



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월28일
 (11) 등록번호 10-1130094
 (24) 등록일자 2012년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) *C09B 57/00* (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7019176
 (22) 출원일자(국제) 2004년04월01일
 심사청구일자 2009년03월31일
 (85) 번역문제출일자 2005년10월07일
 (65) 공개번호 10-2006-0002963
 (43) 공개일자 2006년01월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/050403
 (87) 국제공개번호 WO 2004/090046
 국제공개일자 2004년10월21일

(30) 우선권주장
 03100972.3 2003년04월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

EP0648770 A
 WO1990001480 A1

전체 청구항 수 : 총 7 항

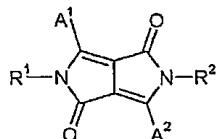
심사관 : 고영수

(54) 발명의 명칭 형광성 디케토피롤로피롤

(57) 요 약

본 발명은 화학식 I의 형광성 디케토피롤로피롤, 이의 제조방법 및 잉크, 착색제, 피복물용 착색 플라스틱, 비-충격-프린팅 물질, 칼라 필터, 화장품, 중합체성 잉크 입자 또는 토너 제조, 형광 트레이서로서, 색 변화 매질, 고체 염료 레이저 및 전기발광 장치에서의 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I



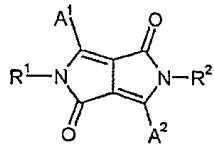
본 발명에 따르는 조성물을 포함하는 발광 장치는 전기 에너지 이용 효율이 높고 휘도가 높다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 형광성 디케토피롤로피롤.

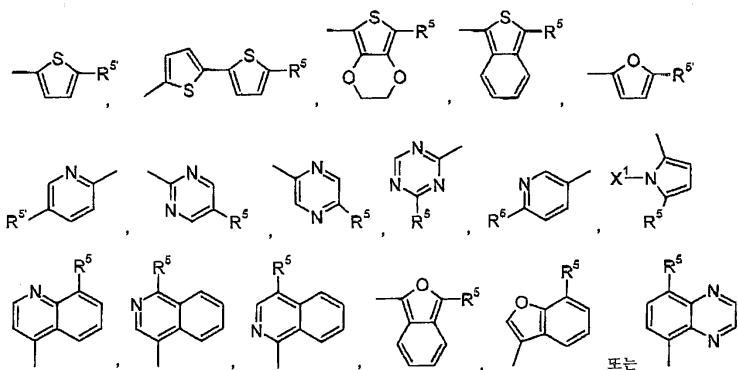
화학식 I



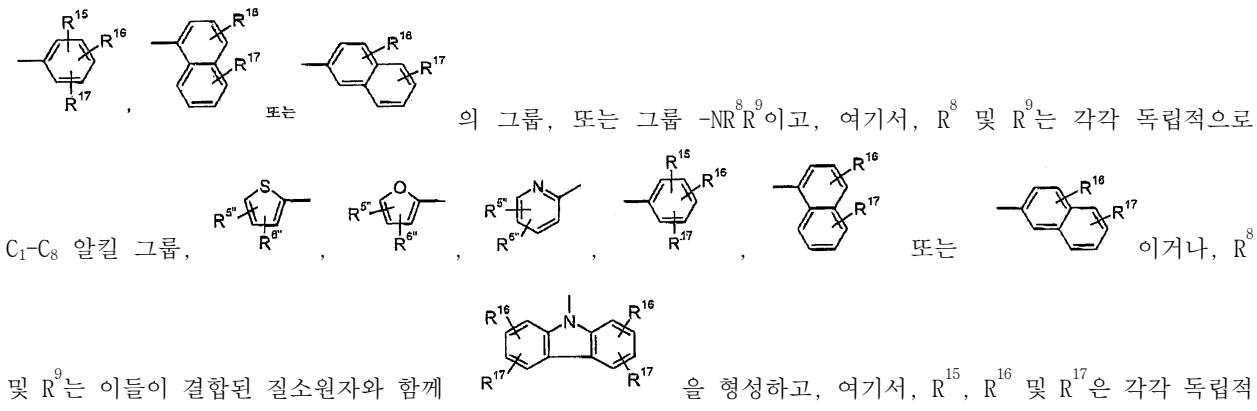
위의 화학식 I에서,

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬 그룹; C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹; C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬 그룹; C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬 그룹; A^3 및 $-CR^3R^4-(CH_2)_m-A^3$ 으로부터 선택되고, 여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬, 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, A^3 은 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

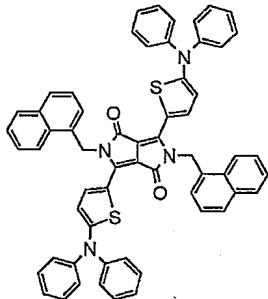
A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 화학식



의 그룹이고, 여기서, R^5 는 수소원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_8 알콕시 그룹, 화학식



으로 수소, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 페닐이고, R^{5'}는 수소를 제외한 R⁵이고, R^{5''} 및 R^{6''}는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시이고, X¹은 수소 또는 C₁-C₈ 알킬 그룹이고, A¹ 및 A²가 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나의 헤테로 원자를 함유하는 단일 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환인 경우, 그룹 R⁵, R⁶ 및 R⁷ 중의 하나 이상은 수소원자가 아니고,



단, 화학식 I의 화합물에서 화합물

은 제외된다.

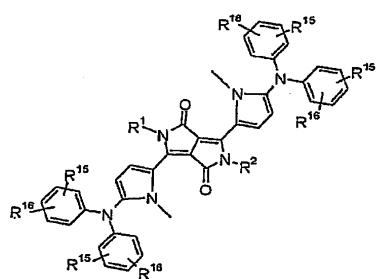
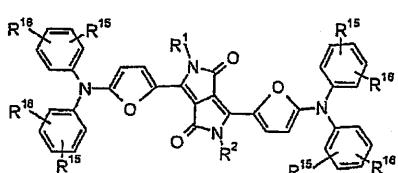
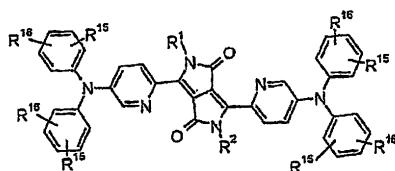
청구항 2

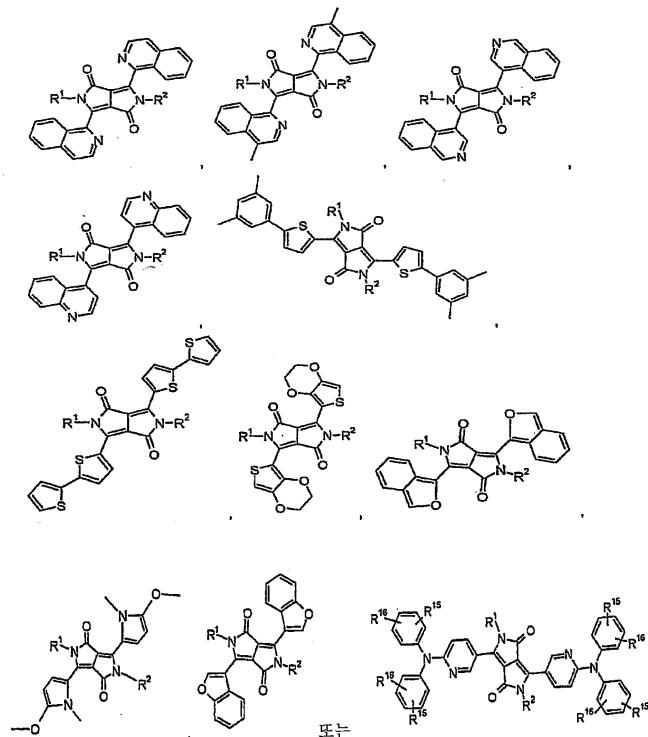
제1항에 있어서,

R¹ 및 R²가 각각 독립적으로 C₁-C₈ 알킬; C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C₅-C₁₂ 사이클로알킬; C₁-C₄ 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 C₅-C₁₂ 사이클로알킬; C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸; 및 -CR³R⁴-(CH₂)_m-A³로부터 선택되고, 여기서, R³ 및 R⁴는 수소이고, A³은 C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m은 0 또는 1인, 형광성 디케토피롤로피를.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물이 화학식





의 디케토피롤로피롤이고, 여기서, R^1 및 R^2 가 각각 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬 그룹; C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시 그룹에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5-C_7 사이클로알킬 그룹; C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5-C_7 사이클로알킬 그룹, 또는 비치환되거나 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 할로겐 또는 시아노에 의해 치환된 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 C_5-C_7 사이클로알킬 그룹; 또는 비치환되거나 C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시 그룹에 의해 1 내지 3회 치환된 C_7-C_{14} 아르알킬 그룹이고, R^{15} 및 R^{16} 이 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 페닐인, 형광성 디케토피롤로피롤.

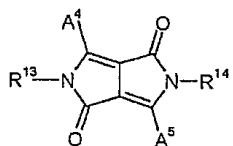
청구항 4

게스트 발색단 및 호스트 발색단을 포함하고, 상기 게스트 발색단의 흡수 스펙트럼이 상기 호스트 발색단의 형광 방출 스펙트럼에 중첩되고, 상기 호스트 발색단이 광발광 방출 피크가 500 내지 720nm인 디케토피롤로피롤이고, 상기 호스트 발색단, 상기 게스트 발색단 또는 이들 둘 다가 제1항에 기재된 화학식 I의 디케토피롤로피롤인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 호스트 발색단이 화학식 II의 디케토피롤로피롤("DPP")인 조성물.

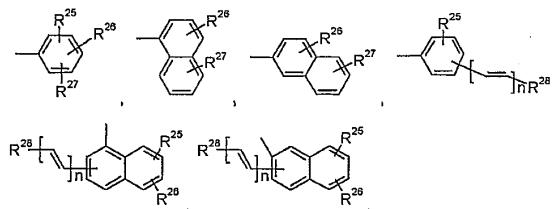
화학식 II



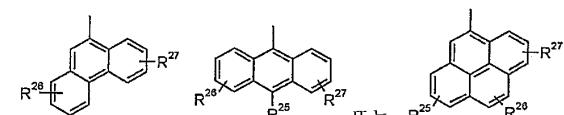
위의 화학식 II에서,

R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬; C_5-C_{12} 사이클로알킬; C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수

있는 C_5-C_{12} -사이클로알킬; 실릴; A^6 또는 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$ 이고, 여기서, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 수소, 불소, 염소, 브롬, 시아노; 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_4 알킬; 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, A^6 은 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, 이들 라디칼은 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 할로겐, 니트로, 시아노; C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐; 또는 $-NR^{23}R^{24}$ (여기서, R^{23} 및 R^{24} 는 수소, C_1-C_{25} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_6-C_{24} 아릴이고, 당해 C_6-C_{24} 아릴은 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 할로겐 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있거나, 또는 C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있다)에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있고, m 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,



A^4 및 A^5 는 각각 독립적으로



이고, 여기서, R^{25} , R^{26} 및 R^{27} 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{25}

알킬, $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-A^6$, 시아노, 할로겐, $-OR^{29}$, $-S(O)_pR^{30}$; 또는 C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, 여기서, R^{29} 는 C_1-C_{25} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬, $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$, C_6-C_{24} 아릴, 또는 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 라디칼로서, 상기 헤�테로사이클릭 환은 탄소원자 및 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤�테로 원자로 이루어진 5 내지 7개의 환 원자를 포함하고, R^{30} 은 C_1-C_{25} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬 또는 $-CR^{11}R^{12}-(CH_2)_m-Ph$ 이고, R^{28} 은 C_2-C_{20} 헤�테로아릴 또는 C_6-C_{24} 아릴이고, p 는 0, 1, 2 또는 3이고, m 및 n 은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

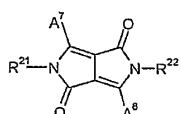
청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 기재된 형광성 디케토페롤로페롤, 또는 제4항 또는 제5항에 기재된 조성물을 포함하는 전기발광 장치.

청구항 7

화학식 III의 디케토페롤로페롤.

화학식 III

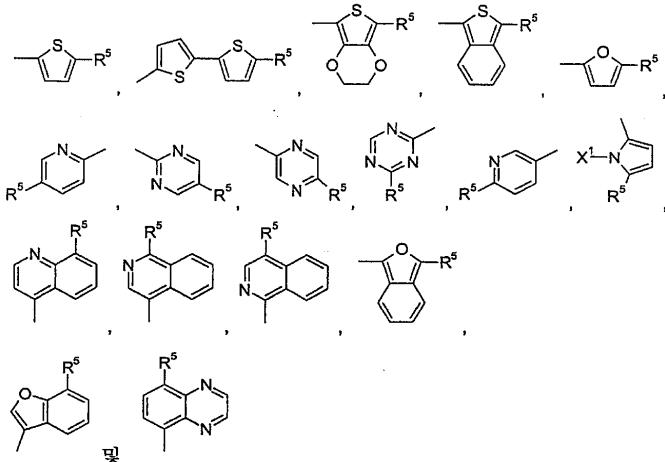


위의 화학식 III에서,

R^{21} 및 R^{22} 는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1-C_{25} 알킬 그룹; C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹; C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 이들 둘 다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬 그룹; 비치환되거나 C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2

회 축합될 수 있는 C₅-C₁₂ 사이클로알킬 그룹; A³ 및 -CR³R⁴-(CH₂)_m-A³으로부터 선택되고, 여기서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₄ 알킬, 또는 C₁-C₄ 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, A³은 C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시 또는 이들 둘다에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

A⁷ 및 A⁸은 각각 독립적으로



으로부터 선택되고, 여기서, R⁵는 염소 원자 또는 브롬 원자이고, X¹은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

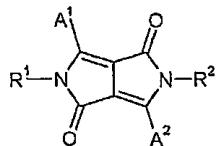
삭제

명세서

[0001] 본 발명은 화학식 I의 형광성 디케토피롤로피롤(DPP), 이의 제조방법 및 잉크, 착색제, 피복물용 착색 플라스틱, 비-충격-프린팅 물질, 칼라 필터, 화장품, 중합체성 잉크 입자 또는 토너 제조, 형광 트레이서로서,

색 변화 매질, 염료 레이저 및 전기발광 장치에서의 이의 용도에 관한 것이다.

화학식 I

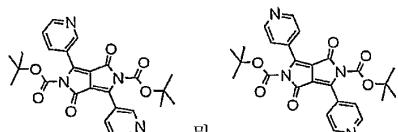


[0002]

본 발명에 따르는 화합물을 포함하는 발광 장치는 전기 에너지 이용 효율이 높고 휘도가 높다.

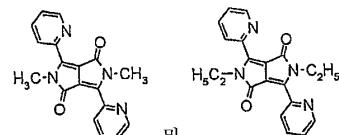
[0004]

EP-A 제648770호는 카바메이트 그룹을 함유하는 DPP 및 형광 염료로서의 이의 용도에 관한 것이다. 실시예 6 및 9에서, 다음의 DPP 화합물이 각각 기술되어 있다.



[0005]

제WO 90/01480호는 다른 DPP 화합물 중에서 2개 이상의 상이한 색상 형태의 물질 및 저장 매질에서의 이의 용도에 관한 것이고, 여기서 하나의 색상은 에너지를 적용시켜 다른 색상으로 전환시킬 수 있다. 실시예 10 및 11에서, 다음의 DPP 화합물이 각각 기술되어 있다.



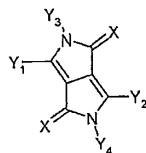
[0007]

진공 증발 방법에 의해 유기 형광 물질을 함유하는 유기 전기발광("EL") 장치를 제조하는 것이 현재 통상적이다 [참조: Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)]. 일반적으로, 두가지 유형의 진공 증발 방법이 발광 물질의 구성에 따라 적용된다: 1성분형 방법 및 2성분형(또는 "호스트-캐스트형" 또는 "이원 시스템") 방법[참조: J. Appl. Phys., 65, 3610 (1989)].

[0009]

JP-A2,296,891호(Ricoh)는 양극, 음극 및, 음극과 양극 사이에 위치하는 하나의 유기 화합물 층 또는 다수의 유기 화합물 층을 포함하나, 홀 수송 물질을 포함하지 않는 전기발광 소자를 청구하고 있다. 상기 유기 화합물 층 중의 하나 이상의 층은 화학식 II''의 피롤로피롤 화합물을 함유하는 층이다.

화학식 II''



[0010]

위의 화학식 II''에서,

[0012]

Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 그룹이고,

[0013]

Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환되거나 치환되지 않은 알킬 또는 아릴 그룹이고,

[0014]

X는 산소 또는 황원자이다.

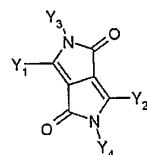
[0015]

4개의 화합물이 명백하게 언급된다. 즉, 모든 경우에서 X가 산소이고, (a) Y₃ 및 Y₄가 메틸이고, Y₁ 및 Y₂가 p-톨릴인 화합물, (b) Y₃ 및 Y₄가 메틸이고, Y₁ 및 Y₂가 수소인 화합물, (c) Y₃ 및 Y₄가 수소이고, Y₁ 및 Y₂가 p-톨릴인 화합물, 및 (d) Y₃, Y₄ 및 Y₁이 수소이고, Y₂가 p-클로로페닐인 화합물. 화학식 II''의 DPP가 단독으로 사

용되는 경우, 즉 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이토)알루미늄("Alq₃")의 첨가 없이 방출이 관찰되지 않는다.

[0016] JP-A2 제5,320,633호(Sumitomo)는 한 쌍의 전극 사이에 0.005 내지 15중량부의 양으로 화학식 I'의 DPP의 발광 물질을 포함하고, 하나 이상의 전극이 투명하거나 반투명한 유기 EL 장치를 청구하고 있다.

