

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2003 - 0002856
(43) 공개일자 2003년01월09일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0038601
(22) 출원일자 2001년06월29일

(71) 출원인 서동학
서울특별시 송파구 잠실5동 27 주공5단지 아파트 514 - 1503호

(72) 발명자 서동학
서울특별시 송파구 잠실5동 27 주공5단지 아파트 514 - 1503호
양남철
서울특별시 성동구 행당1동 한양대학교 공업화학과

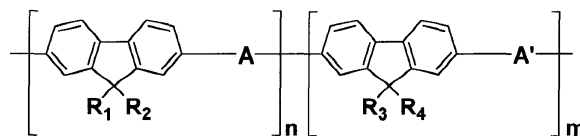
심사청구 : 있음

(54) 비스아줄기를 함유한 발광성 플로렌계 고분자 화합물과 그의 고분자 혼합물

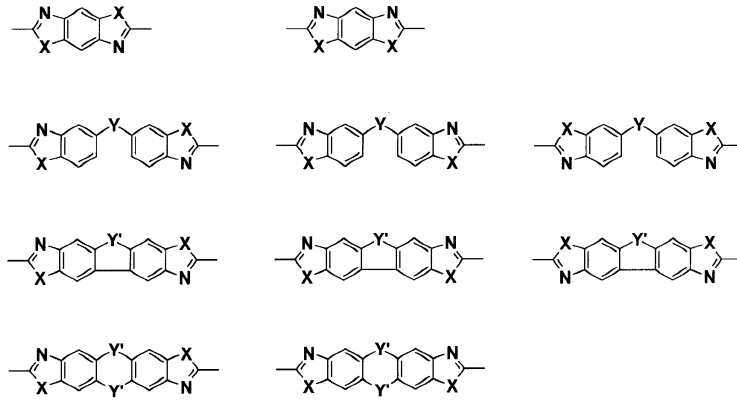
요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 비스옥사줄기, 비스티아줄기 및 비스이미다줄기를 갖는 350 ~ 700nm의 최대 발광 파장의 광발광 특성을 나타내는 플로렌계 고분자 화합물 및 다른 고분자와 블렌딩하여 제조된 고분자 혼합물에 관한 것이다.

< 화학식 1 >

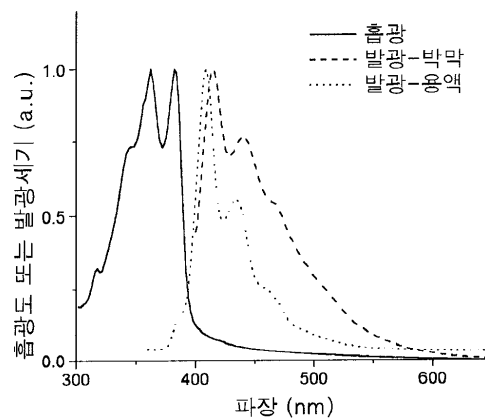


상기식중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1 ~ 24개의 비치환 또는 치환된 알킬기 및 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10의 비치환 또는 치환된 고리형 알킬기 및 고리형 알콕시기, 탄소수 6 ~ 42개의 비치환 또는 치환된 아릴기 및 아릴옥시기를 나타내며, 상기 에틸렌옥시기는 $(CH_2CH_2O)_kCH_3$ (k 는 1 ~ 5임)이고; n 과 m 은 0 이상의 정수로서 ($n + m$)이 2 이상의 정수이며; A 와 A' 는 서로에 관계없이 하기 구조식으로 표시되는 군으로부터 선택되고,



상기식에서 X는 O, S 및 NH를 나타내며; Y는 없거나 케톤, 설폭사이드, 설펜, 프로판, 헥사플루오로프로판, O, S 및 N - 페닐을 나타내며; Y'은 메틸렌, 케톤, 설폭사이드, O 및 S를 나타낸다.

대표도



색인어

발광 고분자, 플로렌, 비스아졸, 비스옥사졸, 비스티아졸, 비스이미다졸, 광발광, 전기발광, 전하수송층

명세서

도면의 간단한 설명

도1은 본 발명의 실시예 11에 따른 고분자의 테트라하이드로퓨란 용액과 스핀 코팅된 박막의 자외선 - 가시광선 흡수 분광도 및 광발광 분광도를 나타낸 도면.

도2는 본 발명의 실시예 12에 따른 고분자의 테트라하이드로퓨란 용액과 스핀 코팅된 박막의 자외선 - 가시광선 흡수 분광도 및 광발광 분광도를 나타낸 도면.

도3은 본 발명의 실시예 14에 따른 고분자의 트리플루오로아세트산 용액과 스핀 코팅된 박막의 자외선 - 가시광선 흡수 분광도 및 광발광 분광도를 나타낸 도면.

