

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-531617

(P2005-531617A)

(43) 公表日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)	
C07D 263/56	C07D 263/56	CSP	3K007
C07D 307/79	C07D 307/79		4C037
C07D 413/04	C07D 413/04		4C056
C07D 413/10	C07D 413/10		4C063
C08F 20/34	C08F 20/34		4J005
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 50 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-516618 (P2004-516618)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月18日 (2003.6.18)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年2月21日 (2005.2.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/006448
 (87) 国際公開番号 W02004/003103
 (87) 国際公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)
 (31) 優先権主張番号 02014067.9
 (32) 優先日 平成14年7月1日 (2002.7.1)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
 ベシュレンクテル ハフトング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschräe
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 0, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

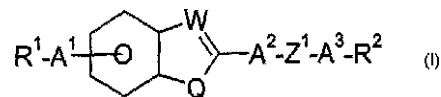
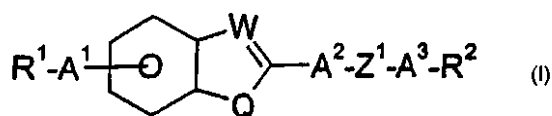
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合可能なルミネセント化合物および混合物、ルミネセントポリマー材料およびこれらの使用

(57) 【要約】

本発明は、式 I

【化 1】



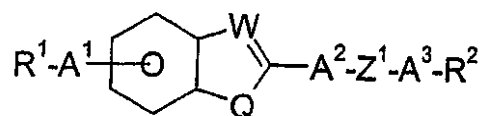
式中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Z^1 、WおよびQは、請求項1において示した意味を有する、で表される新規な重合可能なルミネセント化合物に関する。さらに、本発明は、本発明の化合物および好ましくは少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物を含む重合可能な混合物に関する。このような混合物を重合させることにより得られるポリマー材料もまた、記載する。これらの化合物、混合物および材料は、有利な光ルミネセントおよび/またはエレクトロルミネセント特性を示し、発光デバイスおよび光学的または電気光学的ディスプレイ素子において用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



式中、

R¹、R² は、互いに独立して、H、ハロゲン、NO₂、CN、NCS、1～25個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルであり、ここで、1つもしくは2つ以上のCH₂基はまた、-CO-、-O-、-S-、-NR⁰-、-CH=CH-、-CC-により、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置換されていてもよく、ここで、1個もしくは2個以上のH原子はまた、FもしくはClにより置換され得る、

10

またはP-(Sp-X)_n-を示し、

Spは、1～20個のC原子を有するスペーサー基であり、

Pは、重合可能な基であり、

Xは、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NR⁰-、-NR⁰-CO-、-NR⁰-または単結合であり、

20

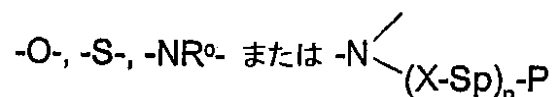
nは、0または1であり、

R⁰は、Hまたは1～5個のC原子を有するアルキルであり、

A¹は、1、2、3もしくは4個のH原子がFもしくはClにより置換され得る1,4-フェニレンまたは単結合であり、

Qは、

【化 2】



30

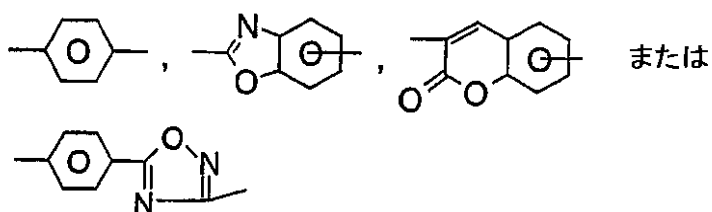
であり、

Wは、-CH=、-N=または-CO-CH=であり、

A²は、各々の場合において1個もしくは2個以上のH原子が、FもしくはClにより置換されてもよい、1,4-フェニレンもしくは2,5-チオフェンであるか、または単結合を示し、

A³は、

【化 3】



40

であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、FまたはClにより置換されていてもよく、

Z¹は、-CH=CH-、-CF=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-または単結合であり、

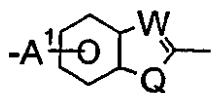
ただし、

50

a) 式 I で表される化合物は、1つ、2つまたは3つ以上の基 - (X - S p)_n - P を含み、

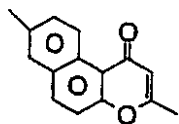
b) W が - C O - C H = を示す場合には、

【化 4】



は、

【化 5】



10

を示し、

(「融解していない」場合は、おそらくルミネセント色物質ではない)

c) W が - N = であり、Q が - O - であり、A² および Z¹ が単結合であり、A³ が 1, 4 - フェニレンであり、R² が P - (S p - X)_n - である場合には、R¹ は、アキラルな基であり、

20

(Kim et al., Bull Korean Chem. Soc. 20, 1999, 473参照)

d) W が - N = であり、Q が - O - であり、A² および A³ が 1, 4 - フェニレンを示し、Z¹ が単結合である場合には、A¹ は、単結合である、

(WO 00/97104 "Pigment flakes" S. 35参照)

で表される、重合可能なルミネセント化合物。

【請求項 2】

W が - N = を示す、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

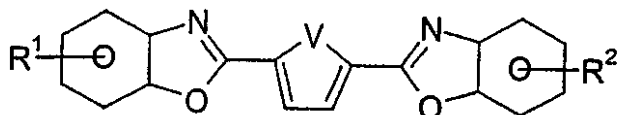
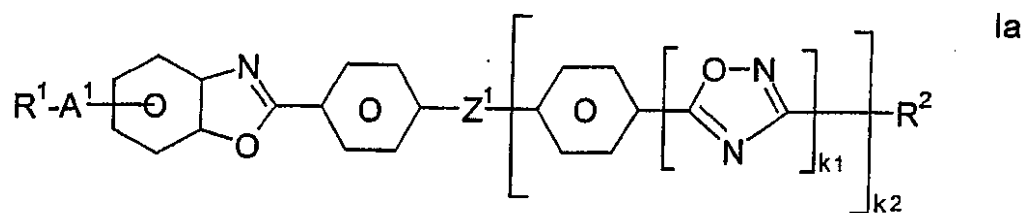
W が - C H = を示し、Q が - O - である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

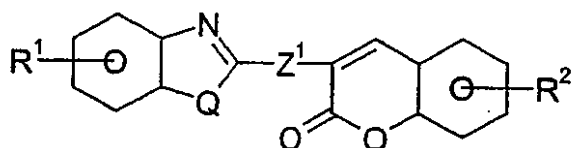
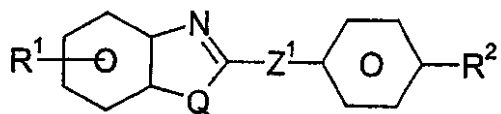
以下の従属式

