



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0015313
(43) 공개일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C09K 19/34* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7019762
(22) 출원일자(국제) 2012년01월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/050126
(87) 국제공개번호 WO 2012/098410
국제공개일자 2012년07월26일
(30) 우선권주장
1101094.9 2011년01월21일 영국(GB)

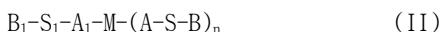
(71) 출원인
더 유니버시티 오브 헐
영국 에이치유6 7알엑스 노스 협버사이드 헐 코팅
햄 로드
(72) 발명자
오닐 메리
영국 에이치유6 7엘엔 협버사이드 헐 웰즐리 애비
뉴 37
켈리 스티븐 말콤
영국 에이치유17 8엑스에이 요크셔 베벌리 리치몬
드 웨이 25
키트니 스튜어트 폴
영국 에이치유17 9쥐엘 요크셔 베벌리 몰스크로프
트 카터 드라이브 11
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 40 항

(54) 발명의 명칭 폴리머 네트워크

(57) 요 약

본 발명은 비대칭 구조 (II)를 가지는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 형성을 위한 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 제공한다:



(상기 식에서,

A 및 A_1 은 발색단이고;

S 및 S_1 은 스페이서이고;

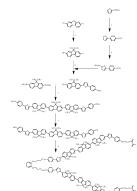
B 및 B_1 은 광중합 또는 광가교결합할 수 있는 말단기이고;

M은 비-발색성 지방족, 지환족 또는 방향족 모이어티이고;

n은 1 내지 10의 정수이고;

n의 값이 1 보다 클 때, 기 A, S 및 B 각각은 동일하거나 다를 수 있음). 바람직하게, M은 식 $Y-Z_m$ 이고, Y는 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 모이어티이고, Z는 지방족 연결기이고, m은 2 내지 4의 정수이고, Z 기 각각은 동일하거나 다를 수 있다. 본 발명은 또한 상기 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 포함하는 발광 또는 전하수송 폴리머 네트워크를 형성하기 위한 물질, 상기 메소겐의 중합 또는 가교결합에 의하여 얻어지는 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크, 상기 메소겐의 적합한 말단기의 광중합 또는 광가교결합을 통한 폴리머의 제조 방법, 상기 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크로부터 형성되는 폴리머 층을 포함하는 소자, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 표면에 적용하는 방법, 및 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 포함하는 백라이트 또는 디스플레이를 제공한다.

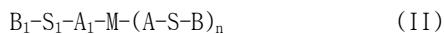
대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

비대칭 구조 (II)를 가지는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 형성을 위한 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐:



(상기 식에서,

A 및 A_1 은 발색단이고;

S 및 S_1 은 스페이서이고;

B 및 B_1 은 광중합 또는 광가교결합할 수 있는 말단기이고;

M 은 비-발색성 지방족, 지환족 또는 방향족 모이어티이고;

n 은 1 내지 10의 정수이고;

n 의 값이 1 보다 클 때, 기 A , S 및 B 각각은 동일하거나 다를 수 있음).

청구항 2

제1항에 있어서,

n 은 2 내지 6의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

M 은 식 $Y-Z_m$ 이고, Y 는 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 모이어티이고, Z 는 지방족 연결기이고, m 은 2 내지 4의 정수이고, Z 기 각각은 동일하거나 다를 수 있는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 4

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 기 A 및 A_1 은 플루오렌, 비닐렌페닐렌, 안트라센, 페닐렌 및 이의 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기 S 및 S_1 은 포화 또는 불포화될 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있는 지방족, 아민, 에스테르 또는 에테르 결합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기 B 및 B_1 은 지방족, 에테르, 또는 아민 결합에 의하여 분리될 수 있는 1,4, 1,5 및 1,6 디엔, 쿠마린 및 신나메이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

기 M은 식 Y-Z_n의 다가 연결기이고, Y는 다가 코어 문자이고 각각의 Z기는 연결기이고 Z기는 동일하거나 다를 수 있는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 기 M은 2-, 3- 또는 4가 연결기이고, Y는 2-, 3- 또는 4가 코어 문자인 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 코어 문자 Y는 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지환족 고리 시스템을 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 10

제7항, 제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 기 Z는 지방족 연결기를 포함하는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

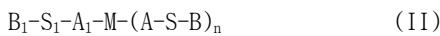
청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

400 내지 2,000의 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐.

청구항 12

전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 형성을 위한 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 포함하는, 발광 또는 전하수송 폴리머 네트워크를 형성하기 위한 물질로서, 상기 메소겐은 다음의 비대칭 구조 (II)를 가지는 것을 특징으로 하는 물질:



(상기 식에서, A, A₁, S, S₁, B, B₁, M 및 n은 앞서 정의한 바와 같음).

청구항 13

제12항에 있어서,

적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 포함하는 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐은 식 (I)을 가지는 것을 특징으로 하는 물질:



(상기 식에서,

A는 발색단이고;

S는 스페이서이고; 및

B는 광중합 또는 광가교결합할 수 있는 말단기임).

청구항 15

제12항, 제13항 또는 제14항의 물질의 중합 또는 가교결합에 의하여 얻어지는 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크.

청구항 16

제15항에 있어서,

4,000 이상, 임의로 4,000 내지 15,000 범위의 분자량을 가지는 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서,

5 내지 50 모노머 단위를 포함하는 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

전계발광 폴리머, 정공 수송 폴리머 또는 전자 수송 폴리머를 포함하는 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크.

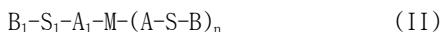
청구항 19

적어도 하나의 메소겐의 적합한 말단기의 광중합 또는 광가교결합을 통하여 상기 적어도 하나의 반응성 메소겐을 포함하는 물질을 중합 또는 가교결합하는 단계를 포함하는, 제15항 내지 제18항 중 어느 한 항의 폴리머 네트워크의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 식 (II)을 가지는 반응성 메소겐을 포함하는 조성물의 광중합 또는 광가교결합에 의하여 얻어지고:



(상기 식에서, A, A₁, S, S₁, B, B₁, M 및 n는 앞서 정의한 바와 같음),

상기 방법은 가교결합된 폴리머 백본에 의하여 이격되는 발색단의 배열을 포함하는 비대칭 발광 폴리머를 제공하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서,

상기 방법은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 적어도 하나의 반응성 메소겐 및 적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 메소겐으로부터 폴리머를 제조하는 단계를 포함하고, 상기 방법은 상기 메소겐의 적합한 말단기의 광중합 또는 광가교결합을 통하여 상기 반응성 메소겐을 중합 또는 가교결합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합 또는 광가교결합은 광개시제가 실질적으로 없이, 임의로 완전히 없이 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제19항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

실온에서 수행되는 방법.

청구항 24

제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,
광활성 염료로 도핑하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25

제12항, 제13항 또는 제14항에 청구되는 바와 같은 물질을 표면에 적용하는 단계, 및 상기 물질을 원 위치에서 (*in situ*) 광중합 또는 광가교결합시켜 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 형성하는 단계를 포함하는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 표면에 적용하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,
상기 물질은 스판 코팅 기술에 의하여 상기 표면에 적용되고, 상기 물질은 임의로 용액으로부터 스판 코팅되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제25항 또는 제26항에 있어서,
상기 표면은 광배향 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,
상기 광배향 층은 유연성 스페이서 독립체에 의하여 측쇄 폴리머 백본에 부착되는 발색단을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서,
상기 발색단은 신나메이트 또는 쿠마린으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제28항 또는 제29항에 있어서,
상기 유연성 스페이서는 지방족, 아민 또는 에테르 결합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제28항, 제29항 또는 제30항에 있어서,
상기 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 광배향 층 상에 배향되고, 불용성 네마틱 폴리머 네트워크 형태인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제28항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,
광활성 염료로 도핑하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 33

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항의 적어도 하나의 폴리머로부터 형성되는 폴리머층을 포함하는 소자.

청구항 34

제33항에 있어서,

제28항 내지 제32항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 얻어지는 소자.

청구항 35

제33항 또는 제34항에 있어서,

적어도 하나의 캐리어 수송층을 포함하는 소자.

청구항 36

제33항, 제34항 또는 제35항에 있어서,

다색 발광체를 포함하는 소자.

