



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월27일
 (11) 등록번호 10-1368183
 (24) 등록일자 2014년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/00 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7022091
 (22) 출원일자(국제) 2007년01월31일
 심사청구일자 2012년01월30일
 (85) 번역문제출일자 2008년09월09일
 (65) 공개번호 10-2008-0093158
 (43) 공개일자 2008년10월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/050934
 (87) 국제공개번호 WO 2007/090773
 국제공개일자 2007년08월16일
 (30) 우선권주장
 06101542.6 2006년02월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 06120616.5 2006년09월14일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2005104264 A1
 US20050156516 A1

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
 스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라체 141
 (72) 발명자
체보타레바 나탈리아
 프랑스 에프-68220 하쟁탈 르 바 뤼 두 계랭 33
프레퇴트 로저
 스위스 체하-4054 바젤 제네랄 귀산-슈트라체 72
 (뒤틀면에 계속)
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 12 항

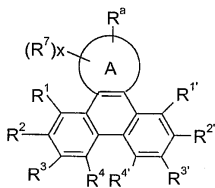
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **신규 중합체**

(57) 요약

본 발명은 화학식 I의 반복단위를 포함하는 신규한 중합체 및 이의 전자 장치에서의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 우수한 유기 용매 용해도 및 우수한 필름-형성 특성을 갖는다. 더구나, 본 발명에 따른 중합체를 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용하는 경우, 고 전하 캐리어 이동도 및 방출 색상의 고 안정성이 관찰될 수 있다.

화학식 I



(72) 발명자

판 데르 샤프 파울 아드리안

프랑스 에프-68220 하쟁탈-르-하우뜨 뒤 두 뒤키
뜨 1

세피 토마스

스위스 체하-4410 리스탈 바이트베크 15 데

슈미트할터 베아트

스위스 체하-4416 부벤도르프 달린슈트라쎄 25

무리 페터

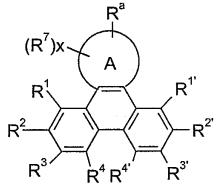
스위스 체하-4104 오버빌 호에슈트라쎄 166

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 반복단위를 포함하는 중합체.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 특히 하나의 질소 원자와 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 포함하는 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 환이고,

R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^1' , R^2' , R^3' 및 R^4' 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 불소, 또는 유기 치환체이거나,

R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^1' , R^2' , R^3' 및 R^4' 는, 가능한 경우, 함께 방향족 또는 헤테로방향족 환, 또는 임의로 치환 될 수 있는 환 시스템을 형성하며,

R^7 은 할로젠, 특히 불소, 또는 유기 치환체이고, 여기서, 동일한 분자 내의 둘 이상의 치환체 R^7 은 상이한 의미를 가질 수 있거나, 함께 방향족 또는 헤테로방향족 환, 또는 환 시스템을 형성할 수 있고, 여기서,

하나 이상의 R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^1' , R^2' , R^3' 및 R^4' 는 R^{10} 그룹이며,

R^{10} 은 $-(Sp)_{x1}-[PG']<$ 그룹이며, 여기서,

Sp는 스페이서(spacer) 단위이고,

PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도되는 그룹이며,

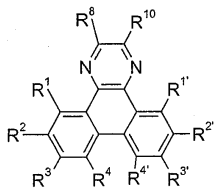
x1은 0 또는 1이고,

x는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

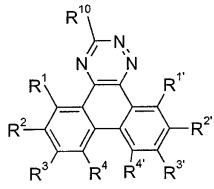
청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX 및 XXI로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 중합체.

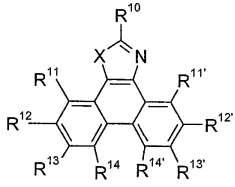
화학식 X



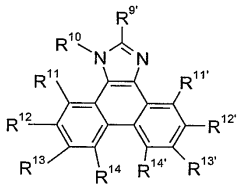
화학식 XI



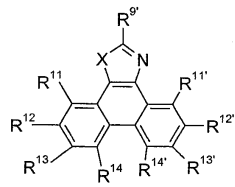
화학식 XII



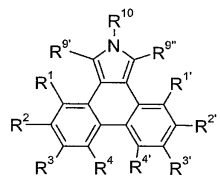
화학식 XIII



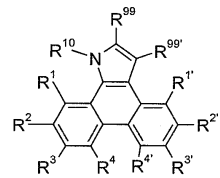
화학식 XIV



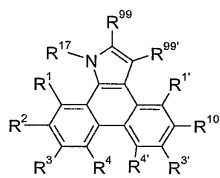
화학식 XV



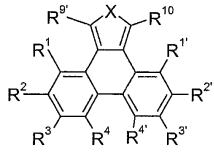
화학식 XVI



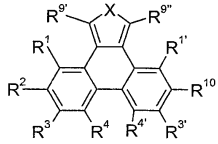
화학식 XVII



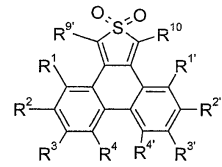
화학식 XVIII



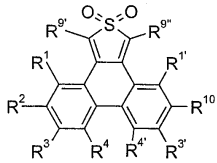
화학식 XIX



화학식 XX



화학식 XXI



상기 화학식 X 내지 XXI에서,

R¹ 및 R^{1'}은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, CN 또는 -CO-R²⁸이고,

R², R³, R⁴, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}는 서로 독립적으로 H, 할로겐, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, CN 또는 -CO-R²⁸이며,

R⁸은 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, CN 또는 -CO-R²⁸이고,

R^{9'}, R^{9''}, R⁹⁹ 및 R^{99'}는 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된

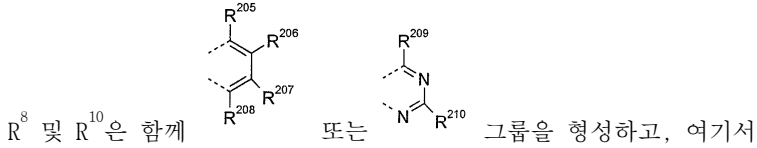
단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬 또는 -CO-R²⁸이며,

R¹⁰은 -(Sp)_{x1}-[PG']< 그룹이고, 여기서,

Sp는 스페이서 단위이고,

PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도되는 그룹이며,

x1은 0 또는 1이거나,



치환체 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸ 중의 하나와 치환체 R²⁰⁸ 및 R²¹⁰ 중의 하나는 R¹⁰ 그룹이고, 그 외의 치환체는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이고,

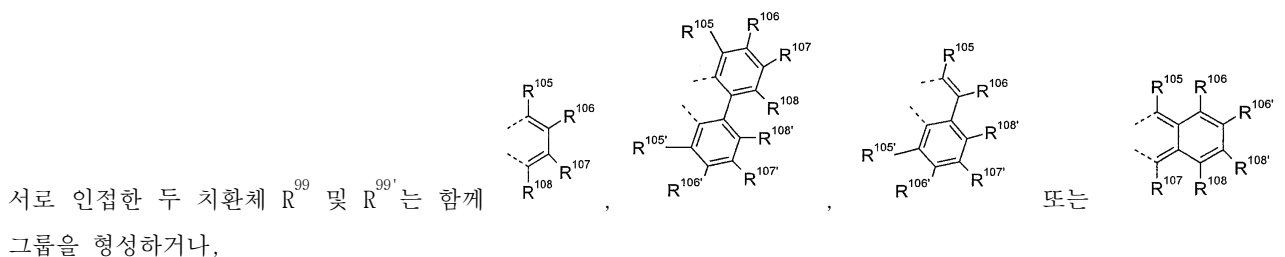
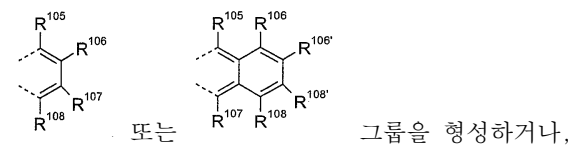
R¹¹ 및 R^{11'}은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 불소, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, CN 또는 -CO-R²⁸ 이고,

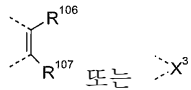
R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 서로 독립적으로 H, 할로젠, 특히 불소, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, CN 또는 -CO-R²⁸이며,

X는 O, S 또는 NR¹⁷이고, 여기서,

R¹⁷은 C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₇-C₂₅아랄킬 또는 -CO-R²⁸이거나,

서로 인접한 두 치환체 R¹, R², R³ 및 R⁴; R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}; R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴; R^{11'}, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 함께



서로 인접한 두 치환체 R⁴ 및 R^{4'}, R¹⁴ 및 R^{14'}, 또는 이들 양자 모두는 함께  또는 X³ 그룹을 형성하고, 여기서,

X³는 O, S, C(R¹¹⁹)(R¹²⁰) 또는 NR¹⁷이며, 여기서 R¹⁷은 상기 정의된 바와 같고,

R¹⁰⁵, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷, R¹⁰⁸, R^{105'}, R^{106'}, R^{107'} 및 R^{108'}은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이고,

R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아랄킬이거나,

R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께 화학식 =CR¹²¹R¹²²의 그룹을 형성하고,

R¹²¹ 및 R¹²²는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴 또는 G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴이거나,

R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬 또는 -C(=O)-R¹²⁷로 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원 환을 형성하며,

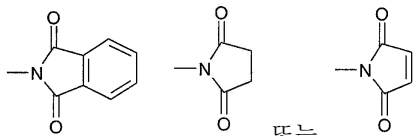
R¹²⁷은 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이고,

D는 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR²⁵-, -SiR³⁰R³¹-, -POR³²-, -CR²³=CR²⁴- 또는 -C≡C-이며,

E는 -OR²⁹, -SR²⁹, -NR²⁵R²⁶, -COR²⁸, -COOR²⁷, -CONR²⁵R²⁶, -CN 또는 할로젠이고,

G는 E, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈과플루오로알킬 또는 E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이고,

R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이거나,

R²⁵ 및 R²⁶은 함께 5원 또는 6원 환, 특히  을 형성하고,

R²⁷ 및 R²⁸은 서로 독립적으로 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이며,

R²⁹는 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-

C₁₈알킬이고,

R³⁰ 및 R³¹은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴 또는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이며,

R³²는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴 또는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이거나,

R^{9'}, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 -(Sp)_{x1}-HEI 그룹이고, 여기서,

Sp는 스페이서 단위이고,

HEI는 중합체의 정공-주입(hole-injection) 또는 정공-수송(hole-transport) 특성을 증가시키는 그룹(HEI'), 또는 중합체의 전자-주입(electron-injection) 또는 전자-수송(electron-transport) 특성을 증가시키는 그룹(HEI'')이며,

x1은 0 또는 1이고,

단, 화학식 XIV의 화합물의 경우, 하나 이상의 치환체 R¹², R¹³, R^{12'} 및 R^{13'}은 R¹⁰ 그룹이다.

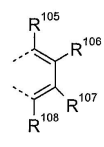
청구항 3


제2항에 있어서,

R¹ 및 R^{1'}가 수소이며,

R², R³, R⁴, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}가 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아탈킬이고,

R⁸이 H, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이거나,

서로 인접한 두개의 R¹, R², R³, R⁴, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'} 치환체가 함께  그룹을 형성하거나,

서로 인접한 두개의 R⁴ 및 R^{4'} 치환체가 함께  그룹을 형성하고, 여기서,

R¹⁰⁵, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷ 및 R¹⁰⁸은 서로 독립적으로 H 또는 C₁-C₈알킬이고,

R¹⁰이 -(Sp)_{x1}-[PG']< 그룹이고, 여기서,

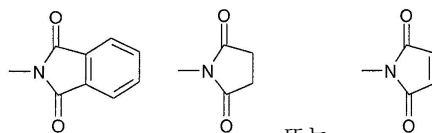
Sp는 스페이서 단위이고,

PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도된 그룹이며,

x1은 0 또는 1이고,

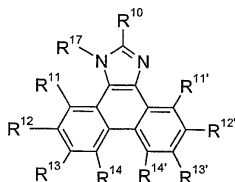
D가 -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR²⁵-, -CR²³=CR²⁴- 또는 -C≡C-이고, 여기서,

R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₈알킬이거나,

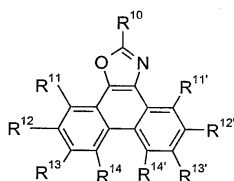


R^{25} 및 R^{26} 은 함께 5원 또는 6원 환, 특히 , 또는 을 형성하는, 화학식 X 또는 XI 의 반복단위를 포함하거나 하기 화학식 XIIa, XIIb 및 XIII로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 중합체.

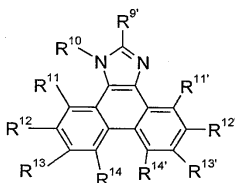
화학식 XIIa



화학식 XIIb



화학식 XIII



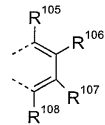
상기 화학식 XIIa 내지 XIII에서,


$R^{9'}$ 는 H, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18} 헤테로아릴, C_1-C_{18} 알킬, D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{18} 알콕시 또는 E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알콕시이며,

R^{11} 및 $R^{11'}$ 은 수소이고,

R^{12} , R^{13} , R^{14} , $R^{12'}$, $R^{13'}$ 및 $R^{14'}$ 는 수소이며,

R^{17} 은 C_6-C_{18} 아릴, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, C_1-C_{18} 알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이거나,

서로 인접한 두개의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , $R^{11'}$, $R^{12'}$, $R^{13'}$ 및 $R^{14'}$ 치환체는 함께  그룹을 형성하거나,

서로 인접한 두개의 R^{14} 및 $R^{14'}$ 치환체는 함께  그룹을 형성하며, 여기서,

R^{105} , R^{106} , R^{107} , R^{108} , D, E 및 R^{10} 은 상기 정의된 바와 같다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

Sp가 -Ar-, -ArY-, -YAr-, -YAr(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -ArY(CR⁴⁷R⁴⁸)_nAr-, -ArY(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(YCR⁴⁷R⁴⁸)_n- 및 -(CR⁴⁷R⁴⁸Y)_n-로부터 선택되고, 여기서,

Y는 NR⁵, O, S, C=O 또는 C(=O)O이고, 여기서

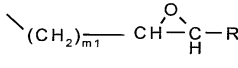
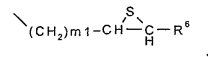
R⁵는 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이고,

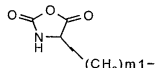
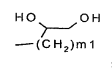
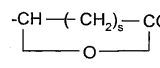
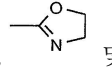
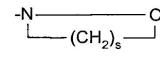
R⁴⁷ 및 R⁴⁸은 서로 독립적으로 수소, 불소 또는 C₁-C₂₀알킬이며,

n은 1 내지 20의 정수이고,

Ar은 임의로 치환될 수 있는 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌 또는 헤테로아릴렌이고,

PG'가 -C(R⁴⁴)=CH₂, -NHC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OCH₂CH₂OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -C(O)-C(R⁴⁶)=CH₂, -C≡C-, -N≡C-, -O-CH(CH₂CH₂CH=CH₂)₂, C₅-C₈사이클로알케닐, 바이사이클로알케닐(탄소 원자 5 내지 30개를 갖는 치환되

거나 치환되지 않은 바이사이클로알케닐 그룹),  (1,2-에폭시에테르), ,

, , ,  및 로부터 선택된 중합가능한 그룹으로부터 유도된 그룹이고, 여기서,

s는 1 내지 6의 정수이고,


m1은 1 내지 6의 정수이며,

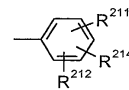
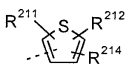
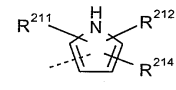
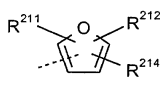
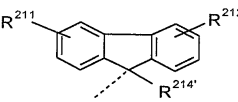
R⁶는 수소 또는 C₁-C₂₀알킬이고,

R⁴⁴는 수소, C₁-C₄알킬 또는 할로젠이며,

R⁴⁵는 수소, C₁-C₄알킬 또는 할로젠이고,

R⁴⁶은 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₆-C₁₂아릴이거나,

PG'가 중합가능한 그룹  으로부터 유도된 그룹이고, 여기서, AHG는 임의로 치환될 수 있는 방향족 또는

헤테로방향족 잔기, 예컨대 , , , , 또는  이고, 여기서,

R²¹¹ 및 R²¹²는 서로 독립적으로 할로젠, -C≡CH, 보론산 또는 보론산 에스테르, -Mg-Hal, -Zn-Hal 또는 -Sn(R²¹³)₃이고, 여기서,

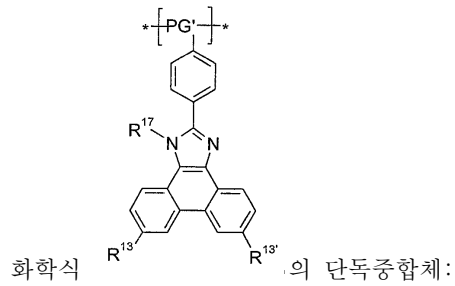
Hal은 할로젠이고,

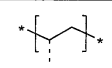
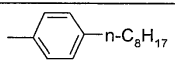
R²¹³은 C₁-C₁₈알킬이고,



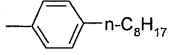

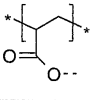
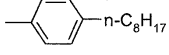

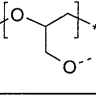
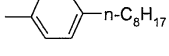

R²¹⁴ 및 R^{214'}는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아랄킬인, 중합체.

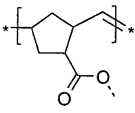
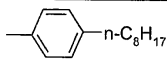

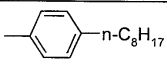

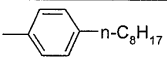

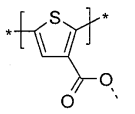
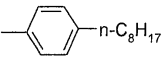
청구항 5



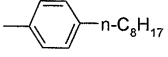

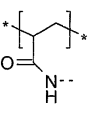
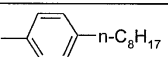

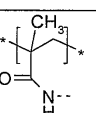
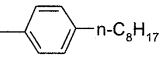
제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,


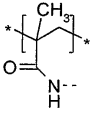
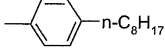

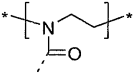
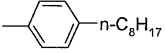



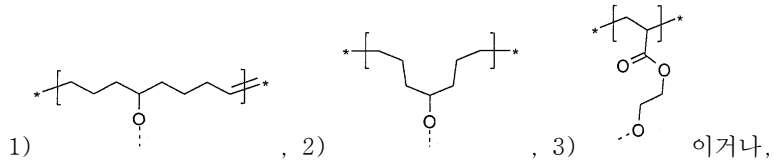
회합물	PG'	R ¹³	R ^{13'}	R ¹⁷
A-1		H	H	H
A-2	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-3	"	H	H	
A-4	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-5				

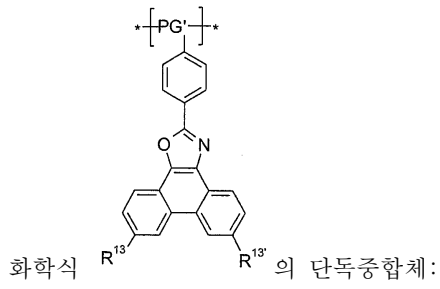
A-6	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-7	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-8		H	H	H
A-9	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-10	"	H	H	
A-11	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-12	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-13	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-14		H	H	H
A-15	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-16	"	H	H	
A-17	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-18	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-19	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-20		H	H	H
A-21	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-22	"	H	H	
A-23	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-24	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-25	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇

A-26		H	H	H
A-27	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-28	"	H	H	
A-29	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-30	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-31	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-32	1)	H	H	H
A-33	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-34	"	H	H	
A-35	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-36	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-37	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-38	2)	H	H	H
A-39	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-40	"	H	H	
A-41	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-42	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-43	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-44		H	H	H
A-45	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-46	"	H	H	

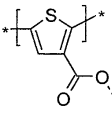

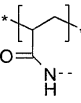
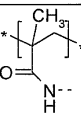
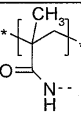
A-47	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-48	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-49	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-50		H	H	H
A-51	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-52	"	H	H	
A-53	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-54	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-55	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-56		H	H	H
A-57	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-58	"	H	H	
A-59	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-60	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-61	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-62		H	H	H
A-63	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-64	"	H	H	
A-65	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇

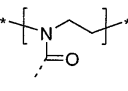
A-66	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-67	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-68		H	H	H
A-69	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-70	"	H	H	
A-71	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-72	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-73	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
A-74		H	H	H
A-75	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇
A-76	"	H	H	
A-77	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	n-C ₈ H ₁₇
A-78	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
A-79	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇

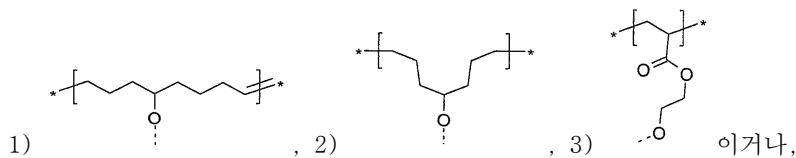


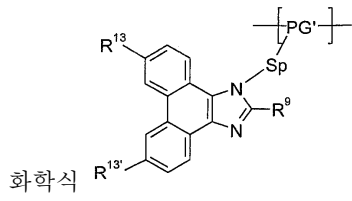


화합물	PG'	R ¹³	R ^{13'}
B-1		H	H
B-2	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-3	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-4		H	H
B-5	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-6	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-7		H	H
B-8	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-9	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-10		H	H
B-11	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-12	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-13		H	H
B-14	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-15	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇

B-16	1)	H	H
B-17	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-18	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-19	2)	H	H
B-20	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-21	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-22		H	H
B-23	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-24	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-25		H	H
B-26	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-27	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-28		H	H
B-29	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-30	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-31		H	H
B-32	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-33	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
B-34		H	H
B-35	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-36	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇

B-37		H	H
B-38	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂
B-39	"	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇

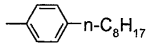

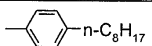
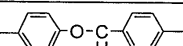

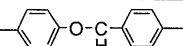
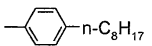
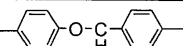
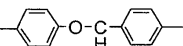
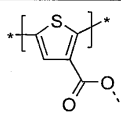
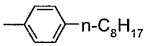

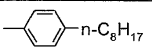
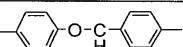

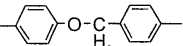
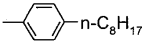
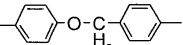
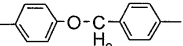

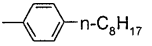

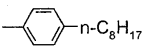
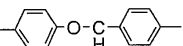



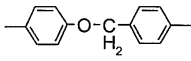
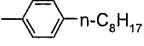
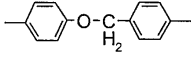
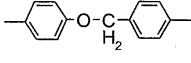

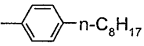

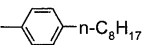
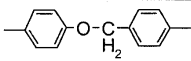

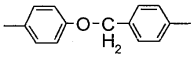
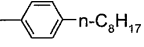
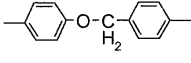
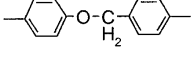

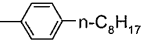

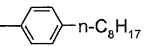
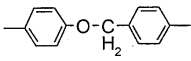

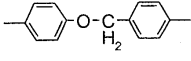
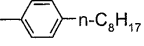
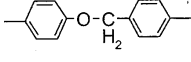


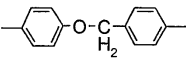
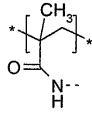
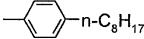

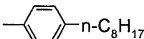
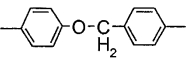

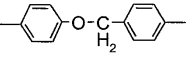
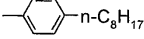
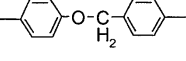
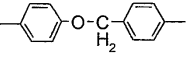
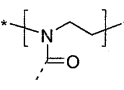
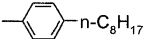

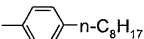
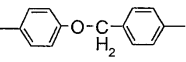

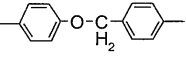
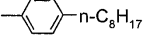
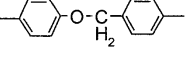
항목	R^{13}	$R^{13'}$	R^9	Sp	PG'
C-1	H	H	Ph		
C-2	H	H			"
C-3	H	H			"
C-4	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-5	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-6	Br	Br			"
C-7	H	H	Ph		

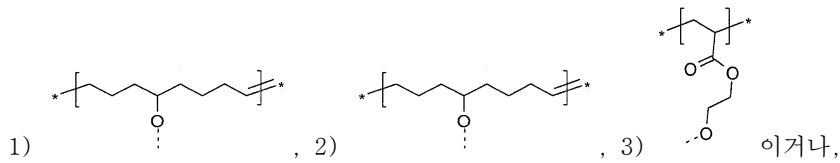
C-8	H	H			"
C-9	H	H			"
C-10	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-11	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-12	Br	Br			"
C-13	H	H	Ph		
C-14	H	H			"
C-15	H	H			"
C-16	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-17	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-18	Br	Br			"
C-19	H	H	Ph		
C-20	H	H			"
C-21	H	H			"
C-22	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"

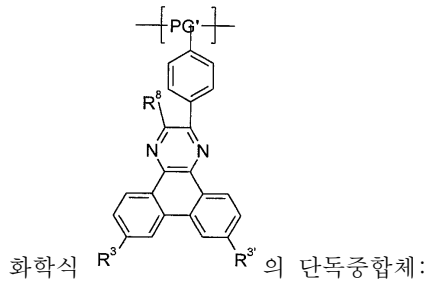
C-23	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-24	Br	Br			"
C-25	H	H	Ph		
C-26	H	H			"
C-27	H	H			"
C-28	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-29	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-30	Br	Br			"
C-31	H	H	Ph		1)
C-32	H	H			"
C-33	H	H			"
C-34	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-35	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-36	Br	Br			"
C-37	H	H	Ph		2)

C-38	H	H			"
C-39	H	H			"
C-40	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-41	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-42	Br	Br			"
C-43	H	H	Ph		
C-44	H	H			"
C-45	H	H			"
C-46	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-47	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-48	Br	Br			"
C-49	H	H	Ph		
C-50	H	H			"
C-51	H	H			"
C-52	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"

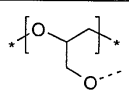
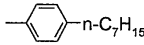
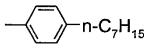
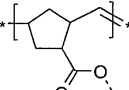
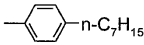
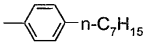
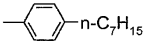
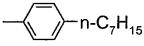
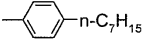
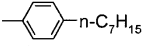
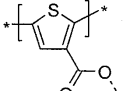
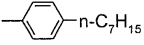
C-53	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-54	Br	Br			"
C-55	H	H	Ph		
C-56	H	H			"
C-57	H	H			"
C-58	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-59	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-60	Br	Br			"
C-61	H	H	Ph		
C-62	H	H			"
C-63	H	H			"
C-64	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-65	n-C ₈ H ₁₅	n-C ₈ H ₁₅	Ph		"
C-66	Br	Br			"