30

【化6】



10



20

式中、

k_1 、 k_2 は、互いに独立して、0または1であり、

V は、 $-S-$ または $-CH=CH-$ であり、

R^1 、 R^2 、 Q 、 Z^1 および A^1 は、請求項1におけるように定義されており、

ただし、 Z^1 が単結合を示し、 $k_1 = 0$ であり、 $k_2 = 1$ である場合には、 A^1 は、単結合である、

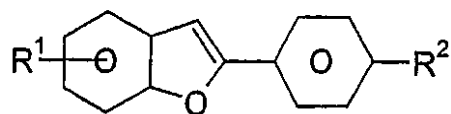
から選択された、請求項2に記載の化合物。

30

【請求項5】

従属式Ie

【化7】



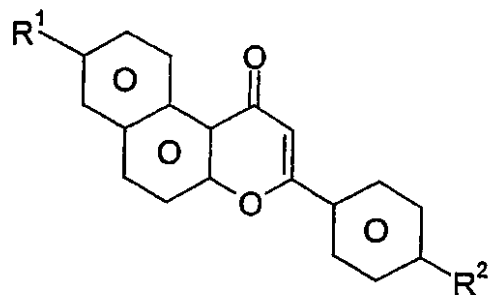
式中、 R^1 および R^2 は、請求項1におけるように定義されている、
で表される、請求項3に記載の化合物。

40

【請求項6】

従属式If

【化 8】



If

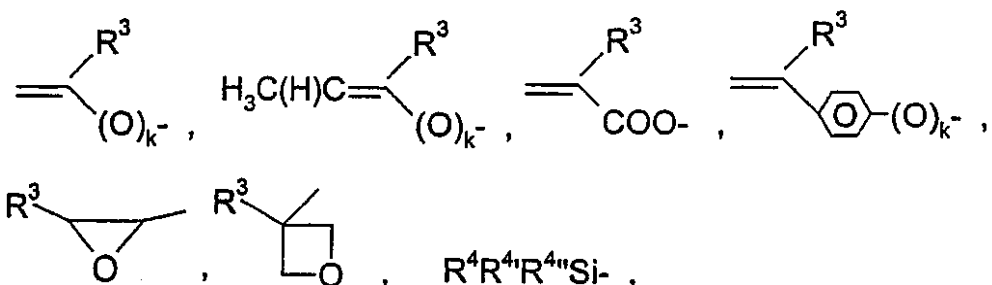
10

式中、 R^1 および R^2 は、請求項 1 におけるように定義されている、
で表される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

P が、

【化 9】



20

式中、

R^3 は、H、Cl または 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキルであり、

R^4 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ は、互いに独立して、- Cl、- O - アルキルおよび / または - O - CO - アルキルであり、アルキルは、1 ~ 5 個の C 原子を有し、

k は、0 または 1 である、

から選択されている、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の化合物。

30

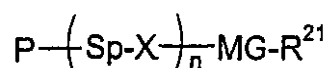
【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の少なくとも 1 種の化合物を含む、重合可能な混合物。

【請求項 9】

さらに、式 I I

【化 10】



II

40

式中、

P は、重合可能な基であり、

Sp は、1 ~ 20 個の C 原子を有するスペーサー基であり、

X は、- O -、- S -、- CO -、- COO -、- OCO -、- O - COO -、- SO₂ - O -、- O - SO₂ - から選択された基または単結合であり、

n は、0 または 1 であり、

R^{21} は、H または 25 個までの C 原子を有し、非置換であるか、ハロゲンもしくは CN により単置換もしくは多置換されていることができる、アルキル基であり、また、1 つもしくは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基が、各々の場合において互いに独立して、- O -、- S -、- NH -、- N(CH₃) -、- CO -、- COO -、- OCO -、- OC

50

O - O -、 - S - C O -、 - C O - S - もしくは - C C - により、酸素原子が互いに直接結合しないように置換されていることも可能であり、あるいはまた、R^{2 1} は、ハロゲン、シアノであるか、もしくは独立して、P - (S p - X)_n - について示された意味の 1 つを有し、

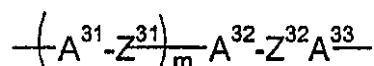
M G は、メソゲン性であるか、またはメソゲン性支持基である、

で表される少なくとも 1 種の重合可能なメソゲン性化合物を含む、請求項 8 に記載の重合可能な混合物。

【請求項 10】

M G が、式 I I I

【化 1 1】



III

10

式中、

A^{3 1}、A^{3 2}、A^{3 3} は、互いに独立して、さらに 1 つまたは 2 つ以上の C H 基が N により置換されていてもよい 1, 4 - フェニレン、さらに 1 つまたは 2 つの隣接していない C H₂ 基が O および / または S により置換されていてもよい 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレンまたはナフタレン - 2, 6 - ジイルであり、これらのすべての基が、非置換であるか、ハロゲン、シアノもしくはニトロ基または 1 ~ 7 個の C 原子を有し、ここで 1 個もしくは 2 個以上の H 原子が F もしくは C l により置換されていてもよいアルキル、アルコキシもしくはアルカノイル基により単置換または多置換されていることが可能であり、

20

Z^{3 1}、Z^{3 2} は、互いに独立して、- O -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- S O₂ - O -、- O - S O₂ -、- C H₂ C H₂ -、- O C H₂ -、- C H₂ O -、- C H = C H -、- C C -、- C H = C H - C O O -、- O C O - C H = C H - または単結合であり、

m は、0、1 または 2 である、

で表されるメソゲン性またはメソゲン性支持基である、請求項 9 に記載の重合可能な混合物。

30

【請求項 11】

さらに、少なくとも 1 種の重合可能な、および光配向可能な化合物を含む、請求項 8、9 または 10 に記載の重合可能な混合物。

【請求項 12】

重合可能な、および光配向可能な化合物が、式 I V



式中、

P は、重合可能な基であり、

S p は、1 ~ 20 個の C 原子を有するスペーサー基であり、

X は、- O -、- S -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O - C O O -、- S O₂ - O -、- O - S O₂ - から選択された基または単結合であり、

40

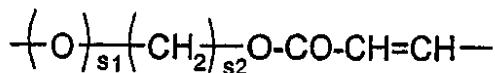
n は、0 または 1 であり、

A^{4 1}、A^{4 2}、A^{4 3}、A^{4 4} は、互いに独立して、1, 4 - フェニレンであり、ここで、1、2、3 または 4 個の H 原子は、F または C l により置換されていてもよく、