청구항 37

제33항, 제34항, 또는 제35항에 있어서,

전자 소자, 발광 소자, 유기 발광 소자, 조명 요소, 유기 전계 효과 트랜지스터, 광전지 및 레이저로부터 선택되는 소자.

청구항 38

제33항, 제34항 또는 제35항에 있어서,

상기 폴리머 네트워크는 인광 발광체용 호스트로서 사용되는 것을 특징으로 하는 소자.

청구항 39

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 청구되는 바와 같은 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 포함하는 백라이트 또는 디스플레이.

청구항 40

제39항에 청구되는 바와 같은 디스플레이를 포함하는 휴대폰, 휴대용 컴퓨터, 손목시계, 시계, 게임 머신 또는 시큐리티 뷰어.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 신규한 전하수송 및 발광 폴리머 및 그의 전구체, 및 유기 발광 다이오드에서 상기 폴리머의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 폴리머의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

평판 디스플레이 제공을 위하여 다양한 방법이 유용하다. 예를 들어, 액정 디스플레이 (LCDs) 및 플라즈마 시스템 또한 당업계에 잘 알려져 있다. 그러나, 이러한 시스템은 전형적으로 강한 역광 조명을 필요로 하며, 이는 전력에 심한 축소를 나타낸다. 또한, LCDs의 낮은 고유 휘도는 4%와 같이 낮은 외부 전송 효율을 야기할 수 있는 흡수 편광자 및 필터에 의하여 야기되는 높은 광 손실로 인한 것으로 믿어진다.

[0003]

따라서, 더 최근에, 이러한 목적을 위하여 유기 발광 다이오드 (OLEDs) 사용에 관심이 집중되어 오고 있으며, 이러한 시스템은 고휘도, 저전압 구동, 및 낮은 전력소모, 훨씬 더 넓은 시야각, 더 낮은 비용 및 개선된 반응 시간의 측면에서 이전에 기술에 비하여 이점을 제공한다. 또한, OLEDs는 플라스틱과 같은 유연성 기판 상에서 롤-투-롤 공정을 통하여 가볍고 매우 얇은 형태로 생산될 수 있다.

[0004]

종래 기술에서 OLEDs 생산을 위한 두 가지 주요 접근법이 있었다. 첫번째 접근법에서, 유리질 상태의 작은 형광 또는 인광 유기금속 분자 및 전하수송 화합물의 층들이 진공 오븐 내에서 열증착에 의하여 기판 상에 증착되고, 마스크 또는 새도우 마스크의 사용에 의하여 패터닝/픽셀레이션이 달성된다. 그러나, 이러한 시스템은 비-범용성 측면에서 결함을 가져, 작은 디스플레이만이 생산될 수 있었다. 또한, 이들 시스템 내에 복수 발색 모이어티

사용의 요구는 차등 발색단 에이징과 관련되는 문제를 초래하였으며, 상기 시스템은 또한 취약한 충들, 고비용(배치 진공 증착 공정의 사용과 관련되는), 및 편광 발광 불능을 겪었다.

[0005] 이어서, 잉크젯 프린팅 또는 스픈 코팅과 같은 기술에 의하여 또는 닥터 블레이드 기술을 사용하여 기판 상에 증착되는 용액인 유리질 상태의 발광 및 전하수송 공액 폴리머를 포함하는 폴리머 발광 다이어드 (PLEDs)의 사용에 관심이 집중되었다. 패터닝/픽셀레이션은 폴리이미드 템플레이트를 이용하여 잉크젯 기술에 의하여 실행된다. 불행하게도, 잉크젯 증착 공정의 사용은 크고 둥근 픽셀을 생산하며, 이 기술은 일반적으로 제한된 다층 성능을 가져, 디스플레이는 종종 단색이고, 삼중 발광이 없고, 범용성 문제가 발생하며, 편광 발광이 복잡하고 고비용이다.

[0006] 따라서, 종래 기술 시스템과 관련되는 다양한 불리한 점들의 견지에서, 본 발명자들은 발광 및 전하수송 액정을 폴리머 네트워크로서 포함하는 액정 유기 발광 다이오드 물질 (LC-OLEDs)의 사용에 대하여 연구하였다. 이러한 물질들은 스픈 코팅, 잉크젯 프린팅, 닥터 블레이드 기술을 이용하여 용액 공정에 의하여 기판 상에 증착되었으며, 패터닝/픽셀레이션은 포토마스크를 이용하여 포토리소그래피에 의하여 달성되었다.

[0007] LC-OLED 시스템은 표준 LCD 제조 공정 및 장치, 예를 들어, 색도우 마스크를 통한 UV 조사에 의하여 달성될 수 있는 패턴성 측면에서 종래 기술에 비하여 이점을 나타냈다. 상기 시스템은 또한 다층 성능을 가져 불용성 및 다루기 힘든 폴리머 네트워크를 형성하고, 스픈 코팅, 잉크젯 프린팅 및 닥터 블레이트 기법의 용액 및 저온 공정법을 사용하여 얻어질 수 있었으며, 저비용으로 이용가능하였다. 또한, 상기 시스템은 대면적 디스플레이로 확장가능하며, LCD 백라이트 및 시큐리트 적용 (홀로그래피)를 위한 편광 발광을 위한 설비를 가지며, 효율적인 전하수송층의 존재로 인하여 높은 전하-캐리어 이동성 값을 나타낸다.

[0008] 따라서, US-B2-6867243, US-B2-7166239, US-B2-7199167 및 US-B2-7265163를 포함하는 일련의 특허에서, 본 발명자들은 더 낮은 전력소모 및/또는 더 높은 휘도를 가지는 시스템에 대한 기회를 제공하는 디스플레이에 사용될 수 있는 발광 폴리머 류를 개시하였다. 이들 발광 폴리머와 기존의 LCD 기술의 조합은 단순한 제조 및 개선된 전력 효율의 이점으로 저비용, 휘도, 휴대용 디스플레이의 달성 가능성을 제공하였다.

[0009] 상기 개시된 발광 폴리머들은 메소겐의 적합한 말단기의 광중합을 통한, 전형적으로 액정 형태의 반응성 메소겐의 종합을 수반하는 중합 공정에 의하여 얻어진다. 따라서, 식 (I)를 가지는 반응성 메소겐의 광중합을 포함하는 발광 폴리머의 형성 공정이 개시된다:

[0010] B-S-A-S-B (I)

[0011] 상기 식에서,

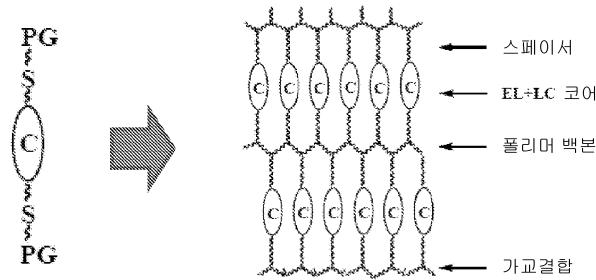
[0012] A는 발색단이고;

[0013] S는 스페이서이고; 및

[0014] B는 광중합할 수 있는 말단기이다.

[0015] 상기 광중합 공정은 다음의 방식으로 개략적으로 나타내질 수 있다:

화학식 1



여기서 :

C는 발색단이고;

PG는 중합성기이고; 및

S는 지방족 스페이서이다.

[0016]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017]

따라서, 본 발명자들은 중합성 말단기가 상기 물질의 선형 발색 코어로부터 선형 지방족 스페이서에 의하여 분리되는 선형 구조를 가지는 일련의 물질을 개시하였으며, 이들 물질은 많은 적용에 있어서 허용가능한 성능을 제공하나, 다른 적용에 있어서 다른 및 개선된 성능 수준을 위한 요구가 여전히 있다. 따라서, 예를 들어, 물질이 개선된 정공 수송 및 정공 수집 특성을 가지는 것이 종종 바람직하며, 물질 조정 성능이 따라서 매우 바람직 할 것이다. 나아가, 실온에서 또는 그 주위에서 액정인 저융점 물질은 상당히 더 용이한 제조 방법을 가져올 것이다. 이들 요구 조건이 본 발명에 의하여 접근된다.