화학식 I'



[0017]

[0018] 위의 화학식 I'에서,

[0019] Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 C₆-C₁₄ 아릴 그룹 또는 C₆-C₁₂ 헤테로사이클릭 그룹, 예를 들면, 티에닐, 2-페리딜, 3-페리딜 및 4-페리딜이고,

[0020]

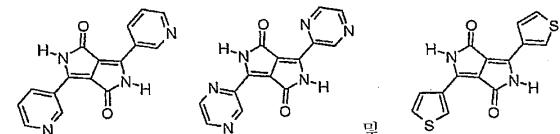
Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 수소원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹 또는 C₆-C₁₄ 아릴 그룹이다.

[0021]

주 청구항이 Alq₃의 사용에 대하여 청구하고 있지 않지만, 명세서 및 실시예, 특히 비교 실시예 2로부터 Alq₃이 청구된 EL 소자 또는 장치에 필수 요소임이 명백하다.

[0022]

JP-A2 제9003448호(Toyo)에는 한 쌍의 전극 사이에 전자 수송 물질로서 DPP 화합물을 함유하는 발광 층 또는 발광 층 및 전자 주입 층을 포함하는 유기 화합물 박막 층을 갖는 유기 EL 소자가 기술되어 있으며, 전자 주입 층은 전자 수송 물질로서 DPP 화합물을 함유한다. 다음 3개의 헤테로아릴파롤로피롤이 명백하게 언급된다.



[0023]

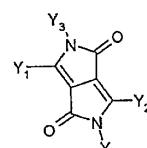
[0024] 청구된 EL 장치의 단점은 실시예에 따라 항상 Alq₃ 및 펜안트렌 디아민(홀 주입 물질로서)이 사용되어야 한다는 것이다.

[0025]

EP-A 제499,011호에는 화학식 I'의 DPP 화합물을 포함하는 전기발광 장치가 기술되어 있다.

[0026]

화학식 I'



[0027]

[0028] 위의 화학식 I'에서,

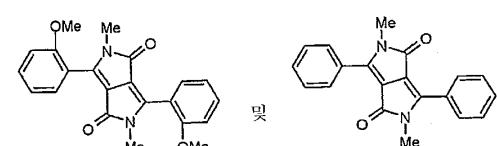
[0029] Y₁ 및 Y₂는 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹, 3-페리딜 그룹 또는 4-페리딜 그룹이고,

[0030]

Y₃ 및 Y₄는 각각 독립적으로 수소원자, C₁-C₁₈ 알킬 그룹, C₃-C₁₈ 알케닐 그룹이고, 이중 결합은 C₁-위치에 존재하지 않는다.

[0031]

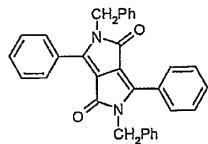
실시예 1 및 7에서, 다음의 DPP 화합물이 명백하게 언급된다.



[0032]

[0033] 제WO 98/33862호에는 전기발광 장치에서 게스트 분자로서 화학식 IV'의 DPP 화합물의 용도가 기술되어 있다.

화학식 IV'

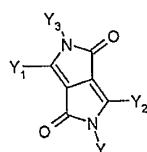


[0034]

[0035] EP-A 제1087005호는 Y^1 및 Y^2 가 치환되지 않거나 치환될 수 있는 그룹으로부터 유도됨을 특징으로 하는, 화학식 I'의 형광성 N-치환된 디케토피롤로피롤("DPP")에 관한 것이다.

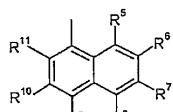
[0036]

화학식 I'



[0037]

[0038] EP-A 제1087006호는 (a) 양극, (b) 흘 수송 층, (c) 발광 층, (d) 임의의 전자 수송 층 및 (e) 음극 및 발광 물질의 순서로 포함되는 전기발광 장치에 관한 것이며, 여기서, 발광 물질은 화학식 I'의 디케토피롤로피롤("DPP")이다.



[0039]

제WO 03/002672호는 Y^1 및 Y^2 가 1-나프틸 그룹으로부터 유도됨을 특징으로 하는 화학식 I'의 디케토피롤로피롤에 관한 것이다.

[0040]

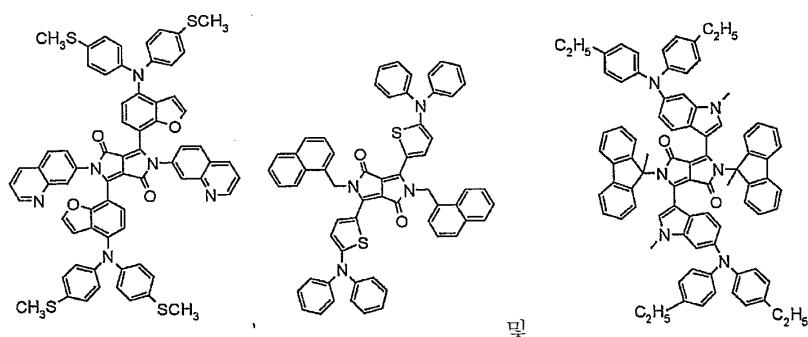
제PCT/EP03/00650호에는 하기 화학식 IV의 DPP 게스트 발색단 및 하기 화학식 II의 DPP 호스트 발색단을 포함하는 EL 장치가 기술되어 있다.

[0041]

EP-A 제1,253,151호에는 하나 이상의 (a) DPP 유도체 및 형광 피크 파장 범위가 580 nm 내지 720nm인 유기 형광 물질 및 (b) 피로메텐 금속 착물을 포함하는 EL 장치가 기술되어 있다[참조: JP2001 257077, JP2001 257078, 및 JP2001 297881 (Toray)].

[0042]

제WO 03/048268호는 폐릴렌 환을 갖는 화합물 및 DPP 골격을 갖는 화합물을 포함하는 EL 소자용 조성물에 관한 것이다. 다음의 3개의 헤테로아릴피롤로피롤이 명백하게 언급된다.



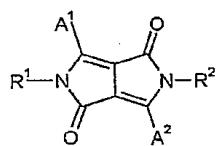
[0043]

[0044] 놀랍게도, 특히 발광 물질로서 특정 DPP 화합물 또는 특정 DPP 화합물의 배합물이 사용되는 경우, 전기 에너지

이용 효율 및 회도가 높은 발광 장치가 수득될 수 있음을 발견하였다.

[0045] 따라서, 본 발명은 화학식 I의 형광성 디케토피롤로피롤에 관한 것이다.

[0046] 화학식 I



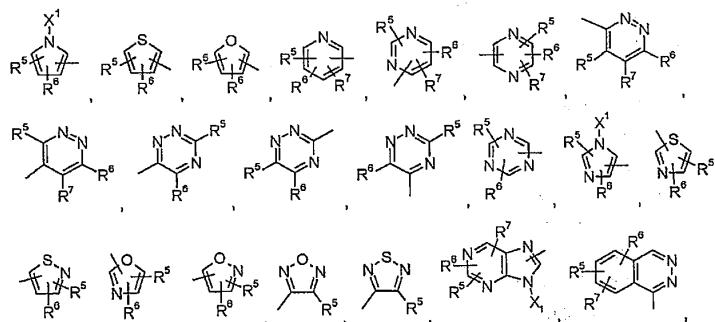
[0047]

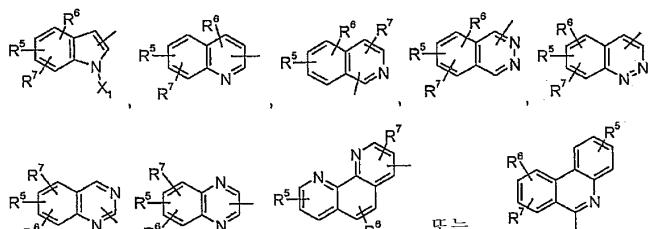
[0048] 위의 화학식 I에서,

[0049] R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고, 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬 그룹; C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹; 사이클로알킬 그룹; C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로알킬 그룹; 알케닐 그룹, 사이클로알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 할로알킬 그룹, 할로알케닐 그룹, 할로알키닐 그룹, 케톤 또는 알데하이드 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 케톤 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, A^3 및 $-CR^3R^4-(CH_2)_m-A^3$ 으로부터 선택되고, 여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬, 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, A^3 은 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴, 특히 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

[0050] A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자를 함유하는 5원 헤테로사이클릭 환, 또는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자를 함유하는 6원 헤테로사이클릭 환을 포함하는 그룹이고, A^1 및 A^2 가 화학식

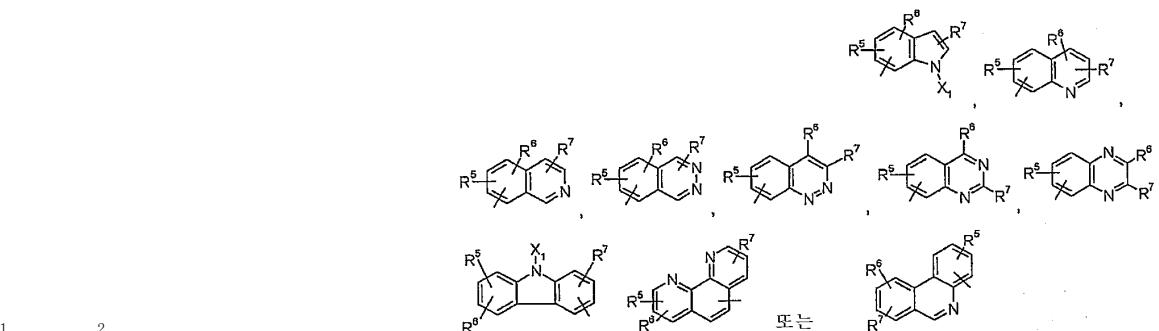
또는 의 단일 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환인 경우, 상기 헤테로사이클릭 환은 C_1-C_{25} 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아르알킬 그룹, 알케닐 그룹, 사이클로알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, 알콕시 그룹, 알킬티오 그룹, 아릴 에스테르 그룹, 아릴 티오에스테르 그룹, 아릴 그룹, 헤테로사이클릭 그룹, 할로겐 원자, 할로알킬 그룹, 할로알케닐 그룹, 할로알키닐 그룹, 시아노 그룹, 알데하이드 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 니트로 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 비닐 그룹 및 그룹 NR^8R^9 로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환되고, 여기서, R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 헤테로아릴 그룹, 헤테로사이클릭 그룹 또는 아르알킬 그룹이거나, R^8 및 R^9 는 이들이 결합된 질소원자와 함께 1 또는 2개의 임의로 치환된 페닐 그룹에 의해 축합될 수 있는 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환을 형성하고, 여기서, 헤테로사이클릭 환은 DPP 기본 단위에 직접 결합되고, 특히





[0051]

이거나,

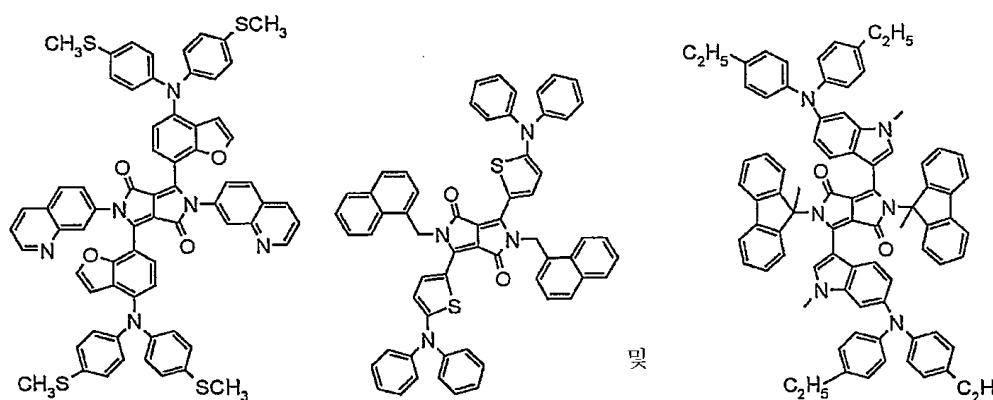


[0052]

 A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 그룹

이고,

여기서, R^5 , R^6 및 R^7 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, C_1-C_{25} 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아르알킬 그룹, 알케닐 그룹, 사이클로알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, 알콕시 그룹, 알킬티오 그룹, 아릴 에테르 그룹, 아릴 티오에테르 그룹, 아릴 그룹, 헤테로사이클릭 그룹, 할로겐 원자, 할로알킬 그룹, 할로알케닐 그룹, 할로알키닐 그룹, 시아노 그룹, 알데하이드 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 니트로 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, 치환되거나 치환되지 않은 비닐 그룹 및 그룹 NR^8R^9 로부터 선택되고, 여기서, R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 헤테로아릴 그룹, 헤테로사이클릭 그룹 또는 아르알킬 그룹이거나, R^8 및 R^9 는 이들이 결합된 질소원자와 함께 1 또는 2개의 임의로 치환된 페닐 그룹에 의해 축합될 수 있는 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환을 형성하거나, 2개 이상의 인접한 치환체 R^5 내지 R^7 은 방향족 또는 지방족 융합 환 시스템을 형성하고, X_1 은 수소원자, C_1-C_{25} 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아르알킬 그룹, 아릴 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹이고,

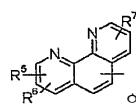


[0053]

단, 화합물 된다.

은 제외

[0054]

 A^1 및 A^2 는 상이할 수 있으나, 바람직하게는 동일하다. A^1 및 A^2 가 화학식

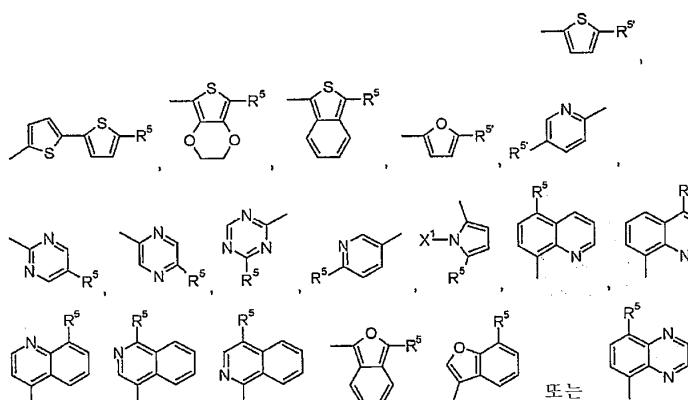
의 그룹인 경우, 이들은

바람직하게는 화학식 의 그룹이고, 여기서, R^5' 는 수소를 제외한 R^5 이다.

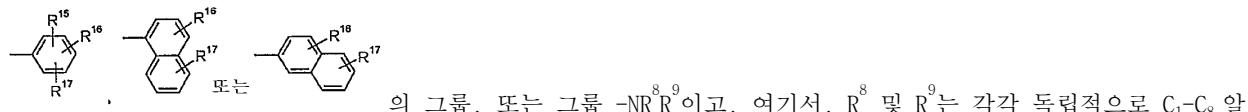
[0055] 본 발명의 바람직한 양태에서, A^1 및 A^2 가 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나의 헤테로원자를 함유하는 단일 5원 또는 6원 헤�테로사이클릭 환인 경우, 하나 이상의 그룹 R^5 , R^6 및 R^7 은 수소원자가 아닙니다.

[0056] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 하나 이상의 그룹 R^5 , R^6 및 R^7 은 수소원자가 아니다.

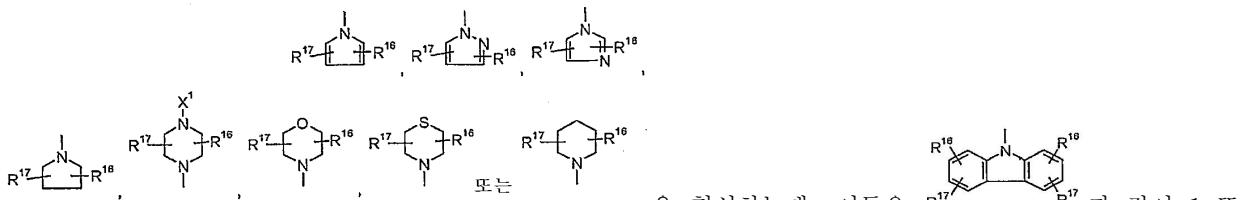
[0057] 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_1-C_{14} 알킬; C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 특히 사이클로헥실; C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 특히 사이클로헥실; C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸; 및 $-CR^3R^4-(CH_2)_m-A^3$ 으로부터 선택되고, 여기서, R^3 및 R^4 는 수소이고, A^3 은 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m 은 0 또는 1이다.



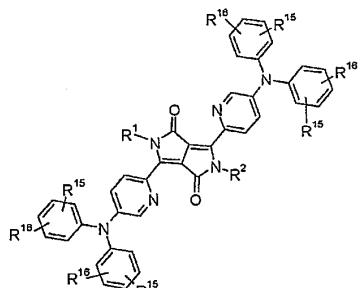
[0058] 바람직하게는, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로
부터 선택되고, 여기서, R^5 는 수소원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_8 알콕시 그룹, 화학식



킬, A¹, 예를 들면, 또는 R⁸- 또는 R⁸- 또는 R⁸- 특히 R¹⁷- 또는 R¹⁷- 이거나, R⁸ 및 R⁹는 이들이 결합된 질소원자와 함께 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환, 예를 들면,



는 2개의 임의로 치환된 페닐 그룹에 의해 축합될 수 있고, 여기서, R^{15} , R^{16} 및 R^{17} 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시 또는 페닐이고, $R^{5'}$ 는 수소를 제외한 R^5 이고, $R^{5''}$ 및 $R^{6''}$ 는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시이고, X^1 은 수소 또는 C_1-C_8 알킬이다.

