



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0107032
(43) 공개일자 2009년10월12일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01) C07C 211/54 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014568

(22) 출원일자 2007년12월11일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/010762

(87) 국제공개번호 WO 2008/071376

국제공개일자 2008년06월19일

(30) 우선권주장

10 2006 059 215.8 2006년12월13일 독일(DE)

(71) 출원인

센시엔트 이미징 테크놀로지 게엠바하

독일 06766 올펜, 센시엔트 스트리트 3, 에리얼
에이, 케미파크 비터펠트-올펜

(72) 발명자

크주크, 레네

독일 06108 할레, 블루멘슈트라쎄 13

마터슈타익, 군터

독일 06766 비터펠트-볼펜, 괴테슈트라쎄 36

헤름, 마르크

독일 06271 메르제부르크, 제프너슈트라쎄 9

(74) 대리인

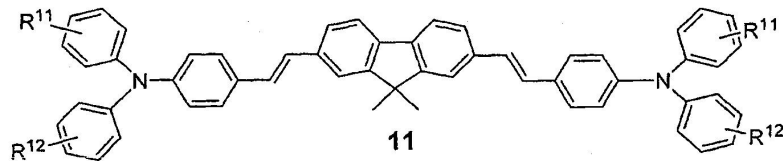
장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 아릴아민 치환된 디비닐플루오렌 및 일렉트로포토그래픽 적용 및 유기 발광 장치에 대한 그 용도

(57) 요약

본 발명은 아릴아민 치환된 디비닐플루오렌에 관한 것이다. 본 발명의 목적은 탁월한 내구성, 높은 감도 및 낮은 잔류 포텐셜을 가진 내마모성 광 전도체를 제공하는 것이다. 이를 위해, 일렉트로포토그래피, 복사기 및 유기 발광 다이오드 내에 사용할 수 있는 새로운 정공 전도체를 제공해야 한다. 이는 상기 화합물, 특히 화학식 (11)의 제조에 의해 해결된다.

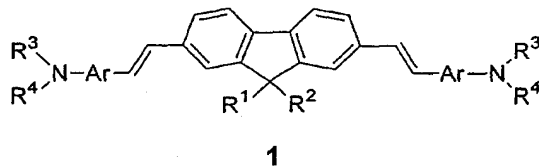


특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 아릴아민 치환된 디비닐플루오렌.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

Ar은

경우에 따라 벤젠 고리화(benzannulation) 될 수 있는, 호모방향족 또는 헤테로방향족 그룹,

경우에 따라 알킬-, 아릴- 또는 아릴알킬기로 치환되는, 페닐렌-, 나프틸렌-, 티에닐렌-, 푸릴렌- 또는 안트라세닐렌-단위,

비페닐렌-, 플루오레닐렌-, 디벤조푸라닐렌-, 디벤조티오펜-카바졸릴렌- 또는 디벤조실올릴렌-단위이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로

측쇄 또는 직쇄의 알킬기(C_1 내지 C_{20} 알킬기),

측쇄 또는 직쇄의 불포화 탄화수소기,

시클로헥실기 같은 시클로알킬기 또는

페닐-, 알킬페닐-, 나프틸-, 알킬나프틸-, 비페닐릴-, 알킬비페닐릴-, 스틸베닐- 또는 톨라닐기 같은 아릴기,

측쇄 또는 직쇄의 알콕시기이고,

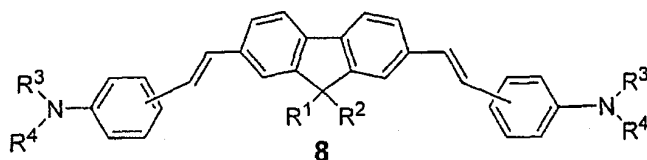
R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로

페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

청구항 2

화학식 8의 화합물.

화학식 8



상기 화학식 8에서,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로

측쇄 또는 직쇄의 알킬기 C_1 내지 C_{20} ,

측쇄 또는 직쇄의 불포화 탄화수소기,

시클로헥실기 같은 시클로알킬기, 또는

페닐-, 알킬페닐-, 나프틸-, 알킬나프틸-, 비페닐릴, 알킬비페닐릴-, 스틸베닐 또는 톨라닐기 같은 아릴기,
측쇄 또는 직쇄의 알콕시기이고,

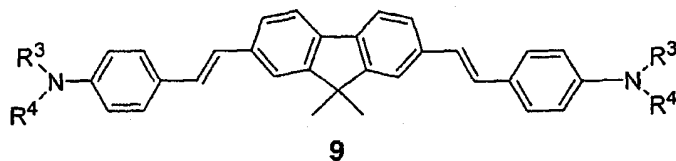
R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로

페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

청구항 3

화학식 9의 화합물.