과제의 해결 수단

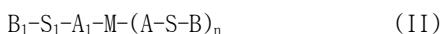
[0018]

발명의 개요

[0019]

따라서, 본 발명의 제1 측면에 따르면, 비대칭 구조 (II)를 가지는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 형성을 위한 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐이 제공된다:

[0020]



[0021]

(상기 식에서,

[0022]

A 및 **A₁**은 발색단이고;

[0023]

S 및 **S₁**은 스페이서이고;

[0024]

B 및 **B₁**은 광중합 또는 광가교결합할 수 있는 말단기이고;

[0025]

M은 비-발색단 지방족, 지환족 또는 방향족 모이어티이고;

[0026]

n은 1 내지 10의 정수이고;

[0027]

n의 값이 1 보다 클 때, 기 **A**, **S** 및 **B** 각각은 동일하거나 다를 수 있음).

[0028]

바람직하게, **n**은 2 내지 6의 값을 가지고, 더 바람직하게 **n**은 2 또는 3이다.

[0029]

바람직하게, **M**은 식 $Y-Z_m$ 이고, **Y**는 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 모이어티이고, **Z**는 지방족 연결기이고, **m**은 2 내지 4의 정수이고, **Z** 기 각각은 동일하거나 다를 수 있다.

- [0030] 본 발명의 제2 측면에 따르면, 적어도 하나의 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 포함하며, 상기 적어도 하나의 메소겐이 비대칭 구조 (II)를 가지는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 형성을 위한 물질이 제공된다:
- [0031] $B_1-S_1-A_1-M-(A-S-B)_n$ (II)
- [0032] (상기 식에서, A, A_1 , S, S_1 , B, B_1 , M 및 n은 앞서 정의한 바와 같음).
- [0033] 임의로, 본 발명의 상기 제2 측면에 따른 물질은 적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 포함하고, 이는 바람직한 구현예에서 식 (I)을 가질 수 있다:
- [0034] B-S-A-S-B (I)
- [0035] 상기 식에서,
- [0036] A는 발색단이고;
- [0037] S는 스페이서이고; 및
- [0038] B는 광중합 또는 광가교결합할 수 있는 말단기이다.
- [0039] 본 발명의 제3 측면에 따르면, 본 발명의 제1 측면에 따른 적어도 하나의 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 포함하는 본 발명의 제2 측면에 따른 물질의 중합 또는 가교결합에 의하여 얻어지는 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크가 제공된다. 전형적으로, 상기 메소겐은 전하수송 또는 발광 광중합성 또는 광가교결합성 반도체를 포함한다.
- [0040] 상기 발광 또는 전하수송 폴리머 네트워크가 적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 추가로 포함하는 조성물의 중합 또는 가교결합에 의하여 얻어지는 상기 본 발명의 제3 측면의 구현예에서, 상기 적어도 하나의 부가적 광중합성 또는 광가교결합성 메소겐은 바람직하게 식 (I)을 가진다:
- [0041] B-S-A-S-B (I)
- [0042] 상기 식에서, A, S 및 B는 앞서 정의한 바와 같다.
- [0043] 본 발명의 제4 측면에 따르면, 적어도 하나의 메소겐의 적합한 말단기의 광중합 또는 광가교결합을 통하여 상기 적어도 하나의 반응성 메소겐을 포함하는 상기 물질을 중합 또는 가교결합하는 단계를 포함하는, 본 발명의 제2 측면에 따른 물질로부터 본 발명의 제3 측면에 따른 폴리머 네트워크를 제조하는 방법이 제공된다.
- [0044] 보다 구체적으로, 식 (II)을 가지는 적어도 하나의 반응성 메소겐을 포함하는 조성물을 광중합 또는 광가교결합하는 단계를 포함하는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크의 형성 방법이 제공된다:
- [0045] $B_1-S_1-A_1-M-(A-S-B)_n$ (II)
- [0046] 상기 식에서, A, A_1 , S, S_1 , B, B_1 , M 및 n은 앞서 정의한 바와 같고, 상기 방법은 가교결합된 폴리머 백본에 의하여 이격되는 발색단의 배열을 포함하는 비대칭 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 제공한다.
- [0047] 상기 본 발명의 제4 측면의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 제3 측면에 따른 폴리머의 제조를 위한 방법은 본 발명의 제1 측면에 따른 적어도 하나의 반응성 메소겐 및 적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 메소겐으로부터 폴리머를 제조하는 단계를 포함하고, 상기 방법은 상기 메소겐의 적합한 말단기의 광중합 또는 광가교결합을 통한 상기 반응성 메소겐의 중합 또는 가교결합을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 상기 적어도 하나의 부가적인 광중합성 또는 광가교결합성 메소겐은 앞서 정의한 바와 같은 식 (I)을 가진다.
- [0048] 본 발명의 제5 측면에 따르면, 본 발명의 제2 측면에 따른 적어도 하나의 물질로부터 형성되는 층 또는 본 발명의 제3 측면에 따른 적어도 하나의 폴리머로부터 형성되는 폴리머층을 포함하는 소자가 제공된다. 전형적으로, 상기 소자는 본 발명의 제6 측면에 따른 방법에 의하여 얻어진다.
- [0049] 따라서, 본 발명의 제6 측면에 따르면, 본 발명의 제2 측면에 따른 물질을 표면에 적용하는 단계, 및 상기 물질을 원 위치에서 (in situ) 광중합 또는 광가교결합시켜 적어도 하나의 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 형성하는 단계를 포함하는, 전하수송 및/또는 발광 폴리머를 표면에 적용하는 방법이 제공된다. 바람직하게, 상기 물질은 스판 코팅 기술에 의하여 전형적으로 용액으로부터 상기 표면에 적용된다. 바람직하게, 상기 표면은

광배향층을 포함한다.

[0050] 따라서, 본 발명의 제7 측면에 따르면, 본 발명의 제2 측면에 따른 적어도 하나의 물질 또는 본 발명의 제3 측면에 따른 적어도 하나의 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 포함하는 백라이트 또는 디스플레이가 제공된다.

발명의 효과

[0051] 본 발명은 신규한 전하수송 및 발광 폴리머 및 그의 전구체, 및 유기 발광 다이오드에서 상기 폴리머의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 폴리머의 제조 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0052] 이하, 본 발명의 구현예가 일부 도면을 참조로 하여 더욱 기재된다.

도 1은 제1 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

도 2는 제2 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

도 3은 제3 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

도 4는 제4 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

도 5는 제5 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

도 6은 제6 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

도 7은 제7 비대칭 반응성 메소겐의 합성을 예시하는 반응 도식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

발명의 상세한 설명

[0054] 본 발명자들은 비대칭 구조 (II)를 가지는, 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 형성에 사용하기 위한 광중합성 또는 광가교결합성 반응성 메소겐을 제공한다:

[0055] $B_1-S_1-A_1-M-(A-S-B)_n$ (II)

[0056] 상기 식에서,

[0057] A 및 A_1 은 발색단이고;

[0058] S 및 S_1 은 스페이서이고;

[0059] B 및 B_1 은 광중합 또는 광가교결합할 수 있는 말단기이고;

[0060] M은 비-발색성 지방족, 지환족 또는 방향족 모이어티이고;

[0061] n은 1 내지 10의 정수이고;

[0062] n의 값이 1 보다 클 때, 기 A, S 및 B 각각은 동일하거나 다를 수 있다.

[0063] 바람직하게, M은 식 $Y-Z_m$ 이고, Y는 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로사이클릭 모이어티이고, Z는 지방족 연결기이고, m은 2 내지 4의 정수이고, Z 기 각각은 동일하거나 다를 수 있다.

[0064] 적합한 발색단(A)은 플루오렌, 비닐렌페닐렌, 안트라센, 페닐렌 및 이의 유도체를 포함한다. 유용한 발색단은 예를 들어 A. Kraft, A. C. Grimsdale and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* (1998), 37, 402에 기재되어 있다.

[0065] 유용한 스페이서 기(S)는 전형적으로, 예를 들어 유연성 지방족, 아민, 에스테르 또는 에테르 결합을 포함하는 유기 사슬을 포함한다. 상기 사슬은 포화 또는 불포화일 수 있으며, 선형 또는 분지형일 수 있다. 지방족 스페이서가 바람직하다. 스페이서 기의 존재는 가용성을 보조하며, 반응성 메소겐 모노머의 용점을 낮추며 이는 그 코팅성을 개선한다.