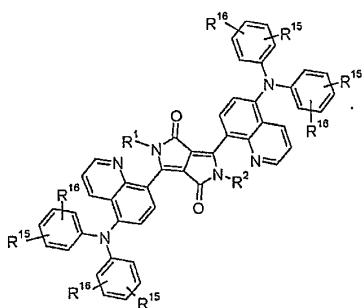
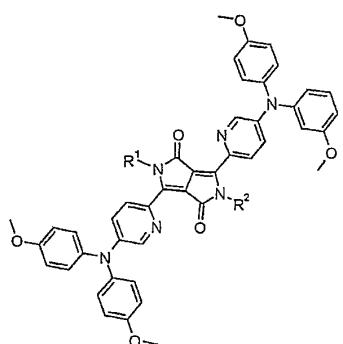
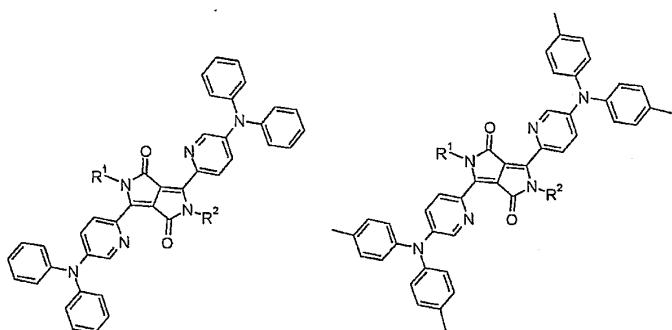


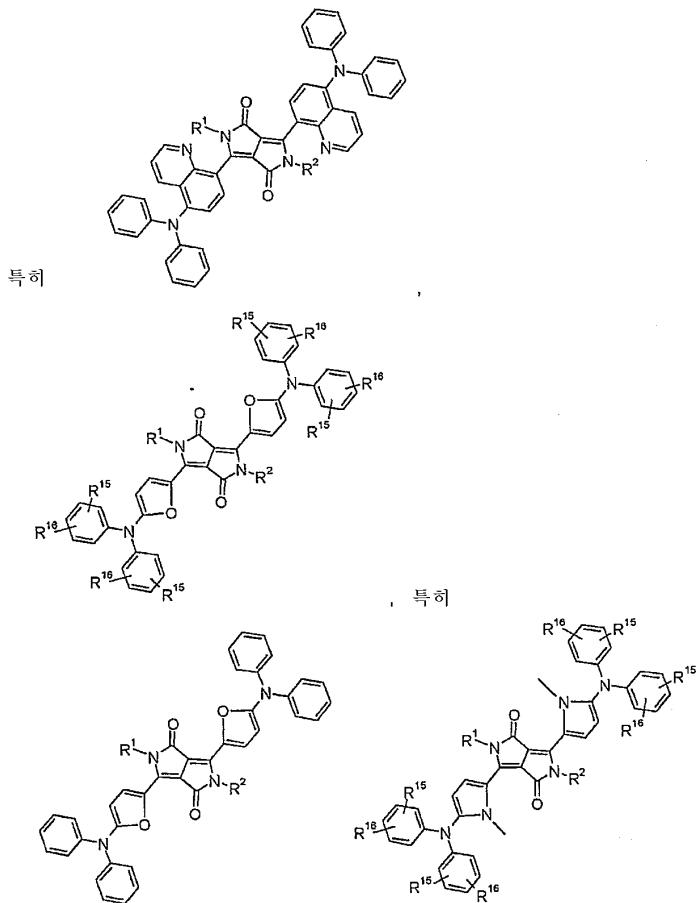
[0059]

화학식

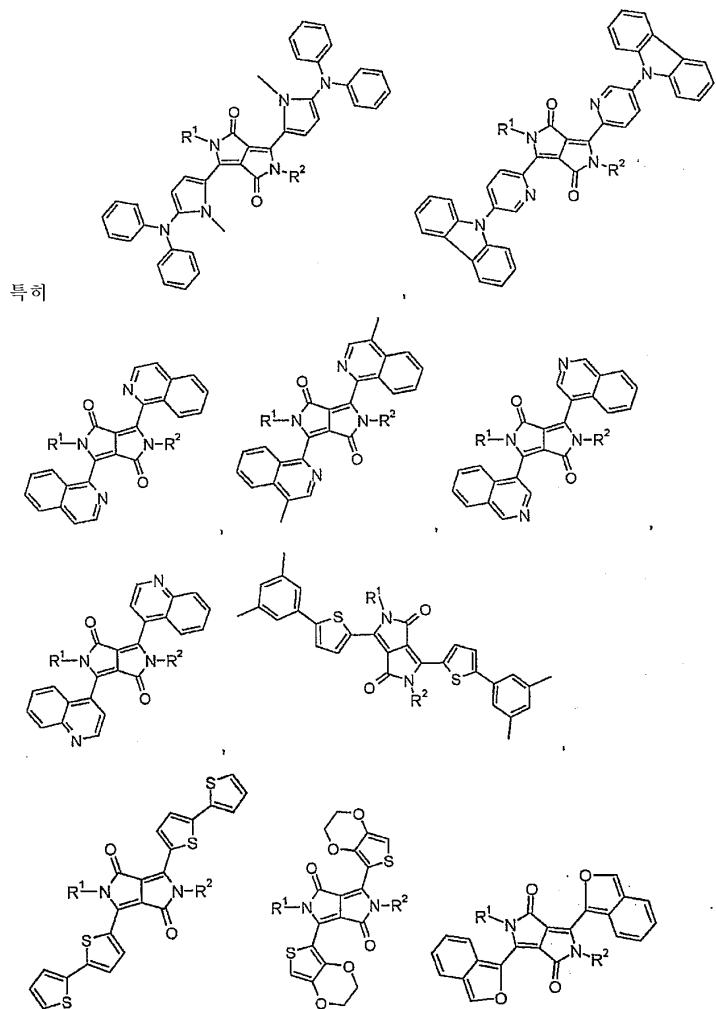
특히

화학식

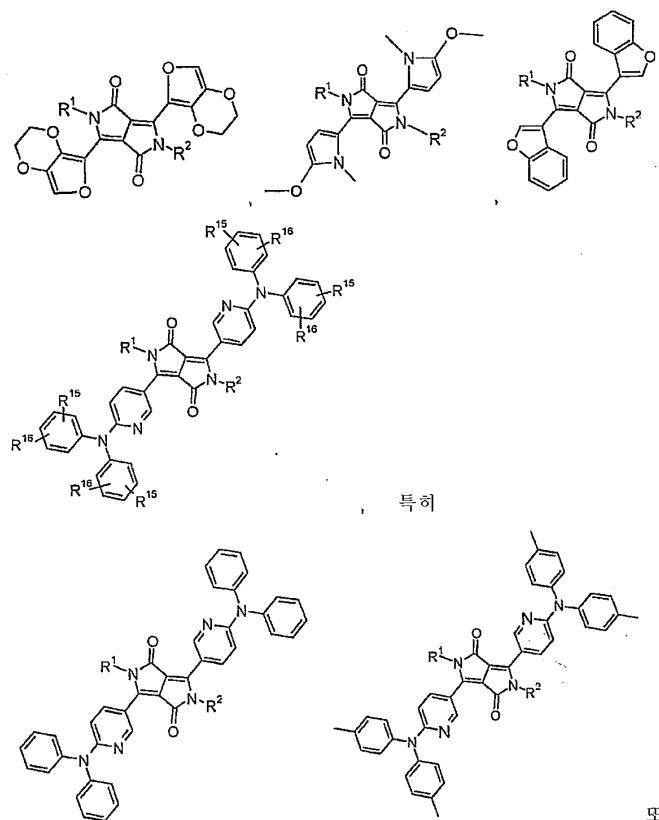




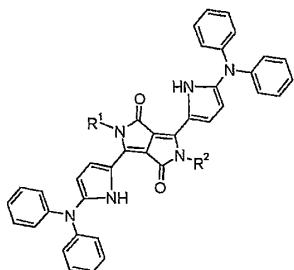
[0060]



[0061]

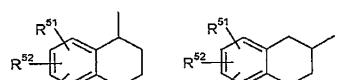


[0062]



[0063]

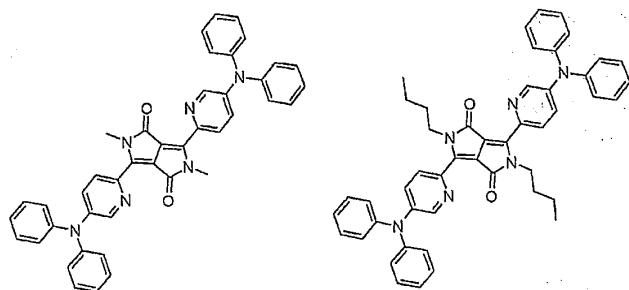
의 디케토피롤로피롤이 바람직하고, 여기서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n -펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n -헥실, n -헵틸, n -옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n -노닐, n -데실, n -운데실, n -도데실; C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있거나, 임의로 치환된 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 C_5-C_7 사이클로알킬 그룹, 특히

; 또는 C_7-

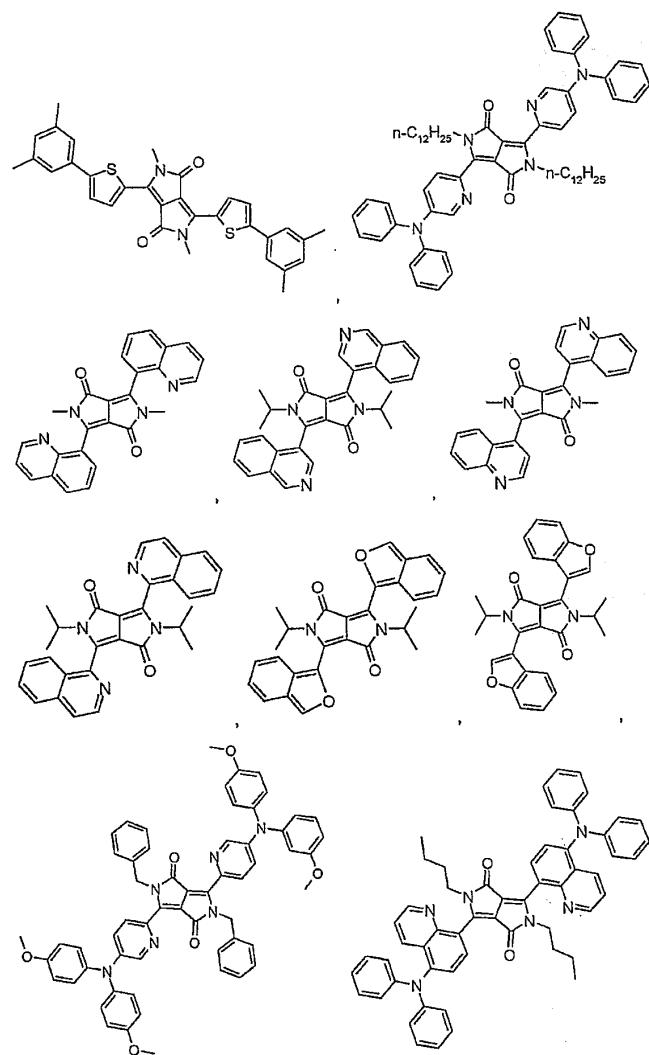
C_{14} 아르알킬 그룹, 예를 들면, $-CR^3R^4-(CH_2)_m-A^3$, 예를 들면, C_1-C_8 알킬페닐, 디(C_1-C_8 알킬)페닐, 특히 3-메틸페닐, 4-메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 3,5-디-3급-부틸페닐, 2,5-디이소프로필페닐 및 2,6-디이소프로필페닐이고, 여기서, R^{51} , R^{52} 및 R^{53} 은 각각 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 할로겐 및 시아노이고, R^3 및 R^4 는 수소이고, A^3 은 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 바이페닐, 1-나프탈或者是 2-나프탈이고, m 은 0 또는 1이다.

[0064]

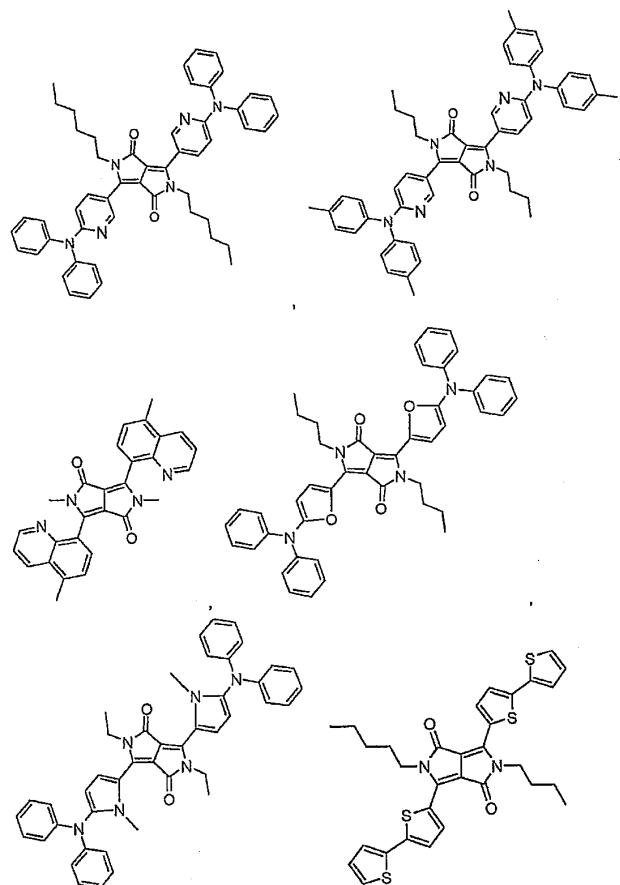
다음 디케토피롤로피롤이 특히 바람직하다:



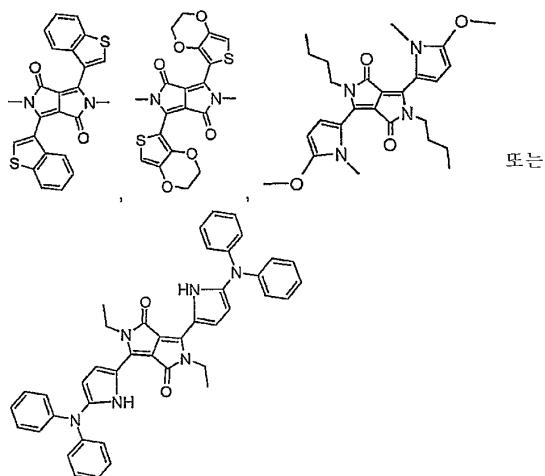
[0065]



[0066]



[0067]



[0068]

본 발명의 추가의 바람직한 양태는 게스트 발색단 및 호스트 발색단을 포함하고, 상기 게스트 발색단의 흡수 스펙트럼이 상기 호스트 발색단의 형광 방출 스펙트럼과 중첩되고, 상기 호스트 발색단이 광발광 방출 피크가 500 내지 720nm, 바람직하게는 520 내지 630nm, 가장 바람직하게는 540 내지 600nm인 디케토피로페롤이고, 상기 호스트 발색단 및/또는 게스트 발색단이 화학식 I의 디케토피로페롤인 조성물에 관한 것이다. 이는 화학식 I의 특정 호스트 발색단이 화학식 I의 특정 게스트 발색단 또는 화학식 IV의 게스트 발색단과 배합물로 사용될 수 있고, 화학식 I의 특정 게스트 발색단이 화학식 II의 특정 호스트 발색단과 배합물로 사용될 수 있음을 의미 한다.

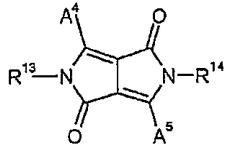
[0070]

본 발명의 한 양태에서, 본 발명의 조성물은 광발광 방출 피크가 500 내지 720nm, 바람직하게는 520 내지 630nm, 가장 바람직하게는 540 내지 600nm인 디케토피로페롤인 호스트 발색단 및 화학식 I의 디케토피로페롤인 게스트 발색단을 포함한다.

[0071]

이러한 양태에서, 호스트 발색단은 바람직하게는 화학식 II의 디케토피롤로페롤("DPP")이다.