화학식 9



상기 화학식 9에서,

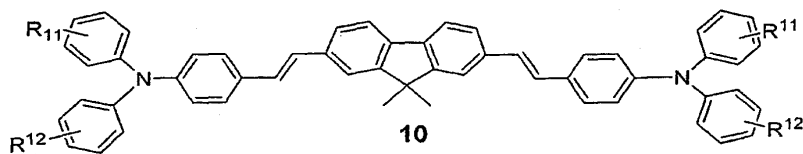
R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로

페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

청구항 4

화학식 10의 화합물.

화학식 10



상기 화학식 10에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로

H, 측쇄 또는 직쇄의 알킬기 C_1 내지 C_{20} ,

측쇄 또는 직쇄의 불포화된 탄화수소기,

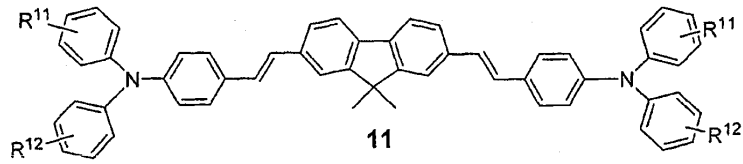
시클로헥실기 같은 시클로알킬기 또는

페닐-, 알킬페닐-, 나프틸-, 알킬나프틸-, 비페닐릴-, 알킬비페닐릴-, 스틸베닐- 또는 톨라닐기 같은 아릴기,
측쇄 또는 직쇄의 알콕시기이다.

청구항 5

화학식 11의 화합물.

화학식 11



상기 화학식 11에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로

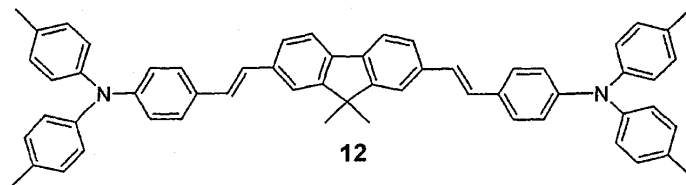
아미노기에 대해 오르토-, 메타- 및 파라-위치에 있는 메틸기 또는 H이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 화합물이 화학식 12의 화합물인 화합물.

화학식 12



상기 화학식 12에서,

R^{11} 및 R^{12} 는 각각 아미노기에 대해 파라 위치에 있는 메틸기이다.

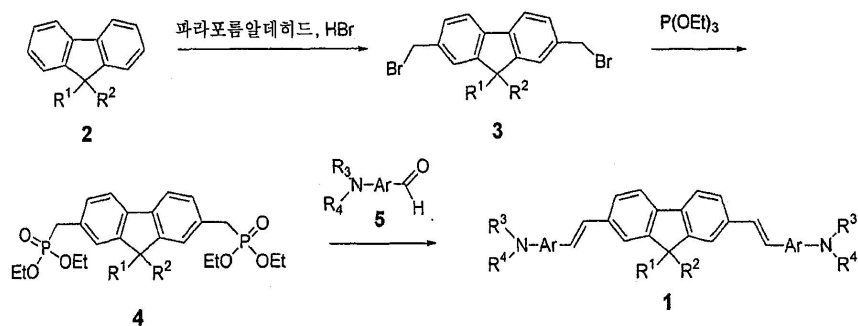
청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법에 있어서,

하기 반응식 1에 따라,

화학식 2의 9,9-디알킬플루오렌을 파라포름알데히드 및 HBr을 사용해서 2,7-비스할로메틸화시키고, 화학식 3의 중간 생성물을 제 2 단계에서 트리에틸포스파이트와 반응시켜, 화학식 4의 상응하는 2,7-비스(디알킬포스포네이토메틸)-9,9-디알킬플루오렌을 형성시키고, 이를 제 3 단계에서 방향족 알데히드와 반응시켜 화학식 1의 2,7-디비닐플루오렌을 형성시키는 것을 특징으로 하는, 화합물의 제조 방법.

