

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년06월21일
<i>C08G 61/02</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0592067
<i>C08F 8/36</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2006년06월14일
<i>C08J 5/22</i> (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2005-0037234	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년05월03일	(43) 공개일자

(73) 특허권자 경희대학교 산학협력단
 경기 용인시 기흥읍 서천리 1

(72) 발명자 안광현
 서울 서초구 서초2동 신동아아파트 1동 710호

 정용출
 경기 수원시 영통구 원천동 35 주공아파트 101동 407호

 박대규
 경기 성남시 분당구 야탑동 목련마을 화성빌라 705동 202호

 양성익
 경기 용인시 기흥읍 서천리 현대홈타운 104동 1701호

 김은경
 서울 용산구 한남동 72-1 금호 리첸시아 C-1004

(74) 대리인 이상용
 이광복

(56) 선행기술조사문헌	
JP06220048 A	JP07089954 A
JP09071585 A	KR1020030025622 A
논문	
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

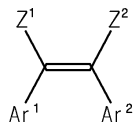
심사관 : 김성수

(54) 광활성 디아릴에테렌계 고분자 및 그 제조방법

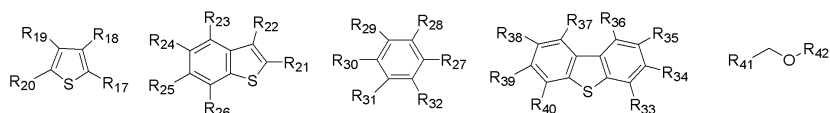
요약

본 발명은 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체 0.01 내지 100몰%; 및 (b) 하기 화학식 2로 표시되는 단량체들로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 단량체 0 내지 99.9몰%를 포함하는 단량체가 중합된 광활성 고분자 및 그 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 광활성 고분자는 광변색성이 우수하고 형광 효율도 양호하므로, 광기록, 광스위치, 표시소자, 센서 등에 유용하게 사용될 수 있다.

화학식 1



화학식 2



대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조식 20a의 고분자를 에틸아세테이트에 용해한 후, 분광분석기로 분석한 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조식 20b의 고분자를 에틸아세테이트에 용해한 후, 분광분석기로 분석한 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조식 20b의 고분자를 에틸아세테이트에 용해한 후 광변색 반응시켜 형광분석기로 분석한 스펙트럼이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광변색 및 형광제어 소재로 사용될 수 있는 광활성 디아릴에텐계 고분자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

최근 들어 광신호 처리, 광기록, 디스플레이 등, 광을 이용한 기술이 발달됨에 따라 고밀도 광변색 기록, 고속광통신, 고집적 회로 등이 빠르게 실현되고 있다. 이들 광학제품에는 광변색 및 형광 제어 소재로서 광에 의한 색의 변화, 형광 성질변화, 기관 위에 레이저 광에 의한 신호의 기입 및/또는 독취가 가능한 광활성 고분자가 사용된다. 유기 광변색 화합물 중에서 디아릴에텐계 화합물은 열적안정성이 우수하고 반복특성이 뛰어나므로, 광기록, 광소자 등으로 응용연구가 활발하다.

디아릴에텐 화합물은 광 안정성이 높으면서 광변색이 빠르기 때문에, 고분자 수지와 함께 용해시켜 코팅하므로써 광기능막을 제조하는 방법이 발표되었다 (Yoshida, T.; Arishima, K.; Ebisawa, F.; Hoshino, M.; Sukekawa, K.; Ishikawa, A.; Kobayash, T.; Hanazawa, M.; Horikawa, Y. *J. Photochem. & Photobio. A: Chemistry* 1996, 95, 265). 그러나 전술한 문헌에 개시된 디아릴에텐 화합물을 고분자 수지와 함께 사용하면, 고분자 수지와 상용성이 충분하지 못하여 균일한 박막 제조가 어렵고, 광변색 분자끼리 응집이 일어나 광변색 효율이 낮다는 문제점이 있다. 또한, 광변색 효율을 높이기 위하

여 전술한 디아릴에텐 화합물의 함량을 높이게 되면, 박막이 불투명하게 될 뿐만 아니라 시간이 경과함에 따라 디아릴에텐 화합물이 고분자 매체로부터 용출되어 나와 상분리가 일어난다. 이에 따라 장시간 사용할 때 광기록의 신뢰성 및 보존안정성이 결여되는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위한 기술로서, 메타아크릴계 디아릴에텐 화합물을 이용하여 디아릴에텐 고분자에 결합시키는 방법이 개발되었다(일본특허공개 평6-240242호). 그러나, 상기 메타아크릴계 디아릴에텐 화합물은 고분자 중합시 반응성이 낮고 블록제어가 어려우므로, 디아릴에텐 화합물을 효율적으로 고분자 사슬에 결합시키거나 덴드리머 같은 하이퍼 브랜치 타입의 고분자를 제조하기 어렵다. 또한, 디아릴에텐을 백본(back bone)으로 하는 고분자도 발표되었으나(Stellacci, F.; Bertarelli, C.; Toscano, F.; Gallazzi, M. C.; Zotti, G.; Zerbi, G. *Adv. Mater.* 1999, 11, 292.), 상기 문헌에 개시된 디아릴에텐 백본 고분자는 분자량을 크게 하기 어렵고, 다른 기능을 부여하기 위한 치환체의 도입이 어렵다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 목적은 상기 문제점을 해결하여, 광변색성이 우수하고 형광 효율도 양호한 광활성 고분자를 제공하는데 있다.

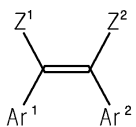
본 발명의 다른 목적은 형광분자를 치환시키지 않고도 광변색 효율과 형광 효율이 높고, 박막으로 가공이 가능한 광활성 고분자를 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 디아릴에텐의 반응성을 높일 수 있는 광활성 고분자의 제조방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

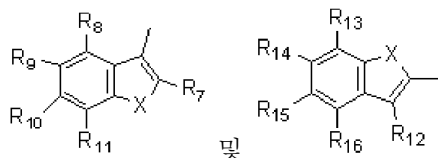
상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 광활성 고분자는 (a) 하기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체 0.01 내지 100몰%; 및 (b) 하기 화학식 2로 표시되는 단량체들로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나 이상의 단량체 0 내지 99.9몰%를 포함하는 단량체가 중합된 고분자이다.

<화학식 1>



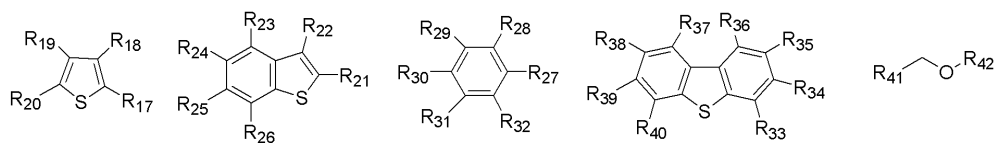
상기 화학식 1에서, Z^1 및 Z^2 는 각각 시아노기이거나, Z^1 과 Z^2 가 서로 결합하여 말레인무수물(Maleic anhydride), 말레이미드(Maleimide), 디하이드로티오펜(Dihydrothiophene), 티오펜(Thiophene) 및 불소로 치환 또는 비치환된 4~6원자 고

리로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나이고, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 서로 독립적으로



로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나이고, 여기서 X는 O, S, NH, N-CH₃, 술폰(SO₂) 및 술폭사이드(SO)로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나이고, R₁ 내지 R₁₆은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 벤젠환, 치환 또는 비치환된 티오펜, 치환 또는 비치환된 비닐기, 치환 또는 비치환된 알킨기, -C(=O)CH₃, 이속사졸기, -C(=O)-CH₂-Ar³, -C(=O)-Ar⁴ 및 -N(Ar⁵)₂로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나이되, (R₁ 및 R₃)중의 어느 하나 이상, (R₄ 및 R₆)중의 어느 하나 이상, (R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁)중의 어느 하나 이상 및 (R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆)중의 어느 하나 이상이 각각 수소 또는 알킬 할라이드이고, 여기서 Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠환이거나 티오펜이다.