화학식 II



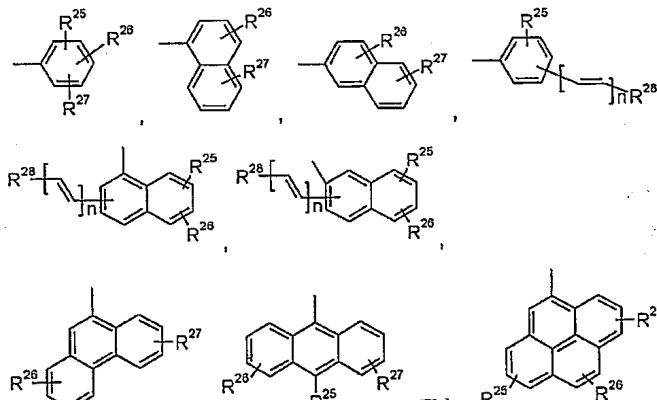
[0072]

[0073]

위의 화학식 II에서,

[0074]

R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있는 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬; C₁-C₄ 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 C₅-C₁₂-사이클로알킬; 실릴, A⁶ 또는 -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-A⁶이고, 여기서, R¹¹ 및 R¹²는 각각 독립적으로 수소, 불소, 염소, 브롬, 시아노; 불소, 염소 또는 브롬에 의해 치환될 수 있는 C₁-C₄ 알킬; 또는 C₁-C₄ 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, A⁶은 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, 이를 라디칼은 C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, 할로겐, 니트로, 시아노; C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐; 또는 -NR²³R²⁴(여기서, R²³ 및 R²⁴는 수소, C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬 또는 C₆-C₂₄ 아릴이고, 특히 C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, 할로겐 또는 시아노에 의해, 또는 C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있다)에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있고, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

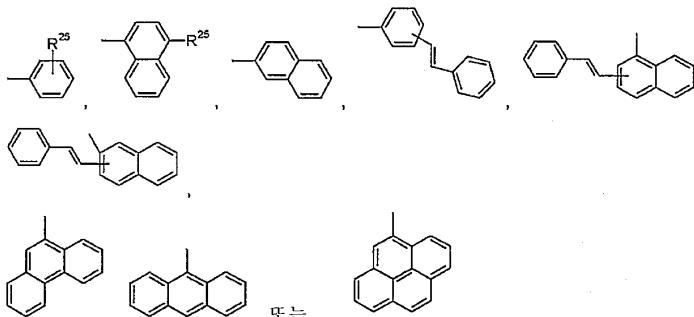


[0075]

A⁴ 및 A⁵는 각각 독립적으로 및 R²⁷은 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₅ 알킬, -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-A⁶, 시아노, 할로겐, -OR²⁹, -S(O)_pR³⁰; 또는 C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, 여기서, R²⁹는 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬, -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-Ph, C₆-C₂₄ 아릴, 또는 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 라디칼로서, 상기 헤테로사이클릭 환은 탄소원자 및 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자로 이루어진 5 내지 7개의 환 원자를 포함하고, R³⁰은 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬 또는 -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-Ph이고, R²⁸은 C₂-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₆-C₂₄ 아릴이고, p는 0, 1, 2 또는 3이고, m 및 n은 0, 1, 2, 3 또는 4이다.

[0076]

R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 바람직하게는 C₁-C₈ 알킬; C₁-C₈ 알킬 및/또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 C₅-C₁₂ 사이클로알킬; C₁-C₈ 알킬 및/또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸; 또는 -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-A⁶이고, 여기서, R¹¹ 및 R¹²는 수소이고, A⁶은 C₁-C₈ 알킬 및/또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m은 0 또는 1이다.



[0077] A⁴ 및 A⁵는 각각 독립적으로 바람직하게는

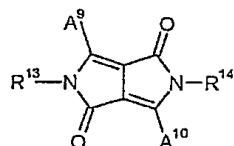
o]

고, 여기서, R²⁵는 C₁-C₈ 알킬, 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이다.

[0078]

본 발명의 다른 바람직한 양태에서, 본 발명의 조성물은 화학식 I의 디케토피롤로피롤인 호스트 발색단 및 화학식 IV의 디케토피롤로피롤인 게스트 발색단을 포함한다.

화학식 IV

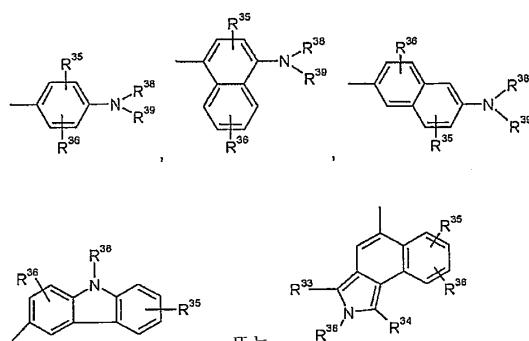


[0079]

위의 화학식 IV에서,

[0080]

R¹³ 및 R¹⁴는 위에서 정의한 바와 같고,



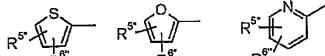
[0082]

A⁹ 및 A¹⁰은 각각 독립적으로

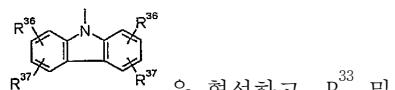
이고, 여기서, R³⁵ 및 R³⁶은 각각

독립적으로 수소, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 알콕시, -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-A⁶, 시아노, 할로겐, -OR⁴⁰, -S(O)_pR⁴¹; 또는 C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, 여기서, R⁴⁰은 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬, -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-Ph, C₆-C₂₄-아릴; 또는 환이 탄소원자 및 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자로 이루어진 5 내지 7개의 환 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 라디칼이고, R⁴¹은 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬 또는 -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-Ph이고, p는 0, 1, 2 또는 3이고, m 및 n은 0, 1, 2, 3 또는 4이고, R³⁸ 및 R³⁹는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₁₂ 사이클로알킬, -CR¹¹R¹²-(CH₂)_m-A⁶, C₆-C₂₄-아릴, 특히 A⁶; 또는 환이 탄소원자 및 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자로 이루어진 5 내지 7개의 환 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 라디칼

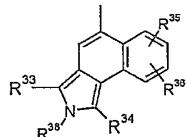
이고, 예를 들면, A¹, 특히



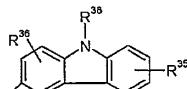
이고, 여기서, R^{5"} 및 R^{6"}는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₈ 알킬 또는 C₁-C₈ 알콕시이거나, R³⁸ 및 R³⁹는 이들이 결합된 질소원자와 함께 1 또는 2개의 임의로 치환된 페닐



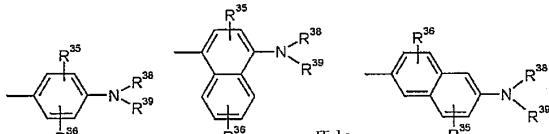
그룹에 의해 축합될 수 있는 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환, 예를 들면, R^{36} 을 형성하고, R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 수소 및 $C_6\text{-}C_{24}$ 아릴, 특히 페닐이고, 여기서, R^{11} , R^{12} 및 A^6 은 위에서 정의한 바와 같다.



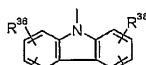
[0083] A^9 및 A^{10} 은 각각 독립적으로 화학식 R^{35} 및 R^{36} 의 그룹이고, R^{33} 및 R^{34} 는 바람직하게는 수소이고, R^{38} 은 바람직하게는 $C_1\text{-}C_6$ 알킬 또는 페닐이고, R^{33} 및 R^{34} 는 바람직하게는 수소 또는 페닐이다.



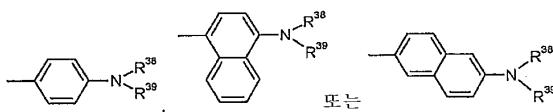
[0084] A^9 및 A^{10} 은 각각 독립적으로 화학식 R^{35} 및 R^{36} 의 그룹이고, R^{33} 및 R^{34} 는 바람직하게는 수소이고, R^{38} 은 바람직하게는 $C_1\text{-}C_6$ 알킬 또는 페닐이다.



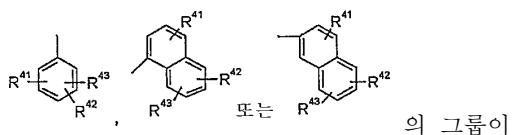
[0085] 특히, A^9 및 A^{10} 은 각각 독립적으로 R^{35} 및 R^{36} 은 각각 독립적으로 수소, $C_1\text{-}C_8$ 알킬, $C_1\text{-}C_8$ 알콕시, $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}\text{-}(\text{CH}_2)_m\text{-A}^6$, 시아노, 클로로, $-\text{OR}^{40}$, 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알킬 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, R^{40} 은 $C_1\text{-}C_8$ 알킬 또는 $C_6\text{-}C_{24}$ 아릴, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, R^{11} 및 R^{12} 는 수소 또는 $C_1\text{-}C_4$ -알킬이고, m 은 0 또는 1이고, A^6 은 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, R^{38} 및 R^{39} 는 각각 독립적으로 수소, $C_1\text{-}C_8$ 알킬, $C_5\text{-}C_{12}$ 사이클로알킬, 특히 사이클로헥실, $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}\text{-}(\text{CH}_2)_m\text{-A}^6$, 치환되지 않거나 특히 1 또는 2개의 $C_1\text{-}C_8$ -알킬 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알콕시 그룹에 의해 치환될 수 있는 $C_6\text{-}C_{24}$ 아릴, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-바이페닐, 펜안트릴, 테르페닐, 피레닐, 2- 또는 9-플루오레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 $C_6\text{-}C_{12}$ 아릴, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-바이페닐, 특히 A^6 , 또는 환이 탄소원자 및 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자로 이루어진 5 내지 7개의 환 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 라디칼, 특히 A^1 이거나, R^{38} 및 R^{39} 는 이들이 결합된 질소원자와 함께 1 또는 2개의 임의로 치환된 페닐 그룹에 의해 축합될 수 있는 5원 또는 6



원 헤테로사이클릭 환, 예를 들면, R^{37} 을 형성한다.



[0086] 특히, 화학식 R^{38} 및 R^{39} 는 그룹이 바람직하고, 여기서, R^{38} 및 R^{39} 는



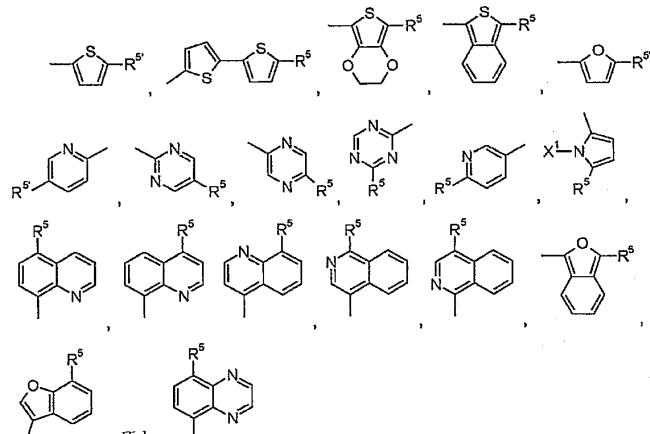
각각 독립적으로 A^1 , 특히 , 또는 또는 화학식 R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은 각각 독립적으로 수소, $C_1\text{-}C_8$ 알킬, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, $C_1\text{-}C_8$ 알콕시, $C_1\text{-}C_8$ 알킬티오, 할로겐, 할로- $C_1\text{-}C_8$ 알킬, 시아노 그룹, 알데하이드 그룹, 케톤 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그

룹, 카바모일 그룹, 아미노 그룹, 니트로 그룹, 실릴 그룹 또는 실록사닐 그룹이거나, R^{38} 및 R^{39} 는 이들이 결합

된 질소원자와 함께 축합 환 시스템  을 형성한다. 바람직하게는, R^{41} , R^{42} 및 R^{43} 은 각각 독립적으로 수소, $C_1\text{-}C_8$ 알킬, $C_1\text{-}C_8$ 알콕시 또는 $C_1\text{-}C_8$ 알킬티오이다.

[0087]

호스트 발색단 대 게스트 발색단의 중량 비는 일반적으로 50:50 내지 99.99:0.01, 바람직하게는 90:10 내지 99.99:0.01, 보다 바람직하게는 95:5 내지 99.9:0.1, 가장 바람직하게는 98:2 내지 99.9:0.1이다.



[0088]

A^1 및 A^2 가 각각 독립적으로 또는 | |
이고, 여기서, R^5 가 수

소원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₈ 알콕시 그룹, 화학식

의 그룹이고, R^{15} , R^{16}

및 R^{17} 이 각각 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시이고, R^5 이 수소 이외의 R^5 이고, X^1 이 수소 또는 C_1-C_8 알킬인 화학식 I의 화합물이 호스트 화합물로서 바람직하다.

[0089]

호스트 발색단으로서 다음과 같은 화학식 I 또는 II의 DPP 화합물이 특히 바람직하다:

화합물 (화학식 II)	$A^4 = A^5$	$R^{13} \approx R^{14}$
H-1		
H-2		$CH_3,$

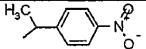
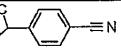
[0090]

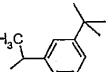
H-3		
H-4		CH ₃ ,
H-5	"	-CH(CH ₃) ₂
H-6	"	-(CH ₂) ₃ CH ₃
H-7		
H-8		-Si(CH ₃) ₃
H-9		
H-10		
H-11		
H-12		
H-13		-CH(CH ₃) ₂

[0091]

H-15		
H-16		
H-16		
H-17		$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
H-18		
H-19		
H-20		
H-21		
H-22		$-\text{CH}_3$
H-23	"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
H-24	"	
H-25	"	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$
H-26	"	$-\text{CH}_2\text{F}$

[0092]

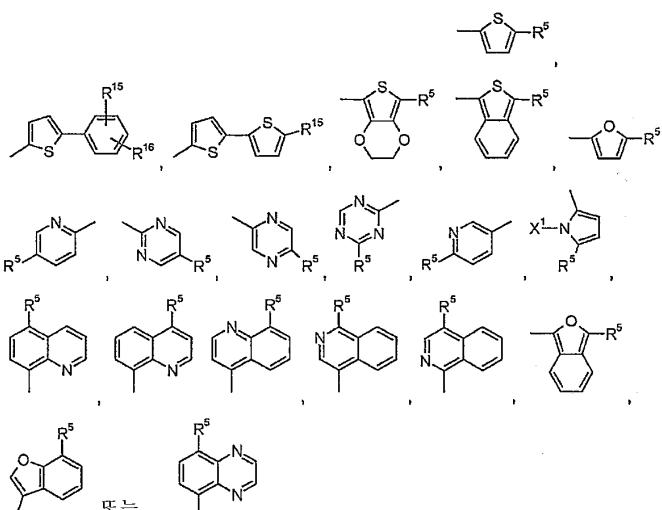
H-27	"	
H-28	"	
H-29	"	

화합물 (화학식 1)	$A^1 = A^2$	$R^1 = R^2$
H-30		-CH ₃
H-31		-CH(CH ₃) ₂
H-32		
H-33		-CH ₃
H-34		-CH(CH ₃) ₂
H-35		-CH ₃
H-36		-CH ₃
H-37		-CH(CH ₃) ₂
H-38		-CH ₃

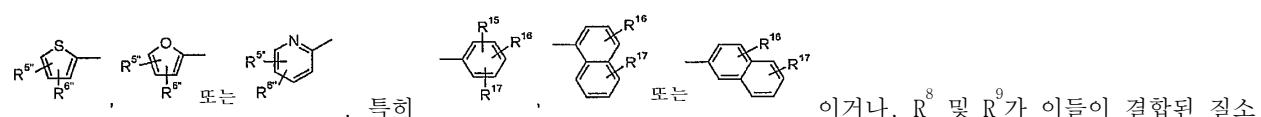
[0093]

H-39		-CH ₃
H-40		-CH(CH ₃) ₂
H-41		-CH ₃
H-42		-CH ₃
H-43		-CH ₃
H-44		-CH ₃
H-45		-CH ₃
H-46		-CH ₃
H-47		-CH ₃

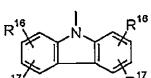
[0094]

[0095] A¹ 및 A²가 각각 독립적으로

로부터 선택되고, 여기

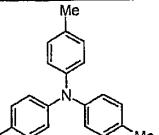
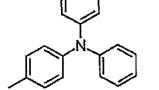
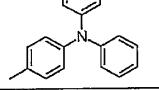
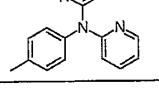
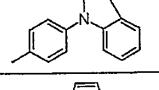
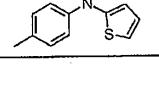
서, R⁵가 그룹 -NR⁸R⁹이고, R⁸ 및 R⁹가 각각 독립적으로 C₁-C₈ 알킬, A¹, 예를 들면,이거나, R⁸ 및 R⁹가 이들이 결합된 질소

원자와 함께 1 또는 2개의 임의로 치환된 페닐 그룹에 의해 축합될 수 있는 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환,

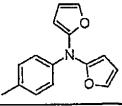
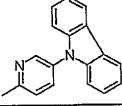
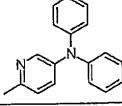
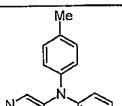
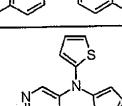
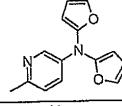
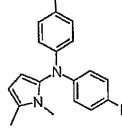
예를 들면,  을 형성하고, R^{15} , R^{16} 및 R^{17} 이 각각 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시이고, R^5 및 R^6 이 각각 독립적으로 수소, C_1-C_8 알킬 또는 C_1-C_8 알콕시이고, X^1 이 수소 또는 C_1-C_8 알킬인 화학식 I의 화합물이 게스트 화합물로서 바람직하다.