C-67	H	H	Ph		
C-68	H	H			"
C-69	H	H			"
C-70	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-71	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-72	Br	Br			"
C-73	H	H	Ph		
C-74	H	H			"
C-75	H	H			"
C-76	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-77	n-C8H15	n-C8H15	Ph		"
C-78	Br	Br			"



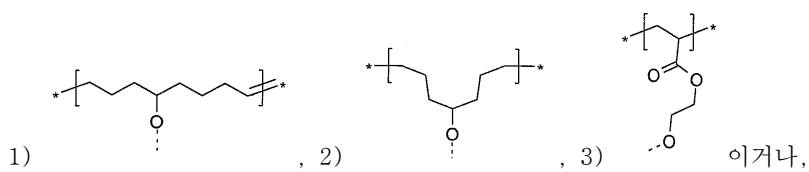


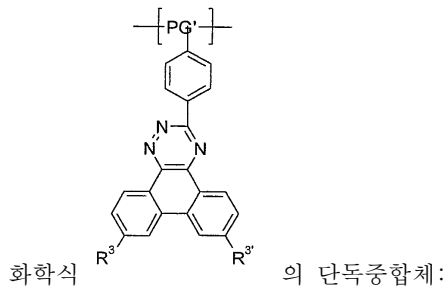
화합물	PG'	R ³	R ^{3'}	R ⁸
D-1		H	H	Ph
D-2	"	H	H	
D-3	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-4	"	Br	Br	
D-5		H	H	Ph
D-6	"	H	H	
D-7	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-8	"	Br	Br	
D-9		H	H	Ph
D-10	"	H	H	
D-11	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-12	"	Br	Br	

D-13		H	H	Ph
D-14	"	H	H	
D-15	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-16	"	Br	Br	
D-17		H	H	Ph
D-18	"	H	H	
D-19	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-20	"	Br	Br	
D-21	1)	H	H	Ph
D-22	"	H	H	
D-23	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-24	"	Br	Br	
D-25	2)	H	H	Ph
D-26	"	H	H	
D-27	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇
D-28	"	Br	Br	
D-29		H	H	Ph
D-30	"	H	H	
D-31	"	Br	Br	n-C ₈ H ₁₇


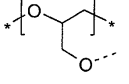
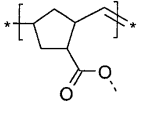
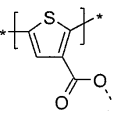
D-32	"	Br	Br	
D-33		H	H	Ph
D-34	"	H	H	
D-35	"	Br	Br	n-C8H17
D-36	"	Br	Br	
D-37		H	H	Ph
D-38	"	H	H	
D-39	"	Br	Br	n-C8H17
D-40	"	Br	Br	
D-41		H	H	Ph
D-42	"	H	H	
D-43	"	Br	Br	n-C8H17
D-44	"	Br	Br	
D-45		H	H	Ph
D-46	"	H	H	
D-47	"	Br	Br	n-C8H17
D-48	"	Br	Br	





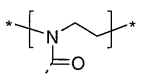
D-49		H	H	Ph
D-50	"	H	H	
D-51	"	Br	Br	n-C8H17
D-52	"	Br	Br	

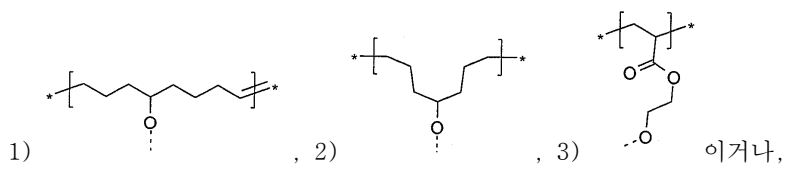


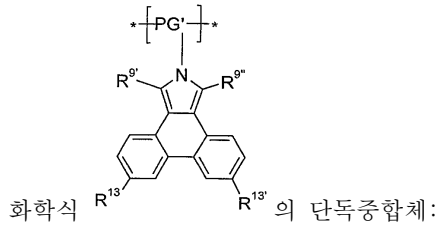


화합물	PG'	R ³	R ³
E-1		H	H
E-2	"	H	H
E-3	"		
E-4	"		
E-5		H	H
E-6	"	H	H
E-7	"		
E-8	"		

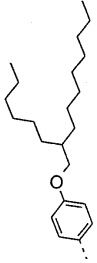
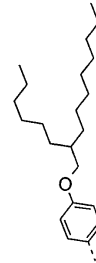
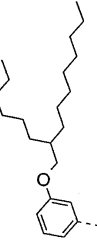

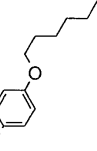
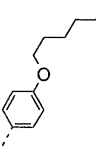
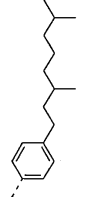
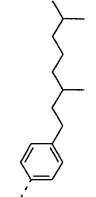
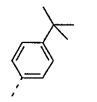
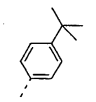
E-9		H	H
E-10	"	H	H
E-11	"		
E-12	"		
E-13		H	H
E-14	"	H	H
E-15	"		
E-16	"		
E-17		H	H
E-18	"	H	H
E-19	"		
E-20	"		
E-21	1)	H	H
E-22	"	H	H
E-23	"		
E-24	"		
E-25	2)	H	H
E-26	"	H	H
E-27	"		
E-28	"		
E-29		H	H
E-30	"	H	H
E-31	"		
E-32	"		

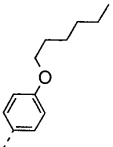
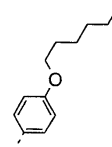




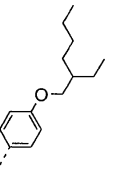
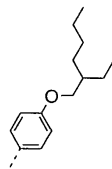
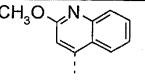













E-33		H	H
E-34	"	H	H
E-35	"		
E-36	"		
E-37		H	H
E-38	"	H	H
E-39	"		
E-40	"		
E-41		H	H
E-42	"	H	H
E-43	"		
E-44	"		
E-45		H	H
E-46	"	H	H
E-47	"		
E-48	"		
E-49		H	H
E-50	"	H	H
E-51	"		
E-52	"		

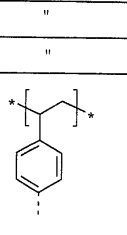
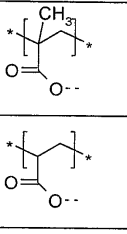
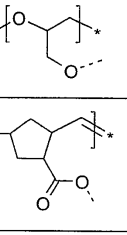
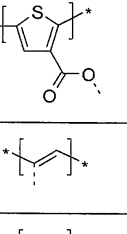
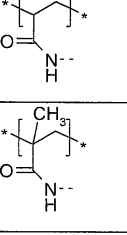
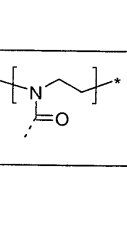





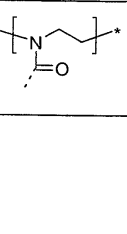


회합물	PG'	R ¹³	R ^{13'}	R ⁹	R ^{9''}
F-1		H	H	H	H
F-2	"	H	H		
F-3	"	H	H		
F-4	"	H	H		
F-5	"	H	H	CN	CN
F-6	"	H	H		
F-7	"	H	H		

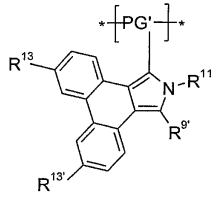
F-8	"	H	H		
F-9	"	H	H		
F-10	"	H	H		
F-11	"	H	H		
F-12	"	H	H		

F-13	"	H	H		
F-14	"	H	H		
F-15	"	H	H		
F-16	"	H	H		
F-17	"	H	H		
F-18	"	H	H	tBu	
F-19	"	H	H		
F-20	"	H	H		tBu
F-21	"	H	H		
F-22	"	H	H		
F-23	"	H	H		
F-24	"	H	H		

F-25		N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	"	"
F-26		C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	"	"
F-27		"	"	"	"
F-28		"	"	"	"
F-29		"	"	"	"
F-30		"	"	"	"
F-31		"	"	"	"
F-32		"	"	"	"
F-33		"	"	"	"
F-34		"	"	"	"
F-35		"	"	"	"

F-36		"	"	"	"
------	---	---	---	---	---


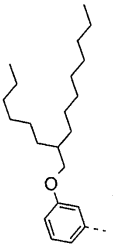
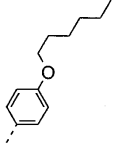
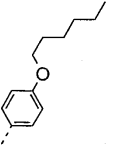
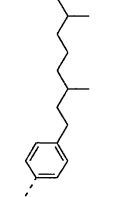
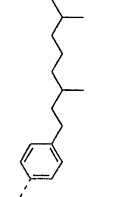
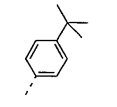
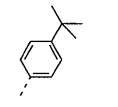
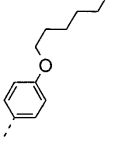
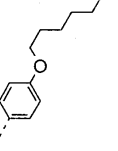
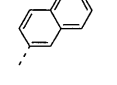
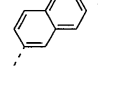
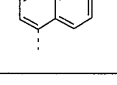
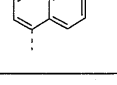
이거나,

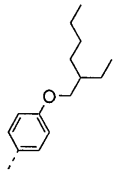
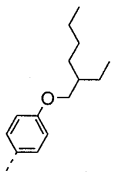
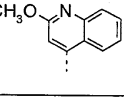
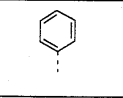
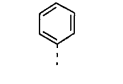
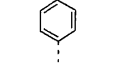
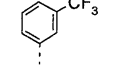
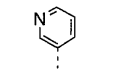
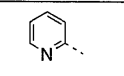
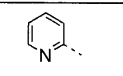
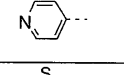
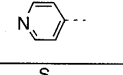
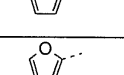
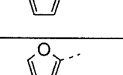
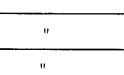
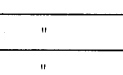
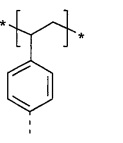
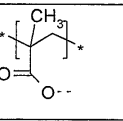


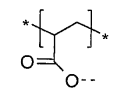
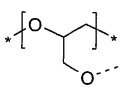
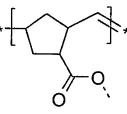
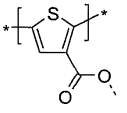
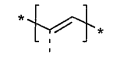
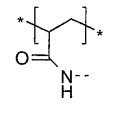
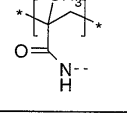
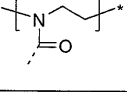
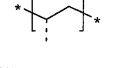
화학식

의 단독중합체:

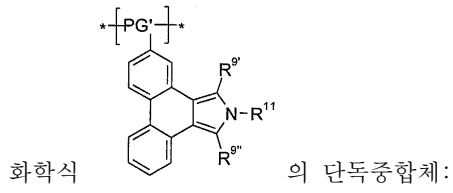
회합물	PG'	R ¹³	R ^{13'}	R ¹¹	R ⁹
G-1		H	H	H	H
G-2	"	H	H		H
G-3	"	H	H		
G-4	"	H	H		CN
G-5	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇	CN
G-6	"	H	H	n-C ₈ H ₁₇	
G-7	"	H	H		
G-8	"	H	H		

G-9	"	H	H		
G-10	"	H	H		
G-11	"	H	H		
G-12	"	H	H		
G-13	"	H	H		
G-14	"	H	H		
G-15	"	H	H		

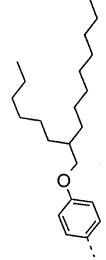
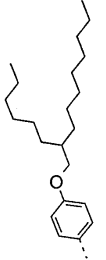
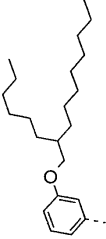
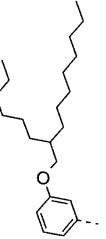
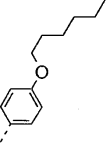
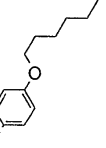
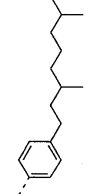
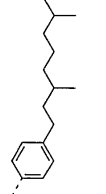
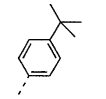
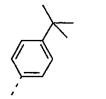
G-16	"	H	H		
G-17	"	H	H		
G-18	"	H	H	tBu	
G-19	"	H	H		
G-20	"	H	H		tBu
G-21	"	H	H		
G-22	"	H	H		
G-23	"	H	H		
G-24	"	H	H		
G-25	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	"	"
G-26	"	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	"	"
G-27		"	"	"	"
G-28		"	"	"	"

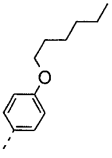
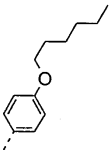




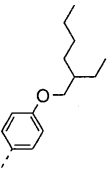
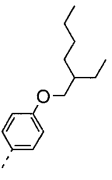
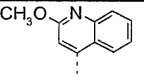











G-29		"	"	"	"
G-30		"	"	"	"
G-31		"	"	"	"
G-32		"	"	"	"
G-33		"	"	"	"
G-34		"	"	"	"
G-35		"	"	"	"
G-36		"	"	"	"
G-37		H	H	n-C ₈ H ₁₇	H








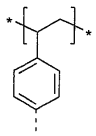
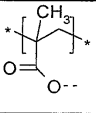


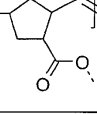
이거나,



회합물	PG'	R ¹¹	R ^{9'}	R ^{9''}
H-1		H	H	H
H-2	"	H		
H-3	"	H		
H-4	"	H		
H-5	"	H	CN	CN
H-6	"	H		
H-7	"	H		

H-8	"	H		
H-9	"	H		
H-10	"	H		
H-11	"	H		
H-12	"	H		

H-13	"	H		
H-14	"	H		
H-15	"	H		
H-16	"	H		
H-17	"	H		
H-18	"	H	tBu	
H-19	"	H		
H-20	"	H		tBu
H-21	"	H		
H-22	"	H		
H-23	"	H		
H-24	"	-CH ₃	"	"
H-25	"	-n-C ₈ H ₁₇	"	"

H-26	"		"	"
H-27	"		"	"
H-28	"		"	"
H-29	"		"	"
H-30	"		"	"
H-31	"		"	"
H-32	"		"	"
H-33		"	"	"
H-34		"	"	"
H-35		"	"	"
H-36		"	"	"
H-37		"	"	"

H-38		"	"	"
H-39		"	"	"
H-40		"	"	"
H-41		"	"	"
H-42		"	"	"

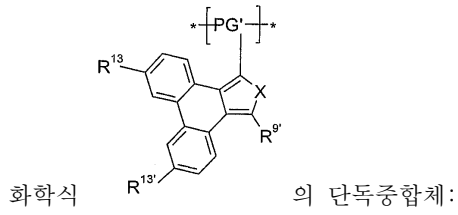
이거나,

화학식 의 단독중합체:

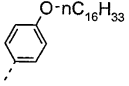
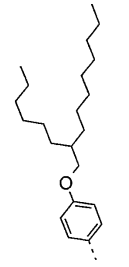
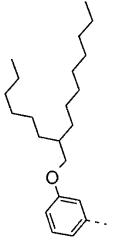
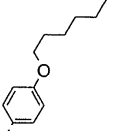
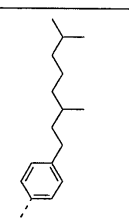
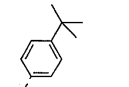
화합물	PG ¹	R ⁹⁹	R ^{99'}
I-1			
I-2	"		
I-3	"		

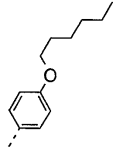


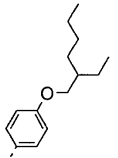







I-4	"	
I-5	"	
I-6		"
I-7		"
I-8		"

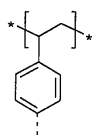
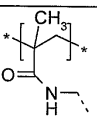
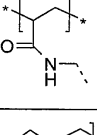
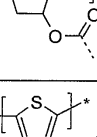
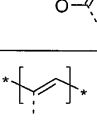

이거나,



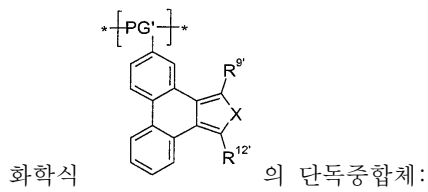
화합물	X	PG'	R ¹³	R ^{13'}	R ⁹
J-1	S		H	H	H
J-2	SO ₂		H	H	H
J-3	O		H	H	H
J-4	"	"	H	H	

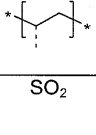
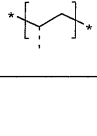
J-5	"	"	H	H	CN
J-6	"	"	H	H	
J-7	"	"	H	H	
J-8	"	"	H	H	
J-9	"	"	H	H	
J-10	"	"	H	H	
J-11	"	"	H	H	






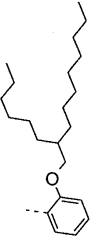
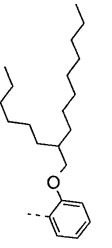
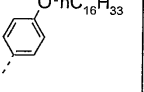
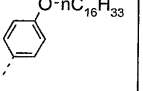
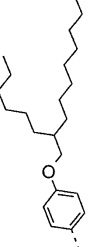
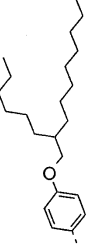
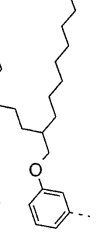
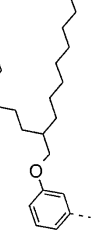
J-12	"	"	H	H	
J-13	"	"	H	H	
J-14	"	"	H	H	
J-15	"	"	H	H	
J-16	"	"	H	H	
J-17	"	"	H	H	
J-18	"	"	H	H	
J-19	"	"	H	H	tBu
J-20	"	"	H	H	
J-21	"	"	H	H	
J-22	"	"	H	H	
J-23	"	"	H	H	
J-24	"	"	N(Ph) ₂	N(Ph) ₂	"
J-25	"	"	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	"

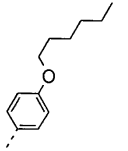
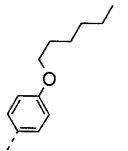
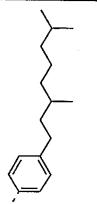
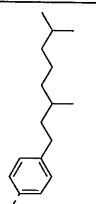
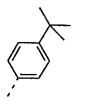
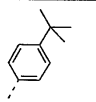
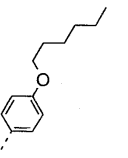
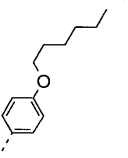




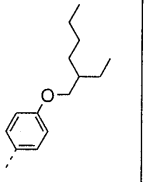
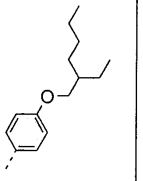
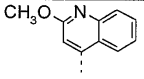

J-26		"	"	"
J-27		"	"	"
J-28		"	"	"
J-29		"	"	"
J-30		"	"	"
J-31		"	"	"











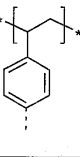
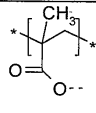
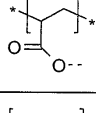
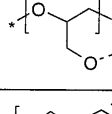
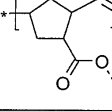
이거나,

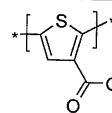

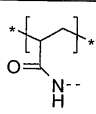
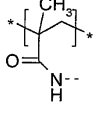
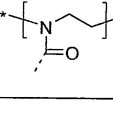


화합물	PG'	X	R ^{9'}	R ^{9''}
K-1		S	H	H
K-2	SO ₂		H	H

K-3		O	H	H
K-4	"	"		
K-5	"	"		
K-6	"	"	CN	CN
K-7	"	"		
K-8	"	"		
K-9	"	"		
K-10	"	"		

K-11	"	"		
K-12	"	"		
K-13	"	"		
K-14	"	"		
K-15	"	"		
K-16	"	"		
K-17	"	"		
K-18	"	"		

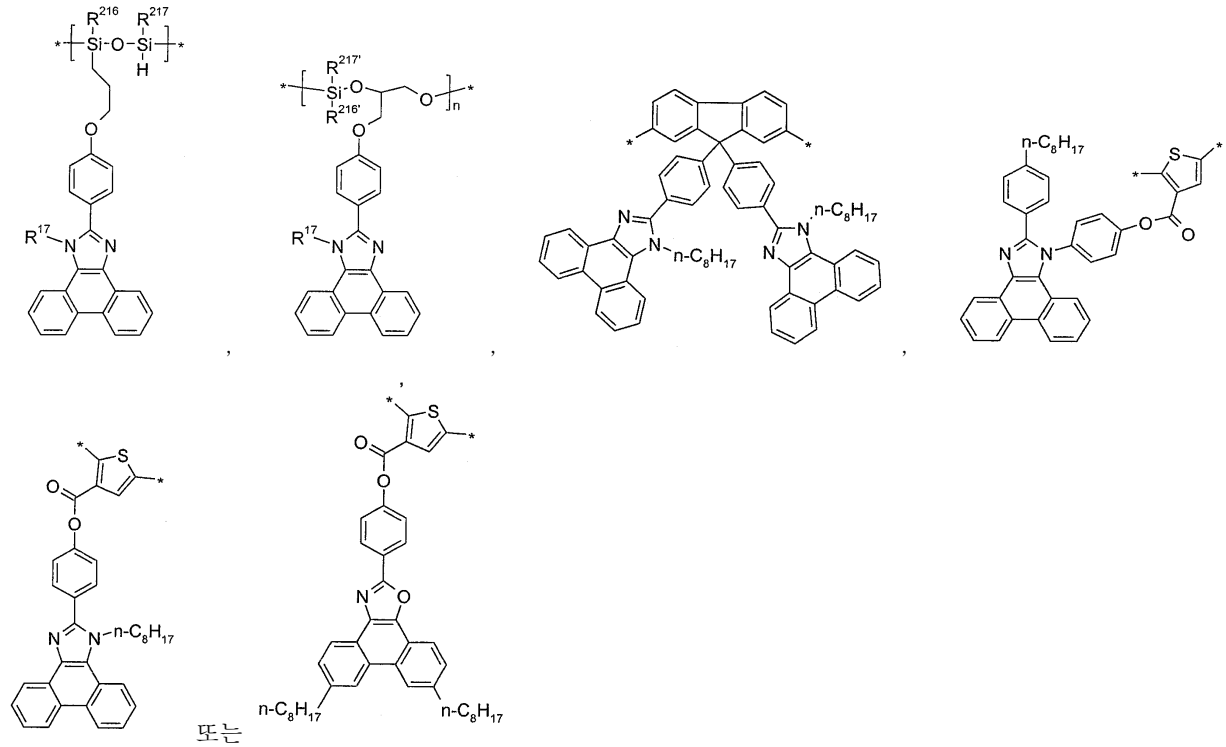
K-19	"	"	tBu	
K-20	"	"		
K-21	"	"		tBu
K-22	"	"		
K-23	"	"		
K-24	"	"		
K-25		"	"	"
K-26		"	"	"
K-27		"	"	"
K-28		"	"	"
K-29		"	"	"

K-30		"	"	"
K-31		"	"	"
K-32		"	"	"
K-33		"	"	"
K-34		"	"	"

인 중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 하기 화학식의 반복단위를 포함하는 중합체.



상기 화학식에서,

R^{216} 및 R^{217} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_{18} 알킬 또는 하나 이상의 C_1 - C_{18} 알킬 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 C_6 - C_8 아릴이고,

R^{17} 은 C_6 - C_{18} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_1 - C_{18} 알콕시로 치환된 C_6 - C_{18} 아릴, C_1 - C_{18} 알킬, 또는 -O-로 차단된 C_1 - C_{18} 알킬이다.

청구항 7

제1항 내지 제3항 및 제6항 중의 어느 한 항에 따른 중합체를 포함하는 전자 장치 또는 이의 부품.

청구항 8

제1항 내지 제3항 및 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 특히 인광성 화합물을 위한 호스트 물질로서 사용되는 중합체.

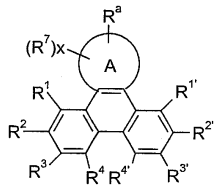
청구항 9

제1항 내지 제3항 및 제6항 중의 어느 한 항에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 집적회로(O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC), 열전기 장치 또는 유기 레이저 다이오드.

청구항 10

하기 화학식 I1의 화합물.

화학식 I1



상기 화학식 I1에서,

x , A , R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ 및 R^7 은 제1항에서 정의된 바와 같으며,

하나 이상의 R^a , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 는 $R^{10'}$ 그룹이며,

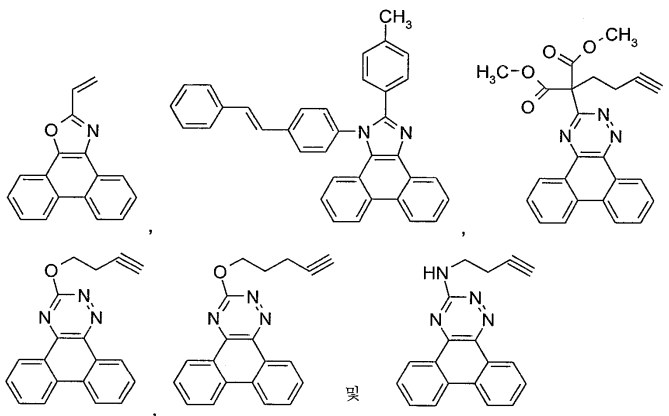
$R^{10'}$ 은 $-(Sp)_{x1}-[PG]<$ 그룹이고, 여기서,

Sp 는 스페이서 단위이고,

PG 는 중합가능한 그룹이며,

$x1$ 은 0 또는 1이고,

x 는 0 또는 1 내지 5의 정수이며, 단, 화합물

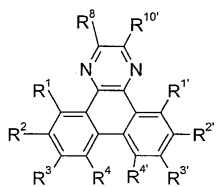


은 배제된다.

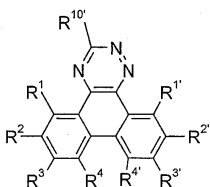
청구항 11

제10항에 있어서, 하기 화학식 X1, XI1, XIII1, XIII1, XIV1, XV1, XVI1, XVII1, XVIII1, XIX1, XX1 및 XXI1로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물.