- [0066] 바람직한 말단기 (B)는 전형적으로 UV 조사, 일반적으로 비편광 조사를 이용하는 라디칼 공정에 의하여 광중합 또는 광가교결합될 수 있다.
- [0067] 상기 기 M은 다가 연결기, 바람직하게 2-, 3- 또는 4가 연결기이다. M은 바람직하게 식 $Y-Z_m$ 이고, Y는 다가 코어 문자, 바람직하게 2-, 3- 또는 4가 코어 문자이고, 각각의 Z기는 연결기이다. 상기 Z기는 동일하거나 다를 수 있다. 적합한 코어 문자 Y는 방향족, 헤테로사이클릭 또는 지환족 고리 시스템을 포함하고, 예를 들어 두 개, 세 개 또는 네 개의 연결기 Z를 포함하는 벤젠, 나프탈렌 또는 카바졸 고리로부터 선택될 수 있다. 상기 연결기 Z는 전형적으로 상기 스페이서기 S 내에 포함되는 것들과 같은 지방족 연결기를 포함한다.
- [0068] 상기 반응성 메소겐 모노머는 전형적으로 400 내지 2,000의 분자량을 가진다. 더 낮은 분자량 모노머는 그 점도 또한 더 낮아 개선된 스픈 코팅 특성 및 더 짧은 어닐링 시간을 가져와 프로세싱을 보조하므로 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 제3 측면에 따른 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 전형적으로 4,000 이상, 더 구체적으로 4,000 내지 15,000의 분자량을 가진다. 상기 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 일반적으로 5 내지 50, 바람직하게 10 내지 30 모노머 단위를 포함한다.
- [0070] 상기 폴리머 네트워크는 전계발광 폴리머, 정공 수송 폴리머, 또는 전자 수송 폴리머를 포함할 수 있다. 이러한 발광 또는 전하수송 폴리머는, 이에 제한되지 않으나, 전자 소자, 발광 소자, 유기 발광 소자, 조명 요소, 유기 전계 효과 트랜시스터, 광전지 및 레이저를 포함하는 다양한 소자에 사용될 수 있다. 본 발명의 특정 구현예에서, 상기 폴리머 네트워크는 인광 발광체용 호스트로서 사용될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 제3 측면에 따른 폴리머의 제조를 제공하는 본 발명의 제4 측면에 따른 방법은 적어도 하나의 메소겐의 적합한 말단기의 광중합 또는 광가교결합을 통한 적어도 하나의 반응성 메소겐을 포함하는 물질을 중합 또는 가교결합하는 단계를 포함한다.
- [0072] 전형적인 가교결합 또는 중합 공정은 UV 조사에 일반식 (II)의 반응성 메소겐을 노출시켜, 다른 B 또는 B_1 말단기와 반응할 수 있는 적어도 하나의 라디칼화된 말단기 B 또는 B_1 을 가지는 개시 라디칼 또는 여기 상태를 형성하는 것을 수반한다.
- [0073] 바람직하게, 상기 말단기 B 또는 B_1 은 광중합 또는 광가교결합할 수 있도록 선택되고, 폴리머는 광중합 또는 광가교결합에 의하여 형성된다. 상기 광중합 또는 광가교결합은 광개시제가 실질적으로 없이 또는 바람직하게 완전히 없이 수행될 수 있다. 바람직한 본 발명의 구현예에서, 상기 방법은 가교결합을 초래하여 예를 들어 폴리머 네트워크, 바람직하게 불용성의 가교결합된 네트워크를 형성한다.
- [0074] 적합한 광중합성 말단기는 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비-공액 1,4, 1,5 및 1,6 디엔을 포함한다. 적합한 광가교결합성 말단기는 M O'Neill and S M Kelly, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2000), 33, R67에 기재된 바와 같은 6- 또는 7-히드록시쿠마린의 유도체를 포함하는, 쿠마린 및 신나메이트를 포함한다.
- [0075] 말단기가 디엔인 구현예에서, 반응은 전형적으로 연속 분자내 및 분자간 전판에 의한 고리화 중합을 수반하며, 여기서 고리 구조는 디엔기의 두번째 이중 결합과 자유 라디칼의 반응에 의하여 먼저 형성된다. 그 다음, 이중 고리가 고리화 중합에 의하여 얹어짐으로써 특히 강성인 백본을 제공한다. 상기 반응은 일반적으로 입체 조절된다. 본 발명의 바람직한 측면에서, 상기 중합 공정은 가교결합을 초래하여 폴리머 네트워크, 전형적으로 불용성인 가교결합된 네트워크를 형성한다.
- [0076] 본 발명의 특정 측면에서, 상기 광중합 또는 광가교결합 공정은 실온에서 수행되어, 반응 메소겐 또는 폴리머의 가능한 열분해를 최소화할 수 있다. 광중합은 리소그래피 수단에 의하여 형성되는 폴리머의 연이은 서브-픽셀화를 허용하므로 열 중합보다 바람직하다.
- [0077] 추가적인 단계들이 상기 중합 공정에 이어 수행될 수 있다, 예를 들어, 상기 폴리머는 예를 들어 광활성 염료로 도핑될 수 있다.
- [0078] 바람직하게, 상기 발광 폴리머 네트워크는 편광을 발광하도록 배향될 수 있는 액정이다. 적합한 류의 폴리머는 중심 플루오렌 고리 구조에 근거할 수 있다.
- [0079] 발광 폴리머를 표면에 적용하기 위한 본 발명의 제6 측면에 따른 방법은 본 발명의 제2 측면에 따른 물질을 상기 표면에 적용하는 단계, 및 상기 물질을 원 위치에서 광중합 또는 광가교결합시켜 발광 폴리머를 형성하는 단계를 포함한다. 바람직하게, 상기 물질은 스픈 코팅 기술에 의하여 상기 표면에 적용된다.