A^{4 1}、A^{4 4} は、上記に示した意味に加えて、互いに独立して、単結合を示すことができ、

Z⁴ は、- N = N -、- C H = C H - または

【化 1 2】



であり、 s_1 は、0 または 1 であり、 s_2 は、0 ~ 6 であり、

R^{4-1} は、H、ハロゲン、 NO_2 、 CN 、 SCN 、1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルであり、ここで、1 つもしくは 2 つ以上の CH_2 基はまた、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ により、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置換されていてもよく、またここで、1 個もしくは 2 個以上の H 原子は、F もしくは Cl により置換されていてもよいが、または $\text{P}-(\text{Sp}-\text{X})_n-$ を示す、

により示されていることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の重合可能な混合物。

10

【請求項 1 3】

請求項 8 ~ 1 2 のいずれかに記載の重合可能な混合物を重合させることにより得られる、ポリマー材料。

【請求項 1 4】

以下の段階

a) 重合可能な材料の薄層を形成すること、
b) 薄層中の混合物の化合物の分子を、均一な配向またはパターン化された配向に配向させて、各々のパターンにおいて配向が均一であるようにすること、

20

c) 前記重合可能な材料を重合させること

を含む方法により得られる、請求項 1 3 に記載のポリマー材料。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の化合物または請求項 8 ~ 1 2 のいずれかに記載の重合可能な混合物の、光ルミネセントおよび / またはエレクトロルミネセントポリマー材料の製造のための使用。

【請求項 1 6】

請求項 1 3 または 1 4 に記載のポリマー材料の、発光デバイス、光学的または電気光学的ディスプレイ素子における光および / またはエレクトロルミネセント材料としての使用。

30

【請求項 1 7】

請求項 1 3 または 1 4 に記載のポリマー材料を、光および / またはエレクトロルミネセント材料として含む、発光デバイス。

【請求項 1 8】

請求項 1 3 または 1 4 に記載のポリマー材料を、光および / またはエレクトロルミネセント材料として含む、光学的または電気光学的ディスプレイ素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

40

本発明は、重合可能なルミネセント化合物、このような化合物を含む重合可能な混合物およびこのような化合物または混合物を重合させることにより得られるルミネセントポリマー材料に関する。さらに、本発明は、これらの化合物および混合物の、光ルミネセントおよび / またはエレクトロルミネセントポリマー材料の製造のための使用に関する。本発明はまた、これらのポリマー材料の、発光デバイス、光学的および / または電気光学的ディスプレイ素子における光および / またはエレクトロルミネセント材料としての使用に関する。さらに、本発明は、これらのポリマー材料を含む発光デバイスおよび光学的または電気光学的ディスプレイ素子に関する。

【0002】

背景および従来技術

50

光ルミネセンスを示すルミネセントポリマーおよびエレクトロルミネセンスを示すポリマーは、発光デバイスおよび電気光学的ディスプレイ素子において用いることが提案された。

【0003】

現在鋭意研究されている有機発光デバイスまたはダイオード(OLED)は、少なくとも1つの発光層からなる。一般的なOLEDは、多層構造を用いて実現され、ここで発光層は、1つまたは2つ以上の電子輸送および/または正孔輸送層の間にはさまれる。電圧を印加することにより、電荷担体としての電子および正孔は、発光層の方向に移動し、ここでこれらの組み換えにより、励起および従って発光層中に含まれるルモフォア(lumophor)単位のルミネセンスがもたらされる。サンドイッチ構造は、次の層を設ける前の重合段階を含むことができる、真空堆積またはスピンコート手法により構築される(Meerholz et al., Synthetic Metals 111-112 (2000) 31-34)。種々の色において有用であるOLEDは、種々の種類の情報ディスプレイの構築ブロックとして用いられる可能性を有する。

10

【0004】

また、ポリマーおよび/またはルモフォア単位が配向した異方性ルミネセントポリマーが、知られている。これらの発光材料は、偏光した光の異方性吸収および/または異方性発光を示す。直線偏光した光の吸収および/または発光の程度は、波ベクトルの、発光団分子の主要なダイレクターへの相対的な配向に依存する。ルミネセント材料内のこのような配向を、種々の方法により達成することができる：

20

- ルミネセント分子の配向したポリマー中への、配向段階の前または後の導入、
- 延性ルミネセントポリマーの伸長性配向(例えば、WO 00/07525に記載されている手法)、
- ルミネセントポリマーのラビング、
- ラングミュア-プロジェクト(Langmuir-Blodgett)手法の適用、
- ルミネセント材料の配向した基板上での、例えば既知の配向層上での配向した成長、
- 配向した液晶の重合、
- 光により誘発された配向、
- 電場、磁場または流動場中での配向。

【0005】

これらの異方性光学的特性を用いることにより、これらの材料を、液晶ディスプレイ(LCD)における光効率を80%まで、およびこれ以上減少させる偏光板および/またはカラーフィルターと置き換えることができる。従って、このような異方性ルミネセントポリマーを用いるディスプレイデバイスを記載して、高い明るさおよびコントラスト並びにさらに良好な視野角を示す(Weder et al., Science 279 (1998), 835およびEP 889 350 A1)。少なくとも3種の異なる光ルミネセント材料の画素素子を用いて、多色画像を表示することができる。このようなディスプレイデバイスの主要な態様において、異方性光ルミネセント層は、慣用のバックライト-偏光板-ライトバルブ-偏光板の配置の偏光板を置き換え、ここでライトバルブは、液晶材料の既知の電気光学的効果、例えばTNまたはECB効果を用いる。高い程度の偏光した発光が、光ルミネセント層がバックライトのすぐ後方に配置される態様において、必要である。一方、高い程度の偏光した吸収が、光ルミネセント層がライトバルブの後方に配置されたデバイスにおいて、必須である。

30

40

【0006】

EP 889 350 A1において、アルコキシ置換ポリ(フェニレンエチニレン)類(PPEs)を超高分子量ポリチレンにおいて、光ルミネセントポリマーとして用いる例が、記載されている。

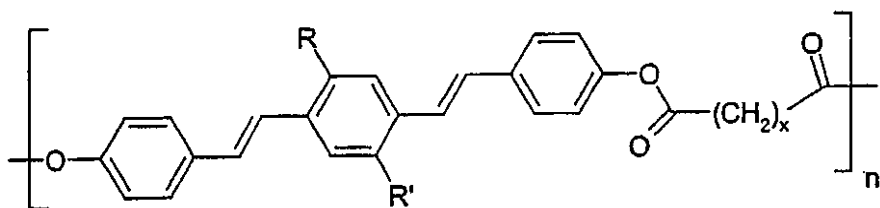
【0007】

他のタイプのディスプレイは、偏光したエレクトロルミネセンスをLCDの背景照明として用いる。Luessem et al. (Liquid Crystal 21 (1996), 903)は、偏光したエレクトロルミネセンスを示すLEDに基づくポリマーの製作を報告している。発光層内の分子の配向は、配向層として作用するラビングしたポリイミドフィルム上に堆積した液晶ポリマー