도4는 본 발명의 실시예 20에 따른 고분자와 폴리메틸메타아크릴레이트 및 폴리비닐카바졸과 블렌딩하여 제조된 혼합물의 스핀 코팅된 박막의 광발광 분광도를 나타낸 도면.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

디스플레이 산업은 컴퓨터나 모니터 뿐만 아니라 이동전화, 자동차 계기판 및 광고판 등의 다양한 분야에 시장을 형성하고 있으며, 특히 최근에는 평판디스플레이(flat panel display)의 시장이 급격하게 성장하고 있다, 따라서 평판디스플레이 기술의 급진적인 발달로 인해 우수한 성능을 갖는 디스플레이용 재료의 개발 요구가 점차 높아지고 있다.

현재 상업화되어 평판 디스플레이 시장의 대부분을 차지하고 있는 액정 디스플레이(LCD) 소자는 휘도가 낮고, 응답속도가 느리고, 시야각이 작고, 소자작동 온도 범위가 좁으며 디스플레이 화면의 크기를 대형화하기 어려운 문제가 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 최근 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP), 전계방출 디스플레이(Field Emission Display; FED) 및 발광 다이오드(Light - emitting diode; LED)등의 다양한 방식의 차세대 평판 디스플레이 소자가 연구개발되고 있다. 이중에서 이동전화, 개인용 디지털 보조기(Personal Digital Assistants) 및 자동차 계기판으로 많은 관심을 받고 있는 유기 전기발광(electroluminescence, 이하 EL) 소자는 능동소자로서 액정 디스플레이에 비해 높은 최대 휘도와 넓은 시야각 및 매우 빠른 응답속도를 갖는 초경량 초박막소자로 제작이 가능하다(화학세계, 37권, 8호, 1997년, 대한화학회, 김환규 및 정태형, p.33~47).

유기 EL 소재는 화학적 구조를 변경함으로써 발광 색상을 조절하기가 용이하나 산소나 열에 대한 안정성이 무기 EL 소재에 비해 낮다. 유기 EL 소자는 크게 단분자 유기물질과 고분자 유기물질을 이용하는 소자로 구분할 수 있다. 단분자 유기 EL 소재는 재료의 순도를 높이기 용이하고 높은 최대 휘도를 나타낼 수 있는 장점이 있는 반면에 열 안정성이 낮고 고온에서 결정화 현상이 나타날 수 있으며 진공 증착에 의존함으로써 넓은 면적의 소자를 만들기가 어렵다. 고분자 유기 EL 소재는 필름의 제조가 용이하고 기계적 강도가 우수하며 열 안정성이 우수하여 많은 관심이 모아지고 있다. 고분자 유기 EL 재료는 넓은 박막의 제조가 용이한 장점이 있어 대형 화면이나 배면광(back light)용 소자 제작이 가능하며, 또한 전극의 기질(substrate)을 투명한 플라스틱으로 제작하여 구부릴 수 있는 유연한 디스플레이(flexible display) 제작이 가능하다.

충천연색 디스플레이를 제작하기 위해서는 적색, 녹색 및 청색의 광원이 필요하다. 청색 고분자 유기 EL 재료로 폴리파라페닐렌(poly(p-phenylene))과 폴리플로렌(polyfluorene) 및 이들의 유도체가 많이 연구개발되었다(Prog. Polym. Sci., Vol.25, 2000, Elsevier, D.Y. Kim, H.N. Cho and C.Y Kim, p.1089~1139). 그러나 아직까지는 녹색 유기 EL 재료에 비해 작동전압이 높고 발광 효율이 매우 낮은 문제점이 있어, 충천연색 유기 EL 소자의 상업화 실현에 있어 심각한 저해요인이 된다.

한편, 유기 EL 소자의 성능 및 효율을 향상시키기 위해 전하이동(charge transporting) 능력을 개선할 필요가 있으며 특히 정공과 전자의 균형된 주입을 위해서 전자수송(electron transporting) 능력이 우수한 재료의 개발이 요구되고 있다. 현재까지 전자친화도가 높은 옥사디아졸(oxadiazole), 트리아졸(triazole), 피리딘(pyridine), 퀴녹살린(quin

oxaline) 또는 퀴놀린(quinoline)을 부분을 갖는 구조의 전자수송 재료가 많이 연구 개발되고 있으며(J. Mater. Chem., Vol.10, 2000, Royal Soc. Chem., U. Mitschke and P. Bauerle, p.402~428), 비스옥사졸기를 갖는 구조의 재료도 보고되었다(Synth. Met., Vol.97, 1998, Elsevier, G. Du, B. Taylor, R.J. Spry, M. Alexander, C. Grayson, J. Ferguson, B. Reinhardt and J. Burkett, p.135~139).

유기 EL 소재는 무기 EL 소재에 비해 열 안정성이 약하여 소자 제작 공정 중에 또는 소자 구동 중에 소자의 파괴 및 수명 단축의 문제에 있어서 큰 요인이 된다. 따라서 높은 유리전이 온도와 열분해 온도를 갖는 재료의 개발도 요구되고 있다.