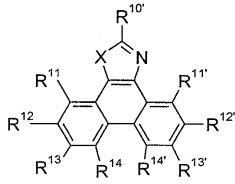
화학식 X1



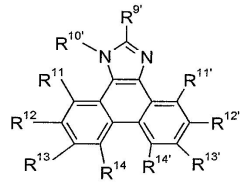
화학식 XI1



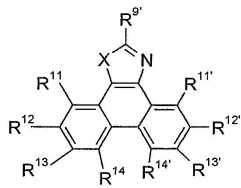
화학식 XIII1



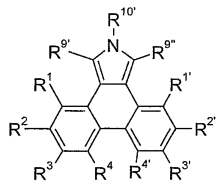
화학식 XIII11



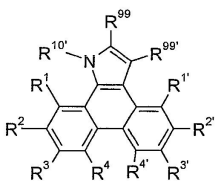
화학식 XIV1



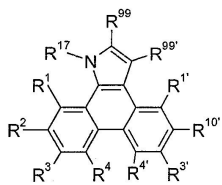
화학식 XV1



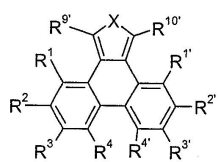
화학식 XVII1



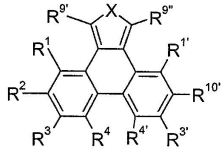
화학식 XVII11



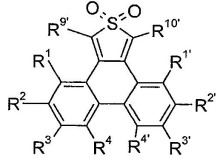
화학식 XVIII11



화학식 XIX1



화학식 XXI



화학식 XXI1



상기 화학식 X1 내지 XXI1에서,

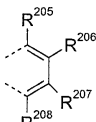

X, R¹, R^{1'}, R², R³, R⁴, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R⁸, R⁹, R^{9'}, R⁹⁹, R^{99'}, R¹⁷, R¹¹, R^{11'}, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 제 2항에서 정의된 바와 같고,

R^{10'}은 그룹 -(Sp)_{x1}-[PG]이고, 여기서,

Sp는 스페이서 단위이고,

PG는 중합가능한 그룹이며,

x1은 0 또는 1이거나,

R⁸ 및 R^{10'}은 함께  또는  그룹을 형성하고, 여기서,

치환체 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸ 중의 하나와 R²⁰⁸ 및 R²¹⁰ 중의 하나는 R^{10'} 그룹이고, 이외의 치환체는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되거나 D에 의해 차단된, 또는 E로 치환되고 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이고,

단, 화학식 XIV1의 화합물의 경우, 치환체 R¹², R¹³, R^{12'} 및 R^{13'} 중의 하나 이상은 R^{10'} 그룹이다.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

Sp가 -Ar-, -ArY-, -YAr-, -YAr(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(YCR⁴⁷R⁴⁸)_n- 및 -(CR⁴⁷R⁴⁸Y)_n-로부터 선택되고, 여기서,

Y는 NR⁵, O, S, C=O 또는 C(=O)O이고, 여기서

R⁵는 H, C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴, C₁-C₁₈알킬, 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-

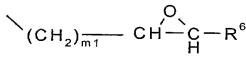
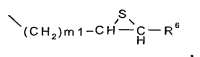
C₁₈알킬이고,

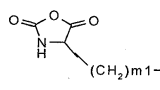
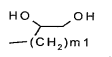
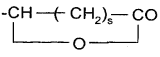

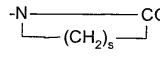
R⁴⁷ 및 R⁴⁸은 서로 독립적으로 수소, 불소 또는 C₁-C₂₀알킬이며,

n은 1 내지 20의 정수이고,

Ar은 임의로 치환될 수 있는 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌 또는 헤테로아릴렌이고,

PG가 -C(R⁴⁴)=CH₂, -NHC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OCH₂CH₂OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -C(O)-C(R⁴⁶)=CH₂, -C≡C-, -N≡C-, -O-CH(CH₂CH₂CH=CH₂)₂, C₅-C₈사이클로알케닐, 바이사이클로알케닐(5 내지 30개 탄소원자를 갖는 치환 또는

비치환된 바이사이클로알케닐 그룹),  (1,2-에폭시에테르), ,

, , ,  및 로부터 선택된 중합가능한 그룹이고,

여기서,

s는 1 내지 6의 정수이고,


m1은 1 내지 6의 정수이며,

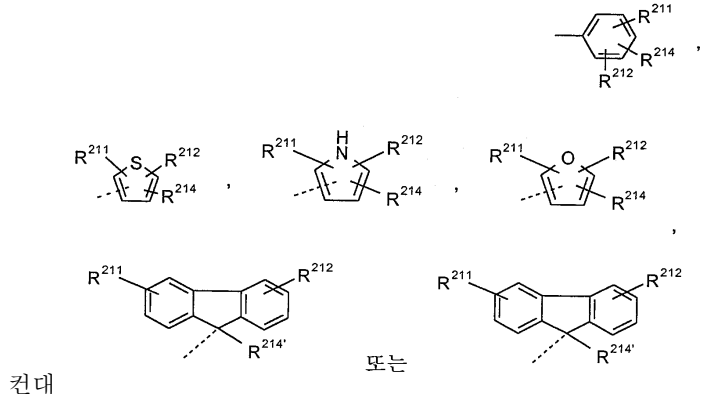
R⁶는 수소 또는 C₁-C₂₀알킬이고,

R⁴⁴는 수소, C₁-C₄알킬 또는 할로젠이며,

R⁴⁵는 수소, C₁-C₄알킬 또는 할로젠이고,

R⁴⁶은 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₆-C₁₂아릴이거나,

PG가 중합가능한 그룹  이고, 여기서, AHG는 임의로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 잔기, 예



R²¹¹ 및 R²¹²는 서로 독립적으로 할로젠, -C≡CH, 보론산 또는 보론산 에스테르, -Mg-Hal, -Zn-Hal 또는 Sn(R²¹³)₃이고, 여기서,

Hal은 할로젠이며,

R²¹³은 C₁-C₁₈알킬이고,

R²¹⁴ 및 R^{214'}는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아랄킬인, 화합물.

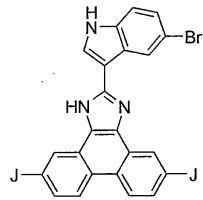
명세서

기술분야

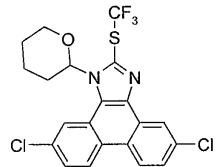
[0001] 본 발명은 화학식 I의 반복단위를 포함한 신규 중합체 및 이의 전자 장치에서의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합체는 우수한 유기 용매 용해도 및 우수한 필름-형성 특성을 가질 수 있다. 더구나, 본 발명에 따른 중합체를 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용하는 경우, 고 전하 캐리어 이동도 및 배출 색상의 고 안정성이 관찰될 수 있다.

배경기술

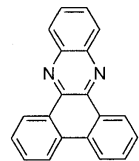
[0002] 일본 공개특허공보 제JP05273618호에는 소염제로 사용되는 페난트로이미다졸 화합물이 개시되어 있다. 국제공개공보 제W004016086호는 2,4,5-삼치환된 이미다졸의 제조방법 및 이의 항균제 및/또는 항진균제로서의 용도에 관한 것이다. 다른 것들 중 하기 화합물이 국제공개공보 제W004016086호에 명시적으로 언급되어 있다:



[0003] 미국 특허 제US-B-4,215,135호는 2-치환된-1H-페난트로[9,10-d]-이미다졸에 관한 것이며, 이는 소염제로서 유용하다. 다른 것들 중 하기 화합물이 명시적으로 미국 특허 제US-B-4,215,135호에 언급되어 있다:

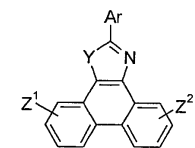


[0005] 미국 특허 제US 3 635 544호는 하기 화합물을 흡광 화합물로서 포함하는 광변색 중합체 매트릭스에 관한 것이다:



[0007] 일본 공개특허공보 제JP09188874호, 제JP09013025호, 제JP07026255호, 제JP06207169호, 미국 공개특허공보 제US2004076853호, 국제공개공보 제W02004043937호, 미국 특허 제US6713781호, 국제공개공보 제W02004006352호, 제W02003058667호 및 제W02004006355호는 페난트렌-융합된 또는 페나트롤린-융합된 페나진 및 이들의 EL 장치 내의 용도를 개시하고 있다.

[0008] 미국 공개특허공보 제US2004209117호는 하기 화학식의 아졸 화합물을 포함하는 EL 장치에 관한 것이다.



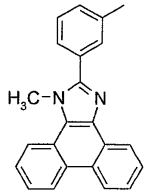
[0010] 상기 화학식에서,
 [0011] Y는 O, S 및 -N(R)-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원자 또는 그룹이고, 여기서 R은 탄소수 1 내지 약 30의 하이드로카빌 그룹이며;
 [0012]

[0013] Z^1 및 Z^2 는 각각 수소, 탄소수 1 내지 약 25의 알킬 그룹, 탄소수 약 6 내지 약 30의 아릴 그룹, 탄소수 1 내지 약 25의 알콕시 그룹, 할로젠 및 시아노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체이고,

[0014] Ar은 방향족 성분이다.

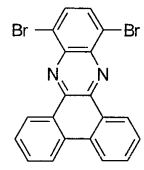
[0015] 일본 공개특허공보 제JP2004161892호, 제JP2002050473호 및 제JP2001023777호에는 페난트로이미다졸 화합물 및 EL 장치 내에서의 이들의 용도가 개시되어 있다.

[0016] 국제공개공보 제W004/030029호에는 하기 그룹을 포함하는 중합체를 포함하는 광전지 EL 셀에 관한 것이다:



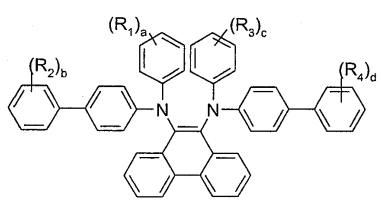
[0017]

[0018] 국제공개공보 제W003/020790호는 스피로비플루오렌(spirobifluorene) 단위를 포함하는 공액 중합체에 관한 것이다. 중합체는 하기 화합물로부터 유도된 반복단위를 포함할 수 있다.



[0019]

[0020] 유럽 공개특허공보 제EP0757035A1호는 하기 화학식으로 나타나는 페난트릴렌디아민 유도체에 관한 것이며, 이는 전하 전송 용량, 결합 수지와와의 호환성 및 안정성 면에서 우수하여, 이로써 매우 민감하고 내구력이 뛰어난 감광성 물질을 제공한다.

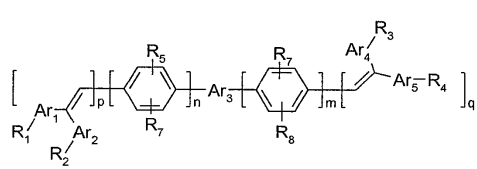


[0021]

[0022] 미국 공개특허공보 제US2001008711호는, 발광층 또는 한 쌍의 전극 사이에 형성된 발광층을 포함한 복수개의 유기 화합물의 박층을 포함한 유기 발광 장치[여기서, 하나 이상의 층은 화학식 $NR_{11}R_{12}R_{13}$ 으로 나타낸 1종 이상의 화합물을 포함하며, 여기서 R_{11} , R_{12} 및 R_{13} 은 3개 이상의 환이 사이클로축합된(cyclocondensed), 사이클로축합된 폴리사이클릭 탄화수소 구조를 갖는 그룹을 각각 나타낸다] 및 신규한 사이클로축합된 폴리사이클릭 탄화수소 화합물에 관한 것이다.

[0023] 미국 공개특허공보 제US2004/0028944호는 화학식 $N(Ar_1)(Ar_2)(Ar_3)$ 로 나타내는 트리아릴아민 유도체를 포함하는 유기 전기발광 장치에 관한 것이며, 여기서 Ar_1 내지 Ar_3 는 치환 또는 비치환된 아릴 그룹이며, Ar_1 내지 Ar_2 중 하나 이상은 9-페난트릴 그룹이다.

[0024] 유럽 공개특허공보 제EP1440959A1호는 하기 화학식의 신규한 가용성 화합물 및 이의 전기발광 장치 내에서의 용도에 관한 것이다.



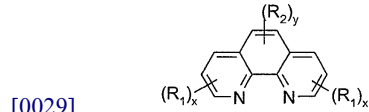
[0025]

[0026] 상기 화학식에서, Ar_3 는 치환 또는 비치환된 안트라센디일 그룹 또는 치환 또는 비치환된 플루오렌디일

그룹이다.

[0027] 국제공개공보 제W003/064373호는 트리아릴아민 유도체 및 이의 유기 전기발광 및 전기사진 장치에서의 홀(hole) 전송 물질로서의 용도에 관한 것이다.

[0028] 국제공개공보 제W004/005288호는 하기 화학식을 갖는 페난트롤린 유도체를 포함하는 전하 전송 조성물에 관한 것이다.



[0030] 상기 화학식에서, R₁ 및 R₂는 각각의 경우마다 동일하거나 상이할 수 있으며, H, F, Cl, Br, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, C_nH_aF_b, OC_nH_aF_b, C₆H_cF_d 및 OC₆H_cF_d로부터 선택되고,

[0031] a, b, c 및 d는 0 또는 a+b=2n+1 및 c+d=5를 만족시키는 정수이고,

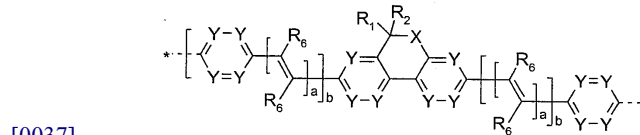
[0032] n은 정수이며,

[0033] x는 0 또는 1 내지 3의 정수이고,

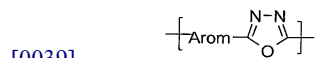
[0034] y는 0, 1 또는 2이며,

[0035] 단, F, C_nH_aF_b, OC_nH_aF_b, C₆H_cF_d 및 OC₆H_cF_d로부터 선택된 방향족 상에는 하나 이상의 치환체가 존재한다.

[0036] 국제공개공보 제W005/014689호는 하기 화학식의 디하이드로페난트렌 단위를 함유하는 공액 중합체 및 중합체 유기 발광 다이오드에서의 이들의 용도에 관한 것이다:

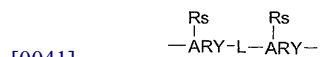


[0038] 미국 공개특허공보 제US2005/0156516호는 약 20개 이상의 반복단위를 포함하는 가용성 폴리(아릴-옥사디아졸) 공액 중합체에 관한 것이며, 이는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 반복단위는 하기 화학식으로 나타내며,

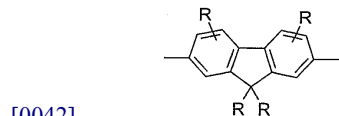


[0040] 상기 화학식에서, Arom은 화학식 1 및 2로부터 선택된 잔기이다.

화학식 1



화학식 2



[0043] 상기 화학식에서, 각 ARY는 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 방향족 탄화수소 환 및 C₂₊ 방향족 헤테로사이클릭 환으로부터 선택되며, 여기서 방향족 탄화수소 환은 플루오로페닐, 터페닐, 테트라페닐, 피레닐 및 페난트릴로부터 선택되며, C₂₊ 방향족 헤테로사이클릭 환은 피롤릴, 푸라닐, 이미다졸릴, 트리아졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴, 푸라자닐, 피리다지닐, 피리미딜, 피라지닐, 트리아지닐, 테트라지닐, 벤조푸라닐, 벤조티오페닐, 인돌릴, 이소인다졸릴, 벤지미다졸릴, 벤조트리아졸릴, 벤족사졸릴, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴,

신놀릴, 쿠나졸릴, 나프티리딜, 프탈라질, 펜트리아질, 벤조테트라질, 카바졸릴, 디벤조푸라닐, 디벤조티오페닐, 아크리딜 및 페나질로부터 선택되고;

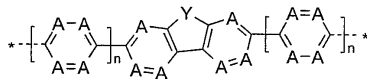
[0044] L은 에틸닐 그룹 및 치환 또는 비치환된 에틸닐 그룹으로부터 선택되며;

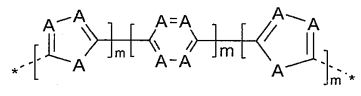
[0045] 각 R은 독립적으로 동일하거나 상이할 수 있고, 비치환되거나 시아노, 니트로 및 할로겐으로부터 선택된 치환체로 치환될 수 있으며, 수소, 아릴, 알킬아릴, 아릴알킬 및 알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되고;

[0046] 알킬의 -CH₂- 단위는 대체되지 않거나, 하나 이상의 -CH₂- 단위는 -O-, -S-, C₂₋₁₄아릴 및 -NR'-로부터 선택된 잔기로 대체되며;

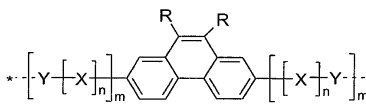
[0047] 각 R'은 독립적으로 동일하거나 상이하하며, C₁₋₁₀₀ 포화 어사이클릭 하이드로카빌 그룹을 포함하고;

[0048] 각 x는 R로 치환가능한 아릴의 수소 원자 수이다.

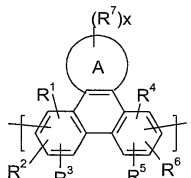
[0049] 국제공개공보 제W02005030828호는 화학식  및 화학식

 에 따른 구조 단위를 함유한 공액 중합체 및 중합체 유기 발광 다이오드(PLED) 내의 이들의 용도에 관한 것이다.

[0050] 미국 공개특허공보 제US20050106418호는 사이클로펜타페난트렌-기초된 화합물 및 유기전기발광 (organoelectroluminescent) 장치 내의 이들의 용도에 관한 것이다.

[0051] 국제공개공보 제W005/104264호는 화학식  의 구조 단위를 포함하는 중합체에 관한 것으로서, 그 중에서 R 그룹 둘 다를 함께 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭, 지방족 환 시스템을 형성할 수 있다.

[0052] 국제공개공보 제W02006/097419호는 본 발명보다 빠른 우선일을 향유하나, 본 발명의 우선일 후 공개된

 의 반복 단위(들)를 포함하는 중합체 및 EL 장치 내의 이들의 용도에 관한 것이다.

[0053] 유기 EL 디스플레이의 수행능력을 기존의 기술과 비교하는 경우, 유기 EL 디스플레이의 도입은 많은 도전에 직면한다. 특정한 지침(즉 NTSC)에 의해 필수적인 정확한 색 좌표를 획득하는 것은 문제가 있어 왔다. EL 장치의 작업 수명은 기존의 음극선관(CRT) 및 액정표시장치(liquid crystal displays; LCD)를 위한 무기 기술과 대비하면 여전히 낮다. 더구나, 선명한 청색, 녹색, 적색 장치의 제조 및 긴 수명은 본 산업의 가장 큰 문제 중 하나이다.

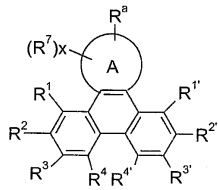
발명의 상세한 설명

[0054] 따라서, 본 발명의 목적은 전기-광학 장치 중에 혼입되었을 때 색 선명도, 장치 효율 및/또는 운전 수명에 상당한 이득을 가져오는 신규한 물질을 제공하는 것이다.

[0055] 상기 목적은 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 본 발명의 중합체에 의해 해결된다. 본 발명의 중합체에 기초한 유기 발광 장치(OLED)는, 색 선명도, 장치 효율 및/또는 운전 수명에 상당한 이점을 나타낼 수 있다. 게다가, 상기 중합체는, 코팅 및 박막으로 제조하는 것을 용이하게 하는 양호한 용해도 특성 및 상대적으로 높은 유리전이 온도를 가질 수 있어서 열적으로 및 기계적으로 안정하고 상대적으로 결점이 없다.

[0056] 따라서, 본 발명은 화학식 I의 반복 단위(들)를 포함하는 중합체에 관한 것이다.

화학식 I



[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

상기 화학식 I에서,

A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자, 특히 하나의 질소 원자와 질소, 치환된 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 헤테로원자를 포함하는 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 환이고,

$R^a, R^1, R^2, R^3, R^4, R^1', R^2', R^3'$ 및 R^4' 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 불소, 또는 유기 치환체이거나,

$R^a, R^1, R^2, R^3, R^4, R^1', R^2', R^3'$ 및 R^4' 는, 가능한 경우, 함께 방향족 또는 헤테로방향족 환, 또는 임의로 치환될 수 있는 환 시스템을 형성하며,

R^7 은 할로젠, 특히 불소, 또는 유기 치환체(여기서, 동일한 분자 내의 둘 이상의 치환체 R^7 은 상이한 의미를 가질 수 있거나, 함께 방향족 또는 헤테로방향족 환, 또는 환 시스템을 형성할 수 있다)이고, 여기서, 하나 이상의 $R^a, R^1, R^2, R^3, R^4, R^1', R^2', R^3'$ 및 R^4' 는 R^{10} 그룹이며,

여기서, R^{10} 은 $-(Sp)_{x1}-[PG']<$ 그룹이며,

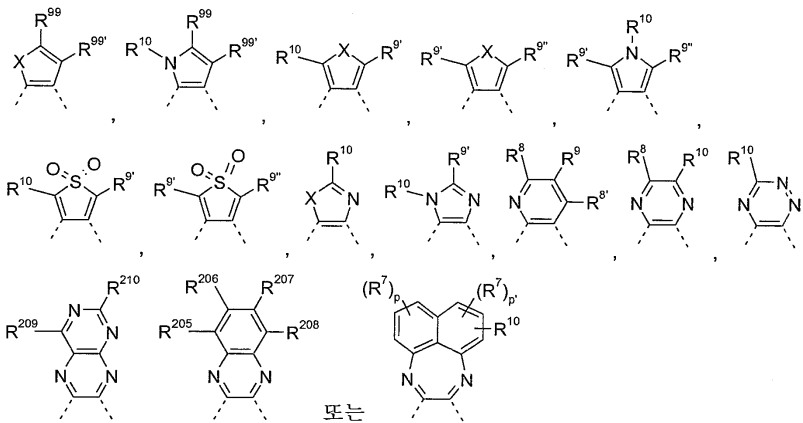
여기서 Sp는 스페이서(spacer) 단위이고,

PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도되는 그룹이며,

x1은 0 또는 1이고,

x는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

A는 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하는 5-, 6-, 7-원 헤테로방향족 환으로서, 이는 치환될 수 있고/있거나 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 환 시스템의 일부가 될 수 있다. A의 제한되지 않는 예로서,



[0069]

[0070]

[0071]

가 있으며, 여기서 R^7 은 R^8 의 의미를 갖고, $R^{8'}$ 은 R^8 의 의미를 갖고, X는 O, S 또는 N- R^{17} 이며, 여기서 $R^{205}, R^{206}, R^{207}, R^{208}, R^{209}, R^{210}, R^8, R^9, R^9', R^9'', R^9, R^9, R^{10}$ 및 R^{17} 은 하기 정의된 바와 같고, p'는 0, 1 또는 2이며, 점선 --- 은 벤젠환에 결합되는 자리를 나타낸다.

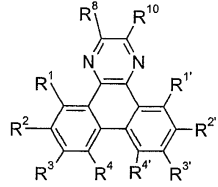
바람직하게는, A는 하나의 질소 원자 및 추가로 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함

유하는 상기 5-, 6- 또는 7-원 헤테로방향족 환 중 하나이다. 헤테로원자가 질소라면, =N- 또는 -NR-, 특히 -NR¹⁷ 또는 -NR¹⁰-일 수 있으며, 여기서 R은 유기 치환체이며, R¹⁷ 및 R¹⁰은 하기 정의된 바와 같다.

[0072] 본 발명의 중합체는 100℃ 이상의 유리 전이 온도를 가져야 한다.

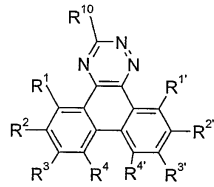
[0073] 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 하기 화학식 X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX 및/또는 XXI의 반복 단위(들)을 포함한다.