반응식 1



청구항 8

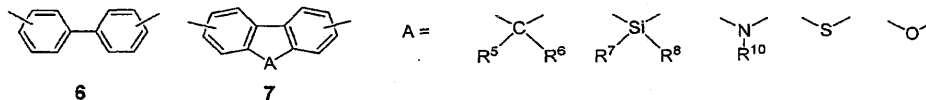
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법에 있어서,

화학식 5의 상이하게 치환된 디아릴아미노벤즈알데히드, 특히 상이하게 치환된 디페닐아미노벤즈알데히드가 방

향족 알데히드로서 사용되고,

상기 화학식에서,

Ar은 경우에 따라 벤젠 고리화(benzannulation) 될 수 있는, 호모 방향족 또는 헤테로 방향족 그룹이고, 예컨대, 경우에 따라 알킬-, 아릴- 또는 아릴알킬기로 치환되는, 페닐렌-, 나프틸렌-, 티에닐렌-, 푸릴렌- 또는 안트라세닐렌-단위, 비페닐렌-단위이고, 단위 A는 하기 구조들로부터 선택되고,



R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로

페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴인 것을 특징으로 하는, 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의, 일렉트로포토그래피에서의 용도.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의, 레이저 프린터에서의 용도.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의, 복사기에서의 용도.

청구항 12

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의, 유기 발광 다이오드에서의 용도.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 디비닐플루오렌의 아릴아민 유도체 및 일렉트로포토그래픽 적용 및 유기 발광 다이오드 및 새로운 재료 및 활성 물질에 대한 그 용도에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 일렉트로포토그래피에 트리아릴아민의 사용은 충분히 공지되어 있다. 또한, 비닐-, 부타디에닐- 및 스티릴기의 도입에 의해 얻어진, 연장된 π -공액 시스템(conjugation system)을 가진 트리아릴아민 유도체화된 정공 전도체(hole conductor)는 연장되지 않은 것에 비해 훨씬 더 큰 정공 이동성을 갖는 (EP795791 Mitsubishi Chemical) 것으로 밝혀졌다. 전하 수송 물질 중에서 정공 이동성의 상승은 레이저 프린터 및 복사기에서 일렉트로포토그래피의 효율 및 유기 발광 다이오드에서 전계 발광의 효율을 높인다.

<3> 전하 수송 층에서 낮은 정공 이동성은 레이저 프린터 및 복사기의 이미징 유닛의 감도를 떨어뜨리고, 잔류 포텐셜을 높이는 (DE 19829055) 것으로 밝혀졌다. 감도의 저하 및 잔류 포텐셜의 상승에 의해 프린트 밀도가 낮아진다. 또한, 결합제, 통상적으로 폴리카보네이트 중에서 전하 수송 수단의 농도가 낮아지면, 전하 수송 층에서의 정공 이동성이 낮아진다는 것은 공지되어 있다. 이를 피하기 위해, 전하 수송 물질의 농도가 높아져야 하지만, 이는 전하 수송 층의 신속한 마모를 일으킨다. 높은 분자량을 가진 결합제 수지를 사용하면, 제시된 어려움들이 극복될 수 있는 것으로 나타났다. 그러나, 고분자 수지는 대부분의 용매 중에서 제한된 가용성을 가지며, 이는 광전도성 막이 침지 방법에 의해 형성되면, 광전도성 막에 혼탁과 같은 단점을 야기한다. 이는 광 전도체의 생산성을 현저히 떨어뜨린다.

<4> 따라서, 예컨대 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-디-m-톨릴-벤지딘) 또는 N,N'-디페닐-N,N'-디-나프트-1-일-벤지딘(α -NPD)과 같은 표준 정공 전도체의 정공 이동성보다 훨씬 더 큰 정공 이동성을 가진 정공 전도체 물질이

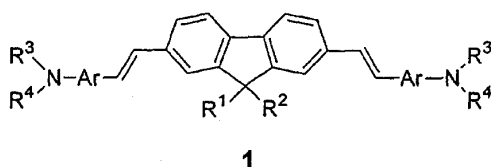
사용된다. 따라서, 전하 수송 물질의 농도가 떨어질 수 있고, 전하 수송 층의 안정성이 커질 수 있다. 또한, 바람직하게, 높은 이동성을 가진 정공 전도체의 사용에 의해, 프린팅 속도가 높아진다.