- [0080] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 상기 표면은 광배향 층을 포함한다. 상기 광배향 층은 전형적으로 유연성 스페이서에 의하여 측쇄 폴리머 백본에 부착되는 발색단을 포함한다. 적합한 발색단은 6 또는 7-히드록시쿠마린을 포함하는, 신나메이트 또는 쿠마린을 포함한다. 적합한 유연성 스페이서는 예를 들어 지방족, 아민 또는 에테르 결합을 포함하는 불포화 유기 사슬을 포함한다.
- [0081] 예시적인 광배향 층은 예를 들어, 7-히드록시쿠마린 화합물을 포함한다. 기타 광배향층에 사용하기에 적합한 물질은 M. O'Neill and S. M. Kelly, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2000), 33, R67에 기재되어 있다.
- [0082] 본 발명의 특정 측면에서, 상기 광배향층은 광경화성이다. 이는 발광 폴리머가 (예를 들어 액정으로서) 배향 가능한 방위 평면 내 각도에서 유연성을 허용하여, 그 편광 특성의 유연성을 허용한다. 상기 광배향층은 또한 정공 수송 화합물, 즉 트리아릴아민과 같은, 광배향층 내 정공의 수송을 가능하게 하는 화합물로 도핑될 수 있다. 적합한 트리아릴아민의 예는 C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, *Macromol Symp.* (1997) 125, 1에 기재된 것들을 포함한다. 예시적 정공 수송 화합물은 4,4',4"-트리스[N-(1-나프탈)-N-페닐아미노]트리페닐아민이다.
- [0083] 임의로, 상기 정공 수송 화합물은 상기 층의 배향 특성을 조절가능하게 방해하도록 작용하는 사면체 (파라미드) 형상을 가진다. 일 구현예에서, 상기 광배향층은 선형 막대 형상 정공 수송 및 광활성 측쇄 모두를 포함하는 공중합체를 포함한다.
- [0084] 상기 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 상기 광배향층 상에 배향된다. 적합하게, 상기 광배향된 폴리머는 단축 배향 발색단이다. 전형적으로, 30 내지 40의 편광비가 요구되나, 클린업 편광판의 사용으로 10 이상의 비가 디스플레이 사용에 충분할 수 있다.
- [0085] 상기 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 기계적 신장, 러빙 및 Langmuir-Blodgett 침적을 포함하는 다양한 방법에 의하여 배향될 수 있다. 그러나, 기계적 배향 방법은 분해를 초래할 수 있다. 러빙된 폴리이미드의 사용은 특히 액정 상태의 발광 폴리머 배향을 위한 적합한 방법이다. 그러나, 표준 폴리이미드 배향층은 OLEDs에 대한 낮은 전하 주입을 발생시키는 절연체이다.
- [0086] 배향 과정 중 배향층의 순상 취약성이 비-접촉 광배향 방법의 사용에 의하여 감소될 수 있다. 이러한 방법에서, 편광을 이용한 조명은 배향층에 표면 이방성 및 따라서 그 위에 놓이는 발광 폴리머(예를 들어, 액정 형태)에 대한 평면 내 바람직한 배향을 도입한다. M. O'Neill, S. M. Kelly, *J. Appl. Phys. D* (2000) 33, R67는 광배향 물질 및 방법의 검토를 제공한다.
- [0087] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 상기 배향된 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크는 불용성 네마틱 폴리머 네트워크 형태이다. 가교결합은 발광 특성을 개선시키는 것으로 밝혀졌다.
- [0088] 본 발명의 제5 측면에 따른 소자는 임의로 캐리어 수송층과 같은 부가적인 층을 포함할 수 있다. 예를 들어 옥사디아졸 고리-함유 화합물을 포함하는 전자 수송 폴리머층의 존재는 전계발광을 증가시키는 것으로 밝혀졌다.
- [0089] 연이은 발광체의 픽셀화가 선택적 광패터닝에 의하여 달성되어 적색, 녹색 및 청색 픽셀을 원하는 대로 생산할 수 있다. 상기 픽셀들은 전형적으로 직사각형 형상이다. 상기 픽셀들은 전형적으로 1 내지 50 μm 의 크기를 가진다. 마이크로디스플레이를 위하여, 픽셀 크기는 1 내지 50 μm , 바람직하게 5 내지 15 μm , 더 바람직하게 8 내지 10 μm 일 것이다. 기타 디스플레이를 위하여, 더 큰 픽셀 크기, 예를 들어 300 μm 가 더 적합하다.
- [0090] 바람직한 일 측면에서, 상기 픽셀은 편광 발광을 위하여 정렬된다. 적합하게, 상기 픽셀은 동일 색상이나 상이한 배향으로 편광 방향을 가진다. 육안으로, 이는 하나의 색상으로 보일 것이나, 편광판을 통하여 보면, 일부 픽셀은 밝고 나머지는 덜 밝아, 각각의 눈에 대하여 상이한 편광을 가지는 유리로 볼 때 3D 감상을 제공한다.
- [0091] 상기 층들은 또한 이색성 또는 다색성 염료, 또는 인광성 발광체를 포함할 수 있는 광활성 염료로 도핑될 수 있다. 그 예는 . M. Kelly, *Flat Panel Displays: Advanced Organic Materials*, RSC Materials Monograph, Ed. J. A. Connor, (2000)에 기재된 것들을 포함하는, 인듐 및 유로퓸을 포함하는 유기금속 발색단과 같은, 안트라퀴논 염료, 테트랄린 또는 희토류 발광체를 포함한다. 상이한 도편트 유형을 사용하여 상이한 픽셀 색상을 얻을 수 있다.
- [0092] 픽셀 색상은 또한 발색단의 선택에 의하여 영향을 받을 수 있으며, 예를 들어 적합하게 변형된 안트라퀴논 염료를 사용하여, 상이한 발색단이 적색, 녹색 또는 청색 픽셀로서 더 적합성을 가진다.
- [0093] 다색 발광체 또한 본 발명의 범위 내에 고려되며, 상기 발광체는 상이한 픽셀 색상들의 배열 또는 순서를 포함

한다. 따라서, 예를 들어, 적합한 다색 발광체는 동일한 편광 상태를 가지는 적색, 녹색 및 청색 픽셀의 스트라이프를 포함한다. 이는 적색, 녹색 및 청색 광의 순차적 플래싱을 허용하는 디스플레이를 위한 순차적 색상 백라이트로서 사용될 수 있다. 이러한 백라이트는 FLC가 플래싱 유색광에 대한 셔터로서 작용하는 투과형 및 반사형 FLC 디스플레이 내에 사용될 수 있다.

[0094] 추가적인 적합한 다색 발광체는 그 성분 픽셀들이 동일하거나 다른 배열을 가지는 전 색상 픽셀화 디스플레이를 포함한다. 적합한 다색 발광체는 첫번째 색상 발광체가 배향된 층에 적합한 코팅 공정 (예를 들어, 스판 코팅)에 의하여 적용되는, 순차적 코트, 선택적 경화, 워시 오프 공정에 의하여 형성될 수 있다. 다음, 상기 코팅된 첫번째 색상 발광체는 그 색상이 요구되는 픽셀에서만 선택적으로 경화된다. 그 다음, (미경화된 첫번째 색상 발광체의) 잔사가 워시 오프된다. 두번째 색상 발광체가 연이어 배향된 층에 적용되고, 그 색상이 요구되는 픽셀에서만 경화되고, 잔사가 워시 오프된다. 원한다면, 세번째 색상이 세번째 색상에 대한 공정을 반복함으로써 적용될 수 있다. 이러한 공정을 이용하여 색상 발광 디스플레이와 같은 픽셀화된 디스플레이를 형성할 수 있으며, 이는 이러한 디스플레이를 형성하는 전통적인 인쇄 (예를 들어, 잉크젯) 방법보다 간단하다.

[0095] 본 발명은 또한 전원 입력 및 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 포함하는 디스플레이용 백라이트에 관한 것이다. 상기 백라이트는 액정 디스플레이와 사용을 위하여 정렬될 수 있다. 임의로, 상기 백라이트는 단색 또는 다색상일 수 있다. 본 발명은 또한 스크린 및 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크 또는 앞서 기재한 바와 같은 백라이트를 포함하는 디스플레이를 제공한다. 상기 스크린은 편평 또는 곡선을 포함하는 임의의 적합한 형상 또는 구조를 가질 수 있으며, 유리 또는 플라스틱 폴리머와 같은 임의의 적합한 물질을 포함할 수 있다. 본 발명의 전하수송 및 발광 폴리머 네트워크가 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)와 같은 플라스틱 폴리머를 포함하는 스크린과의 사용에 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

[0096] 상기 디스플레이는 휴대폰, 휴대용 컴퓨터, 손목 시계 및 시계, 및 게임 머신과 같은 가전 제품에 사용하기에 적합하다. 또한, 본 발명의 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 포함하며, 픽셀들이 편광 발광을 위하여 배열되는, 예를 들어 키트 형태의 시큐리티 뷰어, 및 각각의 눈에 대하여 상이한 편광을 가지는 뷰 클래스가 고려된다.

[0097] 본 발명의 제6 측면에 따른 방법은 또한, 광배향층을 형성하는 단계, 및 상기 광배향층 위에 발광 폴리머를 배향하는 단계를 포함하는 발광체의 형성 방법에 관한 것이다. 대안적으로, 광배향층을 형성하는 단계, 상기 광배향층 위에 반응성 메소겐을 배향하는 단계, 및 상기 반응성 메소겐의 광중합 또는 광가교결합에 의하여 전하수송 또는 발광 폴리머 네트워크를 형성하는 단계를 포함하는, 디스플레이용 발광체의 형성 방법이 제공된다.

[0098] 본 발명은 또한 제1 색상 발광 폴리머를 상기 광배향층에 적용하는 단계, 상기 제1 색상 발광체를 그 색상이 요구되는 곳에서만 선택적으로 경화시키는 단계, 경화되지 않은 제1 색상 발광체의 임의의 잔사를 워시 오프하는 단계, 및 제2 및 임의의 다음 색상 발광체에 대한 과정을 반복하는 단계를 포함하는, 다색 발광체의 형성 방법을 제공한다.