화학식 X



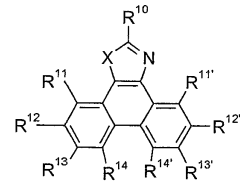
[0074]

화학식 XI



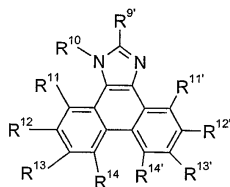
[0075]

화학식 XII



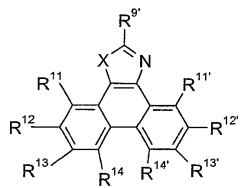
[0076]

화학식 XIII



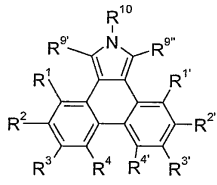
[0077]

화학식 XIV



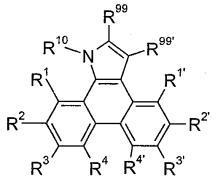
[0078]

화학식 XV



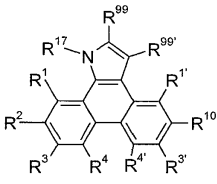
[0079]

화학식 XVI



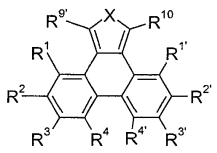
[0080]

화학식 XVII



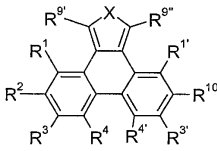
[0081]

화학식 XVIII



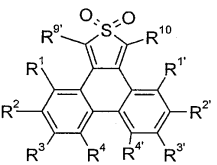
[0082]

화학식 XIX



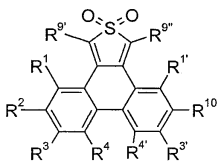
[0083]

화학식 XX



[0084]

화학식 XXI



[0085]

[0086] 상기 화학식 X 내지 XXI에서,

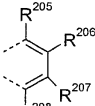
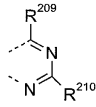
[0087] R¹ 및 R^{1'}은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, CN 또는 -CO-R²⁸이고,

[0088] R², R³, R⁴, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}는 서로 독립적으로 H, 할로겐, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, CN 또는 -CO-R²⁸이며,

[0089] R⁸은 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, CN 또는 -CO-R²⁸이고,

[0090] R^{9'}, R^{9''}, R⁹⁹ 및 R^{99'}는 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬 또는 -CO-R²⁸이며,

[0091] R¹⁰은 -(Sp)_{x1}-[PG']< 그룹(여기서, Sp는 스페이스 단위이고, PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도되는 그룹이며, x1은 0 또는 1이다)이거나,

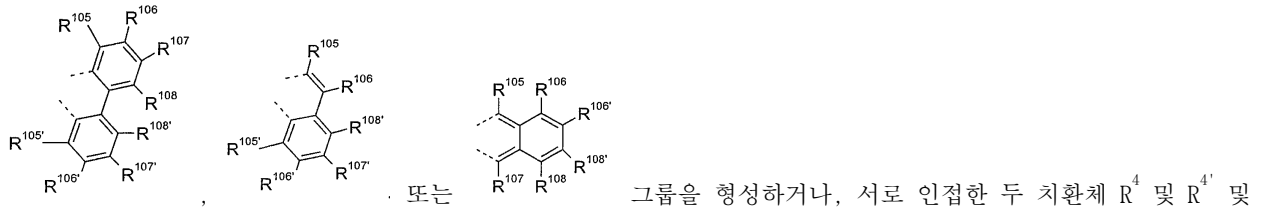
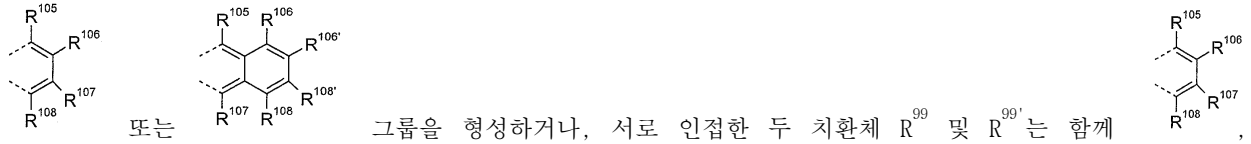
[0092] R⁸ 및 R¹⁰은 함께  또는  그룹(여기서, 치환체 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸ 중의 하나와 치환체 R²⁰⁸ 및 R²¹⁰ 중의 하나는 R¹⁰ 그룹이고, 그 외의 치환체는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이다)을 형성하며,

[0093] R¹¹ 및 R^{11'}은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 특히 불소, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, CN 또는 -CO-R²⁸이고,

[0094] R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 서로 독립적으로 H, 할로겐, 특히 불소, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, CN 또는 -CO-R²⁸이며,

[0095] X는 O, S 또는 NR¹⁷(여기서, R¹⁷은 C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₇-C₂₅아랄킬 또는 -CO-R²⁸이다)이거나,

[0096] 서로 인접한 두 치환체 R¹, R², R³ 및 R⁴; R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}; R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴; R^{11'}, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 함께



/또는 R¹⁴ 및 R^{14'}는 함께 또는 그룹(여기서, X³는 O, S, C(R¹¹⁹)(R¹²⁰) 또는 NR¹⁷이며, 여기서 R¹⁷은 상기 정의된 바와 같고, R¹⁰⁵, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷, R¹⁰⁸, R^{105'}, R^{106'}, R^{107'} 및 R^{108'}은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이다)을 형성하고,

[0097] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아랄킬이거나,

[0098] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬 또는 -C(=O)-R¹²⁷로 임의로 치환될 수 있는 5원 또는 6원 환을 형성하거나,

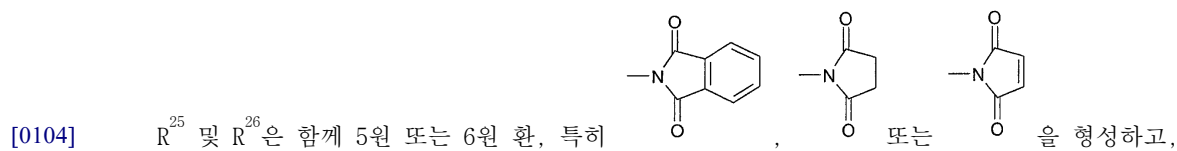
[0099] R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 함께 화학식 =CR¹²¹R¹²²의 그룹(여기서, R¹²¹ 및 R¹²²는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴 또는 G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴이다)을 형성하며,

[0100] R¹²⁷은 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0101] D는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR²⁵-; -SiR³⁰R³¹-; -POR³²-; -CR²³=CR²⁴-; 또는 -C≡C-이며,

[0102] E는 -OR²⁹; -SR²⁹; -NR²⁵R²⁶; -COR²⁸; -COOR²⁷; -CONR²⁵R²⁶; -CN; 또는 할로젠이고; G는 E, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈피플루오로알킬 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이고,

[0103] 여기서 R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이거나,



[0105] R²⁷ 및 R²⁸은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는

-O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이며,

[0106] R²⁹는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이고,

[0107] R³⁰ 및 R³¹은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴 또는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이며,

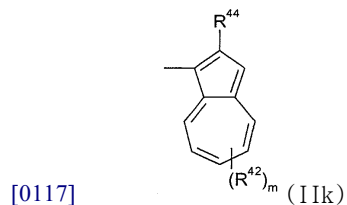
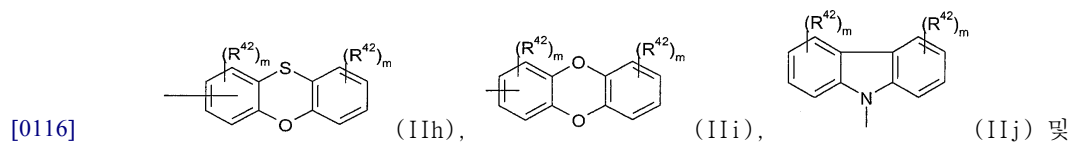
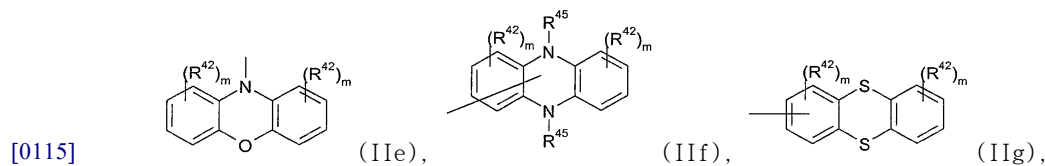
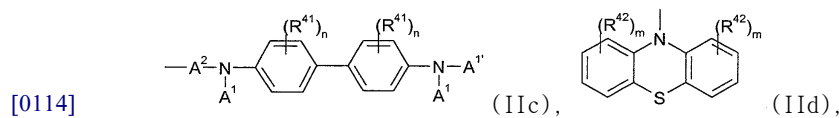
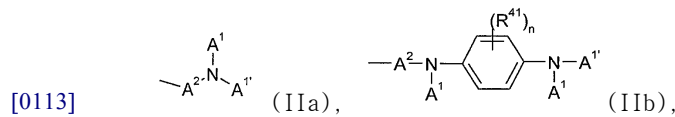
[0108] R³²는 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₁₈아릴 또는 C₁-C₁₈알킬로 치환된 C₆-C₁₈아릴이거나,

[0109] R^{9'}, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 -(Sp)_{x1}-HEI 그룹이고, 여기서, Sp는 스페이서 단위이고, HEI는 중합체의 정공-주입(hole-injection) 또는 정공-수송(hole-transport) 특성을 증가시키는 그룹(HEI'); 또는 중합체의 전자-주입(electron-injection) 또는 전자-수송(electron-transport) 특성을 증가시키는 그룹(HEI'')이며, x1은 0 또는 1이고,

[0110] 단, 화학식 XIV의 화합물의 경우, 하나 이상의 치환체 R¹², R¹³, R^{12'} 및 R^{13'}은 R¹⁰ 그룹이다.

[0111] R^{9'}, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 Sp, HEI 및 x1이 상기 정의된 바와 같은 -(Sp)_{x1}-HEI 그룹일 수 있다.

[0112] 중합체의 정공-주입 또는 정공-수송 특성을 증가시키는 바람직한 HEI'는 하기 화학식과 같다.



[0118] 상기 화학식에서, R⁴¹은 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, Cl, F, CN, N(R⁴⁵)₂, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소 원자가 -NR⁴⁵-, -O-, -S-, -C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-O-로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소 원자가 F로 대체될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 그룹, C₄-C₁₈사이클로알킬 그룹, C₁-C₂₅알콕시 그룹, 하나 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R⁴¹로 치환될 수 있는 C₆-C₂₄아릴 그룹 또는 C₆-C₂₄아릴옥시 그룹이거나, 둘 이상의 R⁴¹ 그룹은 환 시스템을 형성하고,

[0119] R^{42} 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, CN, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소 원자가 F로 대체될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_4-C_{18} 사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25} 알콕시 그룹, 하나 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴 그룹 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 그룹이거나, 둘 이상의 R^{42} 그룹은 환 시스템을 형성하고,

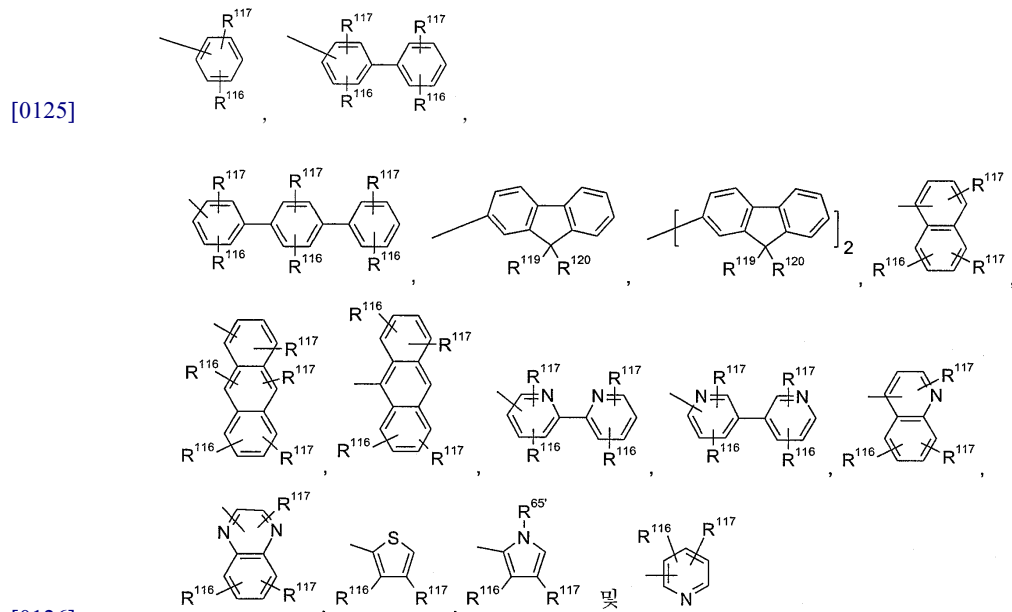
[0120] R^{44} 는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/있거나 하나 이상의 수소 원자가 F로 대체될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_4-C_{18} 사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25} 알콕시 그룹, 하나 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴 그룹 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 그룹 또는 CN이거나, 서로 인접한 둘 이상의 R^{44} 그룹은 환을 형성하고,

[0121] R^{45} 는 H, 서로 인접하지 않은 하나 이상의 탄소 원자가 $-NR^{45}-$, $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-O-$ 또는 $-O-C(=O)-O-$ 로 대체될 수 있고/있거나, 하나 이상의 수소 원자가 F로 대체될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_4-C_{18} 사이클로알킬 그룹, C_1-C_{25} 알콕시 그룹, 하나 이상의 탄소 원자가 O, S 또는 N으로 대체될 수 있고/있거나, 하나 이상의 비-방향족 그룹 R^{41} 로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴 그룹 또는 C_6-C_{24} 아릴옥시 그룹이고,

[0122] m은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3이며, 특히 0, 1 또는 2이고, 매우 특별하게 0 또는 1이며,

[0123] n은 각각 동일하거나 상이할 수 있고, 0, 1, 2 또는 3이며, 특히 0, 1 또는 2이고, 매우 특별하게 0 또는 1이며,

[0124] 각각 독립적으로 A^1 및 A^1 은, 하나 이상의 비-방향족 R^{41} 또는 NO_2 로 치환될 수 있는 C_6-C_{24} 아릴 그룹, C_2-C_{30} 헤테로아릴 그룹이며, 특히 비-방향족 그룹 R^{41} 로 치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐일, 2-플루오레닐, 페난트릴 또는 페릴레닐, 예컨대

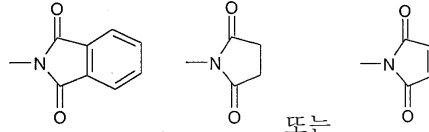


[0126] 이고,
[0127]

[0137] E는 $-OR^{69}$, $-SR^{69}$, $-NR^{65}R^{66}$, $-COR^{68}$, $-COOR^{67}$, $-CONR^{65}R^{66}$, $-CN$ 또는 할로젠이며,

[0138] G는 E 또는 C_1-C_{16} 알킬이고,

[0139] R^{63} , R^{64} , R^{65} 및 R^{66} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이거나,



[0140] R^{65} 및 R^{66} 은 함께 5원 또는 6원 환, 특히 , 또는 를 형성하며,

[0141] R^{67} 및 R^{68} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이고,

[0142] R^{69} 는 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이고,

[0143] R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴 또는 C_1-C_{18} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} 아릴이며,

[0144] R^{72} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴 또는 C_1-C_{18} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} 아릴이다.

[0145] A^1 은 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 또는 NO_2 로 치환된 페닐 그룹, 특히 또는 안트릴 그룹, 특히 안트르-2-일 그룹이다.

[0146] 바람직하게, R^{116} 및 R^{117} 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실 또는 n-헵틸, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ 또는 $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_3$, C_6-C_{14} 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐일, C_5-C_{12} 사이클로알킬, 예컨대 사이클로헥실, G로 치환된 C_6-C_{14} 아릴, 예컨대 $-C_6H_4OCH_3$, $-C_6H_4OCH_2CH_3$, $-C_6H_3(OCH_3)_2$ 또는 $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_3(CH_3)_2$, $-C_6H_2(CH_3)_3$ 또는 $-C_6H_4tBu$ 이다.

[0147] R^{65} 는 바람직하게는, H, C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, t-부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, n-헥실, 2-에틸헥실, n-헵틸 또는 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{14} 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐일이다.

[0148] 바람직하게, R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 $-CH_2(OCH_2CH_2)wOCH_3$ (w는 1, 2, 3 또는 4), C_6-C_{14} 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐일, G로 치환된 C_6-C_{14} 아릴, 예컨대 $-C_6H_4OCH_3$, $-C_6H_4OCH_2CH_3$, $-C_6H_3(OCH_3)_2$, $-C_6H_3(OCH_2CH_3)_2$, $-C_6H_4CH_3$, $-C_6H_3(CH_3)_2$, $-C_6H_2(CH_3)_3$ 또는 $-C_6H_4tBu$ 이거나, R^9 및 R^{10} 은 함께 4원 내지 8원 환, 특히 5원 또는 6원 환, 예컨대 사이클로헥실 또는 사이클로펜틸을 형성하며, 이는 임의로 C_1-C_8 알킬로 치환할 수 있다.

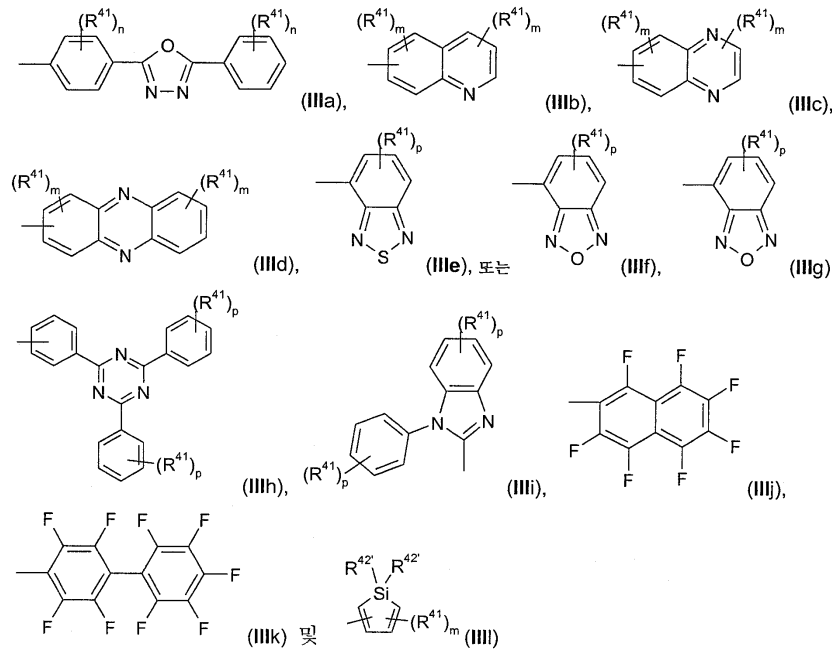
[0149] D는 바람직하게는 $-CO-$, $-COO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-NR^{65}-$ (여기서 R^{65} 는 C_1-C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 2급-부틸 또는 C_6-C_{14} 아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐일)

다)이다.

[0150] E는 바람직하게는 $-OR^{69}$; $-SR^{69}$; $-NR^{65}R^{65}$; $-COR^{68}$; $-COOR^{67}$; $-CONR^{65}R^{65}$; 또는 $-CN$ (여기서 R^{65} , R^{67} , R^{68} 및 R^{69} 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실 또는 C_6 - C_{14} 아릴 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐일이다)이다.

[0151] G는 바람직하게는 E와 동일하거나, C_1 - C_{18} 알킬, 특히 C_1 - C_{12} 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 헥실, 옥틸 또는 2-에틸-헥실이다.

[0152] 바람직한 HEI" 그룹의 단위는 하기와 같으며, 이는 중합체의 전자-주입 또는 전자-수송 특성을 증가시킨다.



[0153]

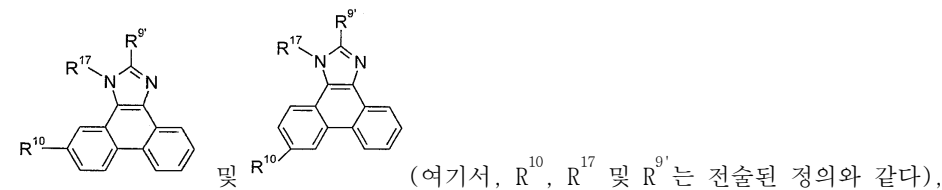
[0154] 상기 화학식에서, R^{41} 및 m 및 n은 전술된 정의와 같으며,

[0155] p는 0, 1 또는 2, 특히 0 또는 1이고,

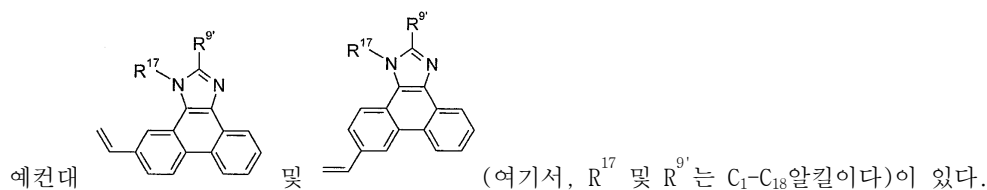
[0156] R^{42} 는 H 또는 R^{42} 이다.

[0157] 상기 III 그룹의 단위 중에서, 화학식 IIIa, IIIi, IIIj 및 IIIk의 단위가 더욱 바람직하다.

[0158] 화학식 XIV의 화합물의 예로는:



[0159] (여기서, R^{10} , R^{17} 및 $R^{9'}$ 는 전술된 정의와 같다),



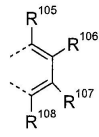
[0160] 예컨대 (여기서, R^{17} 및 $R^{9'}$ 는 C_1 - C_{18} 알킬이다)이 있다.


[0161] 본 발명의 한 가지 양태에서, 바람직하게는, R^1 및 $R^{1'}$ 가 수소이며,

[0162] R^2 , R^3 , R^4 , $R^{2'}$, $R^{3'}$ 및 $R^{4'}$ 가 서로 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, D에 의해 차단된 C_1 - C_{18} 알킬, C_1 - C_{18} 퍼플루오로알킬,

C₁-C₁₈알콕시, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아탈킬이고,

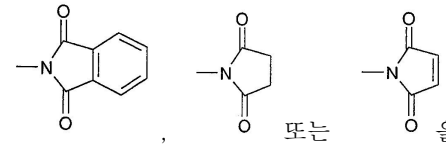
[0163] R⁸이 H, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이거나,

[0164] 서로 인접한 두개의 R¹, R², R³, R⁴, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'} 치환체가 함께  그룹을 형성하거나, 서로 인접

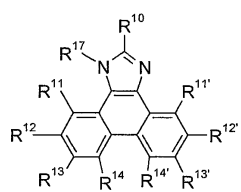
한 두개의 R⁴ 및 R^{4'} 치환체는 함께  그룹을 형성하고(여기서, R¹⁰⁵, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷ 및 R¹⁰⁸은 서로 독립적으로 H 또는 C₁-C₈알킬이다),

[0165] R¹⁰이 -(Sp)_{x1}-[PG']< 그룹(여기서, Sp는 스페이서 단위이고, PG'는 중합가능한 그룹으로부터 유도된 그룹이며, x1은 0 또는 1이다)이고,

[0166] D는 -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂; -O-; -NR²⁵-; -CR²³=CR²⁴-; 또는 -C≡C-(여기서, R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶은 서로 독립적으로 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된

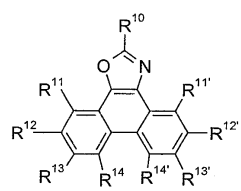
C₁-C₈알킬이거나, R²⁵ 및 R²⁶은 함께 5원 또는 6원 환, 특히  을 형성한다) 인 화학식 X 또는 XI의 반복 단위를 포함하거나, 바람직하게는 하기 화학식 XIIa, XIIb 및/또는 XIII의 반복 단위를 포함하는 중합체이다.

화학식 XIIa



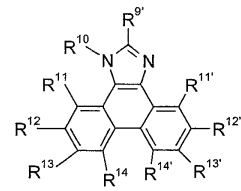
[0167]

화학식 XIIb



[0168]

화학식 XIII



[0170]

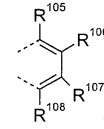
[0171] 상기 화학식 XIIa 내지 XIII에서,

[0172] R^{9'}는 H, G로 치환될 수 있는 C₆-C₁₈아릴, G로 치환될 수 있는 C₂-C₁₈헤테로아릴, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이며,

[0173] R¹¹ 및 R^{11'}은 수소이고,

[0174] R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 수소이며,

[0175] R¹⁷은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이거나,



[0176] 서로 인접한 두개의 R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{11'}, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'} 치환체가 함께 그룹을 형성하거나, 서로

인접한 두개의 R¹⁴ 및 R^{14'} 치환체는 함께 그룹을 형성하며, 여기서 R¹⁰⁵, R¹⁰⁶, R¹⁰⁷, R¹⁰⁸, D, E 및 R¹⁰은 상기 전술한 바와 같다.

[0177] 추가로, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 HEI' 및 HEI''로부터 선택될 수 있다.

[0178] Sp는 -Ar-, -ArY-, -YAr-, -YAr(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(YCR⁴⁷R⁴⁸)_n- 또는 -(CR⁴⁷R⁴⁸Y)_n-

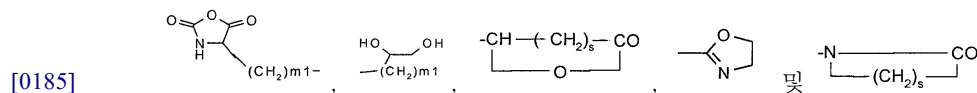
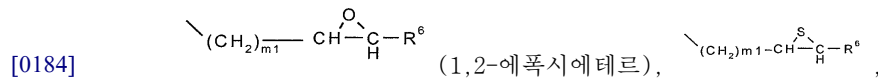
[0179] {여기서, Y는 NR⁵, O, S, C=O, C(=O)O(여기서, R⁵는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이다)이고,

[0180] R⁴⁷ 및 R⁴⁸은 서로 독립적으로 수소, 불소 또는 C₁-C₂₀알킬이며,

[0181] n은 1 내지 20의 정수이고,

[0182] Ar은 임의로 치환될 수 있는 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌 또는 헤테로아릴렌이다}로부터 선택되며,

[0183] PG'는 중합가능한 그룹에서 유도된 그룹이며, 바람직하게는 -C(R⁴⁴)=CH₂, -NHC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OCH₂CH₂OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -C(O)-C(R⁴⁶)=CH₂, -C≡C-, -N≡C-, -O-CH(CH₂CH₂CH=CH₂)₂, C₅-C₈사이클로알케닐, 바이사이클로알케닐(탄소 원자 5 내지 30개를 갖는 치환되거나 치환되지 않은 바이사이클로알케닐 그룹),




[0186] {여기서, s는 1 내지 6의 정수이고, m1은 1 내지 6의 정수이며,

[0187] R⁶는 수소 또는 C₁-C₂₀알킬이고,

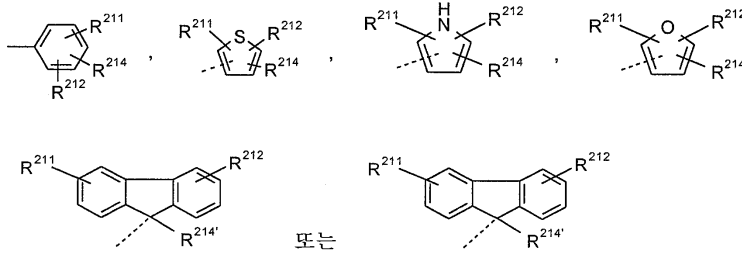
[0188] R⁴⁴는 수소, C₁-C₄알킬 또는 할로젠이며,

[0189] R⁴⁵는 수소, C₁-C₄알킬 또는 할로젠이고,

[0190] R⁴⁶은 수소, C₁-C₄알킬 또는 C₆-C₁₂아릴이다}로부터 선택되거나,


[0191] PG'는 중합가능한  그룹으로부터 유도된 그룹이고,

[0192] 여기서, AHG는 임의로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 잔기이므로, 예컨대



[0193] 이고,
[0194]

[0195] R²¹¹ 및 R²¹²는 서로 독립적으로 할로젠, -C≡CH, 보론산 또는 보론산 에스테르, -Mg-Hal, -Zn-Hal, -Sn(R²¹³)₃(여기서, Hal은 할로젠이고, R²¹³은 C₁-C₁₈알킬이다)이고, R²¹⁴ 및 R^{214'}는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, C₁-C₁₈알콕시, D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시 또는 C₇-C₂₅아랄킬이다.

[0196] PG'가 중합가능한  그룹으로부터 유도된 그룹이라면, 하기 공정은 중합체의 제조에 사용할 수 있는 것이다.

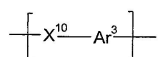
[0197] 디할로-작용성 반응물만이 연관된 중합 공정은 니켈 커플링 반응을 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 한가지 커플링 반응은 콜론(Colon) 등에 의해 문헌(참조: J.Pol.Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28(1990)367) 및 콜론 등에 의해 문헌(참조: J.Org.Chem. 51(1986) 2627)에 기재되어 있다. 반응은, 전형적으로 극성 비양성자성 용매(예를 들어 디메틸아세트아미드) 중의 니켈 염 촉매양, 트리페닐포스핀 상당량 및 상당한 과량의 아연 분진으로 수행하였다. 본 공정의 변형은 이오이다(Ioyda) 등에 의해 문헌(참조: Bull.Chem.Soc.Jpn, 63(199)80)에서 개시된 것이며, 여기서 오가노-가용성 요오다이드가 촉진제로서 사용되었다.