50

(L C P) の自己組織化により達成された。以下の構造の主要な鎖ポリマーが、450 nmにおいて最大の発光を有する L C P として用いられた。

【化1】



10

【0008】

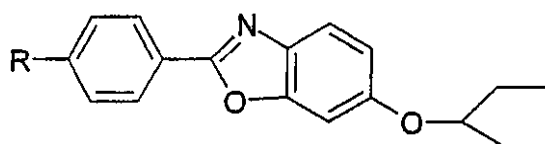
液晶ポリマー系におけるシアノターフェニル発色団の光ルミネセンス安定性は、Alcala et al. (J. Appl. Phys. 88 (2000) 7124-7128および87 (2000) 274-279)により研究された。ルミネセンスの秩序パラメーターおよび従って二色性は、低い架橋度を有するポリマーにおいて一層高いことが見出された。光ルミネセント材料は、モノアクリレート (N A P)、ジアクリレート (C 6 M)、アクリレート基を有するシアノターフェニル発色団 (C N T)、光開始剤および熱阻害剤の光重合により、製造された。配向は、モノマー混合物をラビングした表面を有する平面状セル中に、重合の前に導入することにより、達成された。モノマー N A P および C 6 M は、ロッド状液晶またはメソゲン性基からなっており、ここで、一方または両方の末端において、重合可能なアクリレート基は、ヘキシレン

20

【0009】

モノマーとしての以下の式で表されるキラルな 2 - アリールベンゾキサゾール誘導体およびこれらの得られたポリマーの合成は、Park et al., Bull. Korean Chem. Soc. 20, 1999, 473により調査された。

【化2】



30

式中、R は、スペーサーおよび重合可能なアクリレート基を含む。この化合物は、蛍光および液晶挙動を示す。

【0010】

少なくとも1つの化学的に結合した発色団基を含む、キラルな液晶ポリマー材料は、W098/42799に開示されている顔料フレークの主要な成分である。これらの顔料フレークは、式 I *

40



式中、

P は、重合可能な基であり、

S p は、スペーサー基であり、

X は、- O -、- S -、- C O -、- C O O -、- O C O -、- O - C O O -、- S O 2 - O -、- O - S O 2 - または単結合を示し、

R は、H または、H 原子および / または C H 2 基が置換されていることができるアルキル基であり、

C G は、発色団または蛍光発色団基である、

で表される重合可能なメソゲン性化合物から得られる。

【0011】

50

いくつかの他の発色団基に加えて、2,5-ビス-(5'-tert.-ブチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン(BBOT)およびベンゾキサゾール類、例えばPBBOおよびPOPOPが、開示されている。

【0012】

本発明の目的の1つは、特に、有利な吸収および発光特性を示すルミネセントポリマー材料の製造に適する、重合可能なルミネセント化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に、有利な異方性光学特性を示す異方性ルミネセントポリマー材料の製造に適する、有用な重合可能なルミネセント化合物を製造することにある。

【0013】

本発明の他の目的は、前述の特性を有するルミネセントおよび異方性ルミネセントポリマー材料の製造のための重合可能な混合物を提供することにある。 10

さらに、本発明の目的は、前述の特性を有する有用なルミネセントおよび異方性ルミネセントポリマー材料を製造することにある。

【0014】

本発明の他の目的は、専門家に有用な重合可能なルミネセント化合物、このような化合物を含む重合可能な混合物およびルミネセントポリマー材料のプールを拡張することにある。

本発明の目的はまた、これらの重合可能なルミネセント化合物、混合物およびポリマー材料の有利な使用を示すことにある。

【0015】

本発明の他の目的は、本発明のポリマー材料を有利に適用する、発光デバイスおよび光学的または電気光学的ディスプレイ素子に関する。 20

本発明の他の目的は、以下の詳細な記載から当業者に直ちに明らかである。

【0016】

用語の定義

ルミネセンスの用語は、すべての種類の励起のために、好ましくは電磁放射線(光ルミネセンス)または印加された電圧(エレクトロルミネセンス)による、好ましくは可視スペクトルにおけるが、これには限定されない電磁放射線の発生を意味する。一般的な用語ルミネセンスが、リン光および蛍光を一層多く含むに従って、好ましい意味は後者になる。 30

【0017】

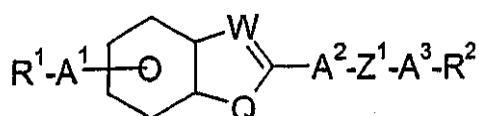
上記で、および以下で用いる、重合可能なまたは反応性メソゲン、重合可能なまたは反応性メソゲン性化合物、重合可能なまたは反応性液晶および重合可能なまたは反応性液晶化合物の用語は、ロッド状、板状またはディスク状メソゲン性基を有する化合物を含む。これらのメソゲン性化合物は、必ずしも単独で中間相挙動を示す必要があるとは限らない。本発明の好ましい態様において、これらは、他の化合物との混合物において、または純粋なメソゲン性化合物もしくはメソゲン性化合物を含む混合物の重合の後に、中間相挙動を示す。

【0018】

発明の概要

本発明の1つの目的は、式I

【化3】



式中、

R¹、R²は、互いに独立して、H、ハロゲン、NO₂、CN、NCS、1~25個のC原子を有する直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルであり、ここで、1つもしくは2つ以 50

上の CH_2 基はまた、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ により、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置換されていてもよく、ここで、1個もしくは2個以上のH原子はまた、FもしくはClにより置換され得、または $\text{P}-(\text{Sp}-\text{X})_n-$ を示し、

【0019】

Spは、1~20個のC原子を有するスペーサー基であり、

Pは、重合可能な基であり、

Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^0-$ 、 $-\text{NR}^0-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^0-$ または単結合であり、

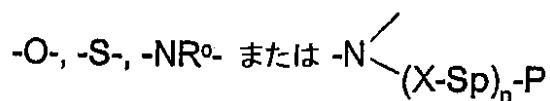
nは、0または1であり、

R^0 は、Hまたは1~5個のC原子を有するアルキルであり、

A^1 は、1、2、3もしくは4個のH原子がFもしくはClにより置換され得る1,4-フェニレンまたは単結合であり、

Qは、

【化4】



であり、

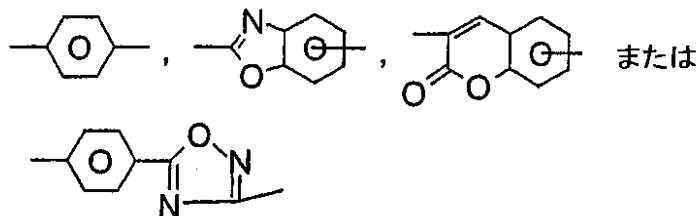
Wは、 $-\text{CH}=\text{}$ 、 $-\text{N}=\text{}$ または $-\text{CO}-\text{CH}=\text{}$ であり、