- <5> 헤테로 구조의 유기 발광 다이오드의 효율적인 전계 발광을 위해, 각각의 전하 수송 물질에서 균형 잡힌 정공 및 전자 전류 밀도가 필요하다. 정공 수송 층에서 정공 이동성이 전자 수송 층에서 전자 이동성과 함께 생기면, 재결합 확률, 그에 따른 전계 발광의 양자 수율이 현저히 높아질 수 있다. 정공 전도체의 기본 구조 내로 추가의 비닐-, 부타디에닐- 및 스티릴기의 도입은 정공 이동성의 미세 조정, 그에 따라 전자 이동성에 대한 최적의 매칭을 일으킨다.
- <6> 트리아릴아민기가 플루오렌 골격 구조의 부분인, 9,9-디알킬-N,N', N'-테트라아릴-9H-플루오렌-2,7-디아민은 높은 유리 전이 온도를 얻기 위해 광대한 입체 치환기를 가지며, US 2005/0067951A1(Richter, Lischewski, Sensient)에 공지되어 있다. 이는 일렉트로포토그래피용 정공 전도체 재료로서 그리고 유기 발광 다이오드 적용에 적합하다. 형광 증백제, 감광 재료용 감광제 또는 폴리머 전계 발광 재료용 출발 재료로서 사용되는 새로운 디비닐플루오렌 화합물은 US 2006/0022193A1에 공지되어 있다. 상기 특허 공보의 대상은 디비닐플루오렌 화합물의 합성이다. 플루오렌으로부터 알킬브로마이드 및 나트륨 하이드라이드에 의해 C-9-원자의 디알킬화가 이루어진다. 그리고 나서, 이것이 아세트산 중의 파라포름알데히드와 브롬화수소와 반응하여, 상응하는 2,7-비스(브로모메틸)-9,9-디알킬플루오렌을 형성한다. 이는 트리에틸포스파이트에 의해 2,7-비스(디에틸포스포네이트 메틸)-9,9-디알킬플루오렌으로 변환된다. 후속하는 Wittig-Horner 올레핀화에서, 이는 염기의 존재 하에 알데히드 또는 케톤과 반응하여, 상응하는 9,9-디알킬-2,7-디비닐-9H-플루오렌을 형성한다.
- <7> DE 102005036696에는 카브알데히드- 및 아크릴알데히드 치환된 아릴아민 및 그 아세탈이 일렉트로포토그래픽 적용, 유기 발광 다이오드 및 새로운 재료 및 활성 물질에 대한 전구체로서 제시되어 있다.

발명의 상세한 설명

- <8> 본 발명의 목적은 탁월한 내구성, 높은 감도 및 낮은 잔류 포텐셜을 가진 내마모성 광 전도체를 제공하는 것이다.
- <9> 상세하게, 본 발명의 목적은 상기 전도체용 화합물을 제조하고, 훨씬 개선된 정공 전도체 이동성을 가진 정공 전도체로서의 그 용도를 제시하는 것이다. 상기 화합물은 신규하거나 또는 공지된 경우 제시된 목적을 위해 지금까지는 고려되지 않았어야 한다.
- <10> 본 발명의 기본 사상은 양호하게 분극 가능한 π -전자를 가진 그룹, 예컨대 비닐기를 플루오렌 분자와 직접 공액된 아릴아미노 구조 내로 도입함으로써, 높은 정공 전도체 이동성을 가지며 일렉트로포토그래픽 적용에 적합한, 새로운 포텐셜의 정공 전도체가 형성된다는 것이다.
- <11> 디비닐플루오렌의 트리아릴아민 유도체가 적합한 것으로 나타났다.
- <12> 본 발명은 물질로서 화학식 1의 화합물, 및 일렉트로포토그래피, 유기 발광 다이오드 및 새로운 활성 물질 및 재료에 대한 그 용도를 청구한다.

화학식 1



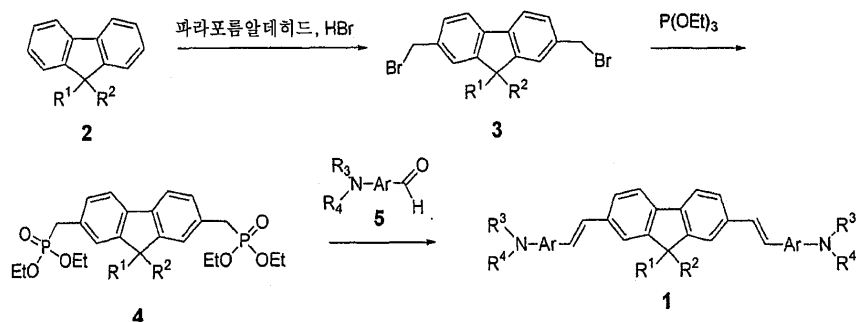
- <13>
- <14> 상기 화학식 1에서,
- <15> 화학식 1의 Ar 그룹은 경우에 따라 벤젠 고리화(benzannulation) 될 수 있는, 호모방향족 또는 헤테로방향족 그룹이고, 예컨대, 경우에 따라 알킬-, 아릴- 또는 아릴알킬기로 치환된 페닐렌-, 나프틸렌-, 티에닐렌-, 푸릴렌- 또는 안트라세닐렌-단위이고, 화학식 6에 따른 비페닐렌-단위, 화학식 7에 따른 플루오레닐렌-, 디벤조푸라닐렌-, 디벤조티오페닐렌-, 카바졸릴렌- 또는 디벤조실로일렌-단위이고, 단위 A는 하기 구조로부터 선택된다.
- <16> R¹ 및 R² 는 서로 독립적으로 측쇄 또는 직쇄의 알킬기(C₁ 내지 C₂₀ 알킬기), 측쇄 또는 직쇄의 불포화 탄화수소기, 시클로알킬기(예컨대, 시클로헥실기) 또는 아릴기(예컨대, 페닐-, 알킬페닐-, 나프틸-, 알킬나프틸-, 비페