본 발명에서는 전자수송 능력을 개선한 열 안정성과 산화 안정성이 우수한 비스옥사졸(bisoxazol)기, 비스티아졸(bisthiazole)기 및 비스이미다졸(bisimidazole)기를 포함하는 비스아졸(bisazole)기를 함유한 신규의 발광성 플로렌(flourene)계 고분자를 제조하기에 이른 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 열 안정성, 산화 안정성 및 내화화성이 우수한 헤테로 고리 화합물인 비스아졸기를 갖는 발광 고분자 화합물, 이의 제조방법 및 다른 고분자와의 혼합물을 제공하는 것이다.

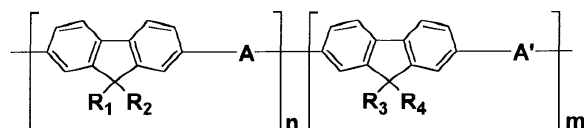
본 발명의 다른 목적은 전자와 정공의 균형된 유입을 유도하는 전자수송기인 비스아졸기를 갖는 고효율 발광 고분자 화합물, 이의 제조방법 및 다른 고분자와의 혼합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 가용성, 가공성 및 기계적 물성이 우수하며, 박막 및 필름의 물리적 성질이 우수하고, 기판에 대한 접착성이 우수한 발광 고분자 화합물, 이의 제조 방법 및 다른 고분자와의 혼합물을 제공하는 것이다.

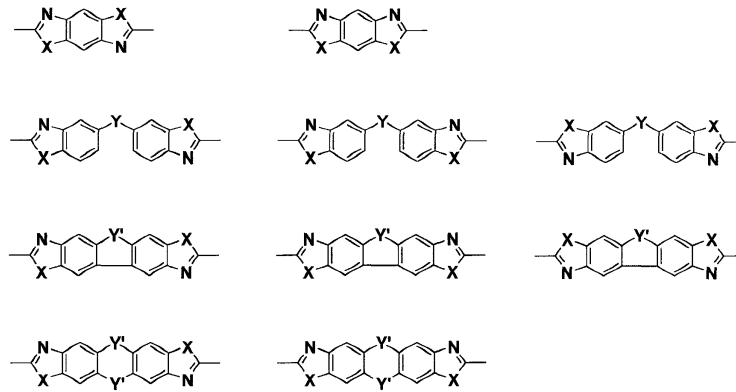
발명의 구성 및 작용

상기 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 전자수송기를 함유한 발광 고분자 화합물을 제공하는 것이다.

[화학식 1]



상기식중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1~24개의 비치환 또는 치환된 알킬기 및 알콕시기, 탄소수 3~10의 비치환 또는 치환된 고리형 알킬기 및 고리형 알콕시기, 탄소수 6~42개의 비치환 또는 치환된 아릴기 및 아릴옥시기를 나타내며, 상기 에틸렌옥시기는 $(CH_2CH_2O)_kCH_3$ (k 는 1~5임)이고; n 과 m 은 0 이상의 정수로서 $(n + m)$ 이 2 이상의 정수이며; A 와 A' 는 서로에 관계없이 하기 구조식으로 표시되는 군으로부터 선택되고,



상기식에서 X는 O, S 및 NH를 나타내며; Y는 없거나 케톤, 설폭사이드, 설펜, 프로판, 헥사플루오로프로판, O, S 및 N - 페닐을 나타내며; Y'은 메틸렌, 케톤, 설폭사이드, O 및 S를 나타낸다.

폴리아졸 또는 폴리비스아졸은 헤테로고리 고분자 물질로서 고내열성, 비가연성 및 내화학성이 우수한 고성능 재료이다. 폴리비스아졸은 폴리비스옥사졸, 폴리비스티아졸 및 폴리비스이미다졸로 크게 구조를 분류할 수 있다. 폴리비스아졸은 디카르복시산기, 디시아노기, 디카르복실릭 할라이드기, 디에스터기, 디아마이드기 또는 디알데히드기와 같은 디카르복시산 유도체를 갖는 단량체와 올소 위치의 디아미노 - 디하이드록시기, 디아미노 - 디티올기 및 테트라아미노기를 갖는 단량체를 폴리인산(polyphosphoric acid), 오산화인 - 메탄술폰산($P_2O_5 - CH_3SO_3H$; 이하 PPMA), 티오닐클로라이드/피리딘 또는 티오닐클로라이드/N - 메틸피롤리디논의 중합 용제 및 탈수제로 하여 축합반응시켜 제조하거나, N - 메틸피롤리디논을 중합 용제로하여 폴리아마이드를 만든 후 이 폴리아마이드를 폴리인산, PPMA 및 티오닐클로라이드/N - 메틸피롤리디논과 같은 탈수제에서 탈수 및 고리화 반응을 시켜 제조한다(J.I. Kroschwitz, 「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」, Vol 11, 1988, John Wiley & Sons, p. 601~635; J.I Kroschwitz, 「Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」, 1990, John Wiley & Sons, p. 772~777).

본 발명에서 사용되는 고분자 화합물의 제조방법은 특별히 본문에서 표시한 방법으로 한정시킬 필요는 없으며 화학식 1을 만족하는 고분자 화합물을 제조하는 어떠한 방법도 무방하다.