[0198] 디할로방향족 화합물의 혼합물을 불활성 용매 중에서 과량의 니켈(1,5-사이클로옥타디엔) 착체로 처리하는, 또 다른 니켈-촉매 반응이 야마모토(Yamamoto)에 의해 문헌(참조: Progress in Polymer Science 17(1992)1153)에 개시되었다. 모든 니켈-커플링 반응이 둘 이상의 방향족 디할라이드의 반응 혼합물에 사용될 때 필수적으로 랜덤 공중합체를 수득한다. 이러한 중합 반응은 소량의 물을 중합 반응 혼합물에 첨가함으로써 종결되고, 말단 할로젠 그룹을 수소 그룹으로 대체할 것이다. 대안적으로, 일작용 아릴 할라이드를 이러한 반응에서 쇠-종결자로서 사용할 수 있고, 이는 말단 아릴 그룹의 형성으로 귀결될 것이다.

[0199] 니켈-커플링 중합은 필수적으로 화학식 I의 단위 및 다른 공-단량체(co-monomers)로부터 유도된 단위를 포함한 단독중합체 또는 랜덤 공중합체를 수득한다.

[0200] 하기 화학식 VII의 단독중합체는, 예를 들어 스텝키 반응에 의해 수득할 수 있고, 여기서 X¹⁰은 화학식 I의 반복 단위, 특히 화학식 X, XI, XIII 및 XIV의 반복 단위이고, Ar³은 하기 그룹으로부터 선택된다.

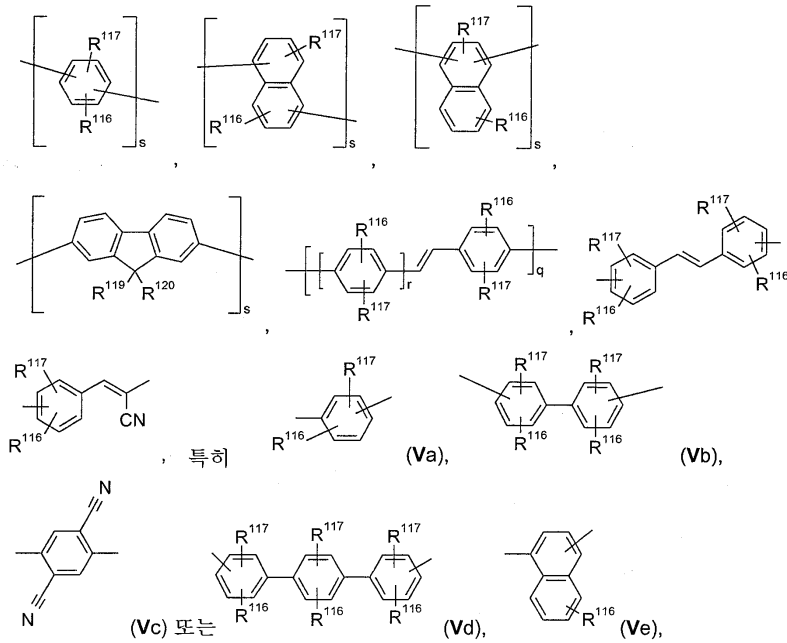
화학식 VII



- [0201]
- [0202] 그룹 II: 중합체의 정공-주입 또는 정공-수송 특성을 증가시키는 단위;
- [0203] 그룹 III: 중합체의 전자-주입 또는 전자-수송 특성을 증가시키는 단위;

[0204] 그룹 IV: 그룹 II 및 III의 단위의 조합인 단위;

[0205] 그룹 V:



[0206]

[0207]

[0208] 상기 화학식에서,

[0209] r은 1 내지 10의 정수, 특히 1, 2 또는 3이고,

[0210] q는 1 내지 10의 정수, 특히 1, 2 또는 3이며,

[0211] s는 1 내지 10의 정수, 특히 1, 2 또는 3이고,

[0212] R¹¹⁶ 및 R¹¹⁷은 서로 독립적으로 H, 할로젠, -CN, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₆-C₂₄아릴, G로 치환된 C₆-C₂₄아릴, C₂-C₂₀헤테로아릴, G로 치환된 C₂-C₂₀헤테로아릴, C₂-C₁₈알케닐, C₂-C₁₈알키닐, C₁-C₁₈알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시, C₇-C₂₅아랄킬, -C(=O)-R¹²⁷, -C(=O)OR¹²⁷ 또는

$-C(=O)NR^{127}R^{126}$ 이며,

[0213] R^{119} 및 R^{120} 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알콕시 또는 C_7-C_{25} 아랄킬이거나,

[0214] R^{119} 및 R^{120} 은 함께 화학식 $=CR^{121}R^{122}$ 의 그룹을 형성하는데,

[0215] 여기서 R^{121} 및 R^{122} 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴 또는 G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴이거나,

[0216] R^{119} 및 R^{120} 은 함께 임의적으로 C_1-C_{18} 알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{24} 아릴, G로 치환된 C_6-C_{24} 아릴, C_2-C_{20} 헤테로아릴, G로 치환된 C_2-C_{20} 헤테로아릴, C_2-C_{18} 알케닐, C_2-C_{18} 알키닐, C_1-C_{18} 알콕시, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알콕시, C_7-C_{25} 아랄킬 또는 $-C(=O)-R^{127}$ 로 치환될수 있는 5원 또는 6원 환을 형성하고,

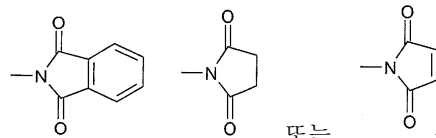
[0217] R^{126} 및 R^{127} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이고,

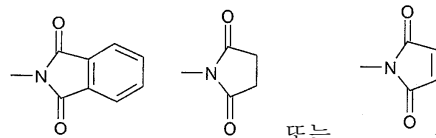
[0218] D는 $-CO-$, $-COO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-NR^{65}-$, $-SiR^{70}R^{71}-$, $-POR^{72}-$, $-CR^{63}=CR^{64}-$ 또는 $-C\equiv C-$ 이며,

[0219] E는 $-OR^{69}$, $-SR^{69}$, $-NR^{65}R^{66}$, $-COR^{68}$, $-COOR^{67}$, $-CONR^{65}R^{66}$, $-CN$ 또는 할로젠이고,

[0220] G는 E 또는 C_1-C_{18} 알킬이며,

[0221] R^{63} , R^{64} , R^{65} 및 R^{66} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이거나;



[0222] R^{65} 및 R^{66} 은 함께 5원 또는 6원 환, 특히  을 형성하고,

[0223] R^{67} 및 R^{68} 은 서로 독립적으로 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이며,

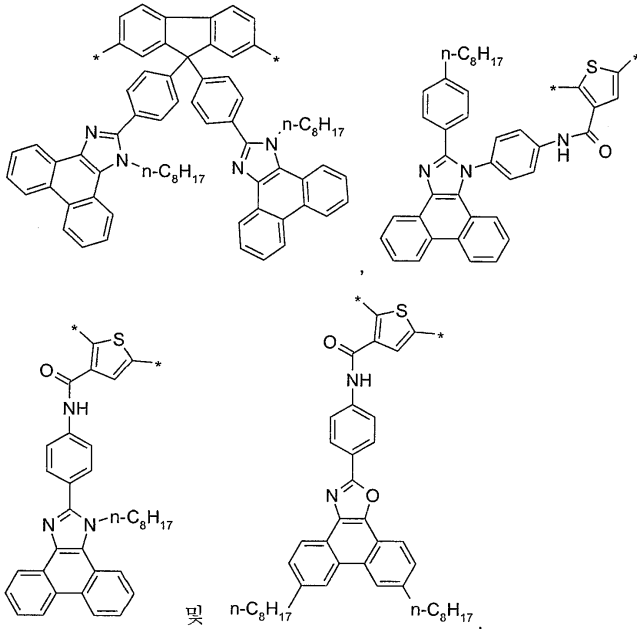
[0224] R^{69} 는 H; C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시로 치환된 C_6-C_{18} 아릴; C_1-C_{18} 알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이고,

[0225] R^{70} 및 R^{71} 은 서로 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} 아릴이며,

[0226] R^{72} 는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 아릴, 또는 C_1-C_{18} 알킬로 치환된 C_6-C_{18} 아릴이다.

[0227] 그룹 II, III 및 IV 단위의 예로는 국제공개공보 제W02005/049695호의 11면 13행 내지 22면 9행에 포함되어 있다.

[0228] 본 발명의 바람직한 양태에서, 중합체는 하기 화학식의 반복 단위를 포함한다.



[0229]

[0230] 보통 "스즈키 반응"으로 언급되는 방향족 보로네이트 및 할로게나이드, 특히 브로마이드의 축합 반응은, 엔 미야우아(N. Miyaua) 및 에이 스즈키(A. Suzuki)가 문헌(참조: Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483(1995))에 보고한 바와 같이 다양한 유기 작용기의 존재를 견뎌낸다. 이 반응은 고분자량 중합체 및 공중합체의 제조에 적용될 수 있다.

[0231] 화학식 VII에 따른 중합체를 제조하기 위해, 디할로게나이드 화합물, 예컨대 디브로마이드 또는 디클로라이드, 특히 화학식 $Br-X^{10}-Br$ 에 따른 디브로마이드를, 화학식 $X^{11}-[Ar^3]_n-X^{11}$ 에 따른 디보론산 또는 디보로네이트의 등몰량과 Pd 및 트리페닐포스핀의 촉매작용하에서 반응시킨다.

[0232] 상기 화학식에서, X^{11} 은 각각 독립적으로 $-B(OH)_2$, $-B(OY^1)_2$ 또는 $-B(OY^1)_2$ 이며, 여기서 Y^1 은 각각 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬 그룹이고, Y^2 는 각각 독립적으로 C_2-C_{10} 알킬렌 그룹, 예컨대 $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$ 또는 $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이며, 여기서 $Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7, Y^8, Y^9, Y^{10}, Y^{11}$ 및 Y^{12} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{10} 알킬 그룹, 특히 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$ 이다. 반응은 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 내에서 약 $70^\circ C$ 내지 $180^\circ C$ 에서 전형적으로 수행된다. 다른 용매 예컨대 디메틸포름아미드 및 테트라하이드로푸란 또한 단독으로 또는 방향족 탄화수소와 혼합되어 사용될 수 있다. 수성 염기, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨을 HBr 스캐빈저(scavenger)로서 사용한다. 반응물의 반응성에 따라, 중합 반응은 2 내지 100시간 소요될 수 있다. 유기 염기, 예를 들어 테트라알킬암모늄 수산화물, 및 상 이동 촉매, 예를 들어 TBAB로 붕소의 활성을 증진시킬 수 있다[참조: 예를 들어 Leadbeater & Marco; Angew.Chem.Int.Ed.Eng. 42(2003)1407 및 여기에 인용된 문헌]. 티 아이 왈로우(T. I. Wallow) 및 비 엠 노박(B. M. Novak)에 의해 문헌(참조: J. Org. Chem. 59(1994) 5034-5037) 및 엠 레머스(M. Remmers), 엠 슈츠(M. Shulze) 및 지 웨그너(G. Wegner)에 의해 문헌(참조: Macromol. Rapid Commun. 17(1996) 239-252)에 반응 조건의 다른 변형이 기재되어 있다.

[0233] 원하는 경우, 단일 작용 아릴 할라이드 또는 아릴 보로네이트를, 말단 아릴 그룹의 형성으로 귀결되는 이러한 반응 내에서 쇠-종결자로서 사용될 수 있다.

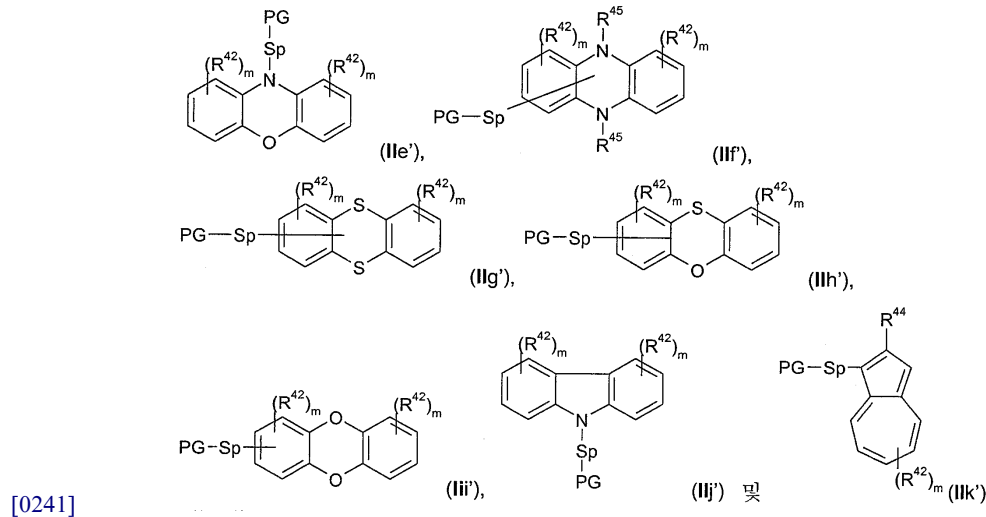
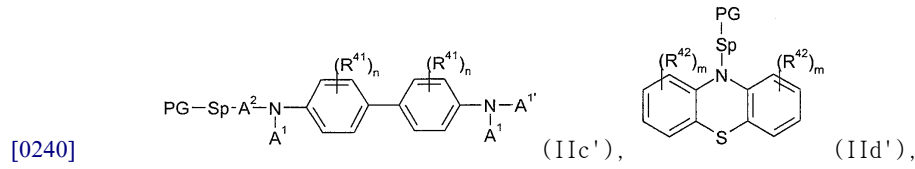
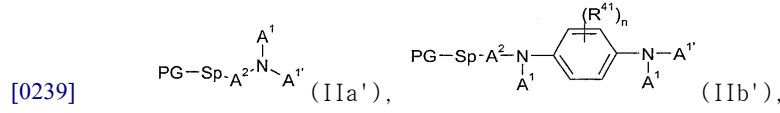
[0234] 스즈키 반응 내에 공급되는 단량체의 순서 및 배합을 제어함으로써 생산되는 공중합체 내의 단량체 단위의 시퀀스를 제어하는 것이 가능하다.

[0235] PG'가 중합가능한 그룹 $\begin{matrix} R^{211} \\ | \\ R^{212}-AHG \\ | \end{matrix}$ 과 상이하다면, 중합체는 화학식 X 내지 XXI의 반복 단위외에도, 하나 이상의 반복 단위 RG' 및/또는 RG''를 함유할 수 있다.

[0236] RG': 중합체의 정공-주입 또는 정공-수송 특성을 증가시키는 단위;

[0237] RG'': 중합체의 전자-주입 또는 전자-수송 특성을 증가시키는 단위.

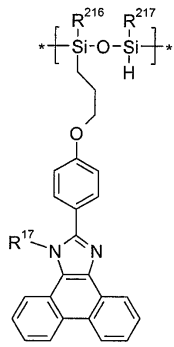
[0238] 중합체의 정공-주입 또는 정공-수송 특성을 증가시키는 바람직한 RG'의 단위는



[0242] 이고,

[0243] R⁴¹, R⁴², R⁴⁴, R⁴⁵, A¹, A^{1'}, A², m, n, PG 및 Sp는 상기 정의된 바와 같다.

[0250] 하나의 양태에서, 중합체는 하기 화학식의 반복 단위를 포함한다.



[0251]

[0252] 상기 화학식에서, R²¹⁶ 및 R²¹⁷은 서로 독립적으로 C₁-C₁₈알킬 또는 하나 이상의 C₁-C₁₈알킬 그룹으로 임의로 치환될 수 있는 C₆-C₈아릴이고, R¹⁷은 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-로 차단된 C₁-C₁₈알킬이다.

[0253] 하나의 양태에서, 본 발명에 따른 중합체는 단지 화학식 I의 하나 이상의 유형의 반복 단위로 이루어진다. 바람직한 양태에서, 본 발명에 따른 중합체는 정확하게 화학식 I의 한 가지 유형의 반복 단위로 이루어진다(단독 중합체).

[0254] 본 발명에 따른 "중합체"라는 용어는 중합체뿐만 아니라 올리고머를 포함하는데, 여기서 중합체는 분자량이 상대적으로 높은 분자이며, 실제로 또는 이론적으로, 이의 구조는 분자량이 상대적으로 낮은 분자로부터 유도된 반복 단위를 필수적으로 포함하고, 올리고머는 중간값의 분자량을 갖는 분자이며, 실제로 또는 이론적으로, 이의 구조는 분자량이 상대적으로 낮은 분자로부터 유도된 작은 복수 개의 단위를 필수적으로 포함한다. 하나 또는 몇 개의 단위를 제거해도 특성에 큰 변화를 보이지 않는다면, 분자는 상대적으로 높은 분자량을 갖는 것으로 간주된다. 하나 또는 몇 개의 단위를 제거하면 특성에 큰 변화를 보인다면, 분자는 중간값의 분자량을 갖는 것으로 간주된다.

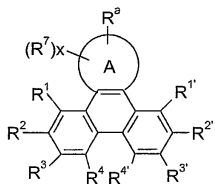
[0255] 본 발명에 따른 단독중합체는 한 종류의 (실제의, 암시적인 또는 가상의) 단량체로부터 유도된 중합체이다. 많은 중합체가 상보적 단량체의 상호 반응에 의해 제조된다. 이러한 단량체는 "암시적인 단량체"를 산출하도록 반응시킴에 따라 용이하게 가시화되며, 이것을 단독 중합하여 단독 중합체로서 간주되는 실제 생성물을 수득하였다. 일부 중합체는 다른 중합체의 화학적 변형으로써 수득하는 것이어서 생성된 중합체를 구성하는 거대분자의 구조가 가상의 단량체의 단독 중합에 의해 형성되어 온 것으로 여겨질 수 있다.

[0256] 따라서, 공중합체는 한 종을 초과한 단량체로부터 유도된 중합체이며, 예를 들어 이원중합체, 삼원중합체, 사원중합체 등이 있다.

[0257] 본 발명의 올리고머는 2,000 Dalton 미만의 중량 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 2,000 Dalton 이상, 특히 2,000 내지 250,000 Dalton, 더욱 바람직하게는 10,000 내지 250,000 Dalton 및 가장 바람직하게는 20,000 내지 200,000 Dalton의 중량 평균 분자량을 갖는다. 분자량은, 폴리스티렌 표준 및/또는 광분산 감지기를 사용한 겔 투과 크로마토그래피에 따라 측정한다.

[0258] 본 발명의 추가적 양태는 하기 화학식 I1의 화합물(단량체)으로써 나타낸다.

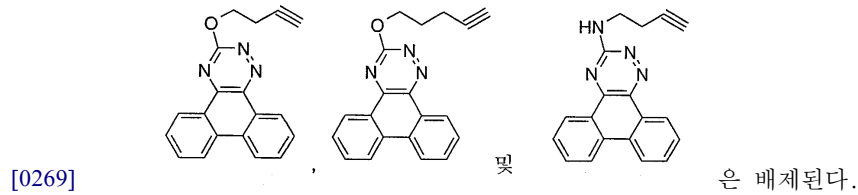
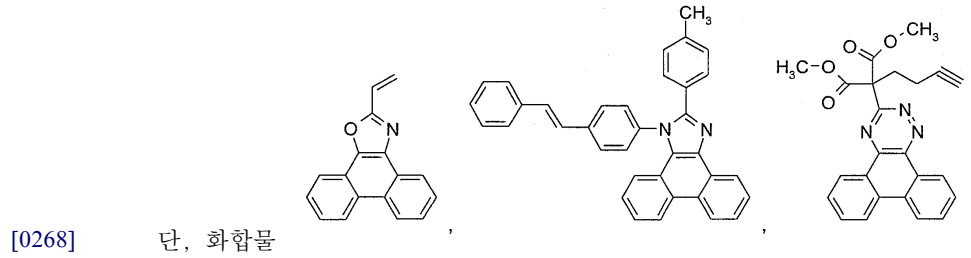
화학식 I1



[0259]

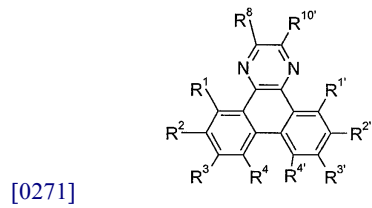
[0260] 상기 화학식 I1에서,

- [0261] x, A, R^a, R¹, R², R³, R⁴, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'} 및 R⁷은 상기 정의된 바와 같으며,
- [0262] 하나 이상의 R^a, R¹, R², R³, R⁴, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'} 및 R^{4'}는 R^{10'} 그룹이며,
- [0263] 여기서 R^{10'}은 -(Sp)_{x1}-[PG]< 그룹이고,
- [0264] Sp는 스페이서 단위이고,
- [0265] PG는 중합가능한 그룹이며,
- [0266] x1은 0 또는 1이고,
- [0267] x는 0 또는 1 내지 5의 정수이며,

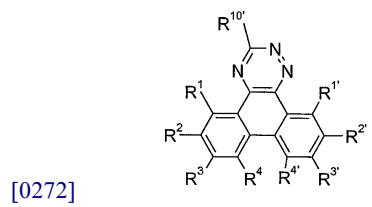


[0270] 하기 화학식 X1, XI1, XII1, XIII1, XIV1, XV1, XVI1, XVII1, XVIII1, XIX1, XX1 및/또는 XXI1의 화합물이 바람직하다.

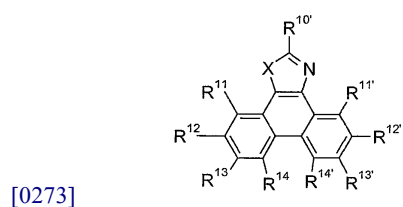
화학식 X1



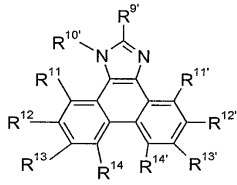
화학식 XII1



화학식 XIII1

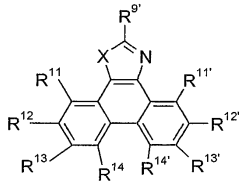


화학식 XIII1



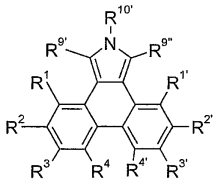
[0274]

화학식 XIV1



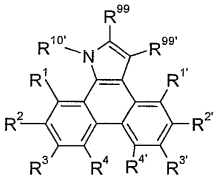
[0275]

화학식 XV1



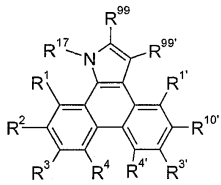
[0276]

화학식 XVI1



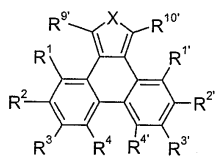
[0277]

화학식 XVII1



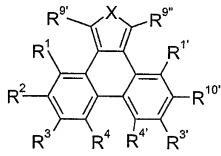
[0278]

화학식 XVIII1



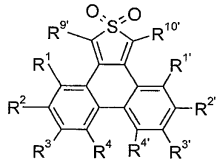
[0279]

화학식 XIX1



[0280]

화학식 XXI



[0281]

화학식 XXI1

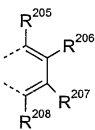
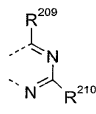


[0282]

[0283] 상기 화학식 X1 내지 XXI1에서,

[0284] X, R¹, R^{1'}, R², R³, R⁴, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R⁸, R⁹, R^{9'}, R^{9''}, R^{99'}, R¹⁷, R¹¹, R^{11'}, R¹², R¹³, R¹⁴, R^{12'}, R^{13'} 및 R^{14'}는 상기 정의된 바와 같고,

[0285] R^{10'}은 그룹 -(Sp)_{x1}-[PG] 그룹(여기서, Sp는 스페이서 단위이고, PG는 중합가능한 그룹이며, x1은 0 또는 1이다)이거나,

[0286] R⁸ 및 R^{10''}은 함께  또는  그룹(여기서, 치환체 R²⁰⁵, R²⁰⁶, R²⁰⁷ 및 R²⁰⁸ 중의 하나와 R²⁰⁸ 및 R²¹⁰ 중의 하나는 R^{10'} 그룹이고, 이외의 치환체는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C₁-C₁₈알콕시이다)를 형성하고,

[0287] 단, 화학식 XIV1의 화합물의 경우, 치환체 R¹², R¹³, R^{12'} 및 R^{13'} 중 하나 이상은 R^{10'} 그룹이다.

[0288] Sp는 바람직하게는 -Ar-, -ArY-, -YAr-, -YAr(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -ArY(CR⁴⁷R⁴⁸)_nAr-, -ArY(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(CR⁴⁷R⁴⁸)_n-, -(YCR⁴⁷R⁴⁸)_n- 또는 -(CR⁴⁷R⁴⁸Y)_n-(여기서, Y는 NR⁵, O, S, C=O, C(=O)O(여기서, R⁵는 H; C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시로 치환된 C₆-C₁₈아릴; C₁-C₁₈알킬; 또는 -O-에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬이다)이고,

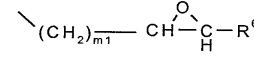
[0289] R⁴⁷ 및 R⁴⁸은 서로 독립적으로 수소, 불소 또는 C₁-C₂₀알킬이며,

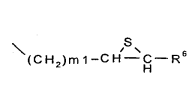
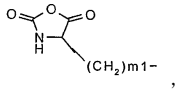

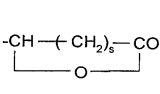
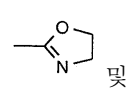
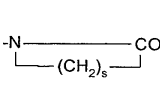
[0290] n은 1 내지 20의 정수이고,

[0291] Ar은 임의로 치환될 수 있는 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아랄킬렌 또는 헤테로아릴렌이다}로부터 선택된다.