[0096]

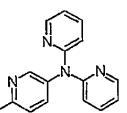
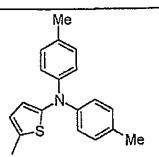
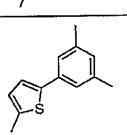
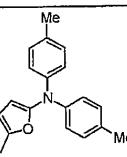
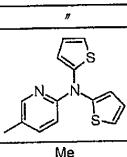
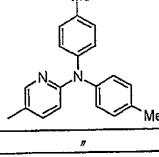
특히 바람직한 화학식 I 및 IV의 DPP 화합물의 게스트 발색단은 다음 화합물이다:

화합물 (화학식 IV)	$A^9=A^{10}$	$R^{13}=R^{14}$
G-1		-CH ₃
G-2	"	n-C ₄ H ₉
G-3	"	n-C ₁₂ H ₂₅
G-4		
G-5		n-C ₄ H ₉
G-6		C ₂ H ₅
G-7		n-C ₆ H ₁₃
G-8		n-C ₆ H ₁₃

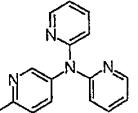
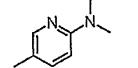
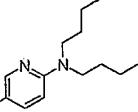
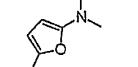
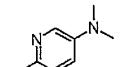
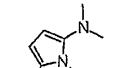
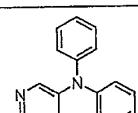
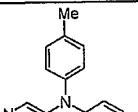
[0097]

G-9		n-C ₆ H ₁₃
화합물 (화학식 I)	A ¹ =A ²	R ¹ =R ²
G-10		n-C ₄ H ₉
G-11		n-C ₁₂ H ₂₅
G-12	"	n-C ₄ H ₉
G-13		CH ₃
G-14		CH ₃
G-15	"	n-C ₄ H ₉
G-16		n-C ₄ H ₉
G-17		n-C ₄ H ₉

[0098]

G-18		n-C ₄ H ₉
G-19		CH ₃
G-20		n-C ₄ H ₉
G-21		n-C ₄ H ₉
G-22		n-C ₄ H ₉
G-23	"	CH ₃
G-24		n-C ₄ H ₉
G-25		n-C ₄ H ₉
G-26	"	-CH(CH ₃) ₂

[0099]

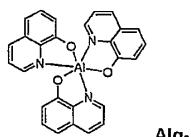
G-27		CH ₃
G-28		CH ₃
G-29		C ₂ H ₅
G-30		n-C ₄ H ₉
G-31		n-C ₄ H ₉
G-32		n-C ₄ H ₉
G-33		n-C ₆ H ₁₃
G-34		n-C ₄ H ₉

[0100]

[0101] 또한, 화학식 I의 화합물은 호스트 또는 게스트 화합물로서 기타 공지된 형광 화합물, 예를 들면, 방향족 탄화 수소의 용합 유도체, 예를 들면, 루브렌 및 페릴렌, 용합 헤테로사이클릭 물질, 예를 들면, 피리디노티아디아졸, 피라졸로피리딘 및 나프탈이미드 유도체, 희토류 착물, 예를 들면, Eu, Ir, 또는 Pt 착물, 아연포르피린, 로다민, 데아자플바인 유도체, 코우마린 유도체, 펜옥사존, 퀸아크리돈, 디시아노에테닐아렌, Alq₃ 및 이의 유도체 또는 피로메텐 금속 착물과 함께 사용될 수 있다[참조: EP-A-1,253,151, JP2001 257077, JP2001 257078, 및 JP2001 297881].

[0102]

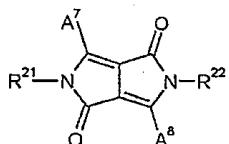
특히 바람직한 본 발명의 호스트/게스트 조성물은 화합물 H-2 및 G-12, H-17 및 G-12, H-22 및 G-12, H-12 및 G-28, H-12 및 G-30, H-2 및 G-13, H-2 및 G-33, H-4 및 G-13, H-4 및 G-33, Alq₃ 및 G-13 뿐만 아니라 Alq₃ 및 G-33를 포함한다.



[0103]

[0104] 본 발명의 추가의 양태는 화학식 III의 디케토피롤로피롤에 관한 것이다.

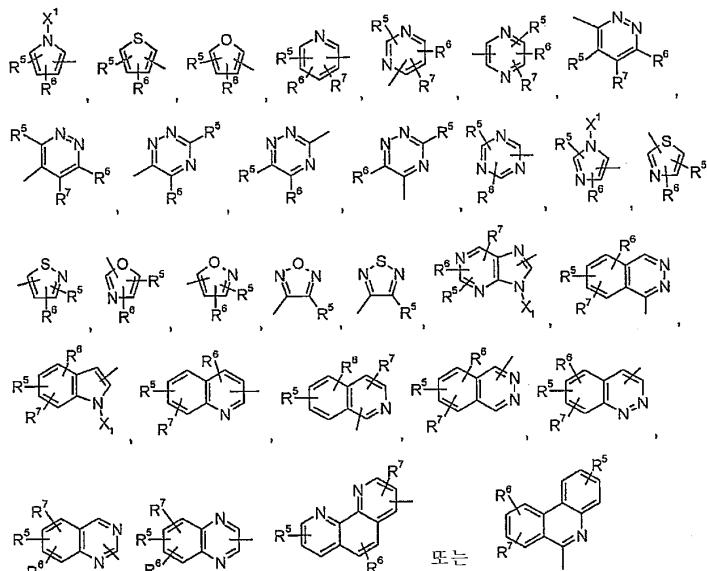
화학식 III



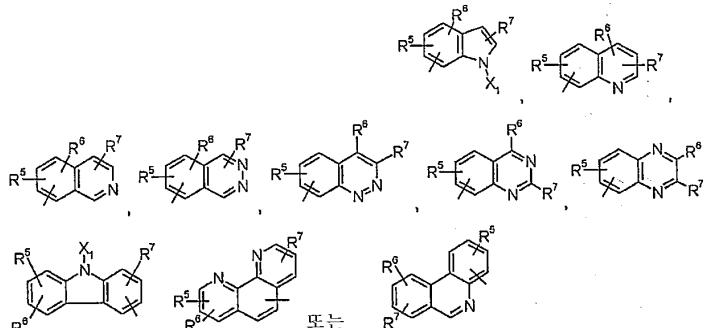
[0105]

[0106] 위의 화학식 III에서,

[0107] R^{21} 및 R^{22} 는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 알릴 그룹, 사이클로알킬 그룹; C_1-C_4 알킬, 할로겐, 니트로 또는 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로알킬 그룹; 알케닐 그룹, 사이클로알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 할로알킬 그룹, 할로알케닐 그룹, 할로알키닐 그룹, 케톤 또는 알데하이드 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 케톤 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, A^3 및 $-CR^3R^4-(CH_2)_m-A^3$ 으로부터 선택되고, 여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬, 또는 C_1-C_4 알킬에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐이고, A^3 은 C_1-C_8 알킬 및/또는 C_1-C_8 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴, 특히 페닐, 1-나프틸 또는 2-나프틸이고, m 은 0, 1, 2, 3 또는 4이고,

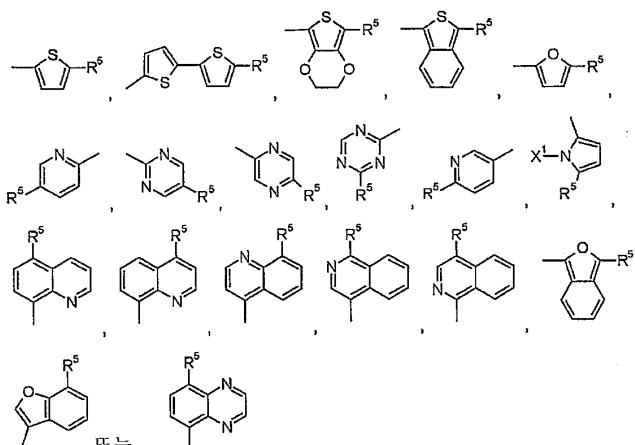


[0108] A^7 및 A^8 은 각각 독립적으로 선택되거나,로부터



[0109] A^7 및 A^8 은 각각 독립적으로 그룹 이고, 여기서, R^5 , R^6 및 R^7 중의 하나는 할로겐 원자, 예를 들면, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자이고, 다른 2개의 R^5 , R^6 또는 R^7 은 위에서 정의한 바와 같고, X^1 은 위에서 정의한 바와 같다.

[0110] 화학식 III의 디케토피롤로피롤은 신규하고, 화학식 I의 디케토피롤로피롤의 제조에서 중간체이다.



A^7 및 A^8 은 각각 독립적으로 바람직하게는 택되고, 여기서, R^5 는 염소 원자 또는 브롬 원자이다.

로부터 선

화학식 II의 DPP 화합물은, 예를 들면, US-A 제4,579,949호에 기술되어 있고/있거나 적합한 니트릴을 상응하는 디알킬 또는 디아릴 석시네이트, 예를 들면, NC-Ar¹과 반응시키고, NC-Ar²를 낫트륨 3급-아밀 알코올과 반응시킨 다음, 디이소프로필 석시네이트를 첨가함을 포함하는 US-A 제4,579,949호(또는 US-A 제4,659,775호)에 기술된 방법에 따라 제조할 수 있다.

화학식 I의 화합물은 또한 화학식 III의 DPP 화합물을 친핵체, 예를 들면, 2급 아민, $\text{HNR}^2\text{N}^{13}$ 과 바람직하게는 1.2:1 내지 0.8:1의 화학식 III의 DPP:친핵체의 몰 비 또는 R^2R^1 과 동일한 경우 1:2.5 내지 1:1의 몰 비로 친핵체의 1몰당 통상적으로 0.1 내지 15몰의 양으로 무수 이극성 비양성자성 용매 및 무수 염기의 존재하에 통상적으로 100 내지 220°C의 온도에서 일반적으로 100 내지 300kPa의 압력하에 반응시킴을 포함하는 EP-A 제 353,184호에 기술된 방법과 유사하게 입수할 수 있다(참조: EP-A 1,087,005).

화학식 III의 DPP 화합물은 공지되어 있고/있거나, 예를 들면, EP-A 제0353184호에 기술된 방법에 따라 제조할 수 있다.

"2개 이상의 인접한 치환체가 방향족 또는 지방족 융합 환 시스템을 형성한다"라는 표현은 2개의 인접한 치환체가 방향족 환, 예를 들면, 페닐 또는 나프틸 환, 지방족 환, 예를 들면, 사이클로헥실 환 또는 헤테로사이클릭 환, 예를 들면, 피리딘 또는 피롤 환을 형성할 수 있으며, 여기서, 2개 이상의 환이 이들이 결합된 그룹과 융합화 시스템을 형성할 수 있음을 의미한다

용어 "할로겐"은 불소, 염소, 베를리온 및 유오드를 의미한다.

C_1-C_{25} 알킬은 전형적으로 직쇄 또는 측쇄이고, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헨에이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실, 바람직하게는 C_1-C_8 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, 보다 바람직하게는 C_1-C_4 알킬, 예를 들면, 전형적으로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸이다.

용어 "할로알킬, 할로알케닐 및 할로알키닐"은 상기 언급된 알킬 그룹, 알케닐 그룹 및 알키닐 그룹이 할로젠에 의해 부분 또는 완전 치환된 그룹, 예를 들면, 트리플루오로메틸 등을 의미한다. "알데하이드 그룹, 케톤 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹 및 아미노 그룹"은 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹에 의해 치환된 그룹을 포함하고, 여기서, 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아르알킬 그룹 및 헤�테로사이클릭 그룹은 치환되지 않거나 치환될 수 있다. 용어 "실릴 그룹"은 화학식 $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ 의 그룹을 의미하고, 여기서, R^{62} , R^{63} 및 R^{64} 는 각각 독립적으로 C_1-C_8 알킬 그룹, 특히 C_1-C_4 알킬 그룹, C_6-C_{24} 아릴 그룹 또는 C_7-C_{12} 아르알킬 그룹, 예를 들면, 트리메틸실릴 그룹이다. 용어 "실록사닐 그룹"은

화학식 $-O-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ 의 그룹을 의미하고, 여기서, R^{62} , R^{63} 및 R^{64} 는 위에서 정의한 바와 같고, 예를 들면, 트리메틸실록사닐 그룹이다.

[0119] C_1-C_8 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로포록시, 이소프로포록시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시, n-펜톡시, 2-펜톡시, 3-펜톡시, 2,2-디메틸프로포록시, n-헥속시, n-헵톡시, n-옥톡시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥속시, 바람직하게는 C_1-C_4 알콕시, 예를 들면, 전형적으로는 메톡시, 에톡시, n-프로포록시, 이소프로포록시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시이다. 용어 "알킬티오 그룹"은 에테르 결합의 산소원자가 황원자로 대체된 것을 제외하고는 알콕시 그룹과 동일한 그룹을 의미한다.

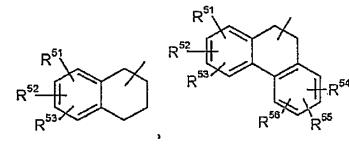
[0120] 용어 "아릴 그룹"은 전형적으로 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-바이페닐, 펜안트릴, 테르페닐, 피레닐, 2-플루오레닐, 9-플루오레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 C_6-C_{12} 아릴, 예를 들면, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-바이페닐이다.

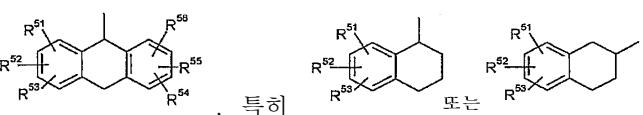
[0121] 용어 "아르알킬 그룹"은 전형적으로는 C_7-C_{24} 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실, ω -페닐-옥타데실, ω -페닐-에이코실 또는 ω -페닐-도코실, 바람직하게는 C_7-C_{18} 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸, ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸, ω -페닐-도데실 또는 ω -페닐-옥타데실, 특히 바람직하게는 C_7-C_{12} 아르알킬, 예를 들면, 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸 또는 ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸이고, 여기서, 지방족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹은 치환되지 않거나 치환될 수 있다.

[0122] 용어 "아릴 에테르 그룹"은 전형적으로는 C_6-C_{24} 아릴옥시 그룹, 즉 $O-C_6-C_{24}$ 아릴, 예를 들면, 펜옥시 또는 4-메톡시페닐이다. 용어 "아릴 티오에테르 그룹"은 전형적으로는 C_6-C_{24} 아릴티오 그룹, 즉 $S-C_6-C_{24}$ 아릴, 예를 들면, 페닐티오 또는 4-메톡시페닐티오이다. 용어 "카바모일 그룹"은 전형적으로는 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_1-C_{18} 카바모일 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_8 카바모일 라디칼, 예를 들면, 카바모일, 메틸카바모일, 에틸카바모일, n-부틸카바모일, 3급-부틸카바모일, 디메틸카바모일옥시, 모르폴리노카바모일 또는 피롤리디노카바모일이다.

[0123] 용어 "사이클로알킬 그룹"은 전형적으로는 치환되지 않거나 치환될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실, 사이클로도데실, 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸이다.

[0124] 용어 "사이클로알케닐 그룹"은 치환되지 않거나 치환될 수 있는 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 불포화 지방족 탄화수소 그룹, 예를 들면, 사이클로펜테닐, 사이클로펜타디에닐, 사이클로헥세닐 등이다. 사이클로알킬 그룹, 특히 사이클로헥실 그룹은 C_1-C_4 알킬, 할로겐 및 시아노에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐에 의해 1

또는 2회 축합될 수 있다. 이러한 축합 사이클로헥실 그룹의 예는  또는

 , 특히 또는  이고, 여기서, R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} 및 R^{56} 은 각각 독립적으로 C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, 할로겐 및 시아노, 특히 수소이다.

[0125] "질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로 원자를 함유하는 5원 헤테로사이클릭 환을 포함하는 그룹"이라는 표현은 단일 5원 헤테로사이클릭 환, 예를 들면, 티에닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 피롤릴, 이미다졸릴 또는 피라졸릴, 또는 임의로 치환될 수 있는 아릴, 헤테로아릴 및/또는 사이클로알킬 그룹과 5원 헤테로사이클릭 환에 의해 형성되는 융합 환 시스템의 일부인 5원 헤테로사이클릭 환을 의미한다. 이러한 그룹의 예는 A^1 및 A^2 에 대한 그룹의 목록 및 헤테로아릴 또는 헤테로사이클릭 그룹의 정의에 포함된다.