[0099] 본원에 개시되는 비대칭 구조는 식 (I)의 종래 기술의 대칭 구조에 비하여 분명한 이점을 제공한다. 상이한 발색단 (A)은 각각 상이한 색상을 발광하여, 청색, 녹색 및 적색 피크를 가지는 백색 광이 백라이트 적용을 위하여 얻어질 수 있도록 한다. 이러한 접근법은 장기간 소자 작동 중 고유의 상 분리 및 바이어스-의존 EL 스펙트럼과 같은 백색 발광 블렌드의 성능을 제한하는 문제를 피한다. 대안적으로, 상이한 (A) 기들은 EL 소자 내 전하수송의 균형을 맞추기 위하여 정공 수송, 전자 수송 및 발광 특성을 가질 수 있다. 나아가, 별개의 중심 (M) 기들은 응집을 억제하여, 발광(luminescence)의 소광(quenching)을 피하고, 또한, 새로운 비대칭 화합물의 용점은 식 (I)의 상응하는 선형 화합물보다 더 낮을 것이며 유기 용매 내 용해도는 더 높을 것이다.

[0100] 이제 첨부 도면을 참조로 하여, 본 발명에 따른 일곱 개의 상이한 비대칭 반응성 메소겐의 합성에 대한 반응 도식이 예시된다. 따라서, 도 1에, 2-브로모-7-요오도-9,9-디헥실플루오렌을 트리부틸-[5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일]스탄난과 반응시켜 2-(7-브로모-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-5-(4-메톡시페닐)티오펜을 제공하고, 이를 연이어 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일 이붕산과 축합시킴으로써 제조되는, 비대칭 반응성 메소겐의 합성이 도시된다. 결과 형성되는 2,7-비스{7-[5-(4-메톡시)페닐]티오펜-2-일}-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌이 2,7-비스{7-[5-(4-히드록시)페닐]티오펜-2-일}-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌으로 전환된 다음, 이는 (i) 11-브로모운데실 메타크릴레이트 및 (ii) 1,2-비스(4-브로모부토록시)벤젠과 축합되어 상기 비대칭 반응성 메소겐을 제공한다.

[0101] 도 2를 참조로 하면, 추가적인 비대칭 반응성 메소겐이 2,5-비스-[2(4-히드록시페닐)티오펜-5-일]티오펜의 (i)

11-브로모운데실 메타크릴레이트 및 (ii) 1,2-비스(4-브로모부톡시)벤젠과 축합으로부터 제조되고, 도 3은 2,5-비스-[2(4-히드록시페닐)티오펜-5-일]티오펜의 (i) 11-브로모운데실 메타크릴레이트 및 (ii) 1,2,3-트리스(4-브로모부톡시)벤젠과 축합으로부터 얻어지는 또 다른 추가적인 비대칭 반응성 메소겐을 도시한다.

[0102] 도 4에, 2,5-비스-[2(4-히드록시페닐)티오펜-5-일]티오펜의 (i) (7-쿠마리닐)-1-브로모헥사노에이트 및 (ii) 1,2,3-트리스(4-브로모부톡시)벤젠과 축합으로부터 또 다른 추가적인 비대칭 반응성 메소겐의 제조가 예시되고, 도 5는 2,5-비스-[2(4-히드록시페닐)티오펜-5-일]티오펜의 (i) 11-브로모운데실 메타크릴레이트 및 (ii) 글리세릴 트리-(12-브로모도데카노에이트)과 축합으로부터 추가적인 비대칭 반응성 메소겐의 형성을 도시한다.

[0103] 마지막으로, 도 6은 2,5-비스[2(4-히드록시페닐)티오펜-5-일]티오펜의 (i) (7-쿠마리닐)-1-브로모헥사노에이트 및 (ii) 글리세릴 트리-(12-브로모도데카노에이트)와 축합으로부터 또 다른 추가적인 비대칭 반응성 메소겐의 제조를 도시하고, 도 7은 2,5-비스-[2(4-히드록시페닐)티오펜-5-일]티오펜의 (i) 11-브로모운데실 메타크릴레이트 및 (ii) 1,2,3,4-테트라브로모네오펜탄과 축합으로부터 또 다른 비대칭 반응성 메소겐의 형성을 예시한다.

[0104] 본 발명의 특정 구현예들이 도 1에 도시되는 비대칭 반응성 메소겐의 제조를 예시하는 다음 실시예들에 의하여 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로도 제한하지 않고 예시될 것이다.

실시예

본 발명에 따른 비대칭 반응성 메소제의 합성

1. 2-브로모-7-요오도-9,9-디헥실플루오렌의 합성

[0108] 분말화된 수산화칼륨(6.43g, 0.1146 mol)을 실온에서 2-브로모-7-요오도플루오렌(10.00 g, 0.0270 mol), 1-브로모헥산(9.79 g, 0.0593 mol), 요오드화칼륨(0.45 g, 0.0027 mol) 및 디메틸 술폴사이드(200 cm³)의 용액에 조금씩 첨가하였다. 어두운 보라색 혼합물을 3 시간 동안 교반한 다음, 물(200 cm³)내로 붓고, 조 생성물을 헥산(4 x 50 cm³)내로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수(200 cm³)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO₄), 여과하고 감압 하에 농축시켰다. 컬럼 크로마토그래피 [실리카겔, 헥산]을 통하여 정제하고, 에탄올로부터 재결정화하여 11.33 g (78%)의 백색 침상형 결정을 얻었다.

2. 2-(4-메톡시페닐)티오펜의 합성

[0110] 티오펜-2-봉산(15.00 g, 0.1172 mol), 4-브로모아니솔(17.54 g, 0.0938 mol), 소듐 포스페이트 도데카하이드레이트(44.56 g, 0.1172 mol), 탄소 상 팔라듐(2.50 g, 0.0023 mol) 및 프로판-2-올/물(375 cm³, 50/50, v/v)의 혼합물을 80°C에서 밤새 가열하였다. 냉각된 반응 혼합물을 물(200 cm³) 및 DCM(200 cm³)으로 희석시킨 다음, 셀라이트 패드를 통하여 여과하였다. 여액의 유기층을 분리하고, 염수(200 cm³)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO₄), 여과하고 감압 하에 농축시켰다. 조 생성물을 에탄올로부터 재결정화를 통하여 정제하여 14.26 g (80%)의 백색 결정성 고체를 얻었다.

3. 트리부틸-[5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일]스탄난의 합성

[0112] n-부틸리튬(29.52 cm³, 2.5 M, 0.0738 mol) 용액을 테트라하이드로푸란(150 cm³)내 2-(4-메톡시페닐)티오펜(11.70 g, 0.0615 mol)의 냉각된 용액(-78°C)에 적가하였다. 상기 혼합물을 -78°C에서 온도를 유지하면서 1시간 동안 교반한 후, 트리부틸 틴 클로라이드(21.02 g, 0.0646 mol)를 적가하였다. 상기 혼합물을 실온으로 가온시키고 밤새 교반하였다. 조 생성물을 디에틸 에테르(2 x 200 cm³)내로 추출하고, 물(200 cm³)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO₄), 여과하고, 감압 하에 농축시켰다. 추가 정제는 수행하지 않았다.

4. 2-(7-브로모-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-5-(4-메톡시페닐)티오펜의 합성

[0114] 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(9.27 g, 1.51 x 10⁻⁴ mol)을 2-브로모-7-요오도-9,9-디헥실플루오렌(10.00 g, 0.0185 mol), 트리부틸-[5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일]스탄난(13.33 g, 0.0278 mol) 및 디메틸포름아미드(100 cm³)의 탈기된 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 90°C에서 16시간 동안 교반하고, 냉각되도록 하고, 불화 칼륨 수용액(20%, 150 cm³)내로 붓고, 조 생성물을 디에틸 에테르(4 x 100 cm³)내로 추출하였다.

조합된 유기 추출물을 염수 ($2 \times 100 \text{ cm}^3$)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO_4), 여과하고, 감압 하에 농축시켰다. 컬럼 크로마토그래피 [실리카겔, 헥산:디클로로메탄, 3:2]를 통하여 정제를 수행하고, 에탄올/디클로로메탄으로부터 재결정하여 6.79 g (61%)의 오프 화이트 결정성 고체를 얻었다.