【0020】

A^2 は、各々の場合において1個もしくは2個以上のH原子が、FもしくはClにより置換されてもよい、1,4-フェニレンもしくは2,5-チオフェンであるか、または単結合を示し、

A^3 は、

【化5】



であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、FまたはClにより置換されていてもよく、

Z^1 は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ または単結合であり、

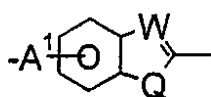
【0021】

ただし、

a) 式Iで表される化合物は、1つ、2つまたは3つ以上の基 $-(\text{X}-\text{Sp})_n-\text{P}$ を含み、

b) Wが $-\text{CO}-\text{CH}=\text{}$ を示す場合には、

【化6】



は、

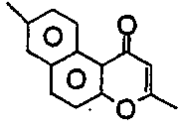
10

20

30

40

【化 7】



を示し、

(「融解していない」場合は、おそらくルミネセント色物質ではない)

c) Wが - N = であり、Qが - O - であり、 A^2 および Z^1 が単結合であり、 A^3 が 1, 4 - フェニレンであり、 R^2 が $P - (Sp - X)_n -$ である場合には、 R^1 は、アキラルな基であり、

(Kim et al., Bull Korean Chem. Soc. 20, 1999, 473参照)

d) Wが - N = であり、Qが - O - であり、 A^2 および A^3 が 1, 4 - フェニレンを示し、 Z^1 が単結合である場合には、 A^1 は、単結合である、
で表される、重合可能なルミネセント化合物である。

【0022】

本発明の他の目的は、本発明の少なくとも1種の重合可能なルミネセント化合物を含む、重合可能な混合物である。

本発明の他の目的は、本発明の重合可能な化合物または混合物を重合させることにより得られる、ルミネセントポリマー材料である。

【0023】

本発明の他の目的は、共に本発明の重合可能なルミネセント化合物の、または重合可能な混合物の、光ルミネセントおよび/またはエレクトロルミネセントポリマー材料の製造のための使用である。

本発明の他の目的は、本発明のルミネセントポリマー材料の、発光デバイス、光学的または電気光学的ディスプレイ素子における、光および/またはエレクトロルミネセント材料としての使用である。

【0024】

本発明の他の目的は、光および/またはエレクトロルミネセント材料としての、本発明のポリマー材料を含む発光デバイスである。

本発明の他の目的は、光および/またはエレクトロルミネセント材料としての、本発明のルミネセントポリマー材料を含む光学的または電気光学的ディスプレイ素子である。

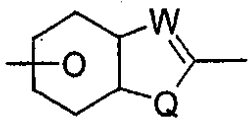
【0025】

発明の詳細

以下において、基、置換基および指数 R^0 、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Z^1 、W、Q、Sp、P、X、nは、他に述べない限りは、上記に示した意味を有する。

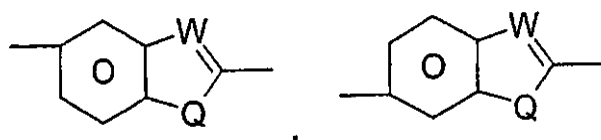
式 I の基

【化 8】



は、従属式

【化 9】



10

20

30

40

50

により示される意味の1つを有する。

【0026】

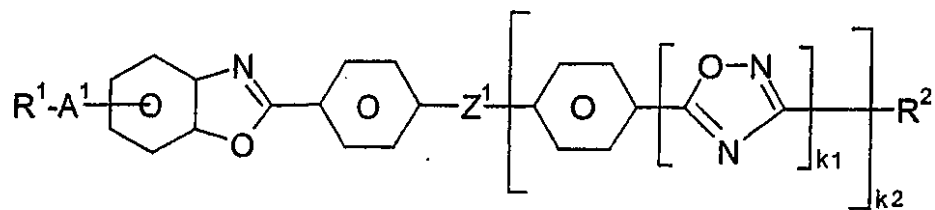
本発明の好ましい態様は、Wが - N = を示す、式 I で表される化合物に関する。

他の好ましい態様は、Wが - CH = を示し、Qが - O - である、式 I で表される化合物に関する。

【0027】

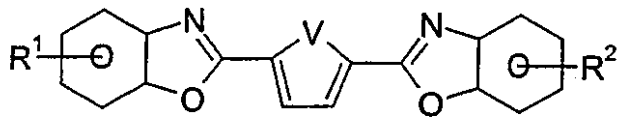
式 I で表される好ましい化合物は、以下の従属式

【化10】



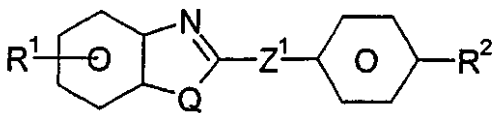
Ia

10

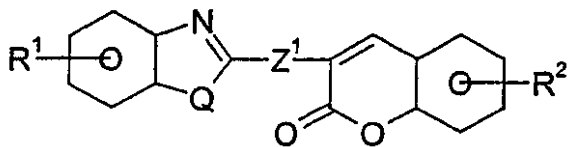


Ib

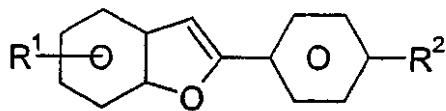
20



Ic

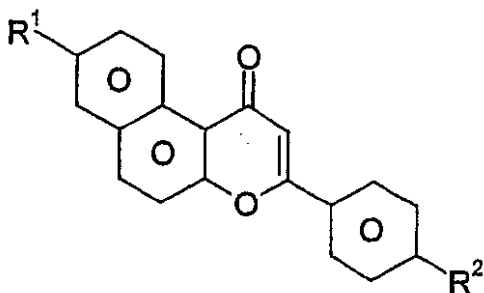


Id



Ie

30



If

40

式中、

Vは、 - CH = CH - または - S - を示し、

k1およびk2は、互いに独立して、0または1であり、

ただし、Z¹が単結合を示し、k1 = 0であり、k2 = 1である場合には、A¹は、単結合である、

で表されるものである。

【0028】

式 I で表される本発明の重合可能なルミネセント化合物は、これらを、ポリマーマトリ

50

ックスに化学的に結合させることができるという主要な利点を有する。重合可能ではなく、従って化学的に結合しないルミネセント化合物とは異なり、拡散プロセスにより、これらの吸収および発光特性は変化し得ない。さらに、本発明の化合物の配向を、重合および/または架橋段階により凍結し、長時間にわたり安定な異方性吸収および発光特性を有する材料をもたらすことができる。本発明の化合物、特に式 I a ~ I f で表される化合物のさらなる利点は、以下の通りである：