- [0126] "질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 함유하는 6원 헤테로사이클릭 환을 포함하는 그룹"이라는 표현은 임의로 치환될 수 있는 단일 6원 헤테로사이클릭 환, 예를 들면, 피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 또는 아릴, 헤테로아릴 및/또는 사이클로알킬 그룹과 6원 헤테로사이클릭 환에 의해 형성된 융합 환 시스템의 일부인 6원 헤�테로사이클릭 환을 의미한다. 이러한 그룹의 예는 A¹ 및 A²에 대한 그룹의 목록 및 헤�테로아릴 또는 헤�테로사이클릭 그룹의 정의에 포함된다.
- [0127] 용어 "헤테로아릴 또는 헤�테로사이클릭 그룹"은 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로 원자인 5 내지 7개의 환원자를 갖는 환이고, 전형적으로는 6개 이상의 공액 π-전자를 갖는 5 내지 18개의 원자를 갖는 불포화 헤테로사이클릭 라디칼, 예를 들면, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 웬옥시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 바이피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴녹살리닐, 퀴나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 웬안트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 웬안트롤리닐, 웬아지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이소옥사졸릴, 푸라자닐 또는 웬옥사지닐, 바람직하게는 상기 모노사이클릭 또는 바이사이클릭 헤�테로사이클릭 라디칼이다.
- [0128] 알킬아미노 그룹, 디알킬아미노 그룹, 알킬아릴아미노 그룹, 아릴아미노 그룹 및 디아릴 그룹에서 용어 "아릴" 및 "알킬"은 전형적으로는 각각 C₁-C₂₅ 알킬 및 C₆-C₂₄ 아릴이다.
- [0129] 상기 그룹은 C₁-C₈ 알킬, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬티오, 할로겐, 할로-C₁-C₈ 알킬, 시아노 그룹, 알데하이드 그룹, 케톤 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 아미노 그룹, 니트로 그룹, 실릴 그룹 또는 실록사닐 그룹에 의해 치환될 수 있다.
- [0130] 본 발명은 또한 음극과 양극 사이에 본 발명에 따르는 화학식 I의 형광성 디케토페롤로페롤 또는 조성물을 갖고, 전기 에너지의 작용하에 광을 방출하는 전기발광 장치에 관한 것이다.
- [0131] 최신 유기 전기발광 장치의 전형적인 구성은 다음과 같다:
- [0132] (i) 본 발명의 화합물 또는 조성물이 발광 및 훌 수송 층을 형성하기 위해 사용되는 포지티브 훌 수송 화합물 또는 조성물, 또는 발광 및 전자 수송 층을 형성하기 위해 사용되는 전자 수송 화합물 또는 조성물로서 사용되는 양극/훌 수송 층/전자 수송 층/음극,
- [0133] (ii) 이의 구성에서 포지티브 훌 또는 전자 수송 특성을 나타내는지에 무관하게 화합물 또는 조성물이 발광 층을 형성하는 양극/훌 수송 층/발광 층/전자 수송 층/음극,
- [0134] (iii) 양극/훌 주입 층/훌 수송 층/발광 층/전자 수송 층/음극,
- [0135] (iv) 양극/훌 수송 층/발광 층/포지티브 훌 억제 층/전자 수송 층/음극,
- [0136] (v) 양극/훌 주입 층/훌 수송 층/발광 층/포지티브 훌 억제 층/전자 수송 층/음극,
- [0137] (vi) 양극/발광 층/전자 수송 층/음극,
- [0138] (vii) 양극/발광 층/포지티브 훌 억제 층/전자 수송 층/음극,
- [0139] (viii) 발광 물질만을 함유하는 단층 또는 발광 물질 및 훌 수송 층, 훌 차단 층 및/또는 전자 수송 층 중의 임의 물질의 배합, 및
- [0140] (ix) 발광 층이 (viii)에 정의된 단층인 (ii) 내지 (vii)에 기술된 다층 구조.
- [0141] 본 발명의 화합물 및 조성물은 일반적으로 유기 층, 예를 들면, 훌 수송 층, 발광 층, 또는 전자 수송 층에 사용될 수 있으나, 바람직하게는 발광 층에서 발광 물질로서 사용된다.
- [0142] 박막 형태의 전기발광 장치는 통상적으로 한쌍의 전극 및 이들 사이에 하나 이상의 전하 수송 층으로 본질적으로 이루어진다. 통상적으로, 2개의 전하 수송 층, 훌 수송 층(양극 다음) 및 전자 수송 층(음극 다음)이 존재한다. 이들 중의 하나는 -훌 수송 또는 전자 수송 물질로서의 이의 특성에 따라 -발광 물질로서 유기 또는 무기 형광 물질을 함유한다. 또한, 발광 물질이 훌 수송 및 전자 수송 층 사이에 추가의 층으로서 사용되는 것이 통상적이다. 상기 장치 구조에서, 훌 주입 층을 양극 및 훌 수송 층 사이에 구성하고/하거나 포지티브 훌 억제 층을 발광 층 및 전자 수송 층 사이에 구성하여 발광 층에서 훌 및 전자 군집을 최대로 하여 전하 재조합 효율

을 크게 하고 발광을 강화시킨다.

[0143] 장치는 여러 방법으로 제조할 수 있다. 통상적으로, 진공 증발이 제조에 사용된다. 바람직하게는, 유기 층을 상기 순서로 상기 구성에서 양극으로서 작용하는 실온으로 유지된 시판되는 산화주석인듐("ITO") 유리 기판 상에 적층시킨다. 막 두께는 바람직하게는 1 내지 10,000nm, 보다 바람직하게는 1 내지 5,000nm, 보다 바람직하게는 1 내지 1,000nm, 보다 바람직하게는 1 내지 500nm이다. 두께가 50 내지 200nm인 음극 금속, 예를 들면, Mg/Ag 합금, 이원 Li-Al 또는 LiF-Al 시스템을 유기 층의 상단에 적층시킨다. 침착 동안 진공은 바람직하게는 $0.1333\text{Pa}(1\times 10^{-3}\text{Torr})$ 미만, 보다 바람직하게는 $1.333\times 10^{-3}\text{Pa}(1\times 10^{-5}\text{Torr})$ 미만, 보다 바람직하게는 $1.333\times 10^{-4}\text{Pa}(1\times 10^{-6}\text{Torr})$ 미만이다.

[0144] 양극으로서 일 함수가 높은 통상의 양극 물질, 예를 들면, 금속, 예를 들면, 금, 은, 구리, 알루미늄, 인듐, 철, 아연, 주석, 크롬, 티탄, 바나듐, 코발트, 니켈, 납, 망간, 텅스텐 등, 금속 합금, 예를 들면, 마그네슘/구리, 마그네슘/은, 마그네슘/알루미늄, 알루미늄/인듐 등, 반도체, 예를 들면, Si, Ge, GaAs 등, 금속 산화물, 예를 들면, 산화주석인듐("ITO"), ZnO 등, 금속 화합물, 예를 들면, CuI 등, 및 또한, 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페롤, 폴리파라페닐렌 등, 바람직하게는 ITO, 가장 바람직하게는 기판으로서 유리 상의 ITO가 사용될 수 있다. 이를 전극 물질 중에서, 금속, 금속 합금, 금속 산화물 및 금속 화합물은, 예를 들면, 스퍼터링 방법에 의해 전극으로 변형될 수 있다. 금속 또는 금속 합금을 전극 형성 물질로서 사용하는 경우에, 전극을 진공 침착 방법에 의해 형성시킬 수 있다. 금속 또는 금속 합금을 전극 형성 물질로서 사용하는 경우, 전극을 또한 화학적 도금 방법에 의해 형성시킬 수 있다[참조: Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985]. 전도성 중합체를 사용하는 경우, 전극을 양극 산화 중합 방법에 의해 이미 전도성 회복된 기판 상에 필름으로 형성시켜 제조할 수 있다. 기판에 형성되는 전극의 두께는 특정 값으로 한정되지 않으나, 기판이 발광면으로서 사용되는 경우, 전극의 두께는 바람직하게는 1 내지 300nm, 보다 바람직하게는 5 내지 200nm이어서, 투명도를 보장한다.

[0145] 바람직한 양태에서, ITO가 ITO 필름 두께가 10nm 내지 $1\mu(100\text{ 내지 }10,000\text{\AA})$, 바람직하게는 20 내지 500nm($200\text{ 내지 }5,000\text{\AA}$)인 기판에 사용된다. 일반적으로, ITO 필름의 시트 내성은 $100\Omega/\text{cm}^2$ 이하, 바람직하게는 $50\Omega/\text{cm}^2$ 이하로 선택된다.

[0146] 이러한 양극은 시판된다[일본 제조원, 예를 들면, Geomatech Co. Ltd., Sanyo Vacuum Co. Ltd., Nippon Sheet Glass Co. Ltd.].

[0147] 기판으로서 전도성 또는 절연성 물질이 사용될 수 있다. 전도성 기판을 사용하는 경우, 발광 층 또는 포지티브 홀 수송 층이 이에 직접 형성되고, 절연성 기판을 사용하는 경우 전극을 우선 이에 형성시키고, 발광 층 또는 포지티브 홀 수송 층을 중첩시킨다.

[0148] 기판은 투명, 반투명 또는 불투명할 수 있다. 그러나, 지시면으로서 기판을 사용하는 경우, 기판은 투명 또는 반투명해야 한다.

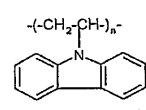
[0149] 투명한 절연성 기판은, 예를 들면, 무기 화합물, 예를 들면, 유리, 석영 등, 유기 중합체성 화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트 등이다. 이를 기판 각각은 상기 기술된 방법 중의 하나의 방법에 따라 전극에 적용시켜 투명한 전도성 기판으로 변형시킬 수 있다.

[0150] 반투명 절연성 기판의 예는 무기 화합물, 예를 들면, 알루미나, YSZ(이트륨 안정화 지르코니아) 등, 유기 중합체성 화합물, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 에폭시 수지 등이다. 이를 기판 각각을 상기 방법 중의 하나의 방법에 따라 전극에 적용시켜 반투명 전도성 기판으로 변형시킬 수 있다.

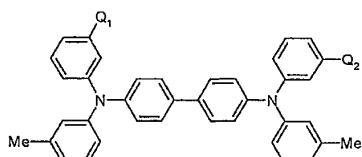
[0151] 불투명 전도성 기판의 예는 금속, 예를 들면, 알루미늄, 인듐, 철, 니켈, 아연, 주석, 크롬, 티탄, 구리, 은, 금, 백금 등, 각종 전기도금 금속, 금속 합금, 예를 들면, 브론즈, 스테인레스 스틸 등, 반도체, 예를 들면, Si, Ge, GaAs 등, 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리페롤, 폴리아세틸렌, 폴리파라페닐렌 등이다.

[0152] 기판을 상기 기판 물질 중의 하나를 목적하는 크기로 형성시켜 수득할 수 있다. 기판은 표면이 평활한 것이 바람직하다. 거친 표면을 갖는 경우, 굴곡이 $20\mu\text{m}$ 이상인 둑근 평탄도를 갖는 경우 실제 사용에 문제를 야기하지 않는다. 기판의 두께에 대하여, 충분한 기계적 강도를 보장하는 한, 한정되지 않는다.

- [0153] 음극으로서, 일 함수가 낮은 음극 물질, 예를 들면, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 은 및 구리 뿐만 아니라 이의 합금 또는 혼합물, 예를 들면, 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 불화리튬(LiF), 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-구리 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄, 알루미늄-산화알루미늄 합금, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 칼슘 및 EP-A 제499,011호에 예시된 물질, 예를 들면, 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 등, 바람직하게는 Mg/Ag 합금, LiF-Al 또는 Li-Al 조성물을 사용할 수 있다.
- [0154] 바람직한 양태에서, 마그네슘-은 합금 또는 마그네슘 및 은의 혼합물, 또는 리튬-알루미늄 합금, 불화리튬-알루미늄 합금 또는 리튬 및 알루미늄의 혼합물을 10nm 내지 1 μ m(100 내지 10,000Å), 바람직하게는 20 내지 500nm(200 내지 5,000Å)의 필름 두께로 사용할 수 있다.
- [0155] 이러한 음극은 상기 기술된 공지된 진공 침착 기술에 의해 상기 전자 수송 층에 침착될 수 있다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 발광 층을 홀 수송 층 및 전자 수송 층 사이에 사용할 수 있다. 일반적으로, 발광 층을 홀 수송 층에 박막을 형성시켜 제조한다.
- [0156] 상기 박막을 형성시키는 방법으로서, 예를 들면, 진공 침착 방법, 스픬-피복 방법, 캐스팅 방법, 랑그무어-블로켓("LB") 방법 등이 있다. 이들 방법 중에서, 진공 침착 방법, 스픬-피복 방법 및 캐스팅 방법이 작업 용이성 및 비용 면에서 특히 바람직하다.
- [0157] 진공 침착 방법에 의해 조성물을 사용하여 박막을 형성시키는 경우, 진공 침착이 수행되는 조건은 통상적으로 화합물(들)의 특성, 형태 및 결정 상태에 크게 의존한다. 그러나, 최적의 조건은 통상적으로 다음과 같다: 가열 보트 온도 100 내지 400°C; 기판 온도 -100 내지 350°C; 압력 1.33×10^{-4} 내지 1.33×10^{-4} Pa(1×10^{-2} 내지 1×10^{-6} Torr) 및 침착 비율 1pm 내지 6nm/sec.
- [0158] 유기 EL 소자에서, 발광 층의 두께는 발광 특성을 결정하는 인자 중의 하나이다. 예를 들면, 발광 층이 충분히 두껍지 않은 경우, 발광 층을 샌드위치하는 2개의 전극 사이에 단락이 발생하여 EL 방출이 수득되지 않는다. 한편, 발광 층이 너무 두꺼운 경우, 높은 전기 저항으로 인해 큰 전위 강하가 발광 층내에 나타나, EL 방출 한계 전압이 증가한다. 따라서, 유기 발광 층의 두께는 5nm 내지 5 μ m, 바람직하게는 10 내지 500nm의 범위로 제한된다.
- [0159] 스픬-피복 방법 및 캐스팅 방법, 잉크젯 프린팅 방법을 사용한 발광 층 형성의 경우에, 조성물을 0.0001 내지 90중량%의 농도로 적합한 유기 용매, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 디클로로메탄, 디메틸설폐사이드 등에 용해시켜 제조한 용액을 사용하여 피복을 수행할 수 있다. 농도가 90중량%를 초과하는 경우, 통상적으로 용액이 점성이어서 평활하고 균일한 필름을 형성시키지 못한다. 한편, 농도가 0.0001중량% 미만인 경우, 필름 형성 효율이 너무 낮아서 경제적이지 않다. 따라서, 조성물의 바람직한 농도는 0.01 내지 80중량%이다.
- [0160] 상기 스픬-피복 또는 캐스팅 방법을 사용하는 경우에, 추가로, 생성된 층의 균일성 및 기계적 강도를 개선시키기 위해 중합체 결합제를 발광 층 형성 용액에 가할 수 있다. 일반적으로, 조성물이 용해되는 용매에 가용성인 임의의 중합체 결합제가 사용될 수 있다. 이러한 중합체 결합제의 예는 폴리카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리비닐아세테이트, 에폭시 수지 등이다. 그러나, 중합체 결합제 및 조성물로 구성된 고체 함량이 99중량%를 초과하는 경우, 용액의 유동성이 통상적으로 너무 낮아 균일성이 우수한 발광 층을 형성할 수 없다. 한편, 조성물의 함량이 중합체 결합제의 함량보다 실질적으로 낮은 경우, 상기 층의 전기 저항이 매우 커서 높은 전압이 적용되지 않는 경우, 발광되지 않는다. 따라서, 중합체 결합제 대 조성물의 바람직한 비는 중량 기준으로 10:1 내지 1:50의 범위로 선택되고, 용액에서 성분 둘 다로 이루어진 고체 함량은 바람직하게는 0.01 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 60중량%이다.



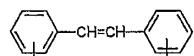
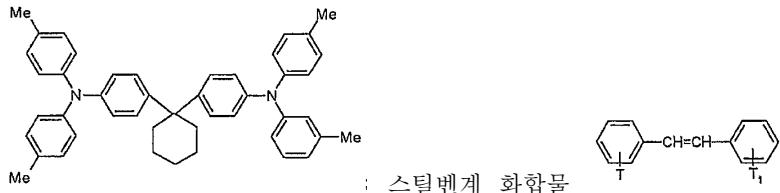
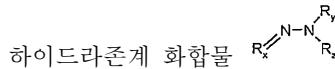
[0161] 홀 수송 층으로서, 공지된 유기 홀 수송 화합물, 예를 들면, 폴리비닐 카바졸, TPD 화합물[참조:



J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 3925]

(여기서, Q₁ 및 Q₂는 각각 수소원자 또

는 메틸 그룹이다); 문헌[참조: J. Appl. Phys. 65(9) (1989) 3610]에 기술된 화합물

(여기서, T 및 T₁은 유기 라디칼이다);(여기서, R_x, R_y 및 R_z는 유기 라디칼이다) 등이 사용될 수 있다.

[0162] 포지티브 홀 수송 물질로서 사용되는 화합물은 상기 화합물로 한정되지는 않는다. 포지티브 홀 수송 특성이 있는 화합물, 예를 들면, 트리아졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 폴리아릴알кан 유도체, 피라졸린 유도체, 피라졸론 유도체, 페닐렌 디아민 유도체, 아릴아민 유도체, 아미노 치환된 칼콘 유도체, 옥사졸 유도체, 스틸베닐안트라센 유도체, 플루오레논 유도체, 하이드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 아닐린 유도체의 공중합체, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜)) 및 이의 유도체, 전도성 올리고머, 특히 티오펜 올리고머, 포르피린 화합물, 방향족 3급 아민 화합물, 스틸베닐 아민 화합물 등을 포지티브 홀 수송 물질로서 사용할 수 있다.

[0163] 특히, 방향족 3급 아민 화합물, 예를 들면, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노바이페닐, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-4,4'-디아미노바이페닐(TPD), 2,2'-비스(디-p-톨릴아미노페닐)프로판, 1,1'-비스(4-디톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산, 비스(4-디메틸아미노-2-메틸페닐)페닐메탄, 비스(4-디-p-톨릴아미노페닐)페닐-메탄, N,N'-디페닐-N,N'-디(4-메톡시페닐)-4,4'-디아미노바이페닐, N,N,N',N'-테트라페닐-4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-비스(디페닐아미노)쿠아테르페닐, N,N,N-트리(p-톨릴)아민, 4-(디-p-톨릴아미노)-4'-(4-(디-p-톨릴아미노)스틸릴)스틸벤, 4-N,N-디페닐아미노-(2-디페닐비닐)벤젠, 3-메톡시-4'-N,N-디페닐아미노스틸벤, N-페닐카바졸 등이 사용된다.

[0164] 또한, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐[참조: US-B 제5,061,569호] 및 EP-A 제508,562호에 기술된, 3개의 트리페닐아민 단위가 질소원자에 결합된 화합물, 예를 들면, 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민이 사용될 수 있다. 포지티브 홀 수송 층은 양극에 하나 이상의 포지티브 홀 수송 물질을 함유하는 유기 필름을 제조하여 형성시킬 수 있다. 포지티브 홀 수송 층을 진공 침착 방법, 스핀-피복 방법, 캐스팅 방법, 잉크젯 프린팅 방법, LB 방법 등에 의해 형성시킬 수 있다. 이를 방법 중에서, 진공 침착 방법, 스핀-피복 방법 및 캐스팅 방법이 용이성 및 비용 면에서 특히 바람직하다.

[0165] 진공 침착 방법을 사용하는 경우에, 침착 조건은 발광 층 형성에서 기술된 방법과 동일한 방법으로 선택될 수 있다(상기 참조). 하나 이상의 포지티브 홀 수송 물질을 포함하는 포지티브 홀 수송 층 형성을 목적으로 하는 경우, 목적하는 화합물을 사용하여 공증발 방법을 사용할 수 있다. 스핀-피복 방법 또는 캐스팅 방법에 의한 포지티브 홀 수송 층 형성의 경우에, 층을 발광 층 형성에 기술된 조건하에 형성시킬 수 있다(상기 참조).