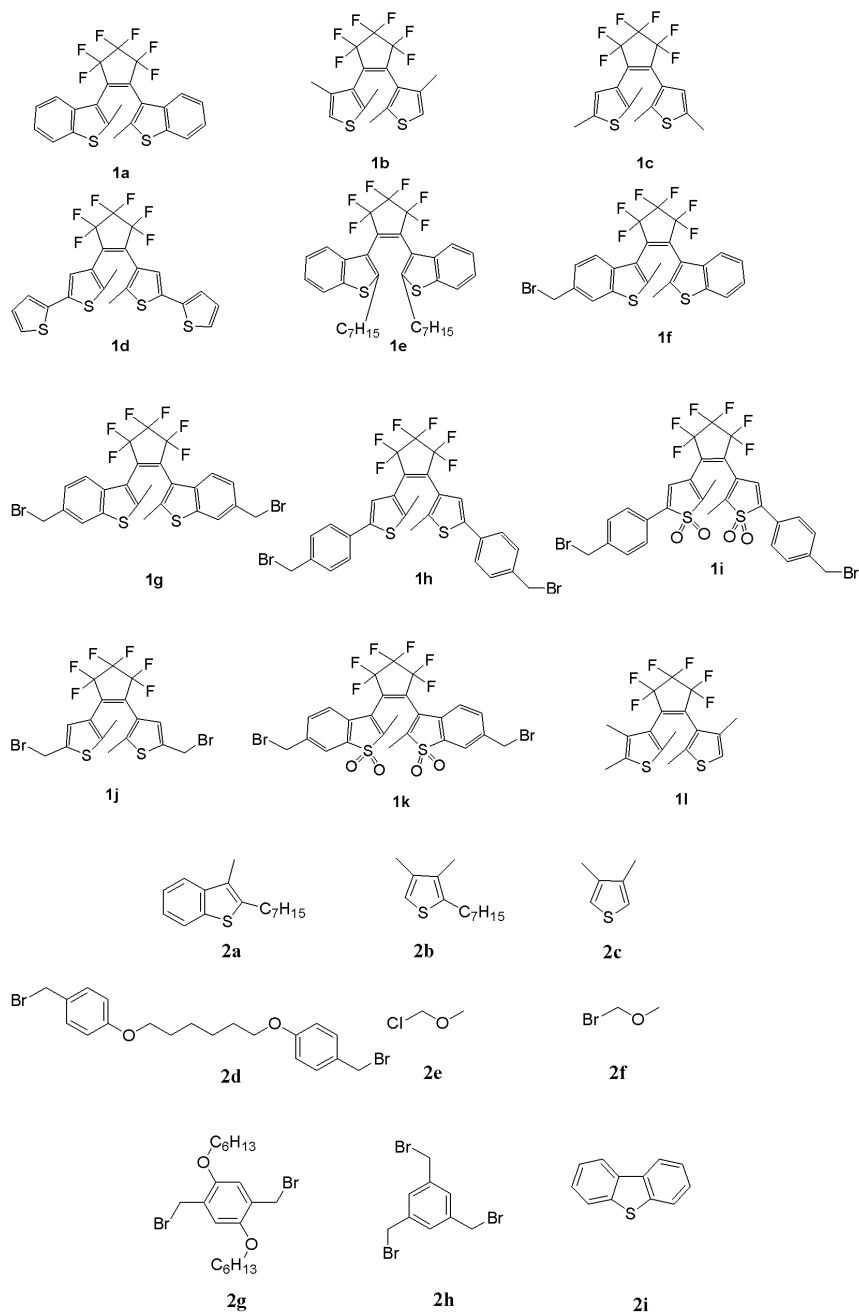
<화학식 2>



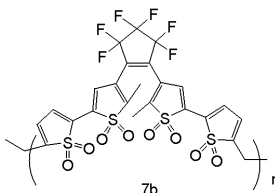
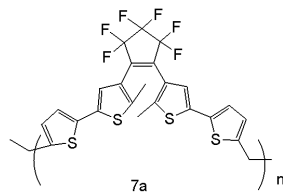
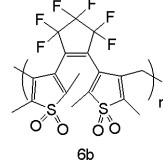
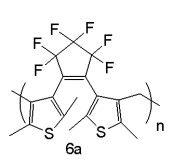
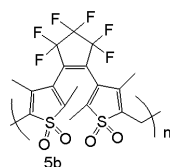
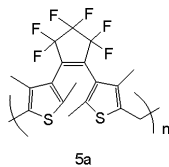
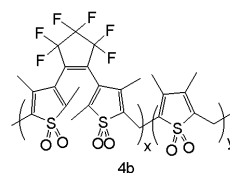
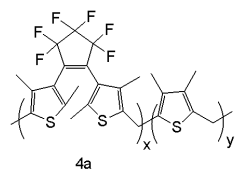
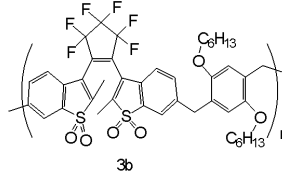
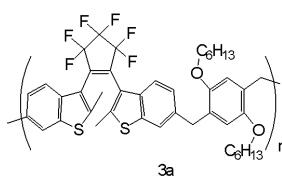
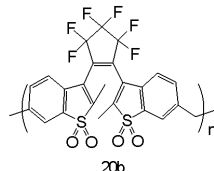
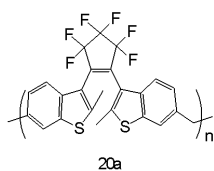
상기 화학식 2에서, R₁₇ 내지 R₄₀는 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 벤젠환, 치환 또는 비치환된 티오펜, 치환 또는 비치환된 비닐기, 치환 또는 비치환된 알킨기, -C(=O)CH₃, 이속사졸기, -C(=O)-CH₂-Ar³, -C(=O)-Ar⁴ 및 -N(Ar⁵)₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이되, (R₁₇ 내지 R₂₀)중의 어느 하나 이상, (R₂₁ 내지 R₂₆)중의 어느 하나 이상, (R₂₇ 내지 R₃₂)중의 어느 하나 이상, (R₃₃ 내지 R₄₀)중의 어느 하나 이상이 각각 수소 또는 알킬 할라이드이고, 여기서 Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠환이거나 티오펜이고, R₄₁은 염소 또는 브롬이고, R₄₂은 치환 또는 비치환된 C₁-C₇ 알킬기이다.

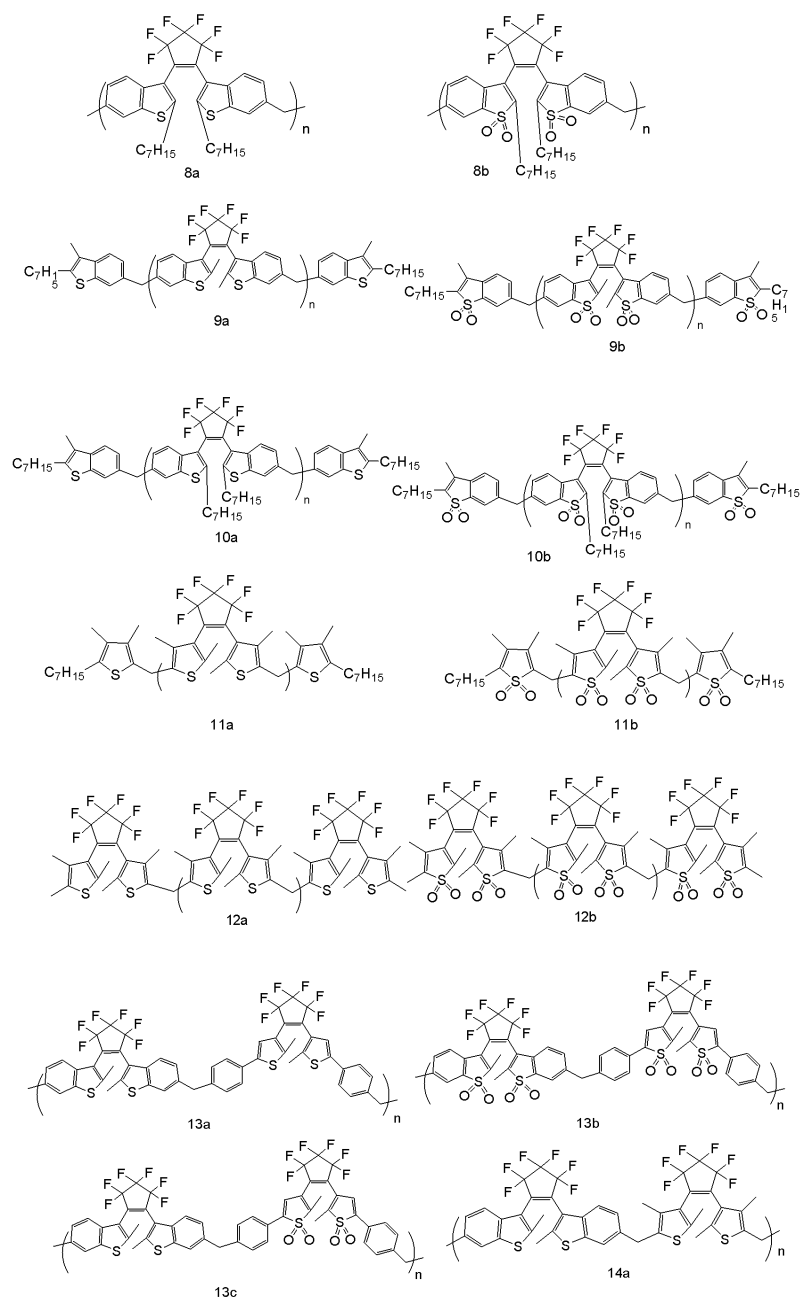
즉, 본 발명의 광활성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체를 단독으로 또는 상기 화학식 2로 표시되는 단량체들 중의 어느 하나 이상을 포함시켜 중합한 고분자이며, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 다른 단량체들을 더 중합할 수 있음은 물론이다. 본 발명의 광활성 고분자는 디아릴에텐 중합체, 디아릴에텐 랜텀 공중합체, 디아릴에텐 블록 공중합체 등 다양한 형태의 고분자로 생성될 수 있으며, 특정한 형태에 한정되지 않는다.

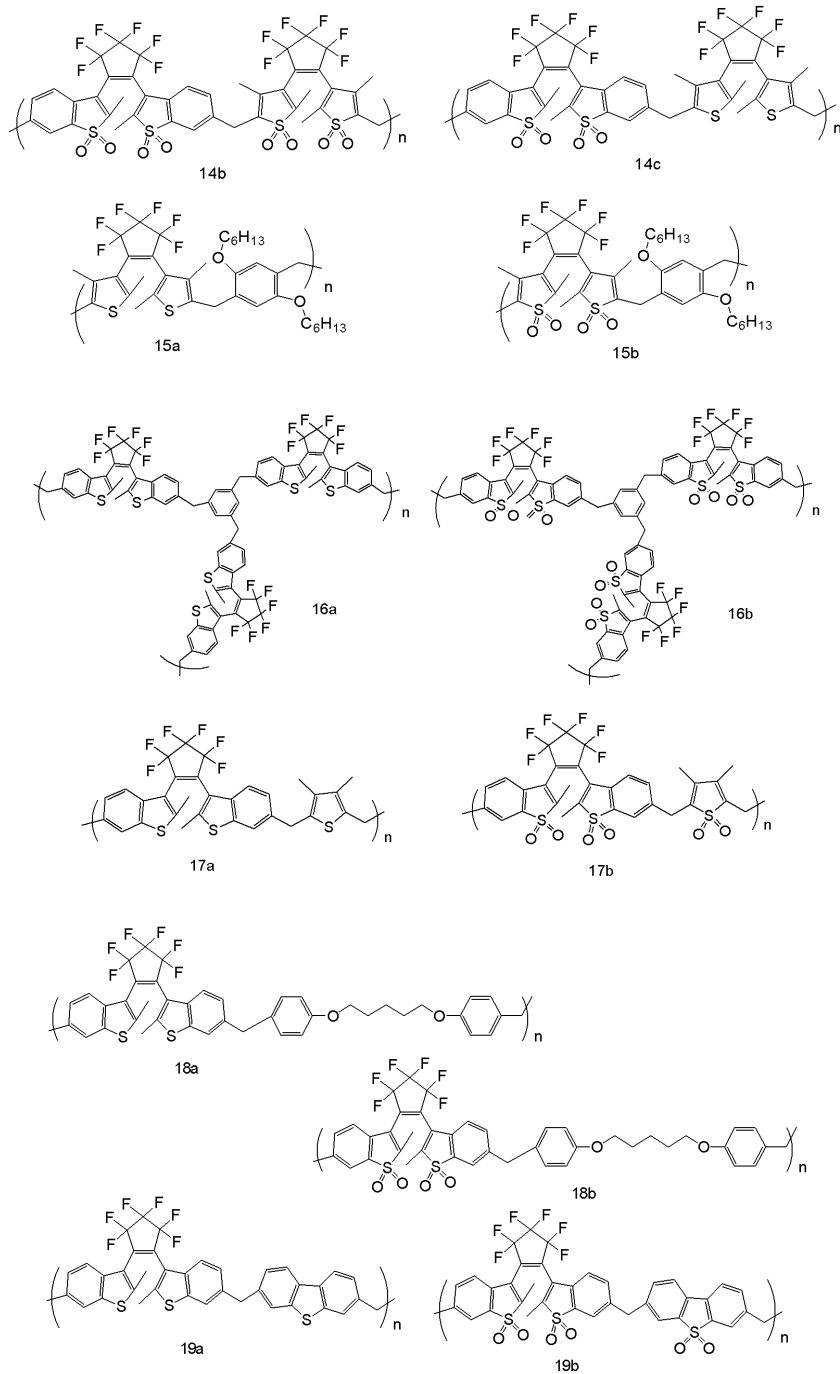
상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체로는 하기 화학식 1a 내지 1i의 단량체들을 들 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 단량체들로는 하기 화학식 2a 내지 2i의 단량체들을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.