본 발명에서 제조된 비스옥사졸기와 비스티아졸기를 함유한 플로렌계 고분자 화합물은 모두 테트라하이드로퓨란, 1,4 - 디옥산, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠, N - 메틸피롤리디논 및 N,H - 디메틸아세트아마이드 등의 유기 용제 및 혼합 용제에 우수한 용해도를 나타내며 또한 본 발명에서 제조된 비스이미다졸기를 함유한 플로렌계 고분자 화합물은 트리플루오로아세트산이나 메탄술폰산의 유기 용제 및 혼합 용제에 우수한 용해도를 나타내었다. 본 발명에서 제조된 플로렌계 고분자 화합물은 가용성 용제에 녹인 용액으로부터 담금 코팅, 스핀 코팅, 캐스팅 및 닥터블레이드 방법으로 실리콘, 유리 및 플라스틱 기판 등의 기질에 도포시켜 전출이나 갈라짐 등의 결함이 없고 기질에 대한 접착력이 매우 우수한 박막 및 필름을 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 화학식 1의 플로렌계 고분자를 다른 고분자와 블렌딩하여 제조된 혼합물을 상기에 열거한 기판의 기질에 도포시켜 박막 및 필름이나 고체를 얻을 수 있으며, 블렌딩에 사용되는 고분자로는 폴리비닐카바졸, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리우레탄, 폴리비닐폴로라이드 및 폴리에틸렌옥사이드 등의 범용 수지와 구조가 서로 다른 화학식 1의 발광 플로렌계 고분자, 가용성 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체, 가용성 폴리티오펜 유도체, 가용성 폴리파라페닐렌 유도체 및 가용성 폴리플로렌 유도체 등

의 기존의 발광 고분자를 들 수 있다. 특별히 한정할 필요는 없지만 화학식 1의 구조를 갖는 고분자와 상기에서 열거한 다른 고분자의 블렌딩하여 제조된 혼합물의 구성은 화학식 1의 구조를 갖는 플로렌계 고분자를 상기한 다른 고분자에 대해 0.001~99% 중량비로 하며 바람직하게는 0.01~80%의 중량비로 이루어진다.

특별히 한정할 필요는 없지만 본 발명에서 제조된 화학식 1의 고분자 화합물 및 다른 고분자와 블렌딩하여 제조된 고분자 혼합물로부터 제조된 박막 및 필름의 두께는 1나노미터 ~ 50밀리미터, 바람직하게는 10나노미터 ~ 1미크론이 되도록 하여 사용한다.

본 발명에서 제조된 고분자 화합물은 용액, 박막, 필름 및 고체에서 350~700nm의 최대 발광 파장, 특히 380~580nm의 최대 발광 파장인 청색 및 녹색 영역의 파장에 해당하는 광발광 현상을 나타내었고, 대표로 하기 실시예에서 제조된 고분자 중의 일부의 테트라하이드로퓨란 또는 트리플루오로아세트산 용액과 스핀 코팅된 박막의 자외선 - 가시광선 흡수 분광도 및 광발광 분광도를 제1도~제3도에 나타내었다.

본 발명에서 제조된 고분자를 다른 고분자와 블렌딩하여 제조된 고분자 혼합물은 350~700nm의 최대 발광 파장, 특히 범용 수지와 블렌딩하여 제조된 고분자 혼합물의 경우 380~580nm의 최대 발광 파장인 청색 및 녹색 영역의 파장에 해당하는 광발광 현상을 나타내었고, 대표로 하기 실시예 20에서 제조된 고분자와 폴리메틸메타아크릴레이트 및 폴리비닐카바졸과 블렌딩한 고분자 혼합물로부터 스핀 코팅하여 제조된 박막의 광발광 분광도를 제4도에 나타내었다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

본 발명에 사용될 수 있는 단량체들은 특별히 한정될 필요는 없다. 예를 들어 단량체를 이용하여 제조된 중합체가 화학식 1을 만족하는 중합체인 경우 어떠한 단량체들도 무방하다. 또한 다음에 언급되지 않았더라도 일반적으로 쉽게 합성될 수 있거나 이미 알려진 화합물, 유사 화합물 및 구입이 가능한 단량체들은 공지의 방법 또는 유사한 방법으로 합성 또는 구입하여 중합체 제조에 이용하였다.

< 일반적인 합성법 1 >

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디알킬플로렌의 합성

2,7 - 디브로모플로렌 0.43몰 (140g), 1 - 알킬할로젠 1.3몰, 수산화칼륨 1.8몰 (116g), 요오드화칼륨 0.4몰 (67g) 및 테트라부틸암모늄브로마이드 0.04몰 (13g)을 물 500mL와 톨루엔 300mL의 혼합용매에 분산시킨 후 환류온도에서 24시간 동안 격렬히 교반하면서 반응시킨다. 반응 후 상온으로 온도를 낮추고 침전물을 제거하기 위해 여과한 후 여과액을 디클로로메탄으로 추출한다. 추출된 유기용액을 합친 후 다시 물, 약한 염산 용액 및 소금물로 연속적으로 세척하고 용매를 증발시키면 주황색의 투명한 점성있는 액체가 얻어진다. 이 액체를 칼럼(전개액: 페트롤륨에테르 또는 헥산)을 사용하거나 알콜, 헥산 또는 페트롤륨에테르에서 재결정하여 정제하고 진공건조한다.

