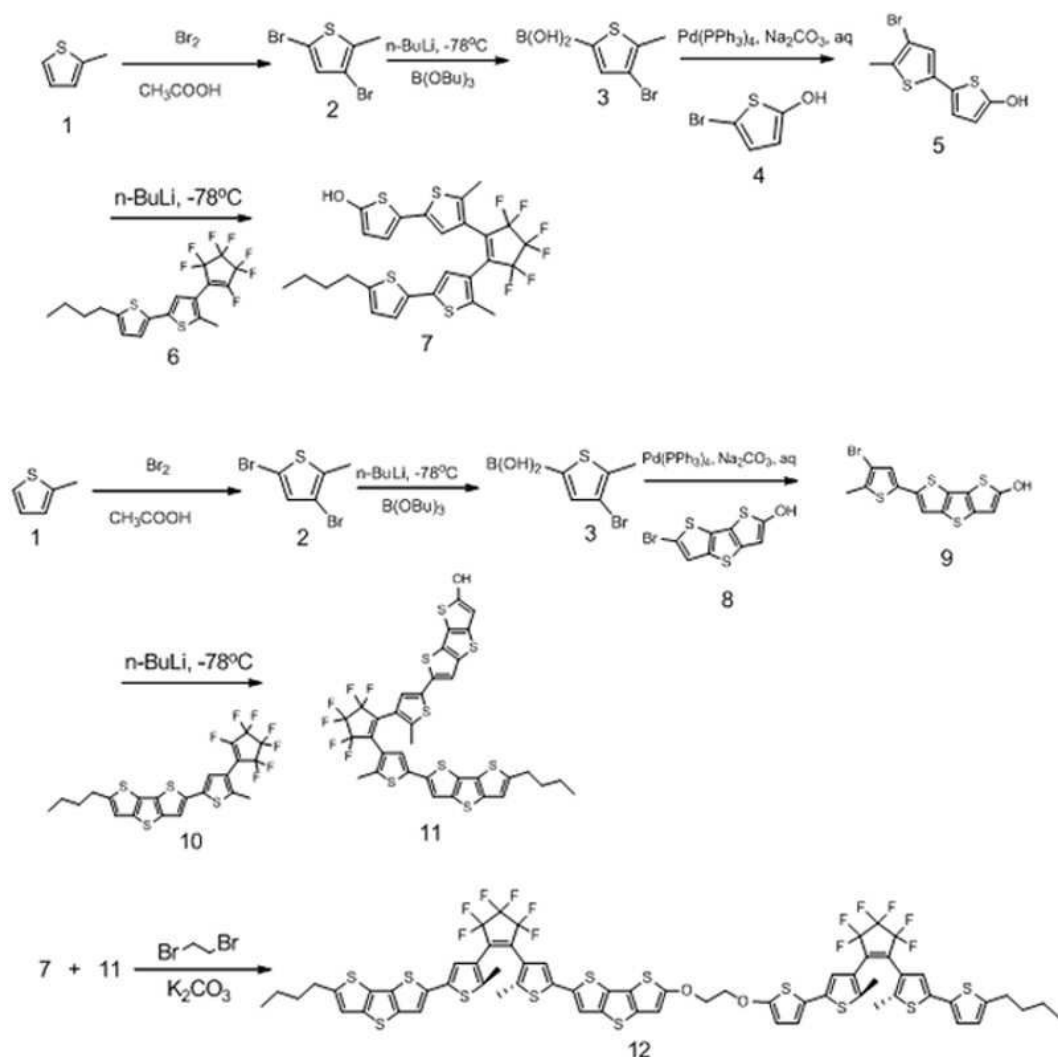


[0174]

[0175] 화합물 12의 합성은 화합물 11의 합성과 매우 유사하다.