전술한 화학식 1의 광활성 고분자의 구조를 갖는 고분자를 예시하면 하기 구조식 3a ~ 20b 구조의 고분자들을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.







전술한 바와 같이, 본 발명의 광활성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체를 단독으로 또는 상기 화학식 2로 표시되는 단량체들 중의 어느 하나 이상을 포함시켜 중합한 고분자이다. 상기 화학식 2로 표시되는 공단량체를 이용하면 블록길이, 분자량제어, 분자량 분포제어 등 정밀 제어된 중합체의 합성에 유용하므로, 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체로부터 제조된 고분자 사슬의 길이제어 및 분자량제어가 용이하다.

본 발명의 광활성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체 0.01 내지 100몰%; 및 (b) 하기 화학식 2로 표시되는 단량체들로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 단량체 0 내지 99.9몰%로 이루어진 단량체를 용매하에서 금속 할라이드 촉매를 첨가하여 중합하여 제조할 수 있다. 금속 할라이드 촉매로는 TiCl_4 , SnCl_4 , ZnCl_2 , Cp_2FeCl_2 , AlCl_3 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 용매로는 공지의 반응용매인 CH_2Cl_2 , $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_3 , CCl_4 , diethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, tetrabutylmethyl ether, benzene, chlorobenzene, toluene, xylene, hexane, heptane, iso-octane, cyclohexane 등을 단독으로 또는 이들을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 광활성 고분자의 제조방법에 있어서, 중합시 상기 화학식 1의 디아릴에텐 단량체와 상기 화학식 2의 공단량체 이외에도, 광증감제, 분자량 분포제어를 위한 첨가제 등의 통상적인 첨가제가 첨가될 수 있음은 물론이다. 중합반응시간은 바람직하게는 5분 내지 5일, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 시간이고, 반응온도는 바람직하게는 -78 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 0 내지 60℃이다.

전술한 광활성 고분자의 제조방법에 있어서, 디아릴에텐 단량체인 화학식 1의 X가 S 또는 SO이라면, 형광성질을 향상시키기 위하여 술폰화하는 단계를 더 첨가할 수 있다. 산화제로는 *m*CPBA, H₂O₂, *t*-BuOOH, N₂O, O₃, CH₃CO₃H, NaIO₄, *n*-Bu₄NIO₄, Bu₄NHSO₅, Ph₄PHSO₅, NaOCl, NaClO₂, NaBrO, HNO₃, C₅H₁₁NO₂, LiOCl, PhIO, Cumene hydroperoxide, Oxone, O₂ 등 잘 알려진 산화제를 사용할 수 있다. 반응 촉매로는 Manganese, Titanium, Vanadium, Iron, Tungstate, Rhenium, Zirconium, Chromium 등 공지의 금속 촉매 및 salen 화합물 및 그 유도체, porphrin 화합물 및 그 유도체, BINOL 및 그 유도체, triisopropanolamine 및 그유도체, diethyltartrate 및 그 유도체 등 공지의 리간드 착화합물, H₂SO₄, AcOH, HCl, trifluoroaceticacid, BF₃, 등 공지의 산 촉매 등을 단독으로 또는 이들을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 전술한 촉매 이외에도 공지의 phase transfer catalyst, pyridine, pyridine-*N*-oxide, 4-phenylpyridine-*N*-oxide, *N*-methylmorpholine *N*-oxide, DMAP, imidazole, *N*-methylimidazole, NH₄OAc, NaOAc, NaHCO₃ 등 공지의 첨가제, buffer 등 반응성을 향상시키기 위한 첨가제 등이 추가될 수 있음은 물론이다. 반응시간은 바람직하게는 30분 내지 5일, 더욱 바람직하게는 24 내지 72시간이고, 반응온도는 바람직하게는 -78 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 0 내지 60℃이다. 반응용매로는 methanol, ethanol, isopropanol, *n*-butanol, methylisocarbinol, acetone, 2-butanone, ethyl amyl ketone, diacetone alcohols, isophorone, cyclohexanone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetoamide, diethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 3,4-dihydro-2H-pyran, 2-methoxy ethanol, 2-ethoxy ethanol, 2-butoxy ethanol, and ethylene glycol dimethyl ether, methyl acetate, ethyl acetate, isobutyl acetate, amyl acetate, ethyl lactate, benzene, nitrobenzene, chlorobenzene, toluene, xylene, hexane, heptane, iso-octane, cyclohexane, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, dichloropropane, CHCl₃, CCl₄, dimethylsulfoxide, dimethylsulfate, *N*-methyl-2-pyrrolidone, *N*-octyl-2-pyrrolidone, acetonitrile, H₂O, AcOH, CO₂ 등을 단독으로 또는 이들을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

이하, 본 발명의 광활성 고분자의 제조방법을 구체적인 예를 들어 예시한다.

상기 구조식 1f로 표시되는 디아릴에텐 단량체 (1당량)를 CH₂Cl₂에 녹인 후 0도에서 TiCl₄ (0.9 당량)을 넣고 10분 동안 교반한 다음, 상온에서 30분 동안 교반한다. 그 후 CH₂Cl₂로 추출 후 용매를 날려서 구조식 20a의 고분자를 합성할 수 있다. 구조식 20a의 고분자를 에틸 아세테이트에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시켜 정제시킨다. 합성된 디아릴에텐 중합체 20a의 무게평균 분자량은 8000이고 분산도는 2.5로서, 유기용매에 대한 용해성이 우수한 광변색 중합체가 얻어진다. 제조된 광변색 중합체를 CH₂Cl₂ 하에서 산화제 *m*-CPBA를 이용하여 산화시키면 섀론 치환된 형광성질에 우수한 광변색 중합체 20b가 얻어진다.

블록공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체와 상기 화학식 2로 표시되는 공단량체를 가하여 금속 촉매 하에서 반응시키면, 디아릴에텐 단량체와 공단량체가 반응하여 이들이 일대일로 이루어진 블록 공중합체가 제조된다. 일례로, 상기 구조식 1a (1당량)과 구조식 2g (1당량)을 CH₂Cl₂에 녹인 후 루이스 에시드인 TiCl₄ (1당량)을 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반한다. 그 후 CH₂Cl₂로 추출 후 용매를 날려서 디아릴에텐 블록공중합체 3a를 얻을 수 있었다. 생성된 고분자를 에틸 아세테이트에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시켜 정제시키면, 디아릴에텐 블록중합체 3a가 제조된다. 제조된 광변색 중합체를 CH₂Cl₂ 하에서 산화제 *m*-CPBA를 이용하여 산화시키면 섀론 치환된 형광성질에 우수한 블록공중합체 3b가 제조된다. 블록공중합체를 합성하는데 있어서, 공단량체의 구조를 변화시키면 여러 가지 특성, 예를 들면 광변색 특성, 형광특성 및 굴절률 등을 변화시킬 수 있다.

랜덤공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체와 상기 화학식 2로 표시되는 공단량체를 가하여 금속 촉매 하에서 반응시키면, 디아릴에텐 단량체와 공단량체가 반응하여 랜덤 공중합체가 제조된다. 일례로, 상기 구조식 1j (1당량)와 구조식 2c (1당량)을 CH₂Cl₂에 녹인 후 루이스 에시드인 TiCl₄ (1당량)을 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반한다. 그 후 CH₂Cl₂로 추출 후 용매를 날려서 디아릴에텐 랜덤공중합체 4a를 얻을 수 있었다. 생성된 고분자를 에틸 아세테이트에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시켜 정제시키면, 디아릴에텐 랜덤중합체 4a가 제조된다. 제조된 광변색 중합체를

CH₂Cl₂ 하에서 산화제 m-CPBA를 이용하여 산화시키면 선향된 형광성질이 우수한 디아릴에텐 랜덤공중합체 4b가 제조된다. 랜덤 또는 블록 공중합체 제조에 있어서는 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체와 함께 상기 화학식 2로 표시되는 공단량체를 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 광활성 고분자는 용매와 혼합하여 교반시키고, 이를 유리, 석영, Al, AlCr, Au, ITO 등이 도포되어 있는 유리 또는 플라스틱 투명판, 실리콘웨이퍼 등의 지지체에 코팅 후 건조시키면, 투명한 광변색 박막이 제조된다. 일례로, 상기 구조식 3b로 표시되는 블록공중합체를 클로로포름에 용해시킨 후 상온에서 1 시간 교반하여 제조된 용액을 스핀코팅기를 사용하여 석영 기판 위에 도포하고 50℃의 오븐에서 감압 하에 12 시간 건조시키면 석영 기판 위에 우수한 접착성을 보이고 강도가 우수한 투명한 광변색 박막이 제조된다. 제조된 박막에 자외선을 조사하면, 노란색으로 변화되며 빛을 차단하고 암실에서 보관하면 노란색이 유지된다. 또한 반복적으로 광 조사 할 때 상 분리 현상이 발견되지 않았으며, 다시 가시광선을 조사하면 무색으로 돌아갔다. 이때 자외선을 조사하기 전과 후의 형광특성을 비교해보면 자외선을 조사하기 전에는 형광이 없었는데, 자외선을 조사한 후의 노란색 박막에서는 강한 형광이 나왔다. 이러한 형광세기의 변화는 광에 의한 광기록, 스위치, 디스플레이 등에 응용 가능하다.