< 일반적인 합성법 2 >

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌의 합성

일반적인 합성법 1로부터 제조된 2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디알킬플로렌 0.16몰과 시안화구리 0.49몰 (44g)을 N,N' - 디메틸포름아마이드 500mL에 분산시킨 후 환류온도에서 24시간 동안 질소 기류 하에서 교반하면서 반응시킨다. 반응 용액을 80°C로 냉각한 후 수화염화철 150g, 진한 염산 100mL와 물 200mL의 혼합액을 넣고 3시간 동안 80°C에서 교반한다. 상온으로 냉각하여 생성된 고체를 여과하고 물로 세척한다. 고체를 클로로포름이나 디클로로메탄에 용해하여 칼럼(전개액: 클로로포름 또는 디클로로메탄)을 사용하거나 알콜, 헥산 또는 페트롤륨에테르에서 재결정하여 정제하고 진공건조한다.

< 일반적인 합성법 3>

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌의 합성

일반적인 합성법 2로부터 제조된 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌 0.1몰과 수산화칼륨 1.2몰 (67g)을 트리에틸렌 글리콜이나 에틸렌글리콜 700mL와 물 100mL의 혼합용매에 분산시킨 후 환류온도에서 20시간 동안 교반하면서 반응시킨다, 상온으로 냉각한 후 침전물을 제거하기 위해 여과한다. 여과액에 과량의 농축 염산 또는 황산을 첨가하면 흰색 침전물이 형성된다. 이 침전물을 여과하고 물로 세척한 후 80°C에서 진공건조시킨다. 이 침전물을 알콜에서 재결정하고 여과한 후 진공건조한다.

< 일반적인 합성법 4>

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌 단량체와 염산과 염을 형성하지 않은 올소 위치의 디아미노기를 갖는 디하이드록시, 디티올 및 디아미노기를 갖는 단량체의 축합중합

질소 주입 및 배출 장치와 기계적 교반기가 설치된 50밀리리터 용량의 3구 둥근바닥플라스크에 일반적인 합성법 3에서 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌 2밀리몰, 염산과 염을 형성하지 않은 올소 위치의 디아미노기를 갖는 디하이드록시, 디티올 및 디아미노기를 갖는 단량체 2밀리몰과 PPMA 20mL를 투입하고 80°C의 온도에서 1시간 동안 질소 기류 하에서 교반한 후, 100°C의 온도에서 1시간, 120°C의 온도에서 3시간 및 140°C의 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응한다. 상온으로 냉각한 후 물에 침전시켜 여과하고 물과 메탄올로 세척한 후 80°C의 온도에서 진공건조한다.

< 일반적인 합성법 5>

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌 단량체와 염산과 염을 형성하는 올소 위치의 디아미노기를 갖는 디하이드록시, 디티올 및 디아미노기를 갖는 단량체의 축합중합

질소 주입 및 배출 장치와 기계적 교반기가 설치된 50밀리리터 용량의 3구 둥근바닥플라스크에 염산과 염을 형성하는 올소 위치의 디아미노기를 갖는 디하이드록시, 디티올 및 디아미노기를 갖는 단량체 2밀리몰과 PPMA 20mL를 투입하고 80°C의 온도에서 1시간 동안 질소 기류 하에서 교반한 후, 아스피레이터를 이용하여 24시간 동안 진공을 걸어 탈염산 반응을 시킨다. 상온으로 반응조를 냉각한 후 일반적인 합성법 3에서 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌 2밀리몰을 투입하고 상온에서 10분 동안 질소 기류 하에서 교반한 후, 100°C의 온도에서 1시간, 120°C의 온도에서 3시간 및 140°C의 온도에서 30분 동안 교반하면서 반응한다. 상온으로 냉각한 후 물에 침전시켜 여과하고 물과 메탄올로 세척한 후 80°C의 온도에서 진공건조한다.

< 일반적인 합성법 6>

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌 단량체와 염산과 염을 형성하지 않은 올소 위치의 디아미노기를 갖는 디하이드록시, 디티올 및 디아미노기를 갖는 단량체의 축합중합

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌 대신에 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌을 사용하고 PPMA 대신에 폴리인산 16g을 사용하며 반응온도와 시간을 120°C의 온도에서 2시간, 140°C의 온도에서 8시간 및 180°C의 온도에서 2시간의 조건에서 시행한 것을 제외하고는 일반적인 합성법 4와 동일한 방법으로 시행한다.