[0292] PG는 중합가능한 그룹이며, 바람직하게는 -C(R⁴⁴)=CH₂, -NHC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OCH₂CH₂OC(O)-C(R⁴⁵)=CH₂, -OC(O)-

$C(R^{45})=CH_2$, $-C(O)-C(R^{46})=CH_2$, $-C\equiv C-$, $-N\equiv C$, $-O-CH(CH_2CH_2CH=CH_2)_2$; C_5-C_8 사이클로알케닐, 바이사이클로알케닐

(5 내지 30개 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환된 바이사이클로알케닐 그룹),  (1,2-에

폭시에테르), , , , ,  및 


[0293] (여기서, s는 1 내지 6의 정수이고, m1은 1 내지 6의 정수이며,

[0294] R^6 는 수소 또는 C_1-C_{20} 알킬이고,

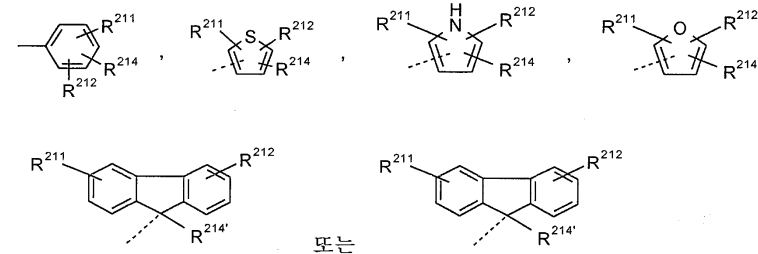
[0295] R^{44} 는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 할로젠이며,

[0296] R^{45} 는 수소, C_1-C_4 알킬 또는 할로젠이고,

[0297] R^{46} 은 수소, C_1-C_4 알킬 또는 C_6-C_{12} 아릴이다)로부터 선택되거나,

[0298] PG는 중합가능한 그룹  이고,

[0299] 여기서, AHG는 임의로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족 잔기이므로, 예컨대



[0300] 이며,


[0301] R^{211} 및 R^{212} 는 서로 독립적으로 할로젠, $-C\equiv CH$, 보론산 또는 보론산 에스테르, $-Mg-Hal$, $-Zn-Hal$, $Sn(R^{213})_3$ (여기서, Hal은 할로젠이며, R^{213} 은 C_1-C_{18} 알킬이다)이고, R^{214} 및 $R^{214'}$ 는 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{18} 알콕시, D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알콕시 또는 C_7-C_{25} 아랄킬이다.

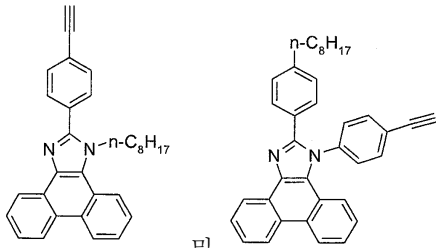
[0302] 치환체 R^3 , $R^{3'}$, R^{13} , $R^{13'}$, R^8 및/또는 $R^{9'}$ 및 R^{10} 중의 하나 이상이 수소 원자와 상이하며, 특히, G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18} 헤테로아릴, C_1-C_{18} 알킬, D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{18} 알콕시 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알콕시로부터 선택된 가용화 치환체인 단량체가 바람직하다.

[0303] R^{17} 은 바람직하게는 수소 원자와 상이하며, 특히 C_1-C_{18} 알킬 또는 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬이다.

[0304] 특히, R^8 , $R^{9'}$ 및/또는 R^{17} 은 가용화 치환체이며, 그 중에서도 G로 치환될 수 있는 C_6-C_{18} 아릴, G로 치환될 수 있는 C_2-C_{18} 헤테로아릴, C_1-C_{18} 알킬, D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{18} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{18} 알콕시 또는 E로 치환되고/되거나 D에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알콕시로부터 선택된다.

[0305] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드이다.

[0306] 공액 중합체는  그룹을 갖는 단량체,

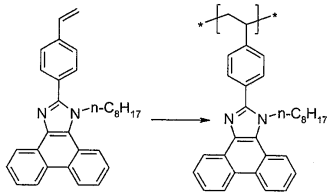


[0307] 예컨대 및 를 사용하여 수득할 수 있다.

[0308] 중합체의 실제 제조는 종래 기술로부터 공지되어 있다(그 중에서, 문헌[참조: Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", "Makromolekulare Stoffe", Vol. E20, parts 1-3(1986, 1987)]에서 개시됨).

[0309] 가능한 중합 방법 및 그에 따른 적절한 화합물을 이하에 열거한다.

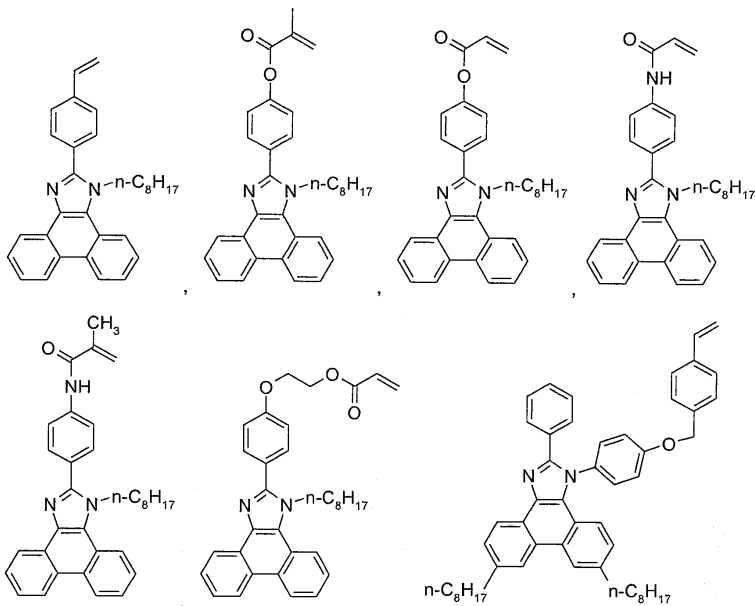
[0310] a) 라디칼 중합:



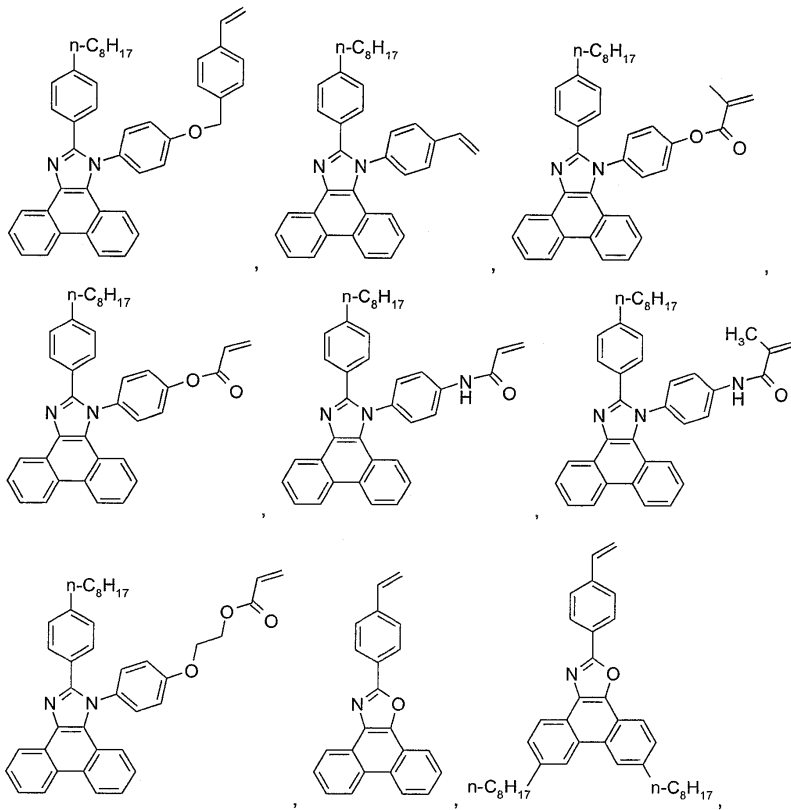
[0311]

[0312] 화학식 I1의 단량체가 -CH=CH₂-, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 함유한다면, 통상적인 광개시제 중의 하나를, 사용된 모든 단량체의 합을 기준으로 전형적인 0.5 내지 5중량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 일반적으로 첨가하여, 중합을, 예를 들어 광화학적으로 수행할 수 있다[참조: "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization" 1991, p. 1115-325].

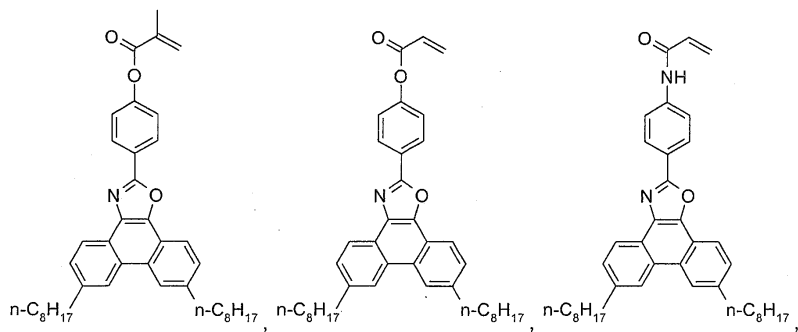
[0313] 특히 적절한 단량체의 추가적인 예는 하기와 같다:



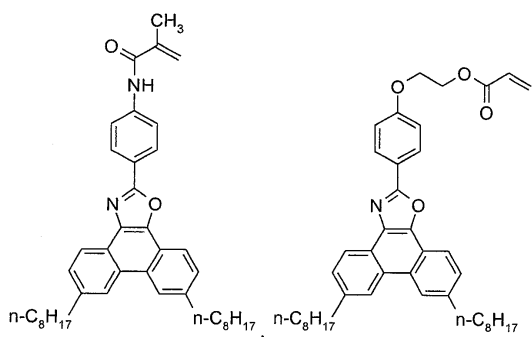
[0314]



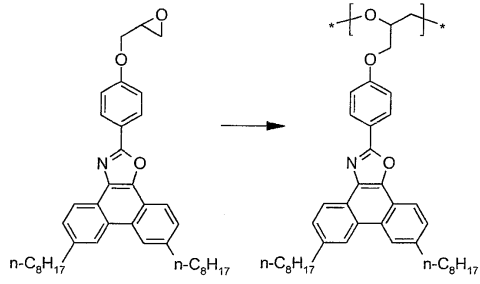
[0315]



[0316]

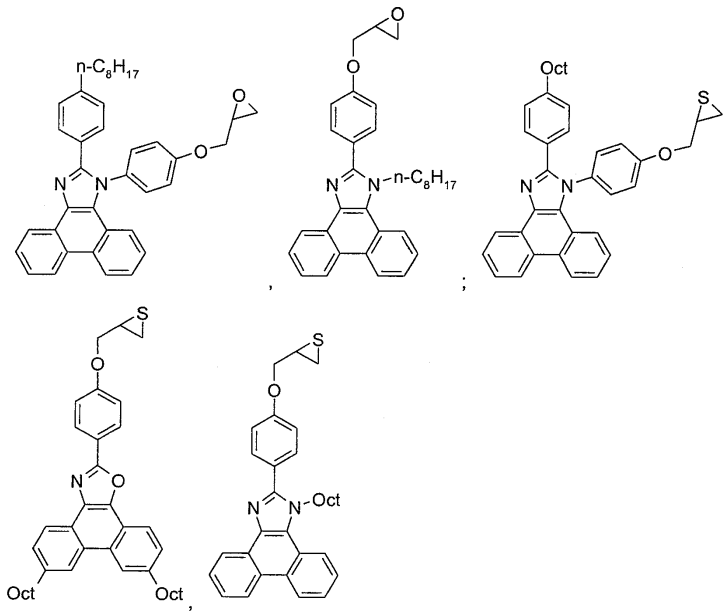


[0317] b) 에폭시 중합:



[0318]

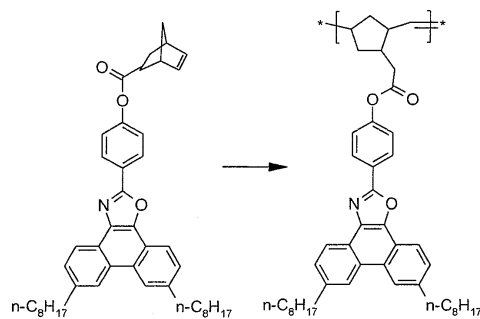
[0319] 특히 적절한 단량체의 추가적인 예는 하기와 같다:



[0320]

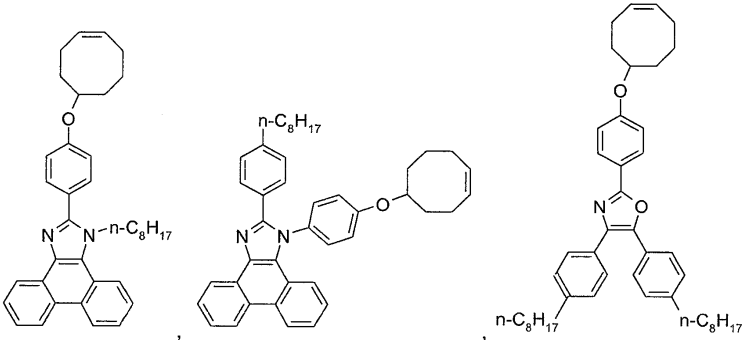
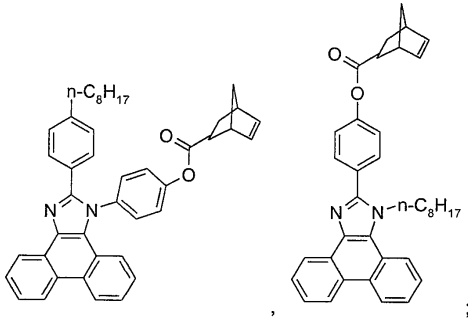
[0321] c) 다양한 치환 반응이 문헌(참조: Ivin, K.J. 및 Mol, J.C., Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(Academic Press 1997))에 개시되어 있다.

[0322] - ROMP(환 개구부 치환 중합; Ring Opening Metathesis Polymerization):



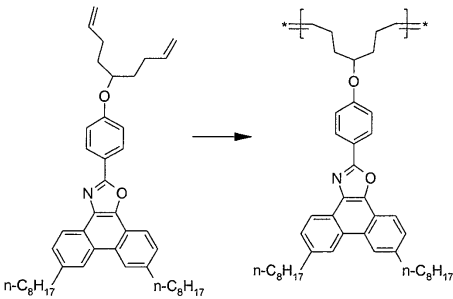
[0323]

[0324] 특히 적절한 단량체의 추가적인 예는 하기와 같다:



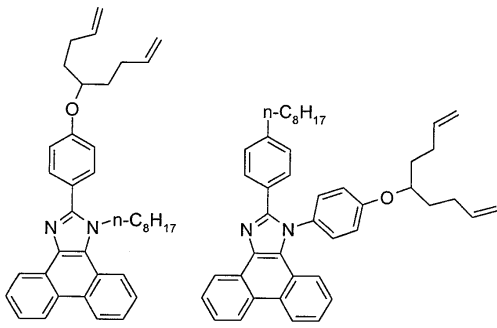
[0325]

[0326] - ADMET(어사이클릭 디엔 올레핀 치환: Acyclic Diene Olefin Metathesis):



[0327]

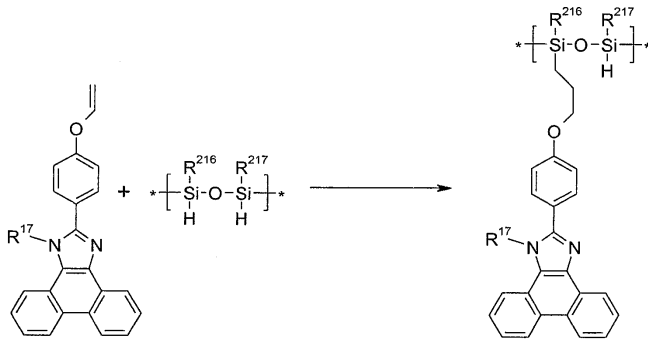
[0328] 특히 적절한 단량체의 추가적인 예는 하기와 같다:



[0329]

[0330] d) 하이드로실릴화:

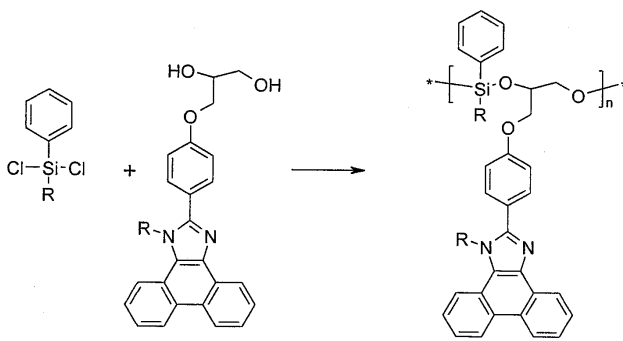
[0331] 하이드로실릴화는 UV 방사선에 의해 개시될 수 있고, 라디칼 형성제, 전이 금속 착체 또는 루이스 염기에 의해 촉매될 수 있다. 하이드로실릴화 촉매의 예로는 H_2PtCl_6 , $RhCl(PPh_3)_3$ 또는 트란스- $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ 가 있다.



[0332]

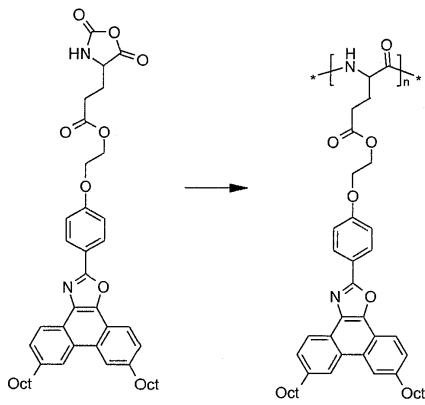
[0333] 상기 화학식에서, R²¹⁶ 및 R²¹⁷은 서로 독립적으로 C₁-C₈알킬 그룹, C₆-C₂₄아릴 그룹 또는 C₇-C₁₂아랄킬 그룹이다.

[0334] -참조: Progress in Polymer Science 28(2003) 1297-1353:



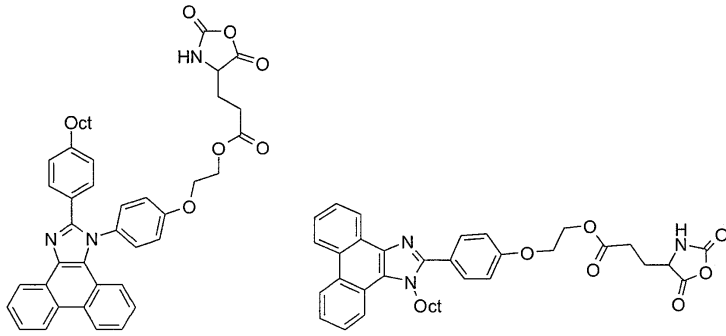
[0335]

[0336] -참조: Journal of Polymer Science: Part A, vol. 41 (2003) 1167-1187:

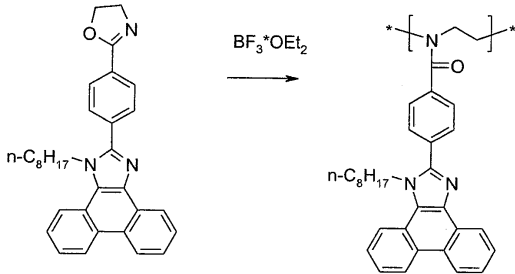


[0337]

[0338] 특히 적절한 단량체의 추가적인 예는 하기와 같다:



[0339]



[0340]

[0341]

가능한한, C₁-C₂₅알킬은 전형적으로 선형 또는 분지형이다. 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실, n-노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 또는 펜타코실이 있다. C₁-C₈알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸-프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 및 2-에틸헥실이다. C₁-C₄알킬은 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸이다.

[0342]

C₁-C₂₅알콕시 그룹은 직쇄 또는 분지형 알콕시 그룹, 예컨대 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시 또는 3급-아밀옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 및 옥타데실옥시이다. C₁-C₈알콕시의 예로는, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시, n-펜틸옥시, 2-펜틸옥시, 3-펜틸옥시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시 및 2-에틸헥실옥시, 바람직하게는 C₁-C₄알콕시, 예컨대 전형적으로 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시가 있다. "알킬티오 그룹"이라는 용어는, 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 대체된 것을 제외하고는 알콕시 그룹과 같은 그룹을 의미한다.

[0343]

C₂-C₂₅알케닐 그룹은 직쇄 또는 분지형 알케닐 그룹, 예컨대 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프로페닐, 2-부텐일, 3-부텐일, 이소부텐일, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데크-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데크-2-에닐 또는 n-옥타데크-4-에닐이다.

[0344]

C₂₋₂₄알킬닐은 직쇄 또는 분지형이며, 바람직하게는 비치환된 또는 치환된 C₂₋₈알킬닐, 예컨대 에틸닐, 1-프로판-3-일, 1-부탄-4-일, 1-펜탄-5-일, 2-메틸-3-부탄-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥산-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥틴-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이다.

[0345]

C₁-C₁₈퍼플루오로알킬, 특히 C₁-C₄퍼플루오로알킬은 분지형 또는 미분지형 라디칼, 예컨대 -CF₃, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂CF₃, -CF(CF₃)₂, -(CF₂)₃CF₃ 및 -C(CF₃)₃이다.

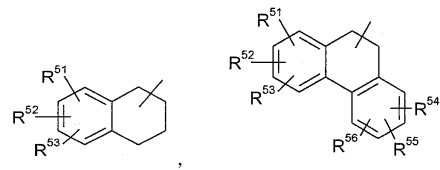
[0346]

"할로알킬, 할로알케닐 및 할로알킬닐"이라는 용어는, 전술한 알킬 그룹, 알케닐 그룹 및 알킬닐 그룹을 할로겐

으로 부분 또는 전체를 치환한 그룹, 예컨대 트리플루오로메틸 등을 의미한다. "알데하이드 그룹, 케톤 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹 및 아미노 그룹"은, 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아랄킬 그룹 또는 헤테로사이클릭 그룹으로 치환된 것을 포함하며, 여기서 알킬 그룹, 사이클로알킬 그룹, 아릴 그룹, 아랄킬 그룹 및 헤테로사이클릭 그룹이 비치환되거나 치환될 수 있다. "실릴 그룹"이라는 용어는, 화학식 $-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ 그룹을 의미하며, 여기서 R^{62} , R^{63} 및 R^{64} 는 서로 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} 아랄킬 그룹, 예컨대 트리메틸실릴 그룹이다. "실록사닐 그룹"이라는 용어는, 화학식 $-O-SiR^{62}R^{63}R^{64}$ 그룹을 의미하며, 여기서 R^{62} , R^{63} 및 R^{64} 는 상기와 같으며, 예컨대 트리메틸실록사닐 그룹이다.

[0347] "사이클로알킬 그룹"이라는 용어는 전형적으로 비치환되거나 치환될 수 있는 C_5-C_{12} 사이클로알킬, 예컨대 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실, 사이클로도데실, 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸이다. "사이클로알케닐 그룹"이라는 용어는 비치환되거나 치환될 수 있고 하나 이상의 이중결합을 포함하는 불포화 지환식 탄화수소 그룹, 예컨대 사이클로펜타디엔일, 사이클로헥사디엔일, 사이클로헥세닐 등을 의미한다. 사이클로알킬 그룹, 특히 사이클로헥실 그룹은, C_1-C_4 -알킬, 할로겐 및 시아노로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1 또는 2회 축합시킬 수

있다. 이러한 축합된 사이클로헥실 그룹의 예로는



이러한 축합된 사이클로헥실 그룹의 예로는, 특히 이 있으며, 여기서 R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} 및 R^{56} 은 서로 독립적으로 C_1-C_8 -알킬, C_1-C_8 -알콕시, 할로겐 및 시아노, 특히 수소이다.

[0348] 아릴은 일반적으로 임의로 치환될 수 있는 C_6-C_{30} 아릴, 바람직하게는 C_6-C_{24} 아릴, 예컨대 비치환되거나 치환될 수 있는 페닐, 4-메틸페닐, 4-메톡시페닐, 나프틸, 특히 1-나프틸 또는 2-나프틸, 비페닐일, 터페닐일, 피레닐, 2- 또는 9-플루오레닐, 페난트릴, 안트릴, 테트라실, 펜타실, 헥사실 또는 콰터페닐일이다.

[0349] "아랄킬 그룹"이라는 용어는 전형적으로 지방족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹이 비치환되거나 치환될 수 있는 C_7-C_{24} 아랄킬, 예컨대 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_{12} 아랄킬 예컨대 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 및 특히 바람직하게는 C_7-C_{12} 아랄킬 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필, β -페닐-에틸, α , α -디메틸벤질, ω -페닐-부틸 또는 ω , ω -디메틸- ω -페닐-부틸이다.

[0350] "아릴 에테르 그룹"이라는 용어는 전형적으로 C_{6-24} 아릴옥시 그룹, 즉 $O-C_{6-24}$ 아릴, 예컨대 페녹시 또는 4-메톡시페닐이다. "아릴 티오에틸 그룹"이라는 용어는 전형적으로 C_{6-24} 아릴티오 그룹, 즉 $S-C_{6-24}$ 아릴, 예컨대 페닐티오 또는 4-메톡시페닐티오이다. "카바모일 그룹"이라는 용어는 전형적으로 비치환되거나 치환될 수 있는 C_{1-18} 카바모일 라디칼, 바람직하게는 C_{1-8} 카바모일 라디칼, 예컨대 카바모일, 메틸카바모일, 에틸카바모일, n-부틸카바모일, 3급-부틸카바모일, 디메틸카바모일옥시, 모르폴리노카바모일 또는 피롤리디노카바모일이다.

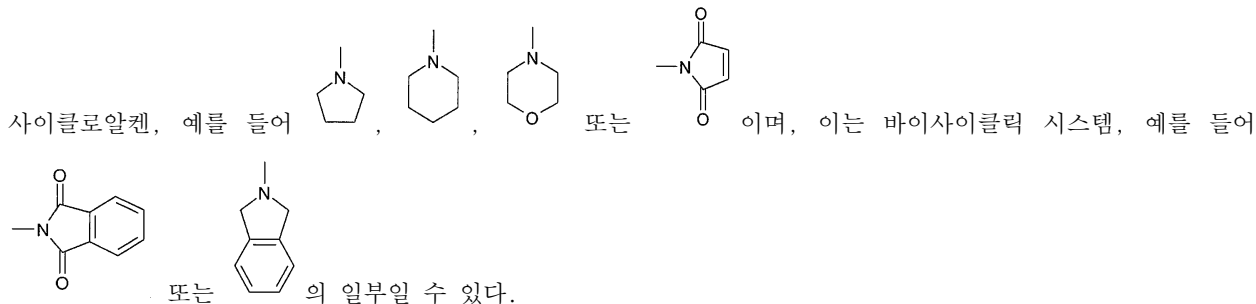
[0351] 알킬아미노 그룹, 디알킬아미노 그룹, 알킬아릴아미노 그룹, 아릴아미노 그룹 및 디아릴 그룹 중의 "아릴" 및 "알킬"이라는 용어는, 전형적으로 각각 C_1-C_{25} 알킬 및 C_6-C_{24} 아릴이다.

[0352] 알킬아릴은 알킬-치환된 아릴 라디칼, 특히 C_7-C_{12} 알킬아릴을 지칭한다. 예로서는 톨릴, 예컨대 3-메틸- 또는 4-메틸페닐 또는 자일릴, 예컨대 3,4-디메틸페닐 또는 3,5-디메틸페닐이 있다.