또한, 본 발명의 광활성 고분자는 박막 형성을 위한 조성물로 제조될 수 있다. 광변색 박막 조성물은 예를 들어, 본 발명의 광활성 고분자 0.1 ~ 90 중량%와 폴리에틸렌, 폴리프로피렌, 폴리비닐알코올, 폴리이미드 등 공지의 고분자 수지 99.9 ~ 10 중량%를 함께 테트라히드로퓨란, 클로로포름, 헥산, 디클로로메탄, 트리클로로에탄, 아세톤, 톨루엔, 테트라클로로에탄 등 잘 알려진 유기 용매에 용해시켜 제조할 수 있다. 상기 조성물에는 증점제, 산화방지제, 자외선 방지제 등 당 업계에서 알려져 있는 화합물이 목적에 따라 추가로 첨가 될 수 있다. 상기 조성물을 몰드에 담거나 또는 실리콘웨이퍼, 유리 기판 등 지지체에 용액코팅방법으로 코팅한 후, 상온에서 130도 이하의 온도에서 가공하여 광변색 성형체 또는 박막을 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 일례로 상기 화학식 3b의 화합물 1g과 폴리메틸메타아크릴레이트 9g을 클로로포름 및 테트라클로로에탄 95g에 녹인 후 이를 석영기판위에 스핀코팅방법으로 도포하고, 건조시키면 두께 5미크론의 투명한 박막이 제조된다. 상기 용액 조성물에는 polyvinyl chloride resins, polyvinyl acetate resins, vinyl chloride-vinyl acetate copolymers, polystyrene resins, styrene copolymers, phenoxy resins, polyester resins, aromatic polyester resins, polyurethane resins, polycarbonate resins, polyacrylate resins, polymethacrylate resins, acrylic copolymers, maleic anhydride copolymers, polyvinyl alcohol resins, modified polyvinyl alcohol resins, hydroxyethyl cellulose resins, carboxymethyl cellulose resins, starches 등의 고분자 수지가 사용될 수 있으며 methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, methylisocarbinol, acetone, 2-butanone, ethyl amyl ketone, diacetone alcohols, isophorone, cyclohexanone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetoamide, diethyl ether, diisopropyl ether, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 3,4-dihydro-2H-pyran, 2-methoxy ethanol, 2-ethoxy ethanol, 2-butoxy ethanol, and ethylene glycol dimethyl ether, methyl acetate, ethyl acetate, isobutyl acetate, amyl acetate, ethyl lactate, and ethylene carbonate; benzene, toluene, and xylene, hexane, heptane, iso-octane, cyclohexane 등과 같은 aliphatic hydrocarbons, methylene chloride, 1,2-dichloroethane, dichloropropane, chlorobenzene, dimethylsulfoxide, *N*-methyl-2-pyrrolidone, *N*-octyl-2-pyrrolidone 용매 그리고 산화 방지제, 증점제, 왁스, 대전제 등 다양한 첨가제가 추가될 수 있다.

본 발명의 광활성 고분자는 광변색 특성과 형광 특성이 양호하므로, 광기록 매체, 표시소자, 기록소자, 렌즈, 섬유, 또는 의약품에 포함시켜 다양한 용도에 응용될 수 있다.

상기 설명한 바와 같은 본 발명의 특징 및 기타 장점은 후술되는 실시 예를 참고로 하여 보다 명백하게 기술될 것이나, 본 발명의 범위가 다음의 실시 예에 한정되는 것은 아니다.

시험방법

실시 예에서 사용하는 시약은 알드리치, 시그마, TCI 등에서 구입하여 사용하였으며 구매가 어려운 경우 공지의 방법으로 합성하였다 (구조식 1a- Hanazawa, M.; Sumiya, R.; Horikawa, Y.; Irie, M. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1992, 206. 구조식 1b- Irie M.; Sakemura, K.; Okinaka, M.; Uchida, K. J. Org. Chem. 1995, 60, 8305. 구조식 1c- Kobatake, S.; Yamada, T.; Uchida, K.; Kato, N.; Irie, M. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 2380. 구조식 1d- Irie, M.; Eriguchi, T.; Takada, T.; Uchida, K. Tetrahedron 1997, 53, 12263. 구조식 11- Yagi, K.; Soong, C. F.; Irie, M. J. Org. Chem. 2001, 66, 5419. 구조식 FMBTF6, DFMBTF6- Cho, S. Y.; Yoo, M.; Shin, H.-W.; Ahn, K.-H.; Kim, Y.-

R.; Kim, E. Optical Materials 2002, 21, 279. 구조식 DFPTF- Yamamoto, S.; Masahiro, K.; Irie, M. Chem. Eur. J. 2003, 9, 4878. 구조식 DFMTF- Osuka, A.; Fujikane, D.; Shinmori, H.; Kobatake, S.; Irie, M. J. Org. Chem. 2001, 66, 3913.).

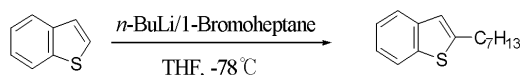
화합물구조는 Jeol 사의 JNM-AL 300 300 MHz ^1H -NMR과 Varian 사의 AS-400 MHz ^1H -NMR을 통하여 확인하였고, 고분자의 분자량은 Waters 사의 R-401 GPC를 통하여 확인하였다.

UV/Vis 스펙트라는 Shimadzu 사의 UV-3100을 사용하였고, 형광은 ISA 사의 Fluoro Max-2 fluorometer를 사용하였으며, 광원으로는 He-Cd 325nm 레이저, monochromator가 장착된 Xe 램프, 532 nm 다이오드 레이저, 텅스텐 램프, Vilber Lourmat사의 VL-120 hand-held lamp (254nm, 312nm)를 사용하였다.

디아릴에텐 고분자의 광변색 특성은 에틸아세테이트의 $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 농도에서 UV로부터 착색시 가시광 영역의 최대 흡수와 장으로 나타내었고, 형광특성은 에틸아세테이트의 $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 농도에서 착색시 가시광 영역의 최대 흡수와 장 영역을 조사하여 최대 형광강도를 구조식 1a를 1로 하여 상대적인 형광강도를 나타냈다.

디아릴에텐 단량체의 제조

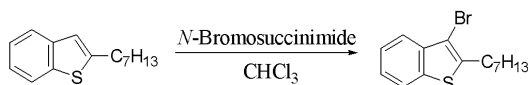
1-Heptylbenzo[b]thiophene의 합성



질소 분위기 하에서 벤조[b]티오펜 (10 g, 74 mmol)을 THF (100 mL)에 녹이고 온도를 -78°C 로 냉각하였다. *n*-BuLi 2.5 M solution in hexane (33 mL, 82 mmol)을 넣고 -78°C 에서 1시간 동안 교반 시킨 후 1-bromoheptane (5.6 mL, 78 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 1-heptylbenzo[b]thiophene (수율 90 %)을 제조하였다.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 7.75 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.64 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 7.31–7.20 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 2.87 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.75–1.68 (m, 2H), 1.33–1.18 (m, 8H), 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz).

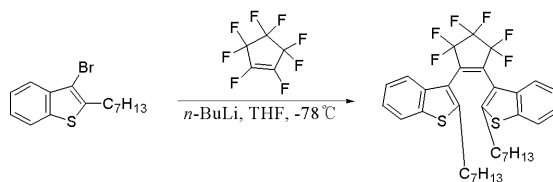
2-Bromo-1-heptylbenzo[b]thiophene의 합성



1-heptylbenzo[b]thiophene (2.2 g, 9.6 mmol)을 CHCl_3 (20 mL)에 녹이고 온도를 0°C 로 냉각하였다. *N*-bromosuccinimide (2.0 g, 11 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 2-bromo-1-heptylbenzo[b]thiophene (수율 95 %)을 제조하였다.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 7.74–7.66 (m, 2H), 7.42–7.17 (m, 2H), 2.88 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.72–1.67 (m, 2H), 1.32–1.17 (m, 8H), 0.83 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz).

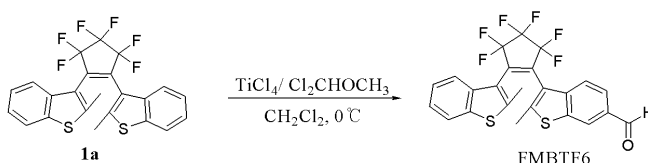
구조식 1e의 합성



질소 분위기 하에서 2-bromo-1-heptanylbenzo[b]thiophene (2.1 g, 6.8 mmol)을 THF (50 mL)에 녹이고 온도를 -78°C 로 냉각하였다. $n\text{-BuLi}$ 2.5 M solution in hexane (2.7 mL, 6.8 mmol)을 넣고 -78°C 에서 1시간 동안 교반시킨 후 octafluorocyclopentene (0.46 mL, 3.4 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 1시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (Flash chromatography) 하여 구조식 1e (수율 65 %)을 제조하였다.

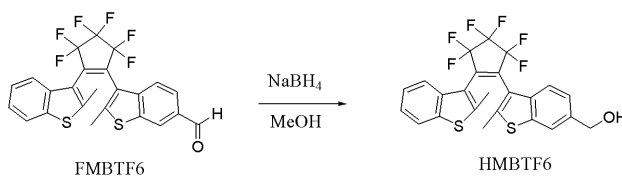
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 7.73–7.59 (m, 4H), 7.40–7.18 (m, 4H), 2.65–2.55 (m, 2H), 2.30–2.22 (m, 2H), 1.30–1.12 (m, 4H) 0.96–0.84 (m, 22H).