< 일반적인 합성법 7 >

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌 단량체와 염산과 염을 형성하는 올소 위치의 디아미노기를 갖는 디하이드록시, 디티올 및 디아미노기를 갖는 단량체의 축합중합

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디알킬플로렌 대신에 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌을 사용하고 PPMA 대신에 폴리인산 16g을 사용하며 반응온도와 시간을 120°C의 온도에서 2시간, 140°C의 온도에서 8시간 및 180°C의 온도에서 2시간의 조건에서 시행한 것을 제외하고는 일반적인 합성법 5와 동일한 방법으로 시행한다.

< 실시예 1 >

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디헥실플로렌의 합성

1 - 알킬할로젠으로서 1 - 브로모헥산 219g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 1에서 기술된 방법으로 189.6g (수율 89%)의 무색 결정을 얻는다.

< 실시예 2 >

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디데실플로렌의 합성

1 - 알킬할로젠으로서 1 - 브로모데칸 288g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 1에서 기술된 방법으로 234g (수율 90%)의 무색 결정을 얻는다.

< 실시예 3 >

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디도데실플로렌의 합성

1 - 알킬할로젠으로서 1 - 브로모도데칸 324g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 1에서 기술된 방법으로 276g (수율 97%)의 무색 결정을 얻는다.

< 실시예 4 >

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디헥실플로렌의 합성

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디알킬플로렌으로서 실시예 1로부터 제조된 2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디헥실플로렌 80g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 2에서 기술된 방법으로 55g (수율 88%)의 연한 담갈색 결정을 얻는다.

< 실시예 5 >

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디데실플로렌의 합성

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디알킬플로렌으로서 실시예 2로부터 제조된 2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디데실플로렌 96.7g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 2에서 기술된 방법으로 45.3g (수율 57%)의 연한 담갈색 결정을 얻는다.

< 실시예 6 >

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디도데실플로렌의 합성

2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디알킬플로렌으로서 실시예 3로부터 제조된 2,7 - 디브로모 - 9,9' - 디도데실플로렌 106g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 2에서 기술된 방법으로 72.5g (수율 82%)의 연한 담갈색 결정을 얻는다.

< 실시예 7>

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌의 합성

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌으로서 실시예 4로부터 제조된 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디헥실플로렌 38.5g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 3에서 기술된 방법으로 41g (수율 97%)의 흰색 분말을 얻는다.

< 실시예 8>

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디데실플로렌의 합성

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌으로서 실시예 5로부터 제조된 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디데실플로렌 79.5g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 3에서 기술된 방법으로 81.3g (수율 95%)의 흰색 분말을 얻는다.

< 실시예 9>

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디도데실플로렌의 합성

2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디알킬플로렌으로서 실시예 6로부터 제조된 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디도데실플로렌 88.5g을 사용하여 상기한 일반적인 합성법 3에서 기술된 방법으로 91g (수율 96%)의 흰색 분말을 얻는다.

< 실시예 10>

폴리(2,7 - (9,9' - 디헥실플로렌) - 벤조비스옥사졸)의 합성

실시예 7로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 0.844g과 4,6 - 디아미노레조시놀 디하이드로클로라이드 0.424g을 상기한 일반적인 합성법 5에서 기술된 방법으로 축합중합하여 0.84g의 황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 11>

폴리(2,7 - (9,9' - 디헥실플로렌) - 6,6' - 바이벤조옥사졸)의 합성

실시예 7로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 0.844g과 3,3' - 디하이드록시벤지딘 0.44g을 상기한 일반적인 합성법 4에서 기술된 방법으로 축합중합하여 1.16g의 녹색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 12>

폴리(2,7 - (9,9' - 디헥실플로렌) - 2,2' - 디벤조옥사졸헥사플루오로프로판)의 합

실시예 7로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 0.844g과 2,2 - 비스(3 - 아미노 - 4 - 하이드록시페닐) - 헥사플루오로프로판 0.732g을 상기한 일반적인 합성법 4에서 기술된 방법으로 축합중합하여 1.56g의 회색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 13>

폴리(2,7 - (9,9' - 디헥실플로렌) - 벤조비스티아졸)의 합성

실시예 7로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 0.844g과 2,5 - 디아미노 - 1,4 - 벤젠디티올 디하이드로클로라이드 0.492g을 상기한 일반적인 합성법 5에서 기술된 방법으로 축합중합하여 0.8g의 황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 14>

폴리(2,7 - (9,9' - 디헥실플로렌) - 5,5' - 바이벤즈이미다졸)의 합성

실시에 7로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 0.844g과 3,3' - 디하이드록시벤지딘 테트라하이드로클로라이드 0.72g을 상기한 일반적인 합성법 5에서 기술된 방법으로 축합중합하여 1.04g의 녹황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 15>

폴리(2,7 - (9,9' - 디데실플로렌) - 벤조비스옥사졸)의 합성

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 8로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디데실플로렌 1.07g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 제조 방법으로 1.08g의 황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 16>

폴리(2,7 - (9,9' - 디데실플로렌) - 6,6' - 바이벤조옥사졸)

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 8로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디데실플로렌 1.07g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 제조 방법으로 1.32g의 녹황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 17>