[0353] 헤테로아릴은 전형적으로는 C_2-C_{26} 헤테로아릴, 즉 5 내지 7개의 환 원자가 있는 환 또는 축합된 환 시스템이며,

여기서 질소, 산소 또는 황이 헤테로 원자로 가능하고, 전형적으로 비치환되거나 치환될 수 있고 6개 이상의 공액 π-전자를 갖는 5 내지 30개의 원자를 구비한 불포화된 헤테로사이클릭 그룹, 예컨대 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 피푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리디릴, 비피리디릴, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카바졸릴, 카볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤조사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이다.

[0354] 예를 들어 R¹⁶ 및 R¹⁷ 또는 R⁶⁵ 및 R⁶⁶에 의해 형성된 5원 또는 6원 환의 예는, 각각, 질소, 산소 및 황으로부터 선택된 추가적인 헤테로 원자를 가질 수 있는, 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 헤테로사이클로알칸 또는 헤테로



[0355] 전술한 그룹에 대한 가능한 치환체는 C₁-C₈알킬, 하이드록실 그룹, 머캅토 그룹, C₁-C₈알콕시, C₁-C₈알킬티오, 할로젠, 할로-C₁-C₈알킬, 시아노 그룹, 알데하이드 그룹, 케톤 그룹, 카복실 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 아미노 그룹, 니트로 그룹 또는 실릴 그룹이 있다.

[0356] 치환체, 예컨대 R⁷이 하나의 그룹 내에 한번을 초과하여 발생한 경우, 각각 상이할 수 있다.

[0357] "G로 치환된"이라는 글귀는 하나 이상, 특히 1 내지 3개의 치환체 G가 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

[0358] 상기한 바와 같이, 전술한 그룹은 E로 치환되고/되거나, 원한다면, D에 의해 차단될 수 있다. 물론 차단은 단일결합에 의해 서로 결합된 탄소 원자를 2 이상 함유한 그룹의 경우에만 가능하며, C₆-C₁₈아릴은 차단되지 않고, 차단된 아릴알킬 또는 알킬아릴은 알킬 잔기에 D 단위를 함유한다. 하나 이상의 E로 치환되고/되거나 하나 이상의 D 단위에 의해 차단된 C₁-C₁₈알킬은, 예를 들어 (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x인데, 여기서 R^x는 H 또는 C₁-C₁₀알킬 또는 C₂-C₁₀알카노일이고, 예를 들어 CO-CH(C₂H₅)C₄H₉, CH₂-CH(OR^{y1})-CH₂-O-R^y(여기서, R^y는 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐, C₇-C₁₅페닐알킬이고, R^{y1}은 R^y의 동일한 정의를 포함하거나 H이다),

[0359] C₁-C₈알킬렌-COO-R^z, 예를 들어 CH₂COOR^z, CH(CH₃)COOR^z, C(CH₃)₂COOR^z(여기서, R^z는 H, C₁-C₁₈알킬이다), (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x(여기서, R^x는 전술한 정의를 포함한다), CH₂CH₂-O-CO-CH=CH₂, CH₂CH(OH)CH₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂이다.

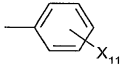
[0360] 바람직한 아릴렌 라디칼은 1,4-페닐렌, 2,5-톨릴렌, 1,4-나프틸렌, 1,9 안트라실렌, 2,7-페난트릴렌 및 2,7-디하이드로페난트릴렌이다.

[0361] 바람직한 헤테로아릴렌 라디칼은 2,5-피라지닐렌, 3,6-피리다지닐렌, 2,5-피리디닐렌, 2,5-피리미디닐렌, 1,3,4-티아디아졸-2,5-일렌, 1,3-티아졸-2,4-일렌, 1,3-티아졸-2,5-일렌, 2,4-티오펜렌, 2,5-티오펜렌, 1,3-옥사졸-2,4-일렌, 1,3-옥사졸-2,5-일렌 및 1,3,4-옥사디아졸-2,5-일렌, 2,5-인데닐렌 및 2,6-인데닐렌이다.

[0362] "알킬렌(스페이서)"는 전형적으로 C₁-C₃₀알킬렌, 바람직하게는 C₁-C₁₈알킬렌이고, 선형 및 분지형으로 대표적인 것을 포함하며, 예를 들어 -CH₂- 및 C₂-C₃₀알킬렌, 예컨대 -(CH₂)₂-, -CH(Me)-, -(CH₂)₃-, -CH₂-CH(Me)-, -C(Me)₂-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₅-, -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₇-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₁₉-, -(CH₂)₂₀-, -(CH₂)₂₁-, -(CH₂)₂₂- (CH₂)₂₃-,

$-(CH_2)_{24}-$, $-(CH_2)_{25}-$, $-(CH_2)_{26}-$, $-(CH_2)_{27}-$, $-(CH_2)_{28}-$, $-(CH_2)_{29}-$, $-(CH_2)_{30}-$ 일 수 있고, 바람직하게는 $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{11}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{13}-$, $-(CH_2)_{14}-$, $-(CH_2)_{15}-$, $-(CH_2)_{16}-$, $-(CH_2)_{17}-$, $-(CH_2)_{18}-$ 및 $-CH(C_2-C_{30})$ 알킬렌이다. "알킬렌 스페이서"는 임의로 $-O-$, $-S-$, $-NR^{43}-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-CONR^{43}-$ 또는 $-COO-$ 로부터 하나 이상, 특히 하나 또는 두개의 그룹을 결합 그룹으로서 포함할 수 있다. C_1-C_{30} 알킬렌은, 예를 들어 $-O-$, $-S-$, $-NH-$ 또는 $-C(O)NH-$ 에 의해 수회 차단될 수 있고, 예컨대 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH-CH_2-O-(CH_2)_{p1}-CH_3$ (여기서 $p1$ 은 1 내지 10 사이의 정수) 또는 $-CHX_{13}CH_2-(X_{14})_{n3}-OH$ (여기서 X_{13} 은 C_1-C_8 알킬이고, X_{14} 는 알킬렌 옥사이드 단량체, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 또는 알킬렌 아미노 단량체, 바람직하게는 아미노 에틸렌 또는 아미노 프로필렌이고, $n3$ 는 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5 사이의 정수이다) 또는 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-$ 또는 $-(CH_2)_2-C(O)NH-(CH_2)_2-$ 일 수 있다.

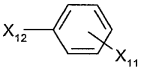
[0363] "아틸렌 (스페이서)"은 바람직하게는 6 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 비치환되거나 치환된 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 아틸렌 그룹, 전형적으로는 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 안트라퀴노닐렌,



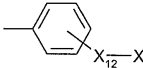
피리디닐렌, 퀴놀리닐렌, 바람직하게는 그룹이다.

[0364] 상기 화학식에서, X_{11} 은 오르토-, 메타- 또는 파라-배위에서의 단일결합이거나, 오르토-, 메타- 또는 파라-배위에서의 $-O-$, $-S-$, $-NR^{43}-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-CONR^{43}-$ 또는 $-COO-$ 이며, 파라-페닐렌 및 파라-페닐렌옥시가 바람직하다 (여기서, R^{43} 은 R^{65} 의 의미이다).

[0365] "아랄킬렌 (스페이서)"은 바람직하게는 6 내지 14개의 탄소 원자를 함유하는 비치환되거나 치환된 카보사이클릭

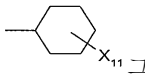


또는 헤테로사이클릭 알랄킬렌 그룹, 바람직하게는 그룹이며, 여기서 X_{11} 은 오르토-, 메타- 또는 파라-배위에서의 단일결합이거나, 오르토-, 메타- 또는 파라-배위에서의 $-O-$, $-S-$, $-NR^{43}-$, $-CO-$, $-CONH-$,



$-CONR^{43}-$ 또는 $-COO-$ 이며, X_{12} 는 알킬렌 또는 그룹 (여기서, X_{12} 는 오르토-, 메타- 또는 파라-배위에서의 알킬렌이고, X_{11} 은 단일결합, $-O-$, $-S-$, $-NR^{43}-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-CONR^{43}-$ 또는 $-COO-$ 이며, 여기서 R^{43} 은 R^{65} 의 의미이다)이다.

[0366] "사이클로알킬렌 (스페이서)"는 바람직하게는 6 내지 14 탄소 원자를 함유하는 비치환되거나 치환된 카보사이클릭



또는 헤테로사이클릭 사이클로알킬렌 그룹, 전형적으로는 사이클로헥실렌, 바람직하게는 (여기서, X_{11} 은 2-, 3- 또는 4-배위에서의 단일결합이거나, 2-, 3- 또는 4-배위에서의 $-O-$, $-S-$, $-NR^{43}-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-CONR^{43}-$ 또는 $-COO-$ 이다)이며, 4-사이클로헥실렌 및 4-사이클로헥실렌옥시가 바람직하고, 여기서 R^{43} 은 R^{65} 의 의미이다.

[0367] 본 발명의 추가적인 양태는, 기재 및 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 전자 장치 또는 그에 따른 부품과 관련된다.

[0368] 이러한 장치 내에서 본 발명에 따른 중합체는 전자발광 물질로서 사용된다. 본 발명의 목적을 위해, "전자발광 물질"이라는 용어는 전자발광 장치 내의 활성층으로서 또는 그 안에서 사용될 수 있는 물질을 의미한다. "활성층"이란 용어는, 전기장의 적용하에 발광할 수 있는 층(발광층) 및/또는 양전하 및/또는 음전하의 주입 및/또는 수송을 개선시키는 층(전하 주입 또는 전하 수송층)을 의미한다. 따라서 본 발명은 또한 본 발명에 따른 중합체의 전자발광 물질로서의 용도에 관한 것이다. 더 나아가 본 발명은 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 전자발광 물질에 관한 것이다. 전자발광 장치는, 예를 들어 자가-조명 표시 요소로서, 예컨대 통계 램프, 문자숫자

조합 표시장치, 신호 및 광학-전자 연결자 내에서 사용된다.

- [0369] 본 발명에 따른 장치는 참조로서 그 내용이 인용되는 국제공개공보 제W099/48160호의 개시에 따라 제조될 수 있다.
- [0370] EL 장치는 400nm 내지 780nm, 바람직하게는 청색용으로서 430nm 내지 470nm, 바람직하게는 녹색용으로서 520nm 내지 560nm, 바람직하게는 적색용으로서 600nm 내지 650nm의 가시적인 전자-자기적 스펙트럼 내의 빛을 방출한다.
- [0371] 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체 및 임의로 추가적인 화합물을 포함한 물질의 블렌드 또는 혼합물로부터 발광층이 형성될 수 있음이 인식될 것이다. 본 발명의 비-공액 중합체는, 유기 발광 다이오드(OLED) 내의 인광성(磷光性) 화합물(트리플렛(triplett) 방출기)용 호스트 물질로서 특히 사용된다.
- [0372] 전형적으로 유기 EL 장치는, 양성 바이어스가 장치에 적용될 때, 정공이 양극(anode)으로부터 유기 필름 내로 주입되고, 전자가 음극(cathode)으로부터 유기 필름 내로 주입되는, 양극과 음극 사이에 낀 유기 필름으로 이루어진다. 정공과 전자의 배합에 의해 엑시톤(exciton)을 일으킬 수 있으며, 이는 광자를 방출함으로써 방사성 붕괴하여 기저상태가 될 수 있다. 실제, 양극은 전도성 및 투명성 때문에 주석 및 인듐의 혼합된 산화물이 일반적이다. 혼합된 산화물(ITO)은 유기 필름에 의해 방출된 빛이 관찰될 수 있는 투명한 기재, 예컨대 유리 또는 플라스틱 상에 축적된다. 유기 필름은 각각 별개의 기능을 위해 설계된 다수의 개별적인 층의 복합물일 수 있다. 정공은 양극으로부터 주입되기 때문에, 양극 옆의 층은 정공을 수송하는 기능을 가질 필요가 있다. 유사하게, 음극 옆의 층은 전자를 수송하는 기능을 가질 필요가 있다. 많은 경우에, 정공-(전자) 수송층은 방출층으로서 역할을 한다. 몇가지 경우에, 하나의 층은 정공 및 전자 수송 및 발광의 복합된 기능을 수행한다. 유기 필름의 개개의 층은 모두 본래 중합체이거나, 중합체 필름 및 열 증발로 인해 축적된 소분자 필름의 배합일 수 있다. 유기 필름의 전체 두께는 1000nm 미만인 것이 바람직하다. 전체 두께가 500nm 미만인 것이 더욱 바람직하다. 전체 두께가 300nm 미만인 것이 가장 바람직하다. 활성(발광)층의 두께는 400nm 미만이 바람직하다. 이 두께가 40 내지 160nm의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0373] 기재 및 양극으로서 기여하는 ITO-유리는 세정제, 유기 용매 및 UV-오존 처리한 일상적인 세정 후 도포를 하는데 사용될 수 있다. 또한, 이는 전도성 기체의 박층을 처음 도포하여 정공 주입을 촉진시킬 수 있다. 이러한 기재는 구리 프탈로시아닌, 폴리아닐린(PANI) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT)을 포함하고; 이들의(도핑된) 전도성 형태의 마지막 둘은, 예를 들어 $FeCl_3$ 또는 $Na_2S_2O_8$ 로 도핑된다. 이들은, 수용성을 보장하기 위한 카운터-이온으로서 폴리(스티렌술폰산)(PSS)을 함유한다. 이 층의 두께는 200nm 이하인 것이 바람직하고; 100nm 이하의 두께인 것이 더욱 바람직하다.
- [0374] 정공-수송층이 사용되는 경우에는, 미국 특허 제5,728,801호에 기재된 중합체 아릴아민을 사용할 수 있다. 다른 공지된 정공-전도성 고분자, 예컨대 폴리비닐카바졸이 또한 사용될 수 있다. 다음에 적용될 공중합체 필름의 용액에 의한 부식에 대한 상기 층의 내성은 다층 장치의 성공적인 가공에 대해 명백하게 결정적이다. 상기 층의 두께는 500nm 이하, 바람직하게는 300nm 이하, 가장 바람직하게는 150nm 이하일 수 있다.
- [0375] 전자-수송층이 사용되는 경우에는, 저 분자량 물질의 열 증발에 의해서든, 밑에 있는 필름에 심한 손상을 유발하지 않는 용매로 중합체의 용액 도포에 의해서든 적용할 수 있다.
- [0376] 저 분자량 물질의 예로는, 8-하이드록시퀴놀린의 금속 착체(버로우(Burrows) 등에 의해 문헌[참조: Appl. Phys. Lett. 64(1994) 2718-2720]에 기재된 바와 같음), 10-하이드록시벤조퀴놀린의 금속성 착체(하마다(Hamada) 등에 의해 문헌[참조: Chem. Lett.(1993) 906-906]에 기재된 바와 같음), 1,3,4-옥사디아졸(하마다 등에 의해 문헌[참조: Optoelectronics-Devices and Technologies 7(1992)83-93]에 기재된 바와 같음), 1,3,4-트리아졸(키도(Kido) 등에 의해 문헌[참조: Chem. Lett. (1996)47-48]에 기재된 바와 같음) 및 페릴렌의 디카복스이미드(요시다(Yoshida) 등에 의해 문헌[참조: Appl. Phys. Lett. 69(1996)734-736]에 기재된 바와 같음)를 포함한다.
- [0377] 중합성 전자-수송 물질은 1,3,4-옥사디아졸-함유 중합체(리(Li) 등에 의해 문헌[참조: J. Chem. Soc. (1995)2211-2212] 및 양(Yang) 및 페이(Pei)에 의해 문헌[참조: Appl. Phys. 77(1995)4807-4809]에 기재된 바와 같음), 1,3,4-트리아졸-함유-중합체(스트루켈(Strukelj) 등에 의해 문헌[참조: Science 267(1995)1969-1972]에 기재된 바와 같음), 퀴놀살린-함유 중합체(야마모토(Yamamoto) 등에 의해 문헌[참조: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L250-L253] 및 오브라이언(O'Brien) 등에 의해 문헌[참조: Synth. Met. 76(1996)105-108]에 기재된 바와 같음) 및 시아노-PPV(위버(Weaver) 등에 의해 문헌[참조: Thin Solid Film 273(1996)39-47]에 기재된 바와 같음)로 예시된다. 이러한 층의 두께는 500nm 이하, 바람직하게는 300nm 이하, 가장 바람직하게는

150nm 이하일 수 있다.

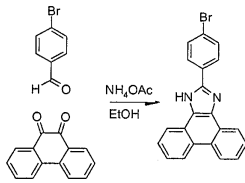
- [0378] 음극 물질은 열 증발에 의해서 또는 스퍼터링에 의해서 축적될 수 있다. 음극의 두께는 1nm 내지 10,000nm, 바람직하게는 5nm 내지 500nm일 수 있다.
- [0379] 본 발명에 따라 제조된 OLED는 내부 쿼텀 효율이 100%에 도달할 수 있으면서 장치의 방출층에 분산된 인광성 도판트(dopant)를 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 대로, "인광성"이란 용어는, 유기 또는 금속-유기 분자의 3중항 여기 상태(triplet excited state)로부터의 방출을 지칭한다. 인광성 도판트를 사용한 고 효율 유기 발광 장치는 몇가지 상이한 전도성 호스트 물질을 사용하여 설명해 왔다(참조: M.A. Baldo et al., Nature, Vol 395, 151(1988), C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., Vol.77, 904(2000)). 본 발명의 비-공액 중합체는 이러한 인광성 도판트(트리플렛 방출기)를 위한 호스트 물질로서 특히 적절하다.
- [0380] 본원에서 사용된 "정공-수송 중합체 필름"이라는 용어는 장(場)이 적용되고 정공이 양극으로부터 주입되는 두개의 전극 사이에 배치되는 경우 방출 중합체 내로 정공을 적절하게 수송하도록 하게 하는 중합체의 필름 층을 지칭한다. 정공-수송 중합체는 전형적으로 트리아릴아민 잔기를 포함한다. 본원에서 사용된 "양극 물질"이라는 용어는 4.5 전자 볼트(eV) 및 5.5eV 사이의 일함수를 갖는 반-투명하거나 투명한 전도성 필름을 지칭한다. 예로는, 금, 은, 구리, 알루미늄, 인듐, 철, 아연, 주석, 크롬, 티타늄, 바나듐, 코발트, 니켈, 납, 망간, 텅스텐 등, 금속성 합금 예컨대 마그네슘/구리, 마그네슘/은, 마그네슘/알루미늄, 알루미늄/인듐 등, 반도체 예컨대 Si, Ge, GaAs 등, 금속 산화물 예컨대 인듐-주석-산화물("ITO"), ZnO 등, 금속 화합물 예컨대 CuI 등 및 더 나아가 전자전도 중합체 예컨대 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리파라페닐렌 등이 있다. 인듐 및 주석의 산화물 및 혼합된 산화물 및 금이 바람직하다. 가장 바람직하게는 ITO, 특히 기재로서 유리 상의 또는 플라스틱 물질 예컨대 폴리에스테르 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 상의 ITO이다.
- [0381] 본원에서 사용된 "음극 물질"이라는 용어는 2.0eV 및 4.5eV 사이의 일함수를 갖는 전도성 필름을 지칭한다. 예로는, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 은 및 구리를 비롯해 이들의 합금 또는 혼합물, 예컨대 나트륨, 리튬, 칼륨, 칼슘, 플루오르화 리튬(LiF), 나트륨-칼륨 합금, 마그네슘, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-구리 합금, 마그네슘-알루미늄 합금, 마그네슘-인듐 합금, 알루미늄, 알루미늄-알루미늄 산화물 합금, 알루미늄-리튬 합금, 인듐, 칼슘 및 유럽 공개특허공보 제EP-A 499,011호에 예시된 물질, 예컨대 전자전도 중합체, 예를 들어 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 등이 있다. 바람직하게는 리튬, 칼슘, 바륨, 마그네슘, 인듐, 은, 알루미늄 또는 상기의 블렌드 및 합금이 사용된다. 금속 또는 금속 합금을 전극용 물질로서 사용하는 경우에, 전극은 진공 축적 방법에 의해서도 형성될 수 있다. 금속 또는 금속 합금을 전극을 형성하는 물질로서 사용하는 경우에, 더 나아가 화학적 플레이팅 방법(예를 들어 참조: Handbook of Electrochemistry, pp 383-387, Mazuren, 1985)에 의해서 전극이 형성될 수 있다. 전자전도 중합체를 사용하는 경우에, 전자전도 코팅이 이미 제공된 기재 상에 양극성 산화 중합 방법을 통해 필름의 형태로 형성시켜 전극을 제조할 수 있다.
- [0382] 상기 박막을 형성하기 위한 방법으로서, 예를 들어 진공 축적 방법, 스핀-도포 방법, 주조 방법, 랑뮈어-블로젯("LB") 방법, 잉크젯 프린팅 방법 등이 있다. 이러한 방법 중에서, 진공 축적 방법, 스핀-도포 방법, 잉크젯 프린팅 방법 및 주조 방법이 운전 편이 및 비용의 관점에서 특히 바람직하다.
- [0383] 스핀-도포 방법, 주조 방법 및 잉크젯 프린팅 방법을 사용함으로써 층을 형성시키는 경우에, 코팅은 조성물을 0.0001 내지 90 중량%의 농도로 적절한 유기 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 테트라하이드로푸란, 메틸테트라하이드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸술폰사이드 및 이들의 혼합물에 용해하여 제조한 용액을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0384] 본 발명의 유기 EL 장치는 벽걸이형 텔레비전 세트의 평면 패널 디스플레이, 평면 발광 장치 예컨대 벽지, 복사기 또는 프린터용 광원, 액정 디스플레이 또는 카운터용 광원, 디스플레이 간판 및 신호용 불빛을 위한 미래 대체 기술로서 생각되며, 아마도 백열전구 및 형광등 까지도 대체할 것으로 보인다. 본 발명의 중합체 및 조성물은 유기 EL 장치, 광전지 장치, 전자사진 광수용체, 광전자 컨버터, 태양 전지, 이미지 센서 등의 분야에서 사용될 수 있다.
- [0385] 따라서, 본 발명은, 본 발명에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 OLED, 유기 집적회로(O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 태양 전지(O-SC), 열전기 장치 또는 유기 레이저 다이오드에도 관련되어 있다.
- [0386] 하기 실시예는 설명하기 위한 목적으로만 포함된 것이며, 특허청구범위를 제한하는 것이 아니다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부와 백분율은 중량 단위이다. (PD)=3.095 분자량 및 다분산도는 폴리스티렌 표준 및/또는 광

분산 감지기를 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 따라 측정된다.

실시예

실시예 1

[0387]



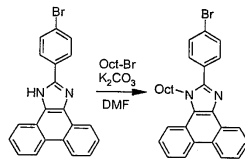
[0388]

[0389]

a) 에탄올(무수) 125ml 중의 페난트렌-9,10-디온 5.00g(24.0mmol)에 4-브로모벤즈알데하이드 6.66g(36.0mmol) 및 암모늄 아세테이트 12.96g(0.168mol)을 첨가한다. 반응 혼합물은 질소하에서 밤새 환류 가열하고, 25℃로 냉각하며, 생성물을 여과하고 에탄올로 세척한다(수율: 7.70g(85.8%)).

[0390]

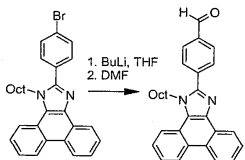
[0391]



b) 실시예 1a의 생성물 8g(21.4mmol)에 n-옥틸브로마이드(Oct) 8.28g(42.8mmol), 탄산칼륨 8.89g(64.30 mmol) 및 디메틸포름아미드(DMF) 100ml를 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하의 120℃에서 밤새 교반하고, 여과하고, DMF를 증발시키고, 디클로로메탄을 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 생성물을 정제한다(수율: 7.3g(70%)).

[0392]

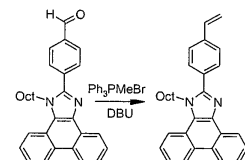
[0393]



c) 헥산 중의 2.5M BuLi 3.07ml를 -78℃에서 건조 THF 50ml에 용해된 실시예 1b의 생성물 4g(8.24mmol)에 첨가한다. 반응 생성물을 1시간 동안 교반하고, 건조 DMF 3g(41.2mmol)을 첨가하고, 방치하여 실온으로 승온한다. 반응은 0.5M HCl로 켄칭(quenching)시키고, 클로로포름/MeOH(9.9:0.1)을 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 생성물을 정제한다(수율: 2.2g(61.5%)).

[0394]

[0395]

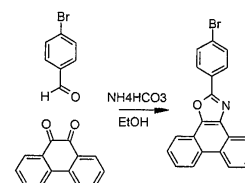


d) 메틸트리페닐포스핀 브로마이드 6.58g(18.41mmol), 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]운데카-7-엔(DBU) 2.8g(18.41mmol)을 디클로로메탄 60ml에서 45분 동안 환류시키고, 디클로로메탄 20ml 중의 실시예 1c의 생성물 2g(4.6mmol)을 첨가하고 밤새 연속적으로 환류시킨다. 디클로로메탄 용액을 물로 세척하고 디클로로포름을 용리액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피로 정제한다(수율: 1.6g(80%)).

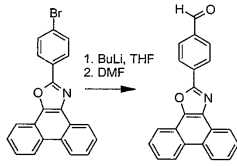
[0396]

실시예 2

[0397]

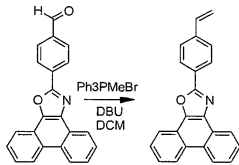


[0398] a) 에탄올(무수) 250ml 중의 페난트렌-9,10-디온 10.00g(48.0mmol)에 4-브로모벤즈알데하이드 13.33g(72.0mmol) 및 탄산수소암모늄 18.98g(0.24mol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하에서 밤새 환류 가열하고, 25℃로 냉각시키고, 생성물을 여과하고, 에탄올로 세척한다(수율: 12.70g(70.7%)).



[0399]

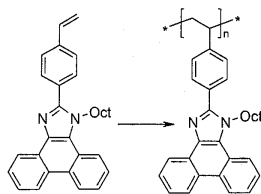
[0400] b) 생성물을 실시예 1c에 따라 제조한다(수율: 77.0%).



[0401]

[0402] c) 생성물을 실시예 1d에 따라 제조한다(수율: 80.0%).

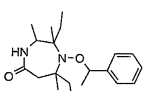
[0403] **실시예 3**



[0404]

[0405] a) 실시예 1d의 생성물 1g 및 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.05g을 THF 7ml에 용해시키고, 탈기하고, 60℃에서 2일 동안 교반한다. 중합체는 메탄올에 침전시켜 정제한다(수율: 0.9g(90%); Mw=40 000, PDI=2.35).

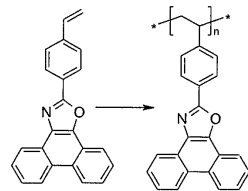
[0406]

b) 실시예 1d 0.6g 및 알콕시아민 개시제[] 3.8mg을 클로로벤젠 0.5ml에 용해시키고, 탈기하고, 120℃에서 20시간 동안 교반한다. 수득된 중합체는 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.4g(66.6%)).