닐릴-, 알킬비페닐릴-, 스틸베닐- 또는 톨라닐기), 측쇄 또는 직쇄의 알콕시기이다.

<17> R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

<18> 화합물은 반응식 1에 따라 합성될 수 있다.

반응식 1

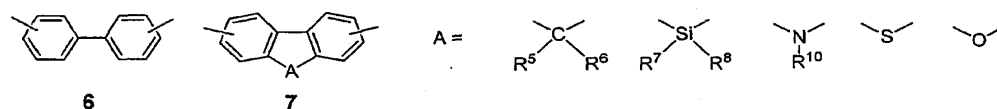


<19>

<20> 화학식 2의 9, 9-디알킬플루오렌은 파라포름알데히드 및 HBr을 사용해서 2,7-비스할로메틸화시킨다. 화학식 3의 중간 생성물을 제 2 단계에서 트리에틸포스파이트와 반응시켜, 화학식 4의 상응하는 2, 7-비스(디알킬포스포네이트메틸)-9,9-디알킬플루오렌을 형성시키고, 이를 제 3 단계에서 방향족 알데히드와 반응시켜 화학식 1의 2, 7-디비닐플루오렌을 형성시킨다. 상기 반응은 US 2006/0022193A1에서의 규정과 유사하게 이루어진다. 따라서, 디비닐플루오렌의 합성 방법은 본 발명의 보호 대상이 아니다. 그러나, 상기 방법에서 얻어지는 화학식 1의 2,7-디비닐-9H-플루오렌의 트리아릴아민유도체용 물질은 US2006/0022193A1에 언급되지 않았으므로 본 발명의 보호 대상이다. 거기에 설명된 Wittig-Horner에 따른 반응을 위해, 화학식 5의 상이하게 치환된 디아릴아미노벤즈알데히드, 특히 상이하게 치환된 디페닐아민벤즈알데히드는 본 발명의 보호 대상이다.

<21> 화학식 5의 트리아릴아민의 알데히드에 적용:

<22> 화학식 5의 그룹 Ar은 경우에 따라 벤젠 고리화(benzannulation) 될 수 있는, 호모 방향족 또는 헤테로 방향족 그룹이고, 예컨대, 경우에 따라 알킬-, 아릴- 또는 아릴알킬기로 치환되는 페닐렌-, 나프틸렌-, 티에닐렌-, 푸릴렌-또는 안트라세닐렌-단위이고, 화학식 6에 따른 비페닐렌-단위, 화학식 7에 따른 플루오레닐렌-, 디벤조푸라닐렌-, 디벤조티오펜-단위, 카바졸렌-또는 디벤조실올렌-단위이고, 단위 A는 하기 구조들로부터 선택된다.

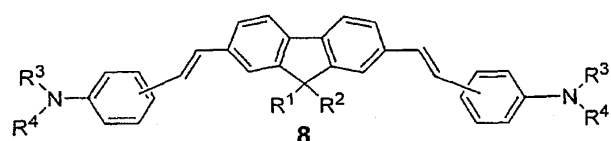


<23>

<24> R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

<25> 제 1 실시예에서, 화학식 8의 화합물이 제조된다.

화학식 8



<26>

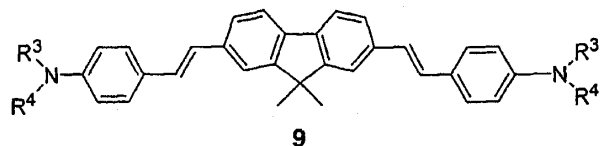
<27> 상기 화학식 8에서,

<28> R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 측쇄 또는 직쇄의 알킬기(C_1 내지 C_{20} 알킬기), 측쇄 또는 직쇄의 불포화 탄화수소기, 시클로알킬기(예컨대 시클로헥실기) 또는 아릴기(예컨대 페닐-, 알킬페닐-, 나프틸-, 알킬나프틸-, 비페닐릴-, 알킬비페닐릴-, 스틸베닐 또는 톨라닐기), 측쇄 또는 직쇄의 알콕시기이다.