[0166] 발광 층 형성의 경우에서, 보다 평활하고 보다 균일한 포지티브 홀 수송 층을 결합제 및 하나 이상의 포지티브 홀 수송 물질을 함유하는 용액을 사용하여 형성시킬 수 있다. 이러한 용액을 사용한 피복을 발광 층에 기술된 방법과 동일한 방법으로 수행할 수 있다. 하나 이상의 포지티브 홀 수송 물질이 용해되는 용매에 가용성인 임의의 중합체 결합제를 사용할 수 있다. 적합한 중합체 결합제의 예 및 적합하고 바람직한 농도는 발광 층 형성을 기술하는 상기에 제공되어 있다.

[0167] 포지티브 홀 수송 층의 두께는 바람직하게는 0.5 내지 1,000nm, 바람직하게는 1 내지 100nm, 보다 바람직하게는 2 내지 50nm의 범위로 선택된다.

[0168] 홀 주입 물질로서, 공지된 유기 홀 수송 화합물, 예를 들면, 금속-비합유 프탈로시아닌(H₂Pc), 구리-프탈로시아닌(Cu-Pc) 및 이들의 유도체[참조: JP 64-7635]가 사용될 수 있다. 또한, 홀 수송 층보다 이온화 전위가 낮은

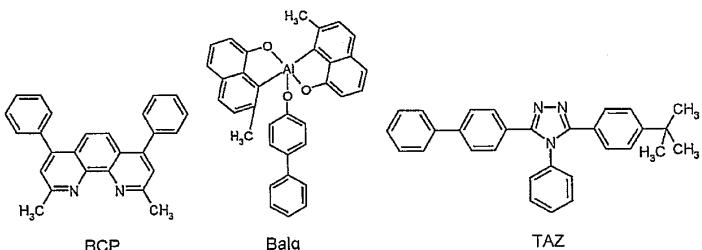
상기 홀 수송 물질로서 정의된 방향족 아민 몇몇을 사용할 수 있다. 홀 주입 층을 양극 층 및 홀 수송 층 사이에 하나 이상의 홀 주입 물질을 함유하는 유기 필름을 제조하여 형성시킬 수 있다. 홀 주입 층은 진공 침착 방법, 스팍-피복 방법, 캐스팅 방법, LB 방법 등에 의해 형성시킬 수 있다. 층의 두께는 바람직하게는 5nm 내지 5 μ m, 보다 바람직하게는 10 내지 100nm이다.

- [0169] 전자 수송 물질은 전자 주입 효율(음극으로부터) 및 전자 이동성이 높아야 한다. 다음 물질을 전자 수송 물질로 예시할 수 있다: 트리스(8-하이드록시퀴놀리네이토)알루미늄(III) 및 이의 유도체, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리놀레이토)베릴륨(II) 및 이의 유도체, 옥사디아졸 유도체, 예를 들면, 2-(4-바이페닐)-5-(4-3급-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 및 이의 이량체 시스템, 예를 들면, 1,3-비스(4-3급-부틸페닐-1,3,4)옥사디아졸릴(바이페닐렌 및 1,3-비스(4-3급-부틸페닐-1,3,4-옥사디아졸릴)페닐렌, 디옥사졸 유도체, 트리아졸 유도체, 코우마린 유도체, 이미다조페리딘 유도체, 펜안트롤린 유도체 또는 페닐렌 테트라카복실산 유도체[참조: Appl. Phys. Lett. 48 (2) (1986) 183].

- [0170] 전자 수송 층은 홀 수송 층 또는 발광 층에 하나 이상의 전자 수송 물질을 함유하는 유기 필름을 제조하여 형성 시킬 수 있다. 전자 수송 층은 진공 침착 방법, 스피너-피복 방법, 캐스팅 방법, LB 방법 등에 의해 형성시킬 수 있다.

- [0171] 포지티브 홀 억제 층에 대한 포지티브 홀 억제 물질은 전자 수송 층으로부터 발광 층으로 전자 주입/수송 효율이 높고 또한 발광 층보다 이온화 전위가 높아 발광 층으로부터 포지티브 홀의 유동을 방지하여 발광 효율 강화를 꾀할 수 있다.

- [0172] 포지티브 홀 억제 물질로서, 공지된 물질, 예를 들면, Balq, TAZ 및 펜안트롤린 유도체, 예를 들면, 바토쿠프로인(BCP)이 사용될 수 있다.



- | [0173] | BCP | Balq | TAZ |
|--------|---|------|-----|
| [0174] | 포지티브 훌 억제 층은 전자 수송 층 및 발광 층 사이에 하나 이상의 포지티브 훌 억제 물질을 함유하는 유기 필름을 제조하여 형성시킬 수 있다. 포지티브 훌 억제 층은 진공 침착 방법, 스픬-파복 방법, 캐스팅 방법, 잉크젯 프린팅 방법, LB 방법 등에 의해 형성시킬 수 있다. 층의 두께는 바람직하게는 5nm 내지 2μm, 보다 바람직하게는 10 내지 100nm의 범위로 선택된다. | | |

- [0175] 발광 층 또는 포지티브 홀 수송 층 형성의 경우에서, 보다 평활하고 보다 균일한 전자 수송 층을 결합제 및 하나 이상의 전자 수송 물질을 함유하는 용액을 사용하여 형성시킬 수 있다.

- [0176] 전자 수송 층의 두께는 바람직하게는 0.5 내지 1,000nm, 바람직하게는 1 내지 100nm, 보다 바람직하게는 2 내지 50nm의 범위로 선택된다. 일반적으로, 호스트 발색단은 광발광 방출 피크가 500 내지 720nm, 바람직하게는 520 내지 630nm, 보다 바람직하게는 540 내지 600nm인 디케토피롤로피롤이다. 호스트 발색단은 바람직하게는 화학식 II의 디케토피롤로피롤이다.

- [0177] 발광 조성물은 최대 형광 방출 범위가 500 내지 780nm, 바람직하게는 520 내지 750nm, 보다 바람직하게는 540 내지 700nm이다. 또한, 본 발명의 화합물은 바람직하게는 최대 흡수 범위가 450 내지 600nm이다.

- [0178] 발광 조성물은 통상적으로 형광 양자 수율("FQY") 범위가 $1 > \text{FQY} \geq 0.3$ (탄산 처리 툴루엔 또는 DMF에서 측정)이다. 또한, 일반적으로, 본 발명의 조성물은 몰 흡수 계수 범위가 5,000 내지 100,000이다.

- [0179] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명의 화합물 또는 조성물을 당해 분야에 공지된 방법에 의해 혼입시킴으로써 고 분자량 유기 물질(분자량이 일반적으로 10^3 내지 10^7 g/mol이고, 생중합체, 및 섬유를 함유하는 플라스틱 물질 포함)을 착색하는 방법에 관한 것이다.

- [0180] 본 발명의 화합물 및 조성물은 EP-A 제1087005호에 화학식 I'의 DPP 화합물에 기술된 바와 같이 잉크 제조, 프린팅 공정에서 프린팅 잉크, 플렉소그래픽 프린팅, 스크린 프린팅, 패키징 프린팅, 안전 잉크 프린팅, 음각 프

린팅 또는 오프셋 프린팅, 프리-프레스 단계 및 텍스타일 프린팅, 사무실, 가정용 또는 그래픽 적용, 예를 들면, 종이 제품, 예를 들면, 볼포인트 펜, 펠트 팁, 파이버 팁, 카드, 나무, (나무) 염색, 금속, 잉크 패드 또는 충격 프린팅 방법(충격 가압 잉크 리본 포함)용 잉크, 착색제의 제조, 피복 물질, 산업 또는 상업용, 텍스타일 장식 및 산업용 마킹, 롤러 피복 또는 분말 피복 또는 자동차 마감, 고체 함량이 높은(용매 함량이 낮은) 물 함유 또는 금속 피복 물질 또는 수성 페인트용 착색 배합물, 피복물, 섬유, 플래터 또는 금형 캐리어용 착색 플라스틱의 제조, 디지털 프린팅용 비-충격-프린팅 물질의 제조, 열적 왁스 전사 프린팅 방법, 잉크젯 프린팅 방법 또는 열적 전사 프린팅 방법 및 또한 특히 400 내지 700nm의 가시광용 칼라 필터의 제조, 액정 디스플레이(LCD) 또는 전하 결합 장치(CCD) 또는 화장품의 제조 또는 중합체성 잉크 입자, 토너, 염료 레이저, 무수 카페 토너, 액체 카페 토너 또는 전자사진 토너 및 전기발광 장치의 제조에 사용될 수 있다.

- [0181] 또 다른 바람직한 양태는 색 변화 매질을 위한 본 발명의 화합물 및 조성물의 용도에 관한 것이다. 풀-칼라 유기 전기발광 장치를 실현하기 위한 3개의 주요 기술이 있다:
- [0182] (i) 전기발광에 의해 생성된 삼원색 청색, 초록색 및 적색의 이용,
 - [0183] (ii) 전기발광 청색을 흡수하고 초록색 및 적색의 형광을 내는 색 변화 매질(CCM)을 통한 전기발광 청색 또는 백색의 광발광 초록색 및 적색으로의 전환, 및
 - [0184] (iii) 칼라 필터를 통한 백색 발광의 청색, 초록색 및 적색으로의 전환.
- [0185] 본 발명의 화합물 또는 조성물은 상기 카테고리(i) 및 또한 상기 기술(ii)에 대한 EL 물질에 유용하다. 이는 본 발명의 화합물 또는 조성물이 강한 광발광 및 전기발광을 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0186] 기술(ii)는, 예를 들면, US-B 제5,126,214호에 공지되어 있고, 여기서 최대 파장이 약 470 내지 480nm인 EL 청색이 코우마린, 4-(디시아노메틸렌)-2-메틸-6-(p-디메틸아미노스티릴)-4H-페란, 피리딘, 로다민 6G, 펜옥사존 또는 기타 염료를 사용하여 초록색 및 적색으로 전환된다.
- [0187] 본 발명의 화합물 또는 조성물은 백색 발광을 구성하기 위해 기타 보색 전기발광의 배합으로 백색 발광의 성분으로서 상기 카테고리(iii)에 대한 EL 물질에 유용하다. 이는 화합물 또는 조성물이 강한 광발광 및 전기발광을 나타낼 수 있기 때문이다.
- [0188] 본 발명의 조성물로 착색될 수 있는 적합한 고분자량 유기 물질의 예는 EP-A 제1087005호에 기술되어 있다.
- [0189] 특히, 페인트 시스템, 프린팅 잉크 또는 잉크의 제조에 특히 바람직한 고분자량 유기 물질은, 예를 들면, 셀룰로즈 에테르 및 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로즈, 니트로셀룰로즈, 셀룰로즈 아세테이트 및 셀룰로즈 부티레이트, 천연 수지 또는 합성 수지(중합 또는 축합 수지), 예를 들면, 아미노플라스틱, 특히 우레아/포름알데하이드 및 멜라민/포름알데하이드 수지, 알카드 수지, 페놀 플라스틱, 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, ABS, ASA, 폴리페닐렌 옥사이드, 가황 고무, 카제인, 실리콘 및 실리콘 수지 뿐만 아니라 이를 서로의 가능한 혼합물이다.
- [0190] 또한, 필름 형성제로서 용해 형태의 고분자량 유기 물질, 예를 들면, 비등 아마인유, 니트로셀룰로즈, 알카드 수지, 페놀 수지, 멜라민/포름알데하이드 및 우레아/포름알데하이드 수지 뿐만 아니라 아크릴 수지를 사용할 수 있다.
- [0191] 고분자량 유기 물질은 특히 스피닝 용액, 페인트 시스템, 피복 물질, 잉크 또는 프린팅 잉크의 제조를 위해 단독으로 또는 혼합물로, 예를 들면, 과립, 플라스틱 물질, 용융물 또는 용액의 형태로 수득될 수 있다.
- [0192] 본 발명의 특히 바람직한 양태에서, 본 발명의 화합물 및 조성물은 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드 및 특히 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 대량 착색 뿐만 아니라 분말 피복물을 포함하는 페인트 시스템, 잉크, 프린팅 잉크, 칼라 필터 및 피복 칼라의 제조에 사용된다.
- [0193] 페인트 시스템용으로 바람직한 결합제의 예는 알카드/멜라민 수지 페인트, 아크릴/멜라민 수지 페인트, 셀룰로즈 아세테이트/셀룰로즈 부티레이트 페인트 및 폴리이소시아네이트로 가교결합 가능한 아크릴 수지를 기본으로 하는 2팩 시스템 라커이다.
- [0194] 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는
- [0195] (a) 착색 고분자량 유기 물질의 전체 중량을 기준으로 하여, 본 발명에 따르는 화학식 I의 형광성 디케토피롤로 피롤 또는 조성물 0.01 내지 50중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 2중량%,

및

- [0196] (b) 착색 고분자량 유기 물질의 전체 중량을 기준으로 하여, 고분자량 유기 물질 99.99 내지 50중량%, 바람직하게는 99.99 내지 95중량%, 특히 바람직하게는 99.99 내지 98중량%, 및
- [0197] (c) 성분(a) 및 성분(b)의 전체 중량을 기준으로 하여, 유효량, 예를 들면, 0 내지 50중량%의 양으로 임의의 통상의 첨가제, 예를 들면, 유동 개선제, 분산제, 충전제, 페인트 보조제, 건조제, 가소제, UV-안정화제 및/또는 부가 안료 또는 상응하는 전구체를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0198] 상이한 색조를 수득하기 위해, 본 발명의 화학식 I의 형광성 DPP 화합물 또는 조성물은 유익하게는 충전제, 투명 및 불투명 백색, 유색 및/또는 흑색 안료 뿐만 아니라 통상의 루스터 안료를 목적하는 양으로 사용할 수 있다.
- [0199] 페인트 시스템, 피복 물질, 칼라 필터, 잉크 및 프린팅 잉크를 제조하기 위해, 상응하는 고분자량 유기 물질, 예를 들면, 결합제, 합성 수지 분산제 등 및 본 발명의 화합물 또는 조성물을 통상적으로 함께 목적하는 경우 통상의 첨가제, 예를 들면, 분산제, 충전제, 페인트 보조제, 건조제, 가소제 및/또는 부가 안료 또는 안료 전구체와 함께 통상의 용매 또는 용매 혼합물에 용해 또는 분산시킨다. 이는 개개 성분을 그들 자체로 용해 또는 분산시키거나 또한 몇몇 성분을 함께 분산 또는 용해시키고 모든 성분을 함께 취하거나 동시에 모두를 함께 가하여 달성을 할 수 있다.
- [0200] 따라서, 본 발명의 추가의 양태는 분산액 제조를 위한 본 발명의 화합물 또는 조성물의 사용방법 및 상응하는 분산액, 및 본 발명의 조성물을 포함하는 페인트 시스템, 피복 물질, 칼라 필터, 잉크 및 프린팅 잉크에 관한 것이다.
- [0201] 특히 바람직한 양태는, 예를 들면, 유체의 누출 검출을 위한 형광 트레이서, 예를 들면, 윤활제, 냉각 시스템 등의 제조를 위한 본 발명의 화합물 또는 조성물의 용도 뿐만 아니라 본 발명의 조성물을 포함하는 형광 트레이서 또는 윤활제에 관한 것이다.
- [0202] 고분자량 유기 물질의 착색에서, 본 발명의 화합물 또는 조성물은 임의로 마스터배취의 형태로 률 밀, 혼합 장치 또는 연마 장치를 사용하여 고분자량 유기 물질과 혼합된다. 일반적으로 착색 물질을 통상의 방법, 예를 들면, 캘린더링, 압축 성형, 압출, 스프레딩, 캐스팅 또는 사출 성형에 의해 목적하는 최종 형태로 한다.
- [0203] 착색 라커, 피복 물질 및 프린팅 잉크에서, 고분자량 유기 물질 및 본 발명의 화합물 또는 조성물을 단독으로 또는 첨가제, 예를 들면, 충전제, 기타 안료, 건조제 또는 가소제와 함께 일반적으로 통상의 유기 용매 또는 용매 혼합물에 용해 또는 분산시킨다. 이러한 경우에서, 개개 성분을 개별적으로 용해 또는 분산시키거나 2개 이상을 함께 용해 또는 분산시키고 모든 성분을 배합하는 방법을 선택할 수 있다.
- [0204] 본 발명은 추가로 본 발명의 조성물의 착색 분산액을 착색 유효량으로 포함하는 잉크에 관한 것이다.
- [0205] 잉크에 대한 착색 분산액의 중량 비는 일반적으로 잉크의 전체 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 75중량%, 바람직하게는 0.01 내지 50중량%의 범위로 선택된다.
- [0206] 칼라 필터 또는 착색 고분자량 유기 물질의 제조 및 용도는 당해 분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: Displays 14/2, 1151 (1993), EP-A 784085, 또는 GB-A 2,310,072]에 기술되어 있다.
- [0207] 칼라 필터는, 예를 들면, 본 발명의 조성물을 포함하는 착색 분산액을 포함할 수 있는 잉크, 특히 프린팅 잉크를 사용하여 피복하거나, 예를 들면, 본 발명의 조성물을 포함하는 착색 분산액을 화학적, 열적 또는 광분해적 구성 가능한 고분자량 유기 물질(이른바 레지스트)와 혼합하여 제조할 수 있다. 후속 제조는, 예를 들면, EP-A 제654 711호와 유사하게 기판, 예를 들면, LCD(액정 디스플레이)에 적용한 다음, 광구조화 및 현상하여 수행할 수 있다. 중합체용 비-수성 용매 또는 분산 매질을 갖는 본 발명의 화합물 또는 조성물을 포함하는 착색 분산액이 칼라 필터의 제조에 특히 바람직하다. 또한, 본 발명은 본 발명의 화합물 또는 조성물 또는 착색 유효량의 본 발명의 조성물로 착색된 고분자량 유기 물질을 함유하는 안료 분산액을 포함하는 토너에 관한 것이다. 추가로, 본 발명은 바람직하게는 분산액의 형태로 본 발명의 조성물을 포함하는 착색제, 착색 플라스틱, 중합체 성 잉크 입자 또는 비-충격-프린팅 물질 또는 착색 유효량의 본 발명의 조성물로 착색된 고분자량 유기 물질에 관한 것이다. 본 발명의 조성물을 포함하는 본 발명에 따르는 안료 분산액의 착색 유효량은 이로 착색된 물질의 전체 중량을 기준으로 하여 일반적으로 0.0001 내지 99.99중량%, 바람직하게는 0.001 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 50중량%이다. 본 발명의 조성물은 폴리아미드로의 혼입 동안 분해되지 않으므로 칼라 폴리아미드에 적용될 수 있다. 또한, 이들은 특히 광 견뢰도가 우수하고, 특히 플라스틱에서 열 안정성이 뛰어나

다.