구조식 FMBTF6의 합성



질소 분위기하에서 공지의 방법으로 합성되는 1,2-비스(2-메틸벤조[b]티오펜-3-일)헥사플루오로시클로펜텐(구조식 1a, 4 g, 8.5 mmol)을 CH_2Cl_2 (50 mL)에 녹이고, 0°C 로 냉각하였다. TiCl_4 1 M solution in CH_2Cl_2 (26 mL, 25 mmol), 와 $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ (1.2 mL, 13 mmol)을 넣고 0°C 에서 10분간 교반시킨 후 상온에서 5시간동안 교반시킨 다음, 얼음물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography)하여 1-(6'-포밀-2'-메틸벤조[b]티오펜-3'-일)-2-(2''-메틸벤조[b]티오펜-3''-일)헥사플루오로시클로펜텐 (수율 80 %)을 제조하였다.

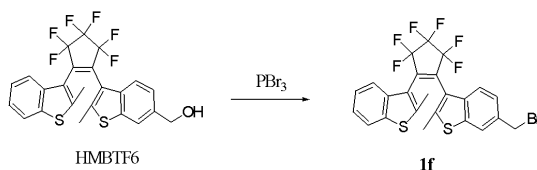
1-(6'-Hydroxymethyl-2'-methylbenzo[b]thiophene-3'-yl)-2-(2''-methylbenzo[b]thiophene-3''-yl)hexafluorocyclopentene, (구조식 HMBTF6)의 합성



공기 중에서 공지의 방법으로 합성되는 1-(6'-포밀-2'-메틸벤조[b]티오펜-3'-일)-2-(2''-메틸벤조[b]티오펜-3''-일)헥사플루오로시클로펜텐 (3 g, 6.0 mmol)을 MeOH (100 mL)에 녹인 후 NaBH_4 (0.23 g, 6.03 mmol)을 넣고 15분간 상온에서 교반시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후, 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography)하여 1-(6'-Hydroxymethyl-2'-methylbenzo[b]thiophene-3'-yl)-2-(2''-methylbenzo[b]thiophene-3''-yl)hexafluorocyclopentene, (구조식 HMBTF6, 3.0 g, 수득율 99 %)을 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 7.66–7.47 (m, 3H), 7.33–6.95 (m, 4H), 4.45 (s, 1.22H), 4.30 (s, 0.78H), 3.36 (s, 1H), 2.43 (s, 2.3H), 2.15 (s, 3.7H).

1-(6'-bromomethyl-2'-methylbenzo[b]thiophene-3'-yl)-2-(2''-methylbenzo[b]thiophene-3''-yl)hexafluorocyclopentene (구조식 1f)의 합성



질소 분위기 하에서 구조식 HMBTF6 (3.1 g, 6.2 mmol)을 CH_2Cl_2 (80 mL)에 녹인 후 0°C 로 온도를 낮추어서 PBr_3 1 M solution in CH_2Cl_2 (6.2 mL, 6.2 mmol)을 넣고 4시간 교반시켰다. 얼음물로 반응을 종결시킨 후 CH_2Cl_2 로 추출하고 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography)하여 1-(6'-bromomethyl-2'-methylbenzo[b]thiophene-3'-yl)-2-(2''-methylbenzo[b]thiophene-3''-yl)hexafluorocyclopentene (구조식 1f, 3.1 g, 수득율 90 %)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.67-7.61 (m, 2H), 7.58-7.51 (m, 2H), 7.39-7.34 (m, 1H), 7.30-7.26 (m, 1H), 7.20-7.16 (m, 1H), 4.53 (s, 1.28H), 4.41 (s, 0.72H), 2.46 (s, 2.1H), 2.19 (s, 3.9H).

상기 구조식 HMBTF6 및 구조식 1f의 합성법에 따라, 다음 표 1과 같은 반응조건으로 디아릴에텐 단량체를 제조하였다.

【표 1】

구분	출발물질	반응조건용매/ 시간/온도	수율 (%)	$^1\text{H-NMR}$
구조식 DHMBTF6	DFMBTF6, NaBH_4	MeOH/ 0.5시간/상온	95	7.65-7.44 (m, 3H), 7.38-7.14 (m, 3H), 4.78 (s, 2.4H), 4.65 (s, 1.6H), 3.36 (s, 2H), 2.48 (s, 2.3H), 2.19 (s, 3.7H).
구조식 1g	DHMBTF6, PBr_3	CH_2Cl_2 / 10시간/ 0°C	80	7.73 (s, 1H), 7.60-7.41 (m, 2H), 7.49-7.39 (m, 2H), 7.22-7.02 (m, 1H), 4.60 (s, 2.2H), 4.51 (s, 1.7H), 2.48 (s, 1.5H), 2.20 (s, 3.9H).
구조식 DHPTF	DFPTF, NaBH_4	MeOH/ 0.5시간/상온	93	7.93 (d, 4H, $J = 8$ Hz), 7.74 (d, 4H, $J = 8$ Hz), 7.42 (s, 2H), 4.72 (s, 4H), 3.35 (s, 2H), 2.03 (s, 6H).
구조식 1h	DHPTF, PBr_3	CH_2Cl_2 / 10시간/ 0°C	70	7.91 (d, 4H, $J = 8\text{Hz}$), 7.75 (d, 4H, $J = 8$ Hz), 7.45 (s, 2H), 4.55 (s, 4H).
구조식 DHMTF	DFMTF, NaBH_4	MeOH/ 1.0시간/상온	75	7.53 (s, 2H), 5.52 (s, 4H), 3.32 (s, 2H), 2.10 (s, 6H).
구조식 1j	DHMTF, PBr_3	CH_2Cl_2 / 5시간/ 0°C	70	7.51 (s, 2H), 4.25 (s, 4H), 2.23 (s, 6H).

구조식 1i의 합성

구조식 1h (1.0 g)을 CH₂Cl₂에 녹인다. 그 후 mCPBA (2.9 g)를 넣고 3일 동안 교반시킨다. 그 후 sat. Na₂SO₄로 세척하고 washing한 후에 MgSO₄로 물을 제거하고 감압 농축한다. CH₂Cl₂로 추출하면 화학식 1i (1 g)을 얻을 수 있다.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.90 (d, 4H, J = 8Hz), 7.72 (d, 4H, J = 8Hz), 7.12 (s, 2H), 4.21 (s, 4H).

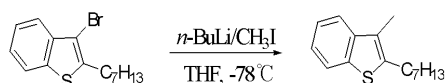
구조식 1k의 합성

상기 구조식 1g의 합성방법으로 제조하되, 구조식 1g (1.0 g), mCPBA (3.0 g)사용하여 구조식 1k (0.9 g)를 합성하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.71 (s, 1H), 7.58-7.40 (m, 2H), 7.47-7.40 (m, 2H), 7.20-6.97 (m, 1H), 4.53 (s, 2.2H), 4.48 (s, 1.7H), 2.25 (s, 3H), 2.12 (s, 3H).

공단량체의 제조

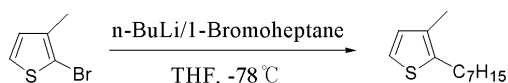
1-Heptyl-2-methylbenzo[b]thiophene (구조식 2a)의 합성



질소 분위기 하에서 2-bromo-1-heptylbenzo[b]thiophene (4.3 g, 14 mmol)을 THF (80 mL)에 녹이고 온도를 -78°C로 냉각하였다. n-BuLi 1.6 M solution in hexane (9.4 mL, 15 mmol)을 넣고 -78°C에서 1시간 동안 교반시킨 후 CH₃I (0.9 mL, 14 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH₂Cl₂로 추출한 후, 유기층을 MgSO₄로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 1-heptyl-2-methylbenzo[b]thiophene (구조식 2a) (수율 90 %)을 제조하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ 7.78-7.64 (m, 2H), 7.42-7.20 (m, 2H), 2.86 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.43 (s, 3H), 1.73-1.67 (m, 2H), 1.37-1.15 (m, 8H), 0.83 (t, 3H, J = 6.6 Hz).

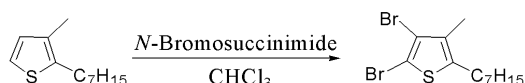
2-Heptyl-3-methylthiophene의 합성



질소 분위기 하에서 2-bromo-3-methylthiophene (3.5 g, 20 mmol), THF (50 mL)에 녹이고 온도를 -78°C로 냉각하였다. n-BuLi 1.6 M solution in hexane (16 mL, 25 mmol)을 넣고 -78°C에서 1시간 동안 교반시킨 후 1-bromoheptane (3.5 mL, 23 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH₂Cl₂로 추출한 후, 유기층을 MgSO₄로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 2-heptyl-3-methylthiophene (수율 90 %)을 제조하였다.

¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) : δ 6.98 (d, 1H, J = 5.4 Hz) 6.88 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 2.84 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.52 (s, 3H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.34-1.13 (m, 8H), 0.81 (t, 3H, J = 6.6 Hz).

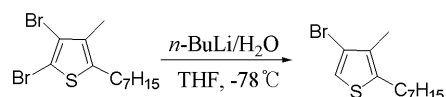
2,3-dibromo-5-heptyl-4-methylthiophene의 합성



2-Heptyl-3-methylthiophene (3.0 g, 15 mmol)을 CHCl_3 (20 mL)에 녹이고 온도를 0°C 로 낮추었다. N-bromosuccinimide (6.4 g, 35 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 2,3-dibromo-5-heptyl-4-methylthiophene (수율 85 %)을 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 2.92 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.77–1.71 (m, 2H), 1.33–1.16 (m, 8H), 0.82 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz).

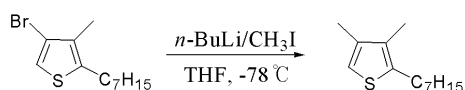
3-Bromo-5-heptyl-4-methylthiophene의 합성



질소 분위기 하에서 2,3-dibromo-5-heptyl-4-methylthiophene (4.0 g, 11 mmol), THF (50 mL)에 녹이고 온도를 -78°C 로 낮추었다. $n\text{-BuLi}$ 1.6 M solution in hexane (7.0 mL, 11 mmol)을 넣고 -78°C 에서 1시간 동안 교반시킨 후 H_2O (0.2 mL, 11 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 1시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 3-bromo-5-heptyl-4-methylthiophene (수율 65 %)을 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 7.02 (s, 1H) 2.83 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.62 (s, 3H), 1.76–1.64 (m, 2H), 1.35–1.12 (m, 8H), 0.80 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz).