<29> R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

<30> 제 1 바람직한 실시예에서 화학식 9의 화합물이 제조된다:

화학식 9



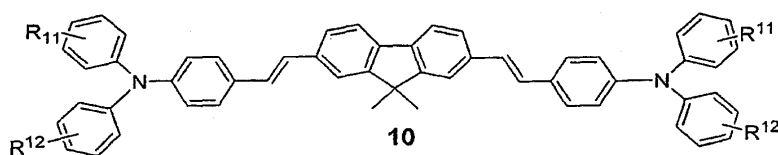
<31>

<32> 상기 화학식 9에서,

<33> R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 페닐, 알킬페닐, 특히 메틸페닐, 비페닐릴, 알킬비페닐, 나프틸, 알킬나프틸, 페난트레닐, 알킬페난트레닐, 안트라세닐, 알킬안트라세닐, 플루오레닐, 알킬플루오레닐, 트리아릴메틸-아릴 또는 트리아릴실릴-아릴이다.

<34> 화학식 10의 화합물이 더 바람직하다:

화학식 10



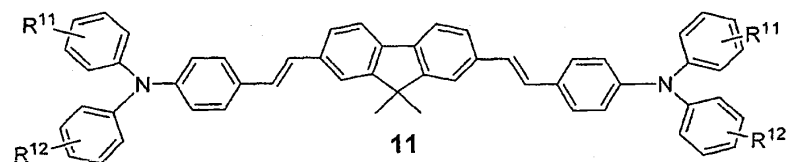
<35>

<36> 상기 화학식 10에서,

<37> R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 H, 측쇄 또는 직쇄의 알킬기(C_1 내지 C_{20} 알킬기), 측쇄 또는 직쇄의 불포화 탄화수소기, 시클로알킬기(예컨대, 시클로헥실기) 또한 아릴기(예컨대, 페닐-, 알킬페닐-, 나프틸-, 알킬나프틸-, 비페닐릴-, 알킬비페닐릴-, 스틸베닐- 또는 톨라닐기), 측쇄 또는 직쇄의 알콕시기이다.

<38> 화학식 11의 화합물이 더 바람직하다:

화학식 11



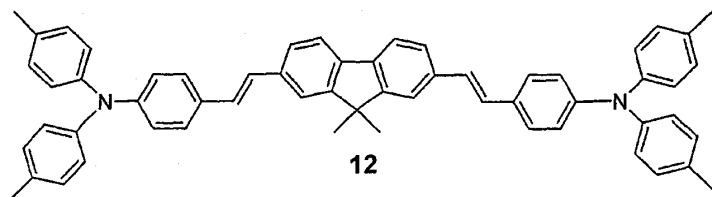
<39>

<40> 상기 화학식 11에서,

<41> R^{11} 및 R^{12} 는 서로 독립적으로 아미노기에 대해 오르토-, 메타- 및 파라-위치에 있는 메틸기 또는 H이다.

<42> R^{11} 및 R^{12} 가 각각 아미노기에 대해 파라 위치에 있는 메틸기인, 화학식 12의 화합물이 가장 바람직하다.

화학식 12



<43>

<44>

이하, 본 발명의 실시예를 설명한다.

실시예

<45>

실시예 1 :

<46>

화학식 3의 2,7-비스(브로모메틸)-9,9-디메틸플루오렌:

<47>

실내 온도계를 가진 250ml 술폰화 플라스크(sulfonation flask) 내에 미세 분말화된 9,9 디메틸플루오렌 (Sensient, 20.0g, 102.9mmol) 및 파라포름알데히드(15.0g, 500mmol)를 넣는다. 그 후, 아세트산 내 100ml 33%의 HBr 및 마그네틱 교반 바(magnetic stir bar)를 첨가한다. 플라스크를 마개로 막고 30시간 동안 45℃에서 교반한다. 형성된 백색 고형물을 흡입하고 조금의 아주 찬 물(2×25ml)과 아주 찬 메탄올(2×20ml)로 세정한다. 그 후, 아세트산으로부터 재결정화시킨다. 냉각 후 하루 밤 방치하고, 흡입하고 다시 한번 아주 찬 메탄올(2×20ml)로 세정한다. 실온에서 하루 밤 방치하고, 8시간 동안 건조기에서 70℃로 건조한 후, 25.02g(65.8 mmol, 64%)의 백색 고형물을 얻는다(DC: 시클로헥산 : 디클로르메탄 = 5 : 1, R_f = 0.45)

<48>

실시예 2 :

<49>

화학식 4의 2,7-비스-(디에톡시포스포닐메틸)-9,9-디메틸플루오렌:

<50>

2,7-비스(브로모메틸)-9,9-디메틸플루오렌(25.00g, 66mmol) 및 25ml 트리에틸포스파이트(150mmol)를 크로스 교반 바(cross stir bar), 아르곤 유입구, 실내 온도계, 및 비그릭스 칼럼(vigreux column)을 가진 증류 브릿지를 포함하는 100ml 3-구 플라스크에 아르곤 플러싱 하에서 주입한다. 하부 오일 베스를 120 내지 125℃로 조심히 가열한다. 65 내지 70℃에서 가스가 발생하고 맑고 교반 가능한 혼합물이 생성된다. 가벼운 아르곤 유동 하에서 에틸브로마이드를 75 내지 80℃로 증류한다. 대부분의 에틸 브로마이드의 증류 후 160℃로 한 시간 동안 가열한다. 100℃ 오일 베스 온도로 냉각한 후, 계속 교반하면서 아르곤 유동을 중단하고 멤브레인 펌프를 연결해서 초과량의 트리에틸포스파이트를 분리한다. 또한 오일 베스 온도를 150 내지 160℃로 가열한다. 트리 에틸포스파이트가 더 이상 증류되지 않으면 오일 펌프를 분리하고 아르곤을 다시 유동하게 한다. 70℃로 냉각한 후 결정화 용기에 붓는다. 시럽같은 맑은 점성 액체(31.2g, 63.1mmol, 95.6%)를 얻는다. 몇 시간 동안의 방치, 유리 바와의 마찰 및 시딩(seeding) 후 결정화가 일어나지 않으면, 상기 조생성물(raw product)을 후속 반응에 사용한다.

<51>

실시예 3:

<52>

화학식 1의 2,7-비스-(4-디-p-톨릴아미노페닐에테닐)-9,9-디메틸-9H-플루오렌(MH15):

<53>

자기 교반 코어, 가스 유입 관 및 건조 관을 가진 1ℓ-2-네크 플라스크에 2,7-비스(디에톡시포스포닐메틸)-9,9-디메틸플루오렌(31.2g, 63.1mmol) 및 디메틸포름아미드(431ml)를 차례로 넣고 아르곤의 플러싱 하에서 10분간 교반한다. 계속 교반하면서 아르곤 플러싱 하에서 알데히드(Sensient, 38.1g, 126.3mmol)를 첨가한다. 완전히 용해한 후, 외부로부터 얼음으로 냉각(ice cooling)하고, 그 후 조금씩 *tert*-BuOK(16.94g, 151.0 mmol)을 첨가한다. 아르곤 플러싱을 계속하면서, 빙냉하에서 45분 동안, 그 후 실온에서 20시간 동안 교반한다. 이 때, 반응 혼합물이 우선 진갈색, 그 후 녹색으로 변하고, 시간이 흐름에 따라 현탁액이 생성된다. 목표 화합물을 3 배 체적 메탄올(1100ml)을 이용해 침전시킨다. 이 때, 빙냉 하에서 한시간 동안 교반한다. 큰 프리트(frit)를 통해 흡입시키고, 각각 150ml 메탄올로 3회 세정하고 하루 밤 동안 건조기에서 50℃에서 건조한다. 44.2(56 mmol)(89%)의 노란 고형물(조생성물)을 얻은 후, 칼럼-크로마토그래피로 처리한다. 이를 위해, Neubert사의 크로마토그래피 칼럼 100cm ×12cm 및 Merck사의 실리카 겔 60(0.063-0.2mm)을 사용한다. 용리제(eluent)로서 시클로헥산과 톨루엔(2:1)의 혼합물을 사용한다. 칼럼을 채우기 위해 약 4kg 실리카 겔을 9 리터 용리제 혼합물과 조금씩 혼합한다. 그 후, 씨샌드(seesand)(2cm) 층을 주의 깊게 제공한다. 그 사이에 조생성물을 1.5 리

터 톨루올에서 용해하고 300g 실리카 겔과 혼합한다. 건조될 때까지 회전 증발기에서 회전시키고 고형물-실리카 겔-혼합물을 주의 깊게 샌드 층 위에 놓는다. 그 후, 다른 용리제 혼합물(시클로헥산 : 톨루올 = 2:1)을 첨가하고, 제 2 샌드 층(2cm)을 제공한다. 칼럼을 주의 깊게 다른 용리제로 채운다. 칼럼의 런닝 타임은 4시간이고 22 리터 시클로헥산 및 11 리터 톨루올이 소비된다. 각각 1리터의 분획을 빼낸다. 목표 생성물은 0.89 R_f-값을 가진다. 박층 크로마토그래피에서 선명한 노란 플렉을 나타내는 분획만을 모은다. 메인 점에 직접 중첩되는, 연갈색 점을 가지는 전조 분획을 폐기한다. 용매의 분리 회전은 37.4g 노란 고형물을 제공하고, 그 후 12시간 동안 건조기에서 100℃로 건조한다. 그 후 36.4g(73%) 노란, 결정질 고형물을 얻는다(용점 242-245℃)