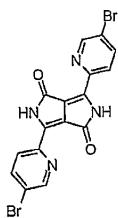
[0208] 본 발명의 유기 EL 장치는 벽걸이 텔레비전 세트의 플랫 패널 디스플레이, 플랫 발광 장치, 복사기 또는 프린터 용 광원, 액정 디스플레이 또는 카운터용 광원, 디스플레이 사인보드 및 시그널 광에 적용될 수 있으므로 중요한 산업적 가치를 갖는다. 본 발명의 화합물 및 조성물은 유기 EL 장치, 전자사진 광수용기, 광전 변환기, 태양 전지, 이미지 센서 등의 분야에 사용될 수 있다.

[0209] 다음의 실시예는 본 발명을 예시하기 위해 제공되며, 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 실시예에서, 달리 언급하지 않는 한, "부"는 "중량부"이고 "%"는 "중량%"이다.

0210] 실시예 1

[0211] 나트륨 3.8g 및 3급-아밀 알코올 300ml를 질소 대기하에 100°C로 가열하고, 15시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각한다. 2-시아노-5-브로모페리딘 27.7g을 가하고, 110°C로 가열한다. 상기 온도에 도달하자 마자, 디이소프로필 석시네이트 16.2g 및 3급-아밀 알코올 100ml의 용액을 적가 칼대기를 사용하여 1시간에 걸쳐 가한다. 첨가를 완료하면, 반응 혼합물을 20시간 동안 100°C에서 유지시키고, 65°C로 냉각한다. 이어서, 물 300ml를 가하고, 생성된 안료 혼탁액을 실온에서 여과하고, 메탄올 및 물로 세척액이 무색이 될때까지 세척하고, 진공하에 100°C에서 건조시켜 화학식 A-1의 1,4-디케토-3,6-비스-2-(5-브로모페리딘-일)피롤로(3,4-c)피롤 6.6g(이론치의 9.8%, 디부틸 석시네이트 기준)을 수득한다.

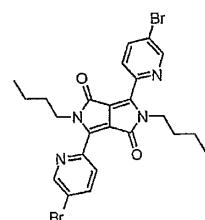
화학식 A-1



0212]

[0213] 1,4-디케토-3,6-비스-2-(5-브로모페리딘-일)피롤로(3,4-c)피롤 2.0g을 실온에서 2시간 동안 1-메틸 2-피롤리디논에 슬러리화한다. 칼륨 3급-부톡사이드 1.5g을 질소하에 슬러리에 가한다. 3시간 동안 교반한 후, n-부틸 요오다이드 2.4g을 반응 혼합물에 가하고, 추가로 18시간 동안 교반한다. 이어서, 혼합물을 물 50ml에 붓고, 침전물을 여과 수집하고, 컬럼 크로마토그래피(실리카 젤, 용출제로서 디클로로메탄)에 의해 정제하고, 메탄올로 세척한다. 건조 후, 화학식 A-2의 2,5-디부틸-1,4-디케토-3,6-비스-2-(5-브로모페리딘-일)피롤로(3,4-c)피롤 450mg을 수득한다(수율 18%).

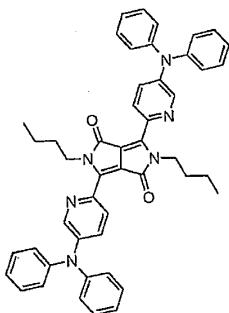
화학식 A-2



0214]

실시예 2

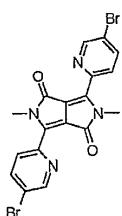
[0216] 2,5-디부틸-1,4-디케토-3,6-비스-2-(5-브로모페리딘-일)피롤로(3,4,-c)피롤 200mg, 디페닐아민 151mg, 팔라듐 (II) 아세테이트 6mg, 비스디페닐포스피노 페로센 20mg, 탄산세슘 233mg 및 무수 크실렌 50ml를 3구 플라스크에 넣고 질소하에 150°C에서 7시간 동안 교반한다. 반응 완료 후, 크실렌을 감압하에 제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카 젤, 용출제로서 디클로로메탄)에 의해 정제한다. 건조 후, 화학식 G-12의 목적 생성물 0.12g(46%)을 적색 고체로서 수득한다.

화학식 G-12

[0217]

[0218] 실시예 3

메틸 요오다이드를 부틸 요오다이드 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 화학식 A-3의 적색 고체(수율: 18%)를 수득한다.

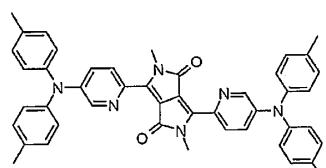
화학식 A-3

[0220]

[0221]

[0222] 실시예 4

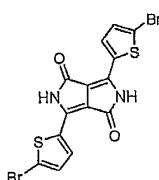
2,5-디메틸-1,4-디케토-3,6-비스-2-(5-브로모파리딘-일)페롤로(3,4-c)페롤 220mg, 디톨릴아민 228mg, 팔라듐 (II) 아세테이트 6mg, 비스디페닐포스피노 페로센 20mg, 탄산세슘 300mg 및 무수 크실렌 10ml를 3구 플라스크에 넣고, 질소하에 4시간 동안 150°C에서 교반한다. 반응 완료 후, 크실렌을 감압하에 제거하고, 잔사를 컬럼 크로마토그래피(실리카 젤, 용출제로서 디클로로메탄)에 의해 정제한다. 건조 후, 화학식 G-13의 목적 생성물 0.08g(24%)을 적색 고체로서 수득한다.

화학식 G-13

[0224]

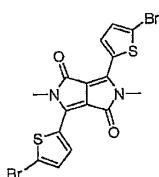
[0225] 실시예 5

나트륨 6.01g 및 3급-아밀 알코올 400ml를 질소 대기하에 100°C로 가열하고, 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, 2-시아노-5-브로모티오펜 44.66g를 가하고, 110°C로 가열한다. 상기 온도에 도달하자마자, 디이소프로필 석시네이트 24.3g 및 3급-아밀 알코올 100ml의 용액을 적가 갈대기를 사용하여 5시간에 걸쳐 가한다. 첨가를 완료하면, 반응 혼합물을 20시간 동안 120°C에서 유지하고, 65°C로 냉각한다. 이어서, 물 300ml 및 아세트산 20ml를 가하고, 생성된 안료 혼탁액을 실온에서 여과하고, 세척액이 무색이 될때까지 메탄올 및 물로 세척하고, 건조시켜 화학식 A-4의 1,4-디케토-3,6-비스-2-(5-브로모티오펜-일)페롤로(3,4-c)페롤 8.0g (이론치의 7.3%, 디부틸 석시네이트 기준)을 수득한다.

화학식 A-4

[0227]

A-1 대신 A-4를 사용하는 것만 제외하고는 실시예 3을 반복하여 화학식 A-5의 적색 고체를 수득한다(수율: 5%).

화학식 A-5

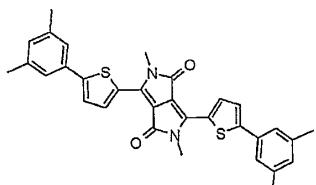
[0229]

[0230]

실시예 6

[0232]

A-5 200mg, 3,5-디메틸페닐보론산 150mg, 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐 10mg, 탄산칼륨 166mg 및 무수 크실렌 10ml를 3구 플라스크에 넣고, 130°C에서 1시간 동안 교반한다. 크실렌을 제거하고, 생성된 생성물을 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 용출제로서 디클로로메탄)에 의해 정제한다. 건조 후, 화학식 A-6의 목적 생성물 0.02g을 자주색 고체로서 수득한다.

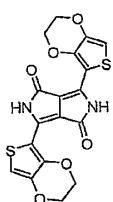
화학식 A-6

[0233]

실시예 7

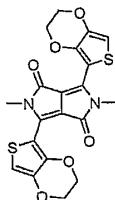
[0235]

2-시아노-3,4-에틸렌디옥시티오펜을 2-시아노-5-브로모티오펜 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 5를 반복하여 화학식 A-7의 진한 자주색 고체를 수득한다(수율: 15%).

화학식 A-7

[0236]

A-7을 A-3 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 3을 반복하여 화학식 A-8의 적색 고체를 수득한다(수율: 25%).

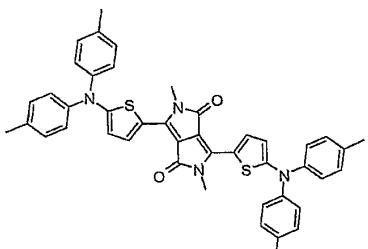
화학식 A-8

[0238]

실시예 8

[0240]

A-5를 A-3 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 4를 반복하여 화학식 A-9의 붉은 자주색 고체를 수득한다(수율: 10%).

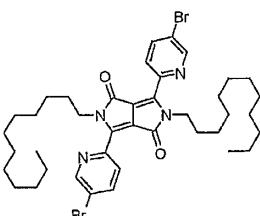
화학식 A-9

[0241]

실시예 9

[0243]

n-도데실 요오다이드를 부틸 요오다이드 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 1을 반복한다. 화학식 A-10의 적색 고체(수율: 13%)를 수득한다.

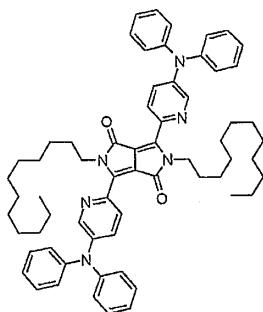
화학식 A-10

[0244]

실시예 10

[0246]

A-10 및 디페닐아민을 각각 A-3 및 디톨릴아민 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 4를 반복하여, 화학식 G-11의 자주색 고체를 수득한다(수율: 21%).

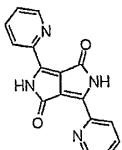
화학식 G-11

[0247]

[0248] 실시예 11

[0249]

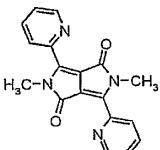
2-시아노페리딘을 2-시아노-5-브로모페리딘 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 1을 반복하여 화학식 A-11의 적색 고체를 수득한다(수율: 32%).

화학식 A-11

[0250]

[0251]

A-11을 A-1 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 3을 반복하여 화학식 A-12의 적색 고체를 수득한다(수율: 69%).

화학식 A-12

[0252]

표 1

물리적 특성

화합물 번호	화합물	흡수 ¹⁾ 피크 (nm)	PL ²⁾ 피크 (nm)	용접 ³⁾ [°C]
1	A-1	523, 8330 ⁴⁾	545	300 <
1	A-2	546, 21942	575	231-233
2	G-12	586, 61662	606	295-301
3	A-3	543, 5079	572	> 300
4	G-13	585, 74649	613	> 300
5	A-4	-	-	> 300
6	A-5	570, 49003	588, 631	> 300
7	A-6	602, 19655	624	> 300
8	A-7	544, 26802 ⁴⁾	552	> 300
9	A-8	511, 12283	564	292-295
10	A-9	614, 61308	651	131-139
11	A-10	547, 13654	577	151-153
12	G-11	584, 54820	609	169-170
13	A-11	511, 16685 ⁴⁾	530	> 300
14	A-12	529, 12174	558	298-300

[0253]

[0254] ¹⁾ 툴루엔 중, ²⁾ 툴루엔 중 광발광, ³⁾ 용점, ⁴⁾ DMF 중

적용 실시예 1

발광 소자 1

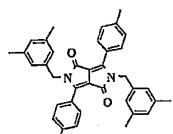
[0257] ITO 투명 전도성 필름이 약 120nm의 두께로 침착된 유리 기판(제조원: Geomatek Co., 전자 빔 증착법에 의해 제조한 제품)을 30 x 40mm의 크기로 절단하고, 에칭시킨다. 수득된 기판을 15분 동안 Semikoklin[®] 56으로 초음파 세척하고, 초고순도의 온수로 세척한다. 이어서, 기판을 15분 동안 아세톤으로 초음파 세척하고, 건조시킨다. 소자로 기판을 형성시키기 직전, 수득된 기판을 30분 동안 공기 플라즈마 처리하고, 진공 증착 장치에 둔다. 장치를 내부 압력 1×10^{-5} Pa 이하에 도달할때까지 배기시킨다. 저항 가열 방법에 따라, 프탈로시아닌 구리 착물(CuPc)을 20nm의 두께로 증착시켜 포지티브 홀 주입 층을 형성시킨다. N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(a-NPD)를 40nm의 두께로 증착시켜 포지티브 홀 수송 층을 형성시킨다. 이어서, 호스트로서 DPP 화합물 H-2 및 DPP 화합물 G-13(실시예 4에서 수득)을 발광 층 게스트로서 30nm의 두께로 공침착시키고, DPP 화합물의 비는 침착 비율(H-2:G-13 = 100:1 내지 0.5)으로 조절하여 균일한 발광 층을 수득한다. 이어서, 두께가 30nm인 Alq₃ 층을 증착시켜 전자 수송 층을 형성시킨다. 두께가 0.5nm인 불화리튬(LiF)을 전자 주입 물질로서 증착시킨다. 전자 주입 물질 상단에 두께가 150nm인 알루미늄(Al)을 증착시켜 음극을 형성시키고, 크기가 2 x 2mm²인 소자를 제조한다. 수득된 발광 소자 1의 발광 피크 파장 및 방출 세기는 표 1에 요약하였다.

[0258] 적용 실시예 1을 반복하여 발광 소자 2 내지 4를 제조한다. 사용되는 발광 물질은 표 2에 나타내었다.

표 2

발광 소자	발광 물질		EL 특성	
	호스트 (99중량%)	게스트 (약 1중량%)	피크(nm)	세기(cd/m ²)
1	H-2	G-13	632	4308
2	H-2	G-12	624	16090
3	H-17	G-12	623	6929
4	H-22	G-12	616	16710
참조	화합물 1 (100중량%) ¹⁾		578	4386

[0260] ¹⁾ 화합물 1(참조: EP-A 제1087006호의 실시예 81)을 발광 물질로서 사용한다.



화합물 1

[0262] 발광 소자의 EL 특성으로부터 명백한 바와 같이, 본 발명은 전기 에너지 이용 효율이 높고 회도가 높은 발광 소자를 제공할 수 있다.

실시예 12

[0264] 형광 염료 A-12 및 PMMA를 디클로로메탄에 용해시키고 3mm 직경의 석영 로드를 용액에 침지시켜 석영 로드 주위에 박막을 형성시킨다. 샘플을 6시간 동안 건조 오븐에서 건조시킨다. PMMA 필름 중의 A-12의 농도는 2mM/l이다. 제조된 석영 로드를 환 공명기 및 박막 환 레이저 시스템의 광 증폭기로 사용한다.

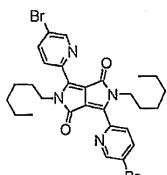
[0265] 박막 환 레이저는 2개의 성분으로 이루어진다. 하나는 환 공명기로서 작용하는 염료 도핑 PMMA 박막을 갖는 석영 로드이다. 다른 하나는 PMMA 박막으로부터 제조된 플래너 도파관이다. 펌핑원은 펄스 Nd:YAG 레이저의 제3

하모니 생성기이며, 이의 파장은 355nm이고, 이의 펄스폭은 7ns이다. 펌핑 빔($083\text{mJ}/\text{cm}^2$)을 작동시키는 경우, 레이저의 중심 파장 530nm에서 황색 레이저 진동이 관찰된다.

[0266] 실시예 13

[0267] n-헥실 요오다이드를 부틸 요오다이드 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 1을 반복한다(수율: 6%). 용점 196 내지 199°C.

화학식 A-13

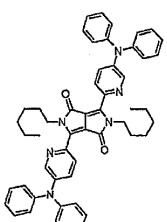


[0268]

[0269] 실시예 14

[0270] A-13을 A-3 대신 사용하는 것만 제외하고는 실시예 4를 반복한다(수율: 45%). 용점 268 내지 270°C.

화학식 G-33



[0271]

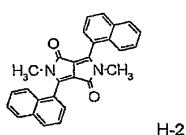
[0272] 발광 소자 5 및 6

[0273] 적용 실시예 1을 반복하여 발광 소자 5 및 6을 제조한다. 사용되는 발광 물질은 표 3에 나타내었다.

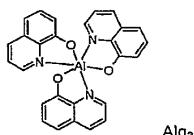
표 3

[0274]

발광 소자	발광 물질		EL 특성	
	호스트 (99중량%)	게스트 (약 1중량%)	피크(nm)	세기(cd/m ²)
5	H-2	G-33	620	17405
6	Alq ₃	G-33	626	5670



H-2



Alq₃

[0275]