【 0 0 2 9 】

- ・これらは、有利な吸収および発光特性を示す、
- ・これらは、高い蛍光量子収率を示す、
- ・これらの化合物のルミネセンスは、発光波長の小さいバンド幅を示す、
- ・これらは、特に 390 nm ~ 450 nm の範囲内の有利な励起波長を示す、
- ・これらは、特に 390 nm の波長における UV 光での励起の下で、高い安定性を有する、

10

【 0 0 3 0 】

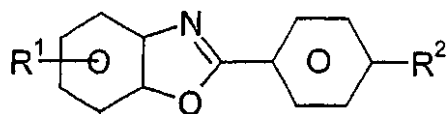
- ・これらは、高い配向の程度を生じる本発明の重合可能な混合物における高い秩序づけの傾向を示す、
- ・配向した状態において、これらは、高度な光学異方性を示す、
- ・出発物質を、商業的に得るか、または文献から知られる方法を用いて経済的に合成することができる、
- ・これらは、重合可能な混合物への、特に本発明の混合物への良好な可溶性を示す。

20

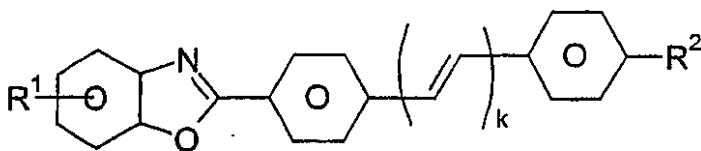
【 0 0 3 1 】

従属式 I a で表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【 化 1 1 】

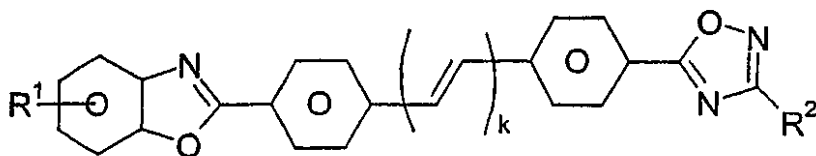


Iaa



Iab

30



Iac

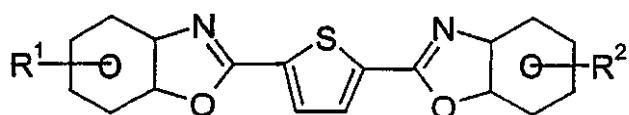
式中、k は、0 または 1 である、
で表されるものである。

40

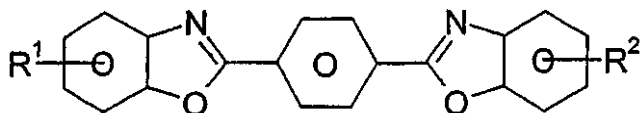
【 0 0 3 2 】

従属式 I b で表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化 1 2】



Iba



Ibb

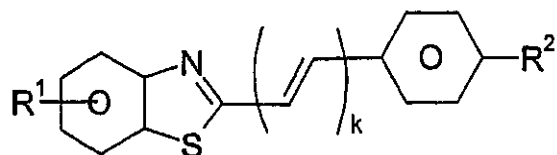
10

で表されるものである。

【0033】

従属式 I c で表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化 1 3】



Ica

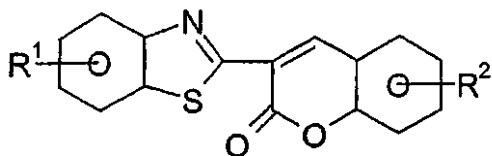
20

式中、k は、0 または 1 である、
で表されるものである。

【0034】

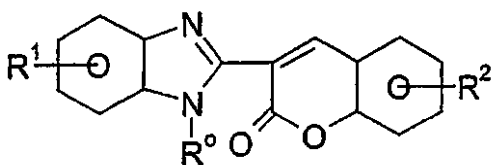
従属式 I d で表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化 1 4】

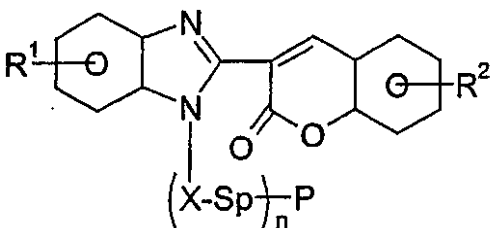


Ilda

30



Ildb



Idc

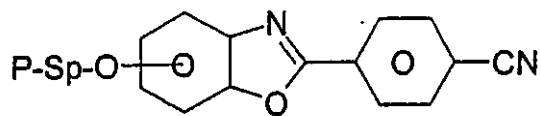
40

で表されるものである。

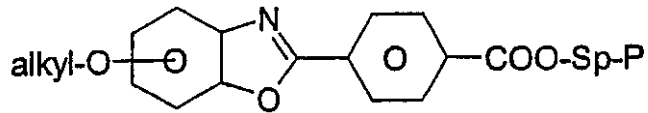
【0035】

以下の従属式は、従属式 I a a による特に好ましい化合物を示す。

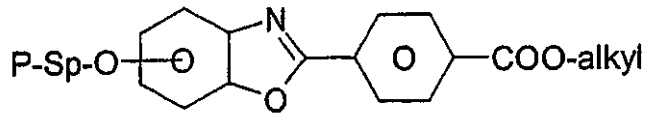
【化15】



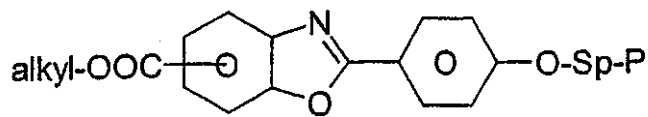
laa1



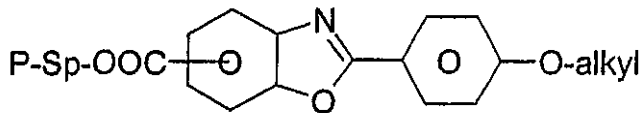
laa2



laa3



laa4



laa5

10

20

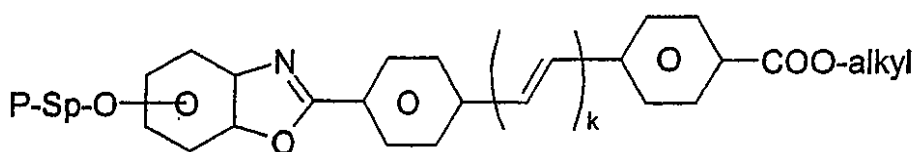
【0036】

前述の、および以下の式において、alkylの用語は、1～12個のC原子を有し、ここで1個または2個以上のH原子がまたFまたはClにより置換されていることができる、直鎖状、分枝状または環状アルキル基を示す。