[0176] 화합물 5 및 10 을 1,4-페닐렌디메탄올의 존재 하에 디메틸포름아미드에 용해시킨다. 상기 반응 혼합물을 밤새 환류시킨다. 실리카겔 크로마토그래피(EA:헥세인=1:4)에 의하여 최종 화합물 1,3,3-트리메틸-6-(4-((1',3',3'-트리메틸스피로 [벤조[b][1,4]옥사진-2,2'-인돌린]-6-일옥시)메틸)벤질옥시)스피로[인돌린-2,3'-나프토[2,1-b][1,4]옥사진]을 얻는다. THF/에테르에서 재침전에 의해 상기 결과물인 화합물을 정제한다.

[0177] 실시예 3: 도식 III-1에 따른 광변색성 염료의 합성



[0178]

[0179] **3,5-디브로모-2-메틸티오펜 2의 합성:** 아세트산의 브로민을 0 °C에서 아세트산(100 mL) 내의 2-메틸티오펜의 교반된 용액에 천천히 첨가한다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 상기 반응은 물 30 mL의 첨가에 의하여 억제된다. 상기 혼합물은 Na₂CO₃를 이용하여 pH 9.0으로 중성화시키고 에테르로 추출한다. 에테르 추출물을 건조시키고, 여과하여 농축시킨다. 잔여물은 진공에서 증류에 의하여 정제한다. B.p. 100 °C인 무색의 오일로서 화합물 5를 얻는다.

[0180]

3-브로모-2-메틸-5-(4-히드록시티에닐)티오펜 3의 합성: 헥세인의 n-부틸 리튬을 -78 °C의 아르곤 대기 하에서 건조 에테르(150 mL) 내의 화합물 2의 교반된 용액에 첨가한다. 30분 동안 교반한 후, 보릭산 트리-부틸 에스테르를 상기 반응 혼합물에 재빨리 첨가한다. 상기 혼합물은 4% NaOH 수용액(100 mL)으로 추출하며, 추출물을 모아서 10% HCL로 중성화시킨다. 고체 잔여물을 세척하고, 여과하고, 건조시킨다. 노란빛의 고체인 화합물 3을 얻는다. M.p. 229 °C.

[0181]

3-브로모-2-메틸-5-(4-히드록시티에닐)티오펜 5의 합성: 테트라히드로퓨란(THF) 내 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)[Pd(PPh₃)₄] 및 Na₂CO₃의 존재 하에서 화합물 3을 5-브로모티오펜-2-올과 80 °C에서 24시간 동안 혼합한다. 미가공된 산물을 진공에서 증류하여 실리카겔 크로마토그래피(용리액:헥세인)에 의하여 정제한다. 노란빛의 고체인 화합물 5를 얻는다 (5.01g).

[0182]

화합물 9의 합성: 화합물 5의 합성과 매우 유사하다. 화합물 4 대신에, 화합물 8을 연결 반응에 채용한다.

[0183]

4'-(2-(5'-(부틸-5-메틸-2,2'-비티오펜-4-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로 시클로펜트-1-에닐)-5'-메틸-2,2'-비티오펜-5-올 7의 합성: 아르곤 대기 하의 -78 °C에서 무수 THF 내의 화합물 5를 2.4 mol/L n-BuLi 헥세인 용액에 한방울씩 첨가한다. 혼합물을 한시간 동안 교반하고, 5'-(부틸-5-메틸-4-(퍼플루오로시클로펜트-1-에닐)-2,2'-비

티오펜인 6을 -78°C 에서 상기 반응 혼합물에 천천히 첨가하여 4시간 동안 교반한다. 상기 반응은 물 50 mL 로 억제한다. 상기 혼합물은 실온으로 보온하며 에테르로 추출한다. 유기층을 MgSO_4 로 건조시키고, 여과하고, 증발시킨다. 용리액으로 헥세인을 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 미가공된 산물을 정제한다.

[0184] **화합물 11의 합성:** 화합물 5의 합성과 매우 유사하다. 화합물 6 대신에, 화합물 11을 연결 반응에 채용한다.

[0185] **화합물 12의 합성:** 실온에서 디브로모에탄 및 포타슘 카보네이트의 존재 하에 화합물 7 및 11을 THF 내에서 혼합한다. 상기 반응 혼합물을 밤새 환류시킨다. 미가공된 산물을 중성화시키고 여과시킨다. 여과물은 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제한다.