[0407]

Mw=120 000, PDI=1.43.

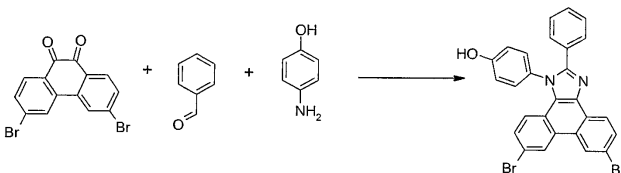
[0408] **실시예 4**



[0409]

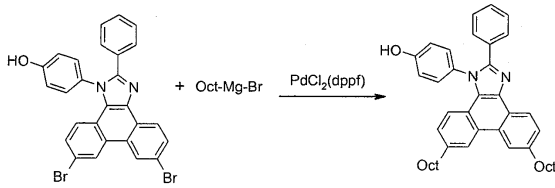
[0410] 실시예 1d의 생성물 대신 실시예 2c의 생성물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 3에 따라 생성물을 제조한다(수율: 75.0%; Mw=8 000, PDI=1.33).

[0411] **실시예 5**



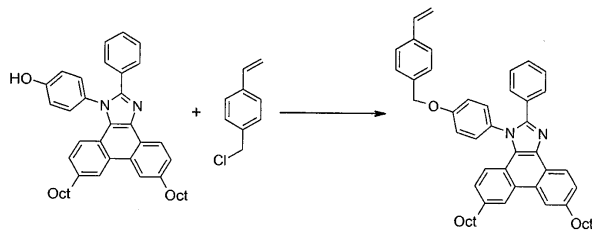
[0412]

[0413] a) 아세트산 30ml(>98%) 중의 3,6-디브로모-페난트렌-9,10-디온 1.1g(3.0mmol)에 벤즈알데하이드 0.35g(3.3mmol), 4-하이드록시아닐린 0.36g(3.3mmol) 및 암모늄 아세테이트 0.92g(12.0mmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하에서 밤새 환류 가열하고, 25℃로 냉각시킨다. 생성물을 여과하고, 아세트산, 물, 탄산수소나트륨 용액 및 물로 세척한다(수율: 1.06g(64.9%)).



[0414]

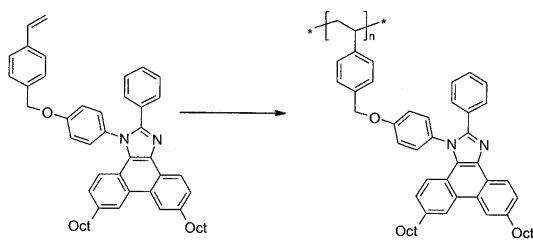
[0415] b) THF 중의 1M 옥틸 마그네슘 브로마이드 20ml를 THF 10ml 중의 실시예 5a의 생성물 2g(3.67mmol) 및 Pd(dppf)Cl₂ 100mg에 첨가한다. 반응 혼합물을 48시간 동안 환류시키고 4M HCl로 켄칭시킨다. 생성물을 클로로포름으로 추출하고, 클로로포름을 용리액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피로 정제한다(수율: 1.23g(54.8%)).



[0416]

[0417] c) 실시예 5b의 생성물 1.23g(2mmol), 4-비닐벤질클로라이드 0.61g(4mmol) 및 KOH 0.23g(4mmol)을 DMF 20ml에서 밤새 교반하고, 물로 켄칭시킨다. 생성물을 여과하고, 디클로로메탄을 용리액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피로 정제한다(수율: 1.26g(86.3%)).

[0418] **실시예 6**

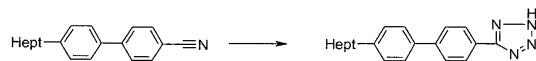


[0419]

[0420] 실시예 5c의 생성물 0.5g 및 AIBN 15mg을 THF 1ml에 용해시키고, 탈기하고, 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 수득된 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.4g(80%)).

[0421] Mw=47 000, PDI=1.91; Oct=n-옥틸

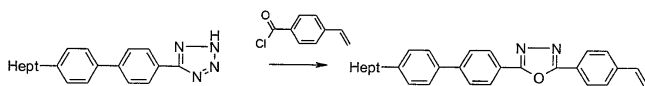
[0422] **실시예 7**



[0423]

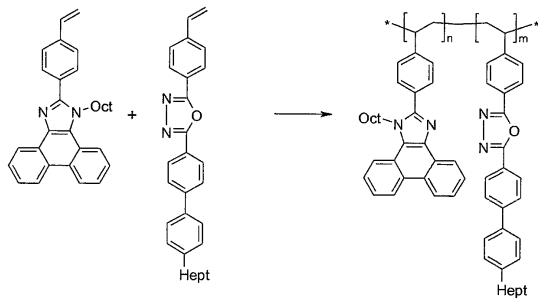
[0424] a) 4-시아노-4'-헵틸비페닐 5g(18mmol), NaN₃ 1.76g(27mmol), NH₄Cl 1.45g(27mmol)을 건조 DMF 35ml에 용해시키고, 밤새 100℃에서 교반한다. 반응 혼합물을 H₂O 300ml에 붓고, 4M HCl로 산성화하고, 여과하고, 진공 상태의 60℃에서 건조시킨다(수율: 5.7(100%)).

[0425]



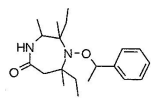
[0426] b) 실시예 7a의 생성물 4.76g(27mmol), p-비닐벤조일클로라이드 5.62g(33.75mmol) 및 소량의 하이드로퀴논을

피리딘 40ml에 용해시키고, 2시간 동안 환류시킨다. 수득된 생성물을 물 300ml에 붓고, 여과하고, 클로로포름을 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제한다(수율: 1.2g(20%)).



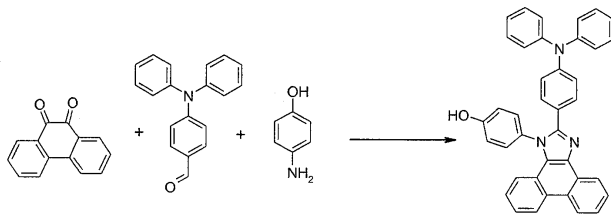
[0427]

[0428]

c) 실시예 1d의 생성물 0.7g, 실시예 7b의 옥사디아졸 0.3g 및 알콕시아민 개시제 [] 6.3mg을 아세트산 무수물 0.1ml가 포함된 클로로벤젠 1ml에 용해시키고, 탈기하고, 120℃에서 48시간 동안 교반시킨다. 수득된 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.93g(93%)). Mw=50 000, PDI=1.75, n=0.66, m=0.34. Oct=n-옥틸; Hept=n-헵틸.

[0429]

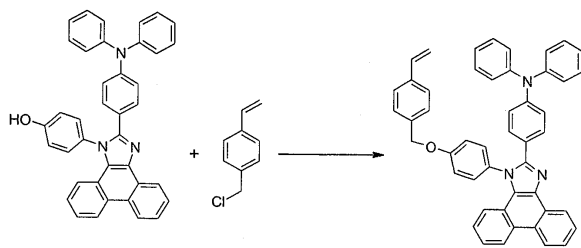
실시예 8



[0430]

[0431]

a) 아세트산 50ml(>98%) 중의 페난트렌-9,10-디온 1.0g(4.8mmol)에 4-(N,N-디페닐아미노)벤즈알데하이드 1.44g(5.3mmol), 4-하이드록시아닐린 0.6g(5.5mmol) 및 암모늄 아세테이트 1.48g(9.2mmol)를 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하에서 밤새 환류 가열시키고, 25℃로 냉각시킨다. 생성물을 여과하고, 아세트산, 물, 탄산수소나트륨 및 물로 세척하고, CHCl₃를 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 추가로 정제한다(수율: 0.74g(30.0%)).



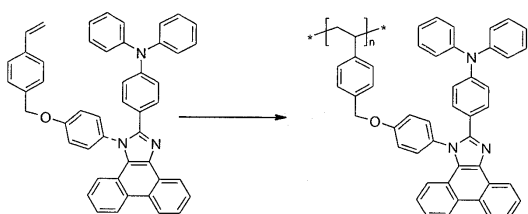
[0432]

[0433]

b) 실시예 8a의 생성물 1.0g(1.8mmol), 4-비닐벤질클로라이드 0.55g(3.6mmol) 및 KOH 0.2g(3.6mmol)을 DMF 20mL에서 밤새 교반하고, 물로 퀀칭시킨다. 생성물을 여과하고, 헥산으로 세척하고, 디클로로메탄을 용리액으로 사용한 컬럼 크로마토그래피로 정제한다(수율: 0.6g(50%)).

[0434]

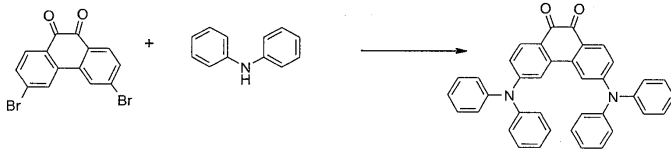
실시예 9



[0435]

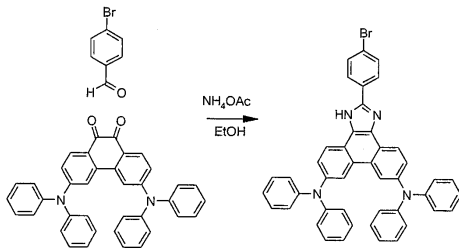
[0436] 실시예 8b의 생성물 0.5g 및 AIBN 15mg을 THF 1ml에 용해시키고, 탈기하고, 60°C에서 24시간 동안 교반한다. 수득된 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.4g(80%)). Mw=58 000, PDI=2.0.

[0437] 실시예 10



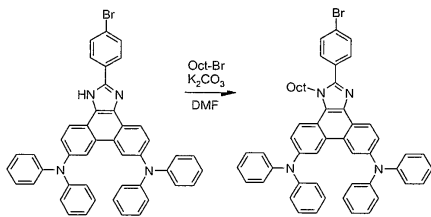
[0438]

[0439] a) o-자일렌 200ml 중의 3,6-디브로모-페난트렌-9,10-디온 5.0g(13.6mmol)에 디페닐아민 10.8g(54.6mmol) 및 나트륨 3급-부톡사이드 5.25g(54.6mmol)을 첨가한다. 질소는 반응 혼합물을 통해 10분 동안 버블링시키고, 80mg Pd(dba)₃ 및 트리-3급-부틸포스핀을 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하의 130°C에서 밤새 가열하고, 25°C로 냉각시킨다. 용매를 증발시키고, CHCl₃를 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 생성물을 정제한 다음, 헥산에 침전시킨다(수율: 4.85g(65.4%)).



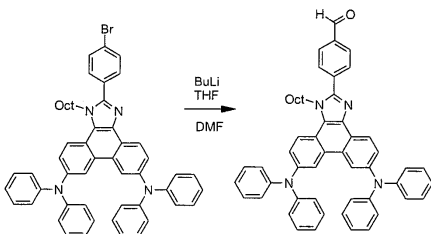
[0440]

[0441] b) 에탄올(무수) 120ml 중의 실시예 10a의 생성물 4.85g(8.9mmol)에 4-브로모벤즈알데하이드 2.5g(13.4mmol) 및 암모늄 아세테이트 3.4g(44.7mmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하에서 밤새 환류 가열시키고, 25°C로 냉각시킨다. 에탄올을 증발시키고 CHCl₃:MeOH(9.7:0.3)을 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 생성물을 정제한 다음, 헥산에 침전시킨다(수율: 4.0g(63.5%)).



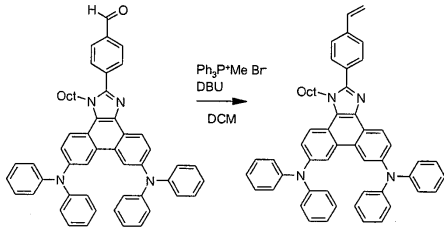
[0442]

[0443] c) 생성물을 실시예 1b에 따라 제조한다(수율: 75.0%). Oct=n-옥틸



[0444]

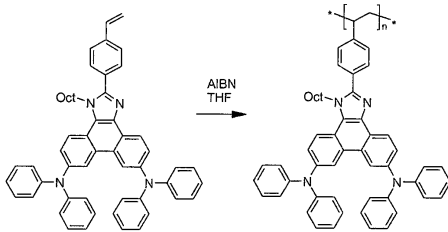
[0445] d) 생성물을 실시예 1c에 따라 제조한다(수율: 55.0%). Oct=n-옥틸



[0446]

[0447] e) 생성물을 실시예 1d에 따라 제조한다(수율: 60.0%). Oct=n-옥틸

[0448] **실시예 11**

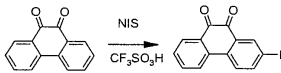


[0449]

[0450] 생성물을 실시예 9에 따라 제조한다. 수율: 0.3g(60%).

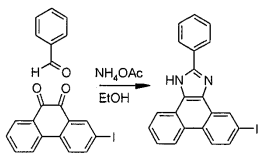
[0451] Mw=134 000, PDI= 2.38. Oct=n-옥틸.

[0452] **실시예 12**



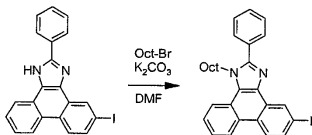
[0453]

[0454] a) 트리플루오로메탄술포산 40ml 중의 페난트렌-9,10-디온 10.0g(48.0mmol)에 N-요오드숙신이미드 10.8g(48.0mmol)을 0℃에서 첨가한다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 얼음에 붓고, 여과하고, 아세트산으로부터 재결정화시킨다. 수율 4.6g(30%).



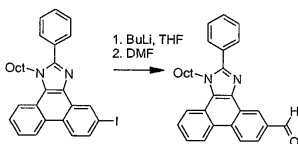
[0455]

[0456] b) 에탄올(무수) 120ml 중의 2-요오드-페난트렌-9,10-디온 4.6g(13.7mmol)에 벤즈알데하이드 2.19g(20.6mmol) 및 암모늄 아세테이트 5.3g(68.6mmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 질소하에서 밤새 환류 가열하고, 25℃로 냉각시킨다. 생성물을 여과하고, 에탄올로 세척한다(수율: 3.9g(67.9%)).



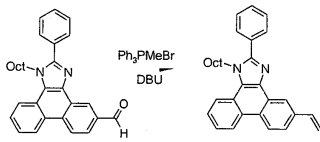
[0457]

[0458] c) 생성물을 실시예 1b에 따라 제조한다(수율: 4.25g(83.0%)). Oct=n-옥틸



[0459]

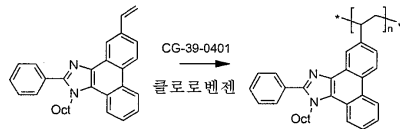
[0460] d) 생성물을 실시예 1c에 따라 제조한다(수율: 0.9g(41.6%)). Oct=n-옥틸



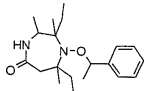
[0461]

[0462] e) 생성물을 실시예 1d에 따라 제조한다(수율: 0.85g(95.5%)). Oct=n-옥틸

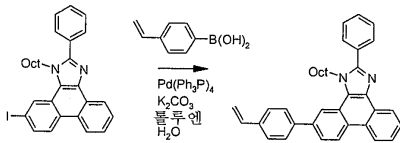
[0463] 실시예 13



[0464]

[0465] 실시예 12e의 생성물 0.5g 및 알콕시아민 개시제 CG-39-0401 () 3.1mg을 아세트산 무수물 0.1ml가 포함된 클로로벤젠 1ml에 용해시키고, 탈기하고, 120℃에서 48시간 동안 교반한다. 수득한 중합체는 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.3g(60%)). Mw=215 000, PDI=3.26. Oct=n-옥틸.

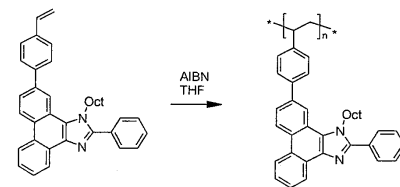
[0466] 실시예 14



[0467]

[0468] 톨루엔 100ml 중의 실시예 12c의 생성물 1.2g(2.25mmol)에 1M K₂CO₃ 수용액 50ml를 첨가한다. 질소는 반응 혼합물을 통해 10분 동안 버블링시키고, 4-비닐페닐보론산 0.67g(4.5mmol) 및 Pd[Ph₃P]₄ 0.52g(0.45mmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 80℃에서 2시간 동안 교반하고, 실온에서 밤새 교반한다. 반응 혼합물을 Na₂S₂O₃ 수용액으로 세척하고, 클로로포름으로 추출하고, 메탄올에 침전시킨다. 수율 0.78g(68.4%). Oct=n-옥틸.

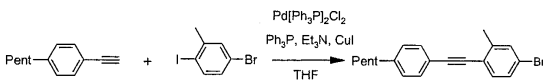
[0469] 실시예 15



[0470]

[0471] 실시예 14의 생성물 0.6g 및 AIBN 15mg을 THF 2ml에 용해시키고, 탈기하고, 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 수득한 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.5g(83.3%)). Mw=286 000, PDI=1.8. Oct=n-옥틸.

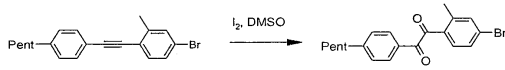
[0472] 실시예 16



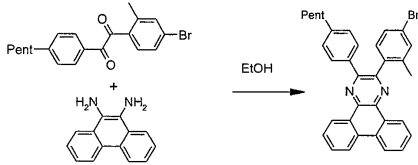
[0473]

[0474] a) 4-n-펜틸페닐아세틸렌 5g(29mmol), 5-브로모-2-요오도톨루엔 11.2g(37.7mmol), CuI 0.55g(2.9mmol) 및 트리페닐포스핀 0.76g(2.9mmol)을 불활성 대기하에서 건조된 THF 100ml에 용해시킨다. 트리에틸아민 29.3g(0.29mol) 및 Pd[Ph₃P]₂Cl₂ 1.02g(1.5mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한다. 2M HCl을 첨가하여 반응을 퀸칭시킨다. 생성물을 디클로로메탄으로 추출하고, 페트롤 벤젠을 용리액으로 사용한 실리카

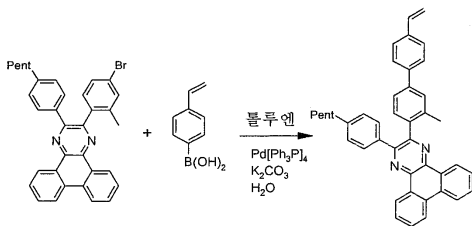
겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제한다. 수율 6.7g(68%). Pent=n-펜틸.



[0476] b) 실시예 16a의 생성물 6.7g(19.6mmol) 및 요오드 2.5g(9.8mmol)을 DMSO 80ml에 용해시키고, 155℃에서 밤새 가열한다. 물을 첨가하여 반응을 퀸칭시키고, 생성물을 페트롤 벤젠으로 추출하고, 페트롤 벤젠:에틸 아세테이트(10:0.5)를 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제한다. 수율 5.12g(76.4%). Pent=n-펜틸.

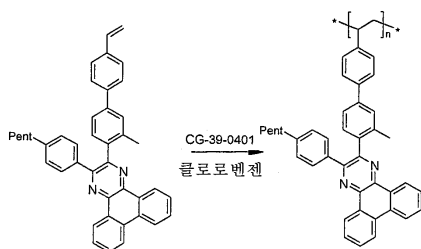


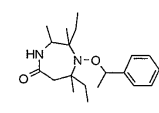
[0478] c) 9,10-디아미노페난트렌 1g(4.8mmol) 및 실시예 16b의 생성물 1.7g(4.56mmol)을 에탄올에 용해시키고, 48시간 동안 환류시킨다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여과하고, 에틸 아세테이트로부터 메탄올로 재침전시킨다. 수율 2g(80.6%). Pent=n-펜틸.



[0480] d) 톨루엔 50ml 중의 실시예 16c의 생성물 1.0g(1.83mmol)에 1M K₂CO₃ 수용액 25ml를 첨가한다. 질소는 반응 혼합물을 통해 10분 동안 버블링시키고, 4-비닐페닐보론산 0.54g(3.67mmol) 및 Pd[Ph₃P]₄ 0.42g(0.37mmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 80℃에서 2시간 동안 교반하고, 실온에서 밤새 교반한다. 반응 혼합물을 Na₂S₂O₃ 수용액으로 세척하고, 클로로포름으로 추출하고, 헥산:에틸 아세테이트(9:1)를 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하고, 추가로 메탄올에 침전시킨다. 수율 0.84g(80.7%). Pent=n-펜틸.

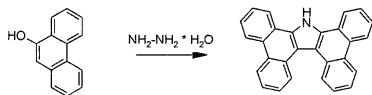
[0481] **실시예 17**



[0483] 실시예 16d 0.5g 및 알콕시아민 개시제 CG-39-0401 [] 2.9mg을 클로로벤젠 0.5ml에 용해시키고, 탈기하고, 120℃에서 20시간 동안 교반한다. 수득한 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.35g(70)).

[0484] Mw=29 000, PDI=1.46.

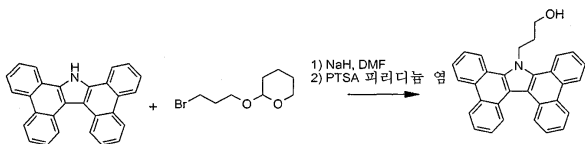
[0485] 실시예 18



[0486]

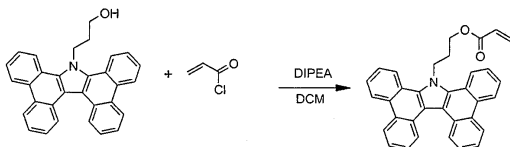
[0487] a) 9-페난트론 3g(15.44mmol) 및 하이드라진 모노하이드레이트 0.48ml를 오토클레이브에 밀봉하고, 180℃로 밤새 가열한다. 생성물을 헥산으로 세척한다. 수율 2.5g(80%).

[0488]



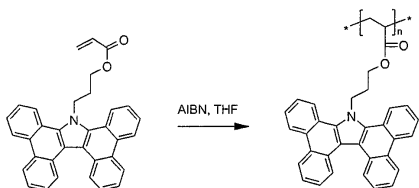
[0489] b) 실시예 18a의 생성물 1.8g(4.9mmol)을 건조된 DMF 27ml에 용해시키고, DMF 11ml 중의 NaH 0.18g(7.5mmol)의 현탁액을 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 20분 동안 교반한다. 2-(3-브로모프로폭시)테트라하이드로-2h-피란 1.64g(7.3mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 120℃에서 밤새 교반한다. DMF를 증발시키고, 잔사를 에탄올에 재용해시킨다. p-톨루엔술폰산 피리딘염 3g(11.9mmol)을 첨가하고, 70℃에서 3시간 동안 교반한다. 물을 첨가하여 반응을 퀸칭시키고, 생성물을 클로로포름으로 추출하고, 추가로 헵탄:에틸 아세테이트(8:2)를 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제한다. 수율 1.3g(46.3%).

[0490]



[0491] c) 실시예 18b의 생성물 1.2g(2.8mmol)을 디이소프로필에틸아민 1ml를 포함한 디클로로메탄 15ml에 용해시키고, 0℃로 냉각시킨다. 아크릴산 클로라이드 0.4g(4.32mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 0℃에서 30분 동안 교반한다. 생성물을 헵탄:에틸 아세테이트(1:1)를 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 정제한다. 수율 1.05g(77.7%).

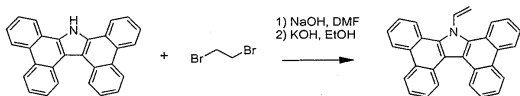
[0492] 실시예 19



[0493] 실시예 18c의 생성물 0.5g 및 AIBN 15mg을 THF 3ml에 용해시키고, 탈기하고, 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 수득한 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.41g(82.0%)).

[0495] Mw=12 000, PDI=1.82.

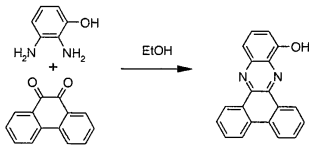
[0496] 실시예 20



[0497]

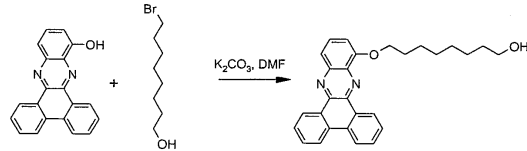
[0498] DMF 5ml 중의 실시예 18a의 생성물 1.3g(3.54mmol) 및 NaOH 4g에 디브로모에탄 6.65g(35.3mmol)을 첨가하고, 120℃에서 밤새 교반한다. 용매를 에탄올로 교체하고, 과량의 KOH를 첨가하고, 반응 혼합물을 3시간 동안 환류시킨다. 헵탄:톨루엔(8:2)을 용리액으로 사용한 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피로 생성물을 정제한다. 수율 1.0g(71.9%).

[0499] 실시예 21



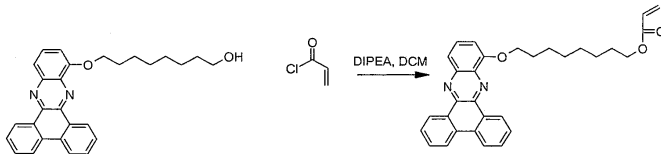
[0500]

[0501] a) 페난트렌-9,10-디온 3g(14.4mmol) 및 2,3-디아미노페놀 2.15g(17.36mmol)을 에탄올 120ml에 용해시키고, 24시간 동안 환류시킨다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 여과하고, 에탄올로 세척한다. 수율 3.94g(92.3%).



[0502]

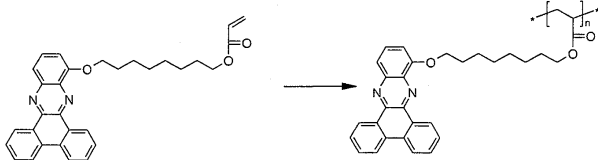
[0503] b) 건조된 디메틸포름아미드(DMF) 20ml 중의 실시예 21a의 생성물 2g(6.75mmol) 및 K₂CO₃ 2.33g(16.87mmol)에 8-브로모-1-옥탄올 2.82g(13.5mmol)을 첨가하고, 120°C에서 밤새 교반한다. DMF를 증발시킨다. 잔기를 에틸아세테이트에 재용해시키고, 헥산에 침전시킨다. 수율 0.89g(31%).



[0504]

[0505] c) 생성물을 실시예 18c에 따라 제조한다(수율: 0.5g(29.7%)).

[0506] 실시예 22



[0507]

[0508] 실시예 21c의 생성물 0.5g 및 AIBN의 15mg을 클로로벤젠 5ml에 용해시키고, 탈기하고, 60°C에서 24시간 동안 교반한다. 수득한 중합체를 MeOH에 침전시켜 정제한다(수율: 0.41g(82.0%)).