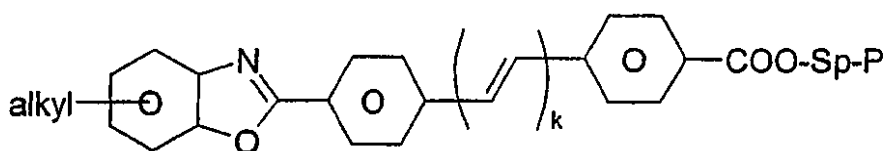
【0037】

従属式I a bで表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化16】



lab1



lab2

30

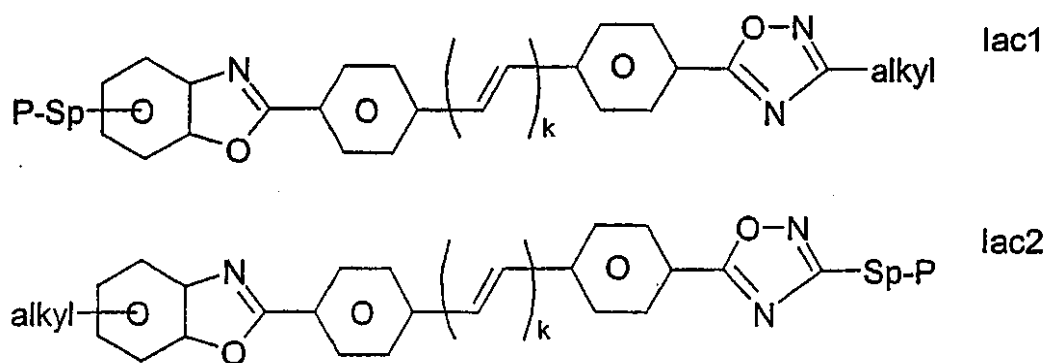
40

式中、kは、0または1である、
で表されるものである。

【0038】

従属式I a cで表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化17】



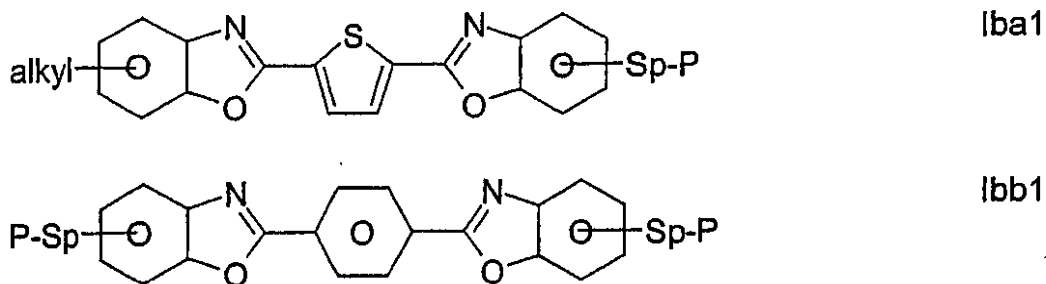
10

式中、kは、0または1である、
で表されるものである。

【0039】

従属式IbaおよびIbbで表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化18】



20

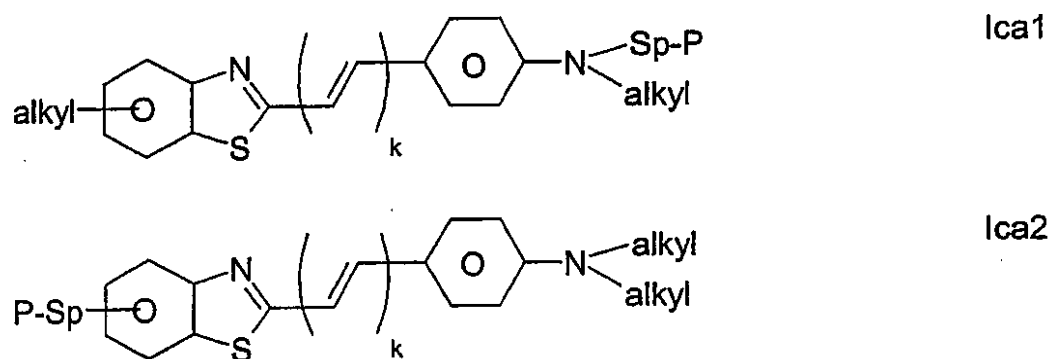
で表されるものである。

【0040】

以下の従属式は、従属式Icaによる特に好ましい化合物を示す。

30

【化19】



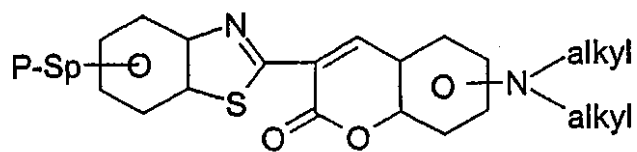
40

式中、kは、0または1である。

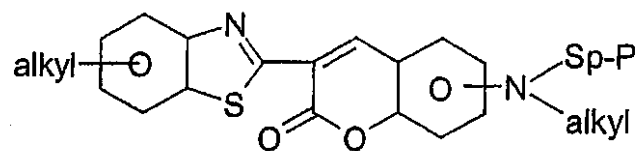
【0041】

従属式Ida、IdbおよびIdcで表される特に好ましい化合物は、以下の従属式

【化 2 0】

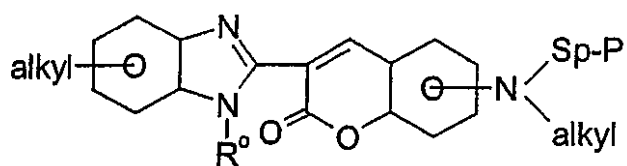


Ida1

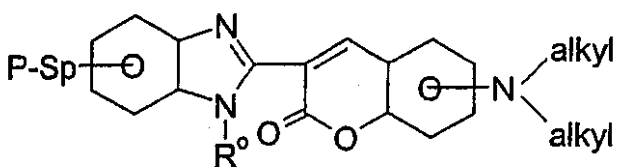


Ida2

10

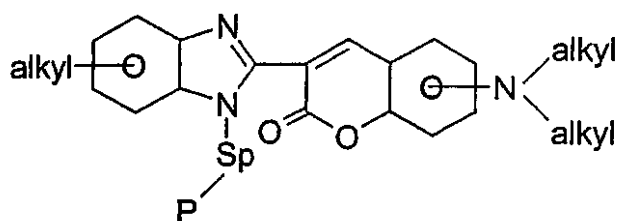


Idb1



Idb2

20



Idc1

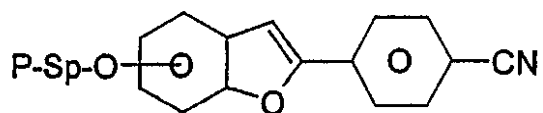