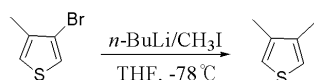
2-heptyl-3,4-dimethylthiophene (구조식 2b)의 합성



질소 분위기 하에서 3-bromo-5-heptyl-4-methylthiophene (3.5 g, 13 mmol)을 THF (50 mL)에 녹이고 온도를 -78°C 로 낮추었다. $n\text{-BuLi}$ 1.6 M solution in hexane (8.2 mL, 15 mmol)을 넣고 -78°C 에서 1시간 동안 교반시킨 후 CH_3I (0.9 mL, 14 mmol)을 넣은 후 온도를 상온으로 올리고 12시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 MgSO_4 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 2-heptyl-3,4-dimethylthiophene (수율 88 %)을 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 6.95 (s, 1H) 2.85 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 2.61 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 1.76–1.64 (m, 2H), 1.35–1.12 (m, 8H), 0.80 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz).

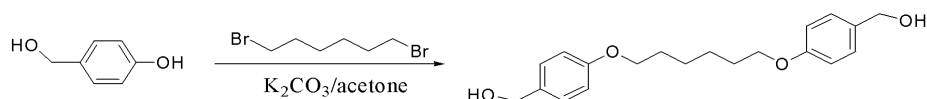
3,4-dimethylthiophene (2c)의 합성



상기 구조식 2a의 방법으로 제조하되, 3-bromo-4-methylthiophene (1.0 g, 5.6 mmol), $n\text{-BuLi}$ 1.6 M solution in hexane (3.1 mL, 5.6 mmol), CH_3I (0.36 mL, 5.6 mmol)을 사용하여 3,4-dimethylthiophene (수율 93 %)을 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : δ 6.83 (s, 2H) 2.51 (s, 6H).

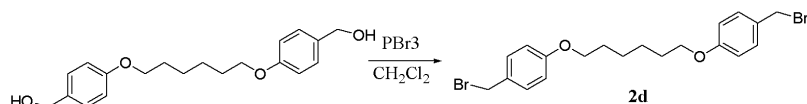
{4-[6-(4-Hydroxymethyl-phenoxy)-hexyloxy]-phenyl}-methanol의 합성



4-Hydroxybenzyl alcohol (2.0 g, 16 mmol)을 아세톤 (100 mL)에 녹인다. K_2CO_3 (5.5 g, 40 mmol)을 넣은 후 1시간 동안 교반하였다. 그 후 1,6-dibromohexane (4.3 g, 18 mmol)을 넣고 10시간 동안 교반시킨 다음, 물로 반응을 중지시켰다. 물과 CH_2Cl_2 로 추출한 후, 유기층을 $MgSO_4$ 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography) 하여 {4-[6-(4-Hydroxymethyl-phenoxy)-hexyloxy]-phenyl}-methanol (수율 83 %)을 제조하였다.

^1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ 7.73 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz), 7.69 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz), 4.72 (s, 4H), 3.64 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz), 3.35 (s, 2H), 1.82-1.74 (m, 4H), 1.31-1.17 (m, 4H).

구조식 2d의 합성



질소 분위기 하에서 {4-[6-(4-Hydroxymethyl-phenoxy)-hexyloxy]-phenyl}-methanol (1.2 g, 3.6 mmol)을 CH_2Cl_2 (80 mL)에 녹인 후 0°C로 온도를 낮추어서 PBr_3 1 M solution in CH_2Cl_2 (7.2 mL, 7.2 mmol)을 넣고 4시간 교반시켰다. 얼음물로 반응을 종결시킨 후 CH_2Cl_2 로 추출하고 유기층을 $MgSO_4$ 로 수분을 제거, 감압 하에서 용매를 제거한 후, 플래시 크로마토그래피 (flash chromatography)하여 구조식 2d (수율 60%)를 얻었다.

^1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) : δ 7.72 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz), 7.67 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz), 3.42 (s, 4H), 3.62 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz), 1.80-1.71 (m, 4H), 1.30-1.15 (m, 4H).

디아릴에테렌의 중합체 제조

실시예 1

구조식 1a (0.5 g)를 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹인 후 0°C로 온도를 낮추어서 $TiCl_4$ (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.8 mL를 넣은 후 30분 동안 교반시켰다. 여기에 클로로 메칠메칠 에테르 (0.15 mL) 을 가하고 온도를 상온으로 올려서 30분 동안 반응시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후 ethyl acetate로 추출하고 유기층의 수분을 $MgSO_4$ 로 제거하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 소량의 ethyl acetate에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시킨 후 필터하여 구조식 20a (0.25 g) 를 얻었다. 합성된 무게평균 분자량은 150000이고 분산도는 6.3로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-533nm, 형광성질-0.1이다.

실시예 2

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1a (0.5 g), $AlCl_3$ (0.05 g) 클로로 메칠메칠 에테르 (0.08 mL) 을 사용하여 구조식 20a (0.28 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 20000이고 분산도는 3.17로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 3

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1a (0.5 g), Cp_2FeCl_2 (0.005 g), 브로모 메틸메틸 에테르 (0.08 mL) 을 사용하여 구조식 20a (0.32 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 40000이고 분산도는 2.62로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 4

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1a (0.5 g), SnCl_4 (0.008 g), 클로로 메틸메틸 에테르 (0.07 mL), 1,2-dichloroethane (10 mL)을 사용하여 구조식 20a (0.35 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 8000이고 분산도는 2.59로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 5

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1b (0.39 g), ZnCl_2 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL, 클로로 메틸메틸 에테르 (0.07 mL) 을 사용하여 구조식 5a (0.28 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 28000이고 분산도는 3.12로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-553nm, 형광성질-2.0이다.

실시예 6

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1c (0.39 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL, 클로로 메틸메틸 에테르 (0.07 mL) 을 사용하여 구조식 6a (0.32 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 27000이고 분산도는 3.57로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-563nm, 형광성질-5.0이다.

실시예 7

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1d (0.53 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL, 클로로 메틸메틸 에테르 (0.07 mL) 을 사용하여 구조식 7a (0.42 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 45000이고 분산도는 3.12로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-583nm, 형광성질-4.0이다.

실시예 8

상기 실시예 1의 방법으로 제조하되, 구조식 1e (0.64 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL, 클로로 메틸메틸 에테르 (0.07 mL) 을 사용하여 구조식 8a (0.53 g)를 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 32000이고 분산도는 4.12로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-553nm, 형광성질-1.0이다.

실시예 9

구조식 1f (0.5 g)를 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹인 후 0℃로 온도를 낮추어서 TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL를 넣은 후 온도를 상온으로 올려서 2시간 동안 반응시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후 ethyl acetate로 추출하고 유기층의 수분을 MgSO_4 로 제거하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 소량의 ethyl acetate에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시후 필터하여 구조식 20a (0.35 g)를 얻었다. 합성된 무게평균 분자량은 25000이고 분산도는 2.8로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 10

상기 실시예 9의 방법으로 제조하되 화학식 1a (0.25 g), 화학식 1g (0.25 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 20a (0.31 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 30000이고 분산도는 2.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 11

상기 실시예 9의 방법으로 제조하되 화학식 1b (0.20 g), 화학식 1j (0.20 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 5a (0.28 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 33000이고 분산도는 2.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

공단량체를 말단으로 하여 고분자의 분자량을 조절하는 방법

실시예 12

화학식 1a (0.5 g), 화학식 2a (10 mg)을 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹인 후 0°C 로 온도를 낮추어서 TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL를 넣은 후 30분 동안 교반 시켰다. 여기에 클로로 메칠메칠 에테르 (0.08 mL) 을 가하고 온도를 상온으로 올려서 30분 동안 반응시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후 ethyl acetate로 추출하고 유기층의 수분을 MgSO_4 로 제거하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 소량의 ethyl acetate에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시후 필터 하여 구조식 9a (0.42 g)를 얻었다. 합성된 무게평균 분자량은 5200이고 분산도는 1.2로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-535nm, 형광성질-0.1이다.

실시예 13

상기 실시예 12의 방법으로 제조하되 구조식 1a (1.0 g), 구조식 2a (10 mg), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 2.0 mL, 클로로 메칠메칠 에테르 (0.15 mL) 을 사용하여 구조식 9a (0.82 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 11000이고 분산도는 1.5로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 14

상기 실시예 12의 방법으로 제조하되 구조식 1a (1.0 g), 구조식 2a (5mg), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 2.0 mL, 클로로 메칠메칠 에테르 (0.15 mL) 을 사용하여 구조식 9a (0.82 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 23000이고 분산도는 1.7로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다.

실시예 15

상기 실시예 12의 방법으로 제조하되 구조식 1m (1.3 g), 구조식 2a (5 mg), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 2.0 mL, 클로로 메칠메칠 에테르 (0.15 mL) 을 사용하여 구조식 10a (0.97 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 25000이고 분산도는 1.6로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-555nm, 형광성질-1.0이다.

실시예 16

상기 실시예 12의 방법으로 제조하되 구조식 1b (0.8 g), 구조식 2b (5 mg), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 2.0 mL, 클로로 메칠메칠 에테르 (0.15 mL) 을 사용하여 구조식 11a (0.62 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 17000이고 분산도는 2.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-554nm, 형광성질-3.0이다.

실시예 17

상기 실시예 12의 방법으로 제조하되 구조식 1b (0.8 g), 1l(10 mg), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 2.0 mL, 클로로 메틸메틸 에테르 (0.15 mL) 을 사용하여 구조식 12a (0.62 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 12000이고 분산도는 3.7로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-562nm, 형광성질-2.0이다.

두 가지 디아릴에텐으로 된 블록공중합체의 제조

실시예 18

구조식 1a (0.26 g), 구조식 1h (0.35 g)을 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹인 후 0℃로 온도를 낮추어서 TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL를 넣은 후 온도를 상온으로 올려서 2시간 동안 반응시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후 ethyl acetate로 추출하고 유기층의 수분을 MgSO_4 로 제거하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 소량의 ethyl acetate에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시후 필터하여 구조식 13a (0.45 g)를 얻었다. 합성된 무게평균 분자량은 25000이고 분산도는 2.8로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-572nm, 형광성질-2.0이다.

실시예 19

상기 실시예 18의 방법으로 제조하되 구조식 1a (0.26 g), 구조식 1i (0.38 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 구조식 13c (0.42 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 24000이고 분산도는 3.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-526nm, 형광성질-500이다.