5. 2,7-비스{7-[5-(4-메톡시)페닐]티오펜-2-일}-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌의 합성

[0116] 테트라카스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (0.15 g , $1.30 \times 10^{-4} \text{ mol}$)을 9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일 이붕산 (1.25 g , 0.0026 mol), 2-(7-브로모-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-5-(4-메톡시페닐)티오펜 (3.93 g , 0.0065 mol), 탄산칼륨 (1.08 g , 0.0078 mol) 및 1,4-디옥산/물 (15 cm^3 , 2/1, v/v)의 탈기된 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 환류 하에 밤새 가열하였다. 상기 반응 혼합물을 실온으로 냉각되도록 하고, 조 생성물을 디에틸 에테르 ($3 \times 100 \text{ cm}^3$) 내로 추출하였다. 조합된 추출물을 염수 (100 cm^3)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO_4), 여과하고, 감압 하에 농축시켰다. 최소량의 디클로로메탄 내 조 생성물을 용해시킨 다음 메탄올 내로 침전시킴으로써 정제를 수행한 후, 에탄올/디클로로메탄으로부터 재결정하여 2.49 g (67%)의 노란색 결정성 고체를 얻었다.

6. 2,7-비스{7-[5-(4-히드록시)페닐]티오펜-2-일}-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌의 합성

[0118] 삼브롬화붕소 (4.91 cm^3 , 1.0 M , 0.0042 mol)를 디클로로메탄 (10.50 cm^3) 내 2,7-비스{7-[5-(4-메톡시)페닐]티오펜-2-일}-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌 (1.50 g , 0.0010 mol)의 냉각된 (0°C) 용액에 적 가열하였다. 상기 용액을 실온에서 2 시간 동안 교반한 다음, 물 (30 cm^3)을 한번에 신속히 첨가하였다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반한 다음, 생성물을 디클로로메탄 ($4 \times 100 \text{ cm}^3$) 내로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수 (100 cm^3)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO_4), 여과하고, 감압 하에 농축시켰다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피 [실리카겔, 2:1, 에틸 아세테이트: 헥산]을 통하여 정제하여 1.14 g (81%)의 노란색 결정성 고체를 얻었다.

7. 비대칭 반응성 메소제의 합성

[0120] 2,7-비스{7-[5-(4-히드록시)페닐]티오펜-2-일}-9,9-디헥실플루오렌-2-일)-9,9-디옥틸플루오렌 (0.25 g , $1.78 \times 10^{-4} \text{ mol}$), 탄산칼륨 (0.06 g , $4.45 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 및 디메틸포름아미드 (2 cm^3)의 혼합물을 80°C 에서 2 시간 동안 가열하였다. 11-브로모운데실 메타크릴레이트 (0.06 g , $1.96 \times 10^{-4} \text{ mol}$)를 한번에 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. 1,2-비스(4-브로모부톡시)벤젠 (0.03 g , $8.90 \times 10^{-5} \text{ mol}$)을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 80°C 에서 추가적인 24 시간 동안 교반하였다. 냉각된 반응 혼합물을 물 (50 cm^3) 내로 끓고, 조 생성물을 디클로로메탄 ($4 \times 50 \text{ cm}^3$) 내로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수 (100 cm^3)로 세척하고, 건조시키고 (MgSO_4), 여과하고, 감압 하에 농축하였다. 컬럼 크로마토그래피 [실리카겔, 디클로로메탄:헥산, 1:1]를 통하여 정제를 수행하여 0.31 g (50%)의 노란색 결정성 고체를 얻었다.

[0121] 발명의 상세한 설명 및 청구범위를 통하여, "포함하다" 및 "함유하다" 및 그의 변형어들은 "포함하나 이에 제한되지 않는"을 의미하며, 기타 모이어티, 첨가제, 성분, 정수 또는 단계들을 배제하는 것을 의도하지 않는다 (배제하지 않는다). 발명의 상세한 설명 및 청구범위를 통하여, 단수는 문맥상 달리 요하지 않으면 복수를 포함한다. 특히, 부정 관사가 사용되는 경우, 문맥상 달리 요하지 않으면, 단수뿐 아니라 복수를 고려하는 것으로 이해될 것이다.

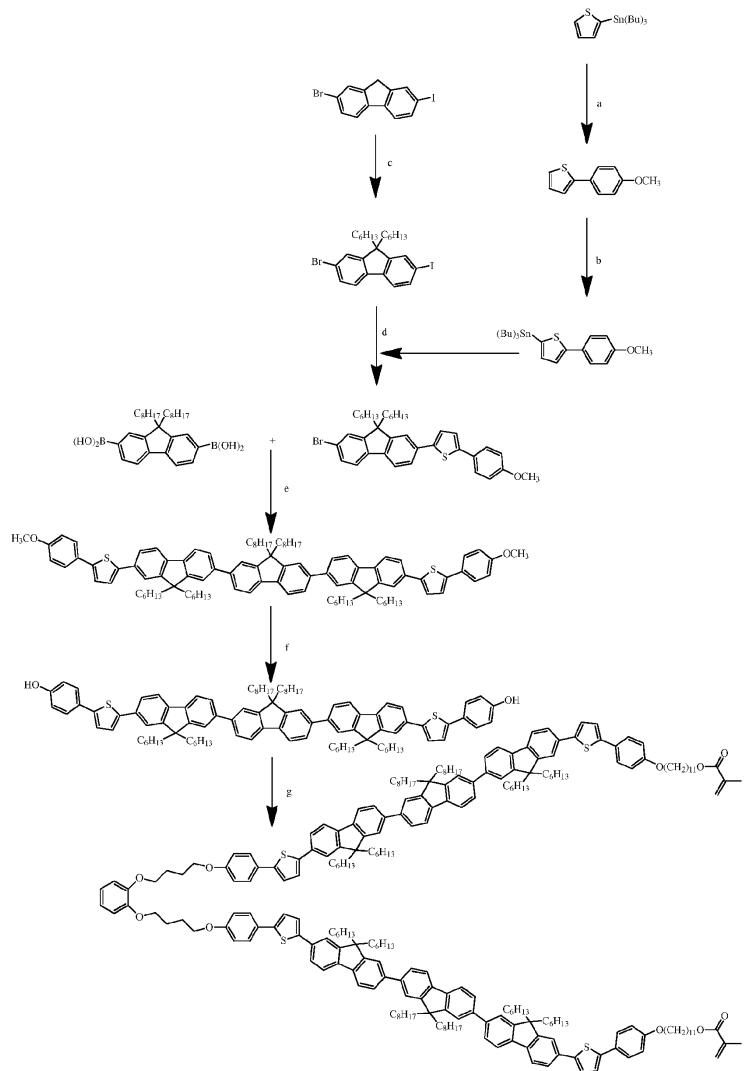
[0122] 본 발명의 특정 측면, 구현예 또는 실시예와 관련하여 기재되는 특징들, 정수들, 특성들, 화합물들, 화학적 모이어티 또는 기들은, 이와 양립 불가능하지 않은 한, 기재되는 임의의 기타 측면, 구현예 또는 실시예에 적용되는 것으로 이해될 것이다. (첨부하는 청구항들, 요약서 및 도면을 포함하여) 본원 명세서에 개시되는 모든 특징들, 및/또는 개시되는 임의의 방법 또는 과정의 단계들 모두, 이러한 특징 및/또는 단계들 중 적어도 일부가 서로 배타적인 조합을 제외하고, 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 본 발명은 임의의 전술한 구현예들의 세부 사항에 제한되지 않는다. 본 발명은 (첨부되는 청구항들, 요약서 및 도면을 포함하여) 본원 명세서에 개시되는 특징들 중 임의의 신규한 것 또는 임의의 신규한 조합, 또는 개시되는 임의의 방법 또는 과정의 단계들 중 임의의 신규한 것 또는 신규한 조합에까지 확장된다.

[0123]

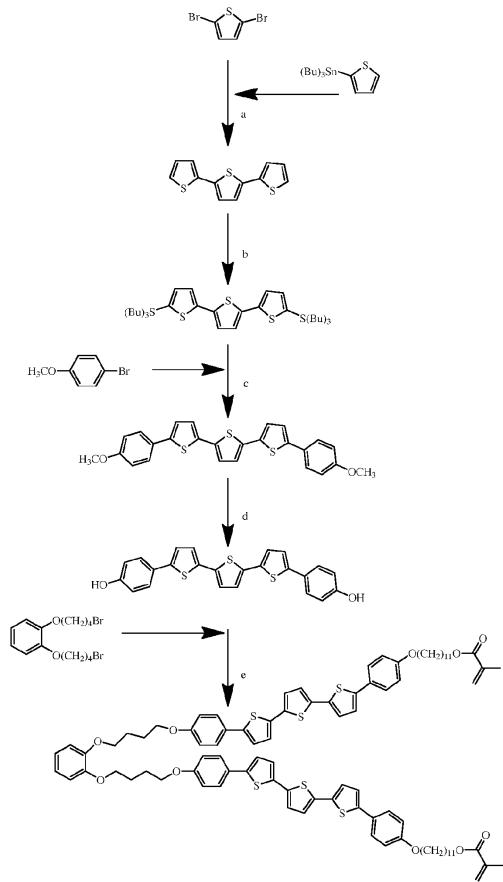
본원과 관련하여 본원 명세서와 동시에 또는 그 이전에 출원되고, 공공의 조사에 개방된 모든 논문들 및 문헌들을 참조하며, 이러한 논문들 및 문헌들은 본원에 참조로 포함된다.