30

で表されるものである、

【 0 0 4 2】

従属式 I e で表される特に好ましい化合物は、従属式 I e 1

【化 2 1】



Ie1

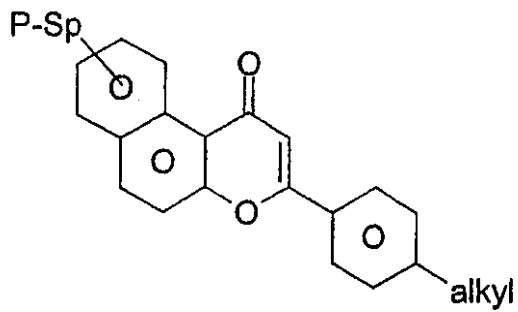
で表されるものである。

【 0 0 4 3】

以下の従属式は、従属式 I f による特に好ましい化合物を示す。

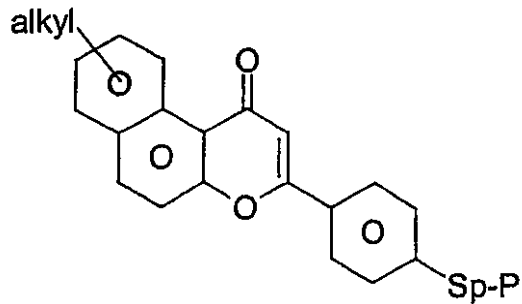
40

【化22】



If1

10



If2

20

【0044】

式Iで表される前述の化合物は、1つ(一官能価)または2つもしくは3つ以上(多官能価)の重合可能な基 $-(X-Sp)_n-P$ を含むことができる。1つまたは2つの重合可能な基が、好ましい。

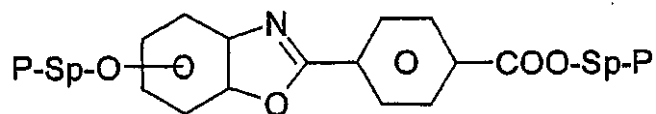
2つの重合可能な基を有する好ましい化合物は、式Iaa1~Iaa5、Iab1、Iab2、Iac1、Iac2、Iba1、Ibb1、Ica1、Ica2、Ida1、Ida2、Idb1、Idb2、Idc1、Ie1、If1、If2で表され、式中、各々の場合において、基「-alkyl」または「-CN」の1つは、SpおよびPが、在来の基-Sp-Pと比較して同一の、または異なる意味を有する-Sp-Pにより、置換されている。

30

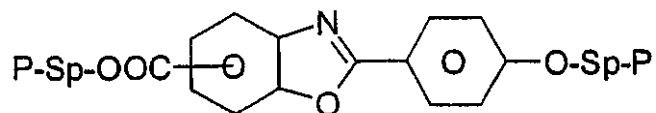
【0045】

2つの重合可能な基を有する特に好ましい化合物は、以下の群の式から選択される。

【化23】



Iaa2'

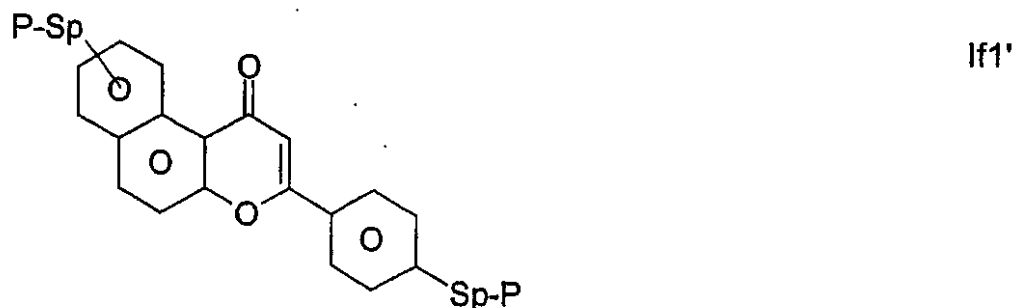
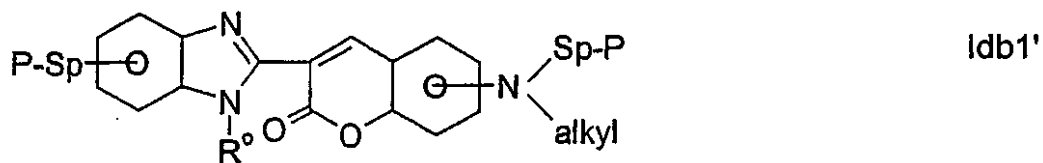
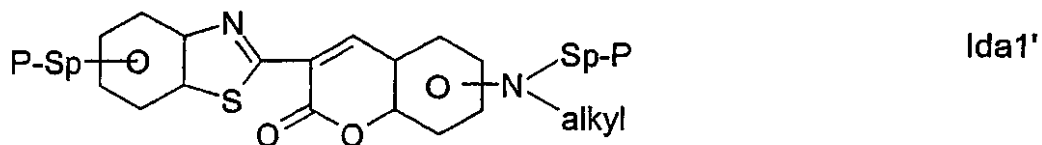
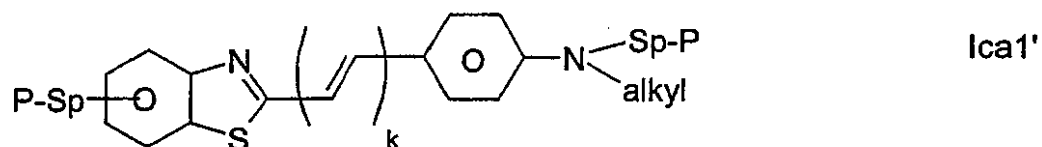
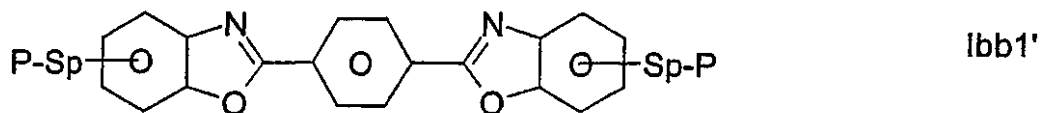