실시예 20

상기 실시예 18의 방법으로 제조하되 구조식 1a (0.25 g), 구조식 1j (0.27 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 14a (0.33 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 21000이고 분산도는 3.2로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-567nm, 형광성질-2.0이다.

실시예 21

상기 실시예 18의 방법으로 제조하되 구조식 1b (0.20 g), 구조식 1k (0.35 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 14c (0.51 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 23000이고 분산도는 2.9로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-450nm, 형광성질-1000이다.

디아릴에텐과 공단량체의 블록공중합체 및 랜덤공중합체의 제조

실시예 22

구조식 1a (0.26 g), 구조식 2g (0.23 g)을 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹인 후 0℃로 온도를 낮추어서 TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL를 넣은 후 온도를 상온으로 올려서 2시간 동안 반응시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후 ethyl acetate로 추출하고 유기층의 수분을 MgSO_4 로 제거하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 소량의 ethyl acetate에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시후 필터하여 구조식 3a (0.35 g)를 얻었다. 합성된 무게평균 분자량은 12000이고 분산도는 3.3로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-530nm, 형광성질-50이다.

실시예 23

상기 실시예 22의 방법으로 제조하되 구조식 1d (0.20 g), 구조식 2g (0.23 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 15a (0.27 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 17000이고 분산도는 3.7로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-578nm, 형광성질-40이다.

실시예 24

상기 실시예 22의 방법으로 제조하되 구조식 1a (0.39 g), 구조식 2g (0.12 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 16a (0.31 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 7000이고 분산도는 4.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-542nm, 형광성질-10이다.

실시예 25

상기 실시예 22의 방법으로 제조하되 구조식 1g (0.26 g), 구조식 2c (0.15 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 17a (0.27 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 9000이고 분산도는 2.7로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-555nm, 형광성질-3.0이다.

실시예 26

상기 실시예 212 방법으로 제조하되 구조식 1a (0.26 g), 구조식 2d (0.22 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 18a (0.32 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 12000이고 분산도는 3.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-521nm, 형광성질-1.0이다.

실시예 27

상기 실시예 22의 방법으로 제조하되 구조식 1g (0.26 g), 구조식 2i (0.18 g), TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL을 사용하여 구조식 19a (0.22 g)을 합성하였다. 합성된 무게평균 분자량은 13000이고 분산도는 3.1로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-521nm, 형광성질-20.0이다.

실시예 28

구조식 1b (0.2 g), 구조식 2c (60 mg)를 10 mL의 CH_2Cl_2 에 녹인 후 0℃로 온도를 낮추어서 TiCl_4 (1 M solution in CH_2Cl_2) 1.0 mL를 넣은 후 30분 동안 교반시켰다. 여기에 클로로 메칠메칠 에테르 (0.08 mL) 을 가하고 온도를 상온으로 올려서 30분 동안 반응시켰다. 물로 반응을 종결시킨 후 ethyl acetate로 추출하고 유기층의 수분을 MgSO_4 로 제거하였다. 감압 하에서 용매를 제거한 후 소량의 ethyl acetate에 녹인 후 메탄올을 가하여 침전시후 필터하여 구조식 4a (0.15 g) 를 얻었다. 합성된 무게평균 분자량은 3000이고 분산도는 4.2로서 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 광변색 소자로서의 가공이 매우 용이하다. 착색 시 최대흡수 파장-554nm, 형광성질-4.0이다.

디아릴에텐 고분자의 산화반응**실시예 29**

구조식 20a (1.0 g)을 CH_2Cl_2 에 녹인다. 그 후 mCPBA (2.9 g)를 넣고 3일 동안 교반시킨다. 그 후 sat. Na_2SO_4 로 세척하고 washing한 후에 MgSO_4 로 물을 제거하고 감압 농축한다. CH_2Cl_2 로 추출하면 구조식 20b (1.0 g)을 얻을 수 있다. 착색 시 최대흡수 파장-412nm, 형광성질-2000이다.

비교예 1

상기의 디아릴에텐 디술폭시드 대신 구조식 1a을 에틸 아세테이트에 0.00001 M 의 농도로 용해시키고, 자외선을 조사하면 0.05이하의 낮은 흡광도 변화를 보인다. 또한 동일한 용액을 자외선으로 조사하여 광변색후 형광 분석기에서 330 nm의 단파장을 조사하면, 도면 3에 점선으로 보여진 바와 같이 낮은 형광성을 나타낸다. 착색 시 최대흡수 파장-523nm, 형광성질-1.0이다.

실시예 30-48

실시에 29의 반응물을 하기 표 1에 기재된 바와 같이 변경하여 산화반응을 통한 각종 디아릴에텐 고분자 산화물을 제조하였다.

[표 2]

실시 예 번호	반응물 구조식 (1g)	단량체당 mCPBA의 당량수	시간	product 구조식	수율 (%)	착색시과장/ 형광성질
30	3a	6	48	3b	88	420/3000
31	4a	8	24	4b	92	390/800
32	5a	6	24	5b	82	392/700
33	6a	6	24	6b	79	394/750
34	7a	10	36	7b	72	398/1300
35	8a	6	48	8b	92	416/2200
36	9a	7	48	9b	85	414/2000
37	10a	7	48	10b	95	400/2300
38	11a	7	24	11b	85	402/900
39	12a	8	24	12b	75	400/900
40	13a	10	48	13b	70	444/2500
41	13c	6	48	13b	75	444/2500
42	14a	10	48	14b	70	422/2700
43	14c	6	24	14b	78	422/2700
44	15a	6	24	15b	95	420/2700
45	16a	16	60	16b	65	414/2100
46	17a	8	48	17b	80	416/2200
47	18a	6	48	18b	88	412/1800
48	19a	8	60	19b	60	416/2700

도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조식 20a의 고분자를 에틸아세테이트에 용해한 후, 분광분석기로 분석한 스펙트럼이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조식 20b의 고분자를 에틸아세테이트에 용해한 후, 분광분석기로 분석한 스펙트럼이다. 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 광활성 고분자는 수초 내에 광변색 특성을 보임을 알 수 있다.

한편, 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 구조식 20b의 고분자를 에틸아세테이트에 용해한 후 광변색 반응시켜 형광 분석기로 분석한 스펙트럼이다. 비교예와는 달리 본 발명의 광활성 고분자는 광변색시 우수한 형광특성을 나타냄을 알 수 있다.

광변색 형광 박막의 제조

제조예 1

상기 실시예 35에서 제조된 구조식 8b (0.1 g)를 클로로포름 (0.3 g)에 용해시킨 후 상온에서 1시간 교반하였다. 제조된 용액을 0.45 μ m 주사기필터를 이용하여 거른 후 용액을 스핀코팅기를 사용하여 석영 기판 위에 도포하고 50℃의 오븐에서 감압 하에 12시간 건조시키면 석영기판 위에 우수한 접착성을 보이고 투광도 90% 이상의 광변색 박막이 제조된다. 제조된 박막에 자외선의 빛을 조사하면, 노란색으로 변화되며 빛을 차단하고 암실에서 보관하면 노란색이 유지된다. 또한 반복적으로 광조사할 때 상분리 현상이 발견되지 않았으며 가시광선의 빛을 조사하면 무색으로 돌아갔다.

제조예 2

상기 실시예 35 방법으로 제조된 구조식 8b (1 g)과 지지체로서 폴리메틸메타크릴레이트 (9 g)을 클로로포름 및 테트라클로로에탄 공용매 10 mL 에 용해시키고, 스핀코팅기로 석영유리기판에 도포한다. 기판을 진공오븐 80도로 고정 후 4시간 동안 용매를 건조시키면 두께 5 미크론의 투명한 박막이 제조된다. 제조된 박막에 자외선의 빛을 조사하면, 노란색으로 변화되며 빛을 차단하고 암실에서 보관하면 노란색이 유지된다. 또한 반복적으로 광조사할 때 상분리 현상이 발견되지 않았으며 가시광선의 빛을 조사하면 무색으로 돌아갔다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 광활성 고분자는 광변색성이 우수하고 형광 효율도 양호하다. 또한, 형광분자를 치환시키지 않고도 광변색 효율과 형광 효율이 높고 박막으로 가공이 가능하므로, 광기록, 광스위치, 표시소자, 센서 등에 유용하게 사용될 수 있다.

더불어, 본 발명의 광활성 고분자의 제조방법에 따르면, 고분자 백분을 이루는 디아릴에텐의 반응성을 높일 수 있어 효율적이다.

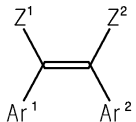
(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 하기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체 0.01 내지 100몰%; 및

(b) 하기 화학식 2로 표시되는 단량체들로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 단량체 0 내지 99.9몰%를 포함하는 단량체가 중합된 광활성 고분자.

<화학식 1>

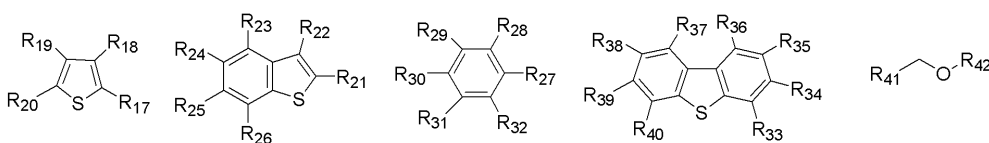


상기 화학식 1에서, Z^1 및 Z^2 는 각각 시아노기이거나, Z^1 과 Z^2 가 서로 결합하여 말레인무수물(Maleic anhydride), 말레이미드(Maleimide), 디하이드로티오펜(Dihydrothiophene), 티오펜(Thiophene) 및 불소로 치환 또는 비치환된 4~6원자 고

리로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 서로 독립적으로

로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 여기서 X는 O, S, NH, N-CH₃, 술폰(SO₂) 및 술폭사이드(SO)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, R₁ 내지 R₁₆은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 벤젠환, 치환 또는 비치환된 티오펜, 치환 또는 비치환된 비닐기, 치환 또는 비치환된 알킨기, -C(=O)CH₃, 이속사졸기, -C(=O)-CH₂-Ar³, -C(=O)-Ar⁴ 및 -N(Ar⁵)₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이되, (R₁ 및 R₃)중의 어느 하나 이상, (R₄ 및 R₆)중의 어느 하나 이상, (R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁)중의 어느 하나 이상 및 (R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆)중의 어느 하나 이상이 각각 수소 또는 알킬 할라이드이고, 여기서 Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠환이거나 티오펜이다.