폴리(2,7 - (9,9' - 디데실플로렌) - 2,2' - 비스벤조옥사졸헥사플루오로프로판)의 합성

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 8로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디데실플로렌 1.07g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 제조 방법으로 1.64g의 회색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 18>

폴리(2,7 - (9,9' - 디데실플로렌) - 벤조비스티아졸)의 합성

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 8로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디데실플로렌 1.07g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 제조 방법으로 1.08g의 황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 19>

폴리(2,7 - (9,9' - 디데실플로렌) - 5,5' - 바이벤즈이미다졸)의 합성

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 8에서 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디데실플로렌 1.07g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 제조 방법으로 1.36g의 녹황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 20>

폴리(2,7 - (9,9' - 디도데실플로렌) - 벤조비스옥사졸)의 합성

실시에 6로부터 제조된 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디도데실플로렌 1.18g과 2,5 - 디아미노 - 1,4 - 벤젠디티올 디하이드로클로라이드 0.492g을 상기한 일반적인 합성법 7에서 기술된 방법으로 축합중합하여 0.66g의 황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 21 >

폴리(2,7 - (9,9' - 디도데실플로렌) - 6,6' - 바이벤조옥사졸)

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 9로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디도데실플로렌 1.18g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 제조 방법으로 1.44g의 녹황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 22 >

폴리(2,7 - (9,9' - 디도데실플로렌) - 2,2' - 비스벤조옥사졸헥사플루오로프로판)의 합성

실시예 6로부터 제조된 2,7 - 디시아노 - 9,9' - 디도데실플로렌 1.18g과 2,2 - 비스(3 - 아미노 - 4 - 하이드록시페닐) - 헥사플루오로프로판 0.732g을 상기한 일반적인 합성법 6에서 기술된 방법으로 축합중합하여 0.62g의 회색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 23 >

폴리(2,7 - (9,9' - 디도데실플로렌) - 벤조비스티아졸)의 합성

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 9로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디도데실플로렌 1.18g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 제조 방법으로 1.2g의 황색 섬유상의 분말을 얻는다.

< 실시예 24 >

폴리(2,7 - (9,9' - 디도데실플로렌) - 5,5' - 바이벤즈이미다졸)의 합성

2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디헥실플로렌 대신에 실시예 9로부터 제조된 2,7 - 디카르복시 - 9,9' - 디도데실플로렌 1.18g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 제조 방법으로 1.48g의 녹황색 섬유상의 분말을 얻는다.

발명의 효과

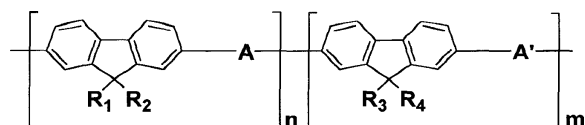
본 발명에 따른 중합체는 상기에서 언급한 바와 같이 가용성이 우수한 플로렌계 고분자로서 광, 전기 및 전자적인 활성을 가지고 있어 광발광 및 전기발광 특성, 비선형광학 특성과 이광자흡수 특성 그리고 광 및 전기 전도성 등을 나타내므로 유기 EL 소자 뿐만 아니라 유기 반도체 소자, 레이저, 센서, 광 스위치 및 증폭기, 광 흡수체, 광전지 및 전기변색장치 등으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

(57) 청구의 범위

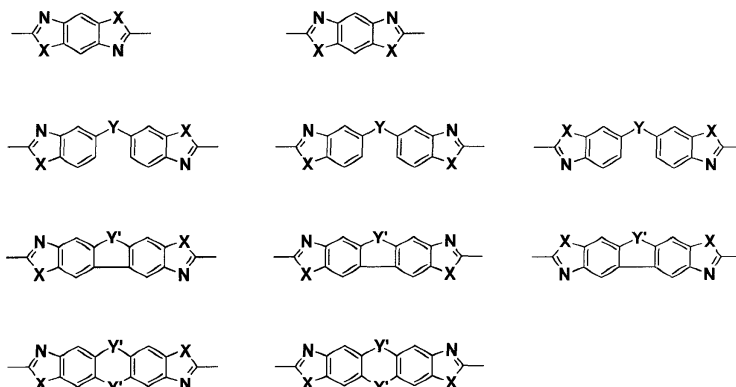
청구항 1.

화학식 1로 표기되는 고분자 화합물:

< 화학식 1 >



상기식중, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 서로에 관계없이 수소, 에틸렌옥시기, 탄소수 1~24개의 비치환 또는 치환된 알킬기 및 알콕시기, 탄소수 3~10의 비치환 또는 치환된 고리형 알킬기 및 고리형 알콕시기, 탄소수 6~42개의 비치환 또는 치환된 아릴기 및 아릴옥시기를 나타내며, 상기 에틸렌옥시기는 $(CH_2CH_2O)_kCH_3$ (k 는 1~5임)이고; n 과 m 은 0 이상의 정수로서 ($n + m$)이 2 이상의 정수이며, A와 A'는 서로에 관계없이 하기 구조식으로 표시되는 군으로부터 선택되고,



상기식에서 X는 O, S 및 NH를 나타내며; Y는 없거나 케톤, 설폭사이드, 설펜, 프로판, 헥사플루오로프로판, O, S 및 N-페닐을 나타내며; Y'은 메틸렌, 케톤, 설폭사이드, O 및 S를 나타낸다.