<54> 실시예 4:

<55> **가용성 검사 및 세정:**

<56> 화학식 12의 화합물은 산업상 규정된, 1g 물질/ 6ml 메틸렌클로라이드 또는 THF인, 가용성 기준을 충족한다. 상기 화합물에 의해 35g으로의 확대가 이루어진다. 화합물은 재결정화 또는 칼럼 크로마토그래피와 같은 종래의 세정 방법을 통해 99.5%를 초과하는 HPLC 순도를 가진다.

<57> 실시예 5:

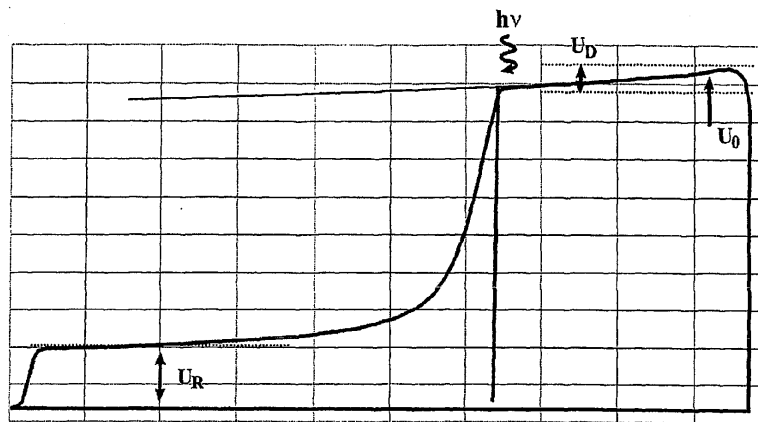
<58> **정공 전도체 층의 제조 및 일렉트로포토그래픽 테스트**

<59> 제조한 정공 전도체의 일렉트로포토그래픽 특성을 이중 층 시스템에서 협력 파트너에 의해 측정한다. 이를 위해 알루미늄화된 폴리에스터 베이스를 폴리카보네이트/메틸렌클로라이드 내 Y-티타닐프탈로시아닌의 분산에 의해 코팅한다. 이 방법으로 건조 후 형성한 전하 발생층을 폴리카보네이트/메틸렌클로라이드 내 상응하는 정공 전도체 용액에 의해 코팅하고 건조 후 측정한다.

<60> 일렉트로포토그래픽 특성 데이터의 측정을 위해, 테스트하려는 층 시퀀스를 어둠 속에서 코로트론(corotron) 와이어에 의해 네가티브 충전한다(U₀). 규정된 시간 후, 장치를 규정된 빛의 양으로 노광한다. 노광까지의 전압 강하는 어두움 강하(U₀)라고 한다. 일렉트로포토그래픽 감도는 방전 사이클의 1/2 시간과 입사되는 빛의 세기와 승산으로부터 주어진다. 일반적인 방전 곡선이 도 1에 도시된다. 상업적 사용을 위해, 사용되는 층 시퀀스는 적어도 0.5 μJ/cm²의 일렉트로포토그래픽 감도를 가져야 한다.

도면

도면1



$$\begin{aligned} U_D &= 55 \text{ V} / 3\text{s} \\ U_O &= -880 \text{ V} \\ U_R &= 160 \text{ V} \\ E_{0.5} &= 0.182 \mu\text{Jcm}^{-2} \end{aligned}$$

U_O : 어둠 속에서 2-층 시스템의 충전 후 인가되는 전압
 U_D : 어둠 속에서 충전된 2-층 시스템의 전압 강하
 U_R : 2-층 시스템의 노광 후 인가되는 전압
 $E_{0.5}$: 2-층 시스템의 노광 시(550 nm), 방전 곡선의 전환점에서의 일렉트로포
 토그래픽 감도

도면2

LL	중합체	U_O [V]	U_D [V/3s]	U_R [V]	$E_{0.5}$ [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$]
MH15		-780	47	5	0.117
MH15		-740	40	22	0.12
MH15		-800	58	10	0.12
MH15		-820	47	10	0.126
MH15		-770	58	<10	0.123
MH15		-820	50	<10	0.125