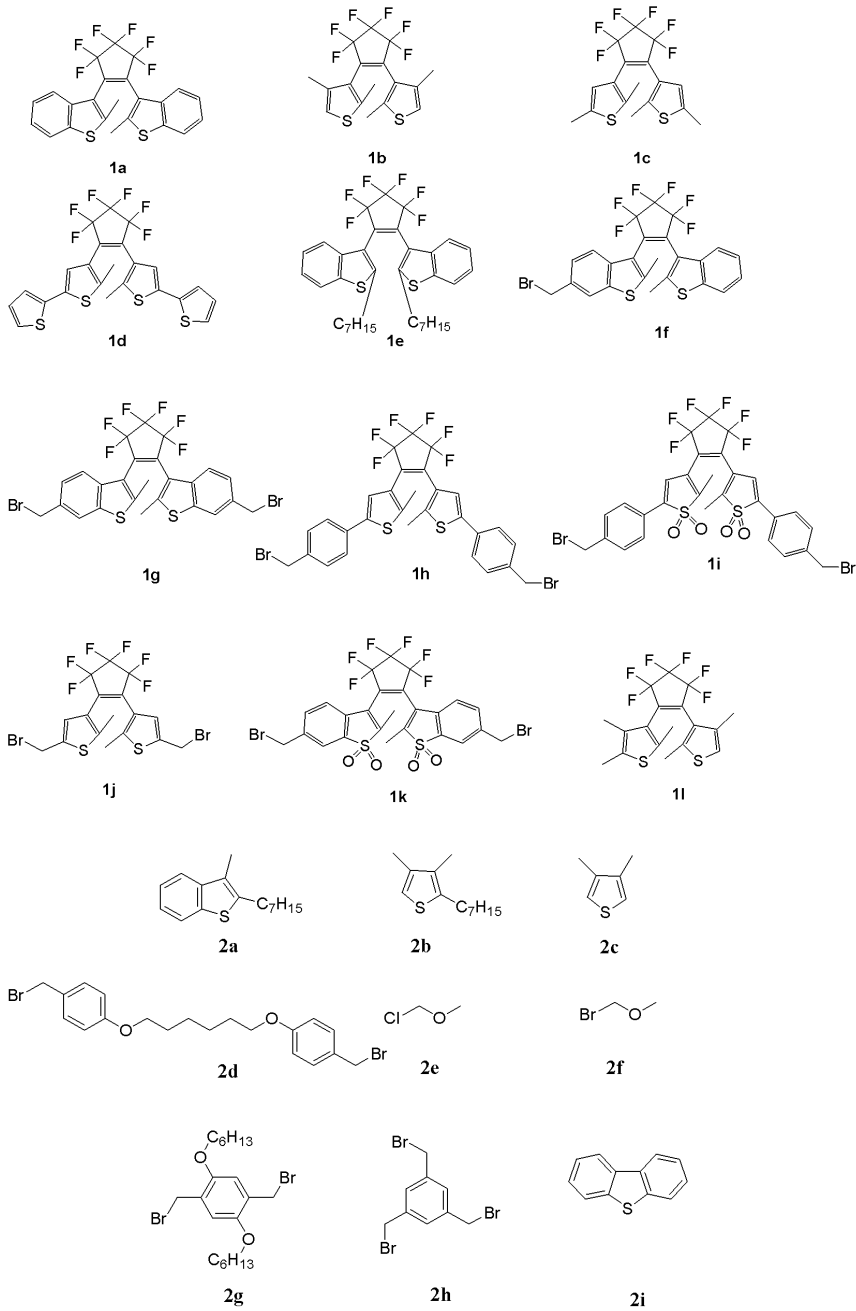
<화학식 2>



상기 화학식 2에서, R_{17} 내지 R_{40} 는 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 벤젠환, 치환 또는 비치환된 티오펜, 치환 또는 비치환된 비닐기, 치환 또는 비치환된 알킨기, $-C(=O)CH_3$, 이속사졸기, $-C(=O)-CH_2-Ar^3$, $-C(=O)-Ar^4$ 및 $-N(Ar^5)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이되, (R_{17} 내지 R_{20})중의 어느 하나 이상, (R_{21} 내지 R_{26})중의 어느 하나 이상, (R_{27} 내지 R_{32})중의 어느 하나 이상, (R_{33} 내지 R_{40})중의 어느 하나 이상이 각각 수소 또는 알킬 할라이드이고, 여기서 Ar^3 , Ar^4 및 Ar^5 는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠환이거나 티오펜이고, R_{41} 은 염소 또는 브롬이고, R_{42} 은 치환 또는 비치환된 C_1-C_7 알킬기이다.

청구항 2.

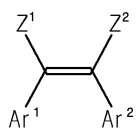
제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체가 하기 화학식 1a 내지 1l로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 2로 표시되는 단량체들은 하기 화학식 2a 내지 2i로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 광활성 고분자.



청구항 3.

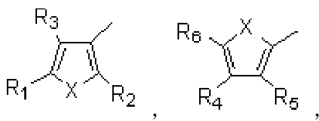
(a) 하기 화학식 1로 표시되는 디아릴에텐 단량체 0.01 내지 100몰%; 및 (b) 하기 화학식 2로 표시되는 단량체들로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 단량체 0 내지 99.9몰%로 이루어진 단량체를 용매하에서 금속할라이드 촉매를 첨가하여 중합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 광활성 고분자의 제조방법.

<화학식 1>



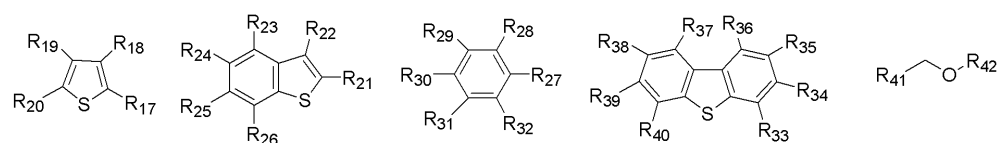
상기 화학식 1에서, Z^1 및 Z^2 는 각각 시아노기이거나, Z^1 과 Z^2 가 서로 결합하여 말레인무수물(Maleic anhydride), 말레이미드(Maleimide), 디하이드로티오펜(Dihydrothiophene), 티오펜(Thiophene) 및 불소로 치환 또는 비치환된 4~6원자 고

리로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 서로 독립적으로



로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 여기서 X는 O, S, NH, N-CH₃, 술폰(SO₂) 및 술폭사이드(SO)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, R₁ 내지 R₁₆은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 벤젠환, 치환 또는 비치환된 티오펜, 치환 또는 비치환된 비닐기, 치환 또는 비치환된 알킨기, -C(=O)CH₃, 이속사줄기, -C(=O)-CH₂-Ar³, -C(=O)-Ar⁴ 및 -N(Ar⁵)₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이되, (R₁ 및 R₃)중의 어느 하나 이상, (R₄ 및 R₆)중의 어느 하나 이상, (R₈, R₉, R₁₀ 및 R₁₁)중의 어느 하나 이상 및 (R₁₃, R₁₄, R₁₅ 및 R₁₆)중의 어느 하나 이상이 각각 수소 또는 알킬 할라이드이고, 여기서 Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠환이거나 티오펜이다.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, R₁₇ 내지 R₄₀는 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀ 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 치환 또는 비치환된 벤젠환, 치환 또는 비치환된 티오펜, 치환 또는 비치환된 비닐기, 치환 또는 비치환된 알킨기, -C(=O)CH₃, 이속사줄기, -C(=O)-CH₂-Ar³, -C(=O)-Ar⁴ 및 -N(Ar⁵)₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이되, (R₁₇ 내지 R₂₀)중의 어느 하나 이상, (R₂₁ 내지 R₂₆)중의 어느 하나 이상, (R₂₇ 내지 R₃₂)중의 어느 하나 이상, (R₃₃ 내지 R₄₀)중의 어느 하나 이상이 각각 수소 또는 알킬 할라이드이고, 여기서 Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠환이거나 티오펜이고, R₄₁은 염소 또는 브롬이고, R₄₂은 치환 또는 비치환된 C₁-C₇ 알킬기이다.

청구항 4.

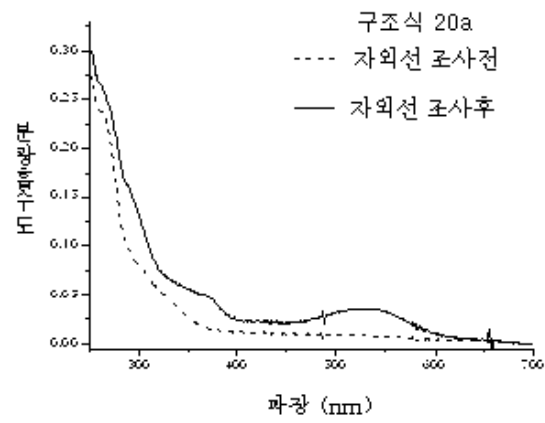
제3항에 있어서, 상기 금속할라이드 촉매는 TiCl₄, SnCl₄, ZnCl₂, Cp₂FeCl₂ 및 AlCl₃로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 광활성 고분자의 제조방법.

청구항 5.

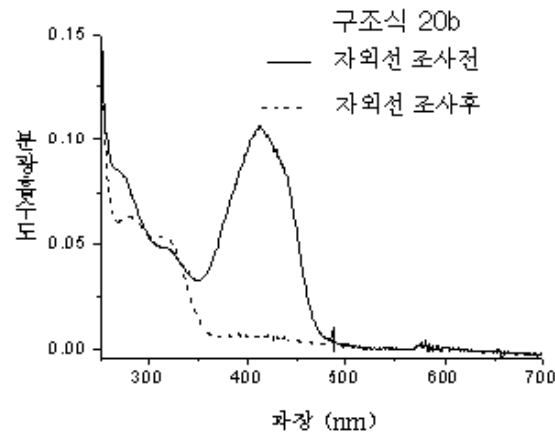
제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 화학식 1으로 표시되는 디아릴에텐 단량체의 X가 S 또는 SO일때, 제1항의 중합단계 이후에 산화제를 이용하여 술폭화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 광활성 고분자의 제조방법.

도면

도면1



도면2



도면3