청구항 2.

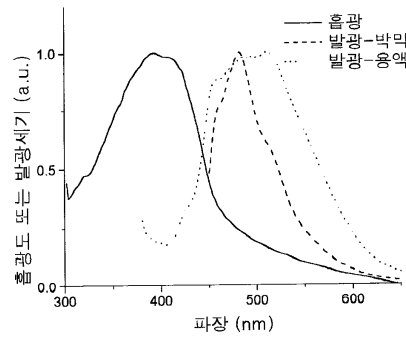
폴리비닐카바졸, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리우레탄, 폴리비닐플로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 본 항의 하기 제1항의 플로렌계 고분자와 구조가 서로 다른 화학식 1의 발광 플로렌계 고분자, 가용성 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체, 가용성 폴리티오펜 유도체, 가용성 폴리파라페닐렌 유도체 및 가용성 폴리플로렌 유도체인 것에서 선택되어지는 고분자를 제1항의 플로렌계 고분자와 블렌딩하여 제조한 고분자 혼합물.

청구항 3.

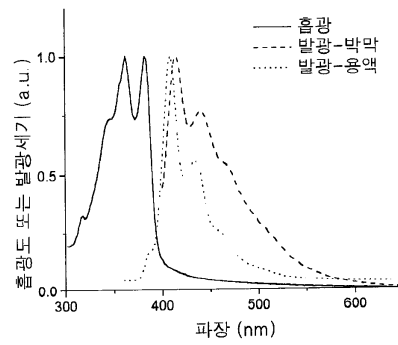
유기용제에 녹인 용액, 박막, 필름 및 고체에서 350~700nm의 최대 발광 파장의 광발광 특성을 나타내는 제1항의 고분자 화합물 또는 제2항의 고분자 혼합물.

도면

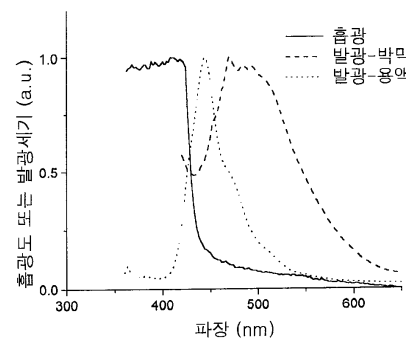
도면 1



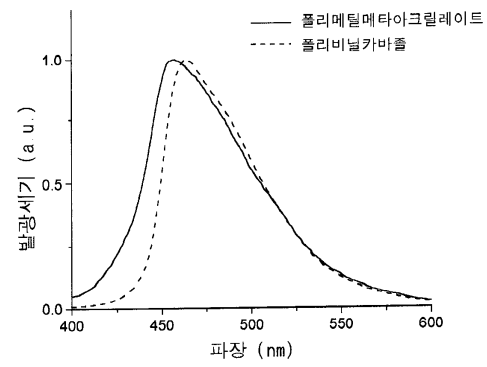
도면 2



도면 3



도면 4



专利名称(译)	含有双唑基团的发光苄基聚合物化合物和其聚合物的混合物		
公开(公告)号	KR1020030002856A	公开(公告)日	2003-01-09
申请号	KR1020010038601	申请日	2001-06-29
[标]申请(专利权)人(译)	苏东哈克 Seodonghak		
申请(专利权)人(译)	Seodonghak		
当前申请(专利权)人(译)	Seodonghak		
[标]发明人	SUH DONG HACK 서동학 YANG NAM CHOUL 양남철		
发明人	서동학 양남철		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1466 C09K2211/1475 C09K2211/1483 H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/5012 H05B33/14 Y10S428/917		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及由以下化学式1表示的双恶唑，双噻唑基，以及与不同于苄基聚合物化合物的聚合物共混的聚合物共混物，其显示出最大发光波长为350~700nm的光致发光性能。双咪唑并制造。在配方中，R₁，R₂和R₃和R₄，彼此，氢，亚乙氧基，1~24个碳原子的非取代或取代的烷基和烷氧基，非取代碳数3~10或取代的环状烷基和环状烷氧基，以及6~42个碳原子的取代或取代的芳基和芳氧基被显示。并且乙烯氧基表现出a和A#39;Y，它选自彼此表示的基团，下面提到的结构没有关系Y没有或酮，亚砷，砷，丙烷，六氟丙烷，0，S和N-苯基是'亚甲基，酮，亚砷，0和S是(CH(SB)₂(/SB)CH(SB)₂(/SB)O)_kCH₃(k是1~5)和(n+m)n和m是大于2的固定数，固定数大于0.发光聚合物，苄，双唑，双恶唑，双噻唑，双咪唑，光致发光，电致发光，电荷传输层。