도면

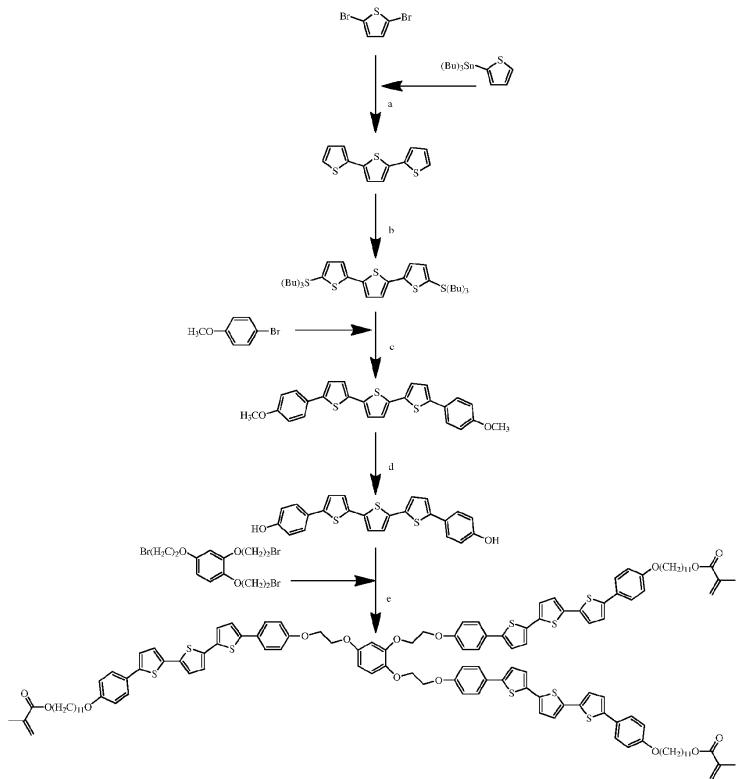
도면1



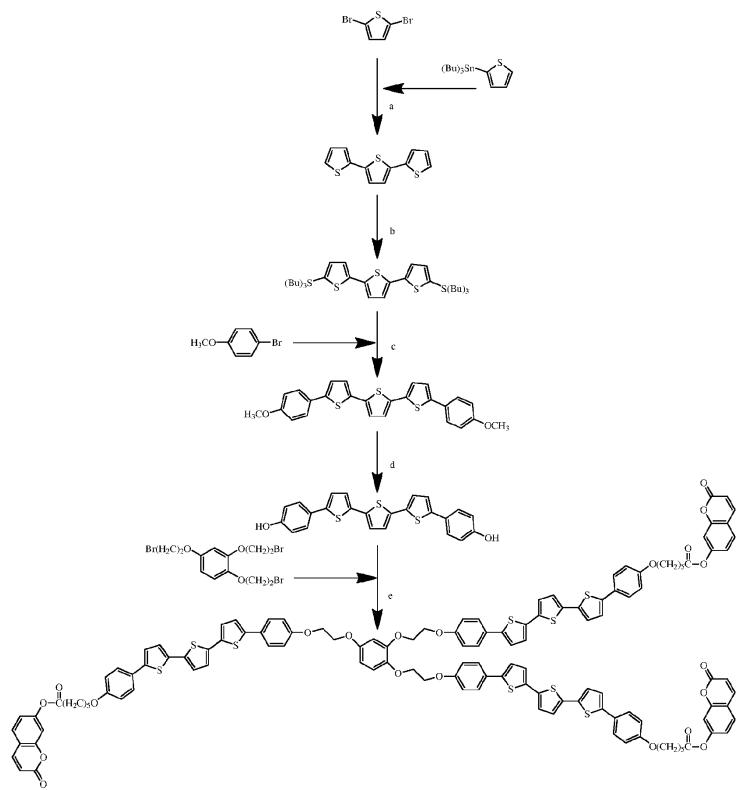
도면2



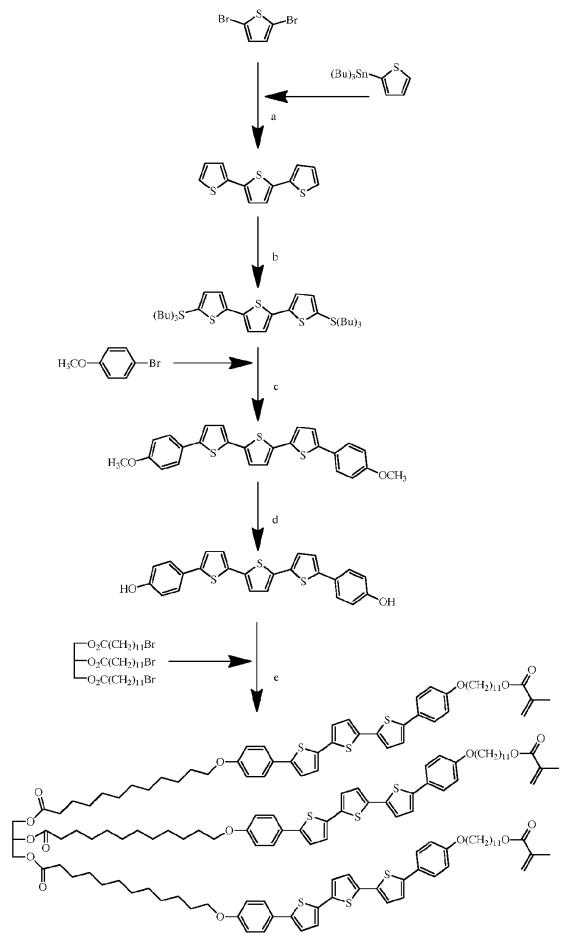
도면3



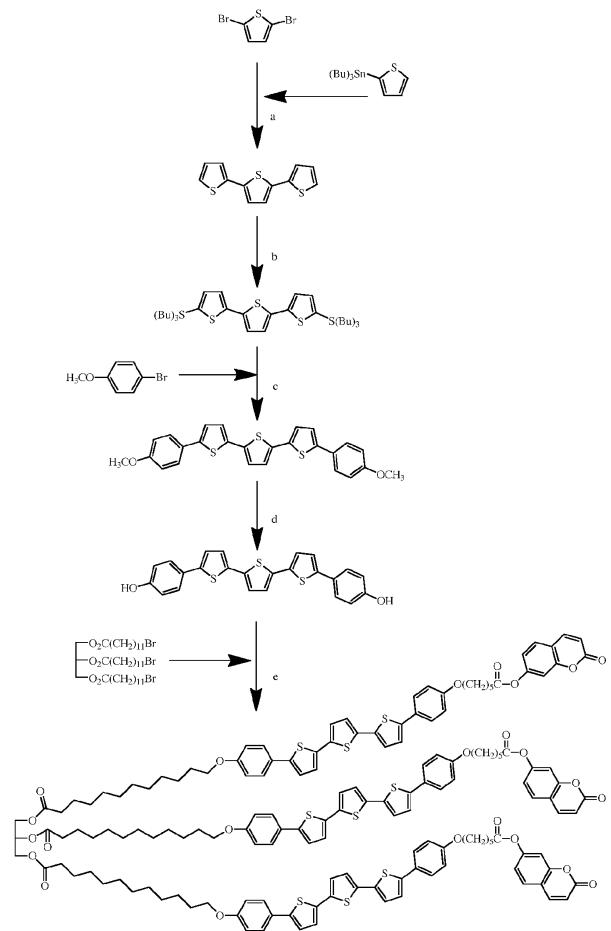
도면4



도면5



도면6



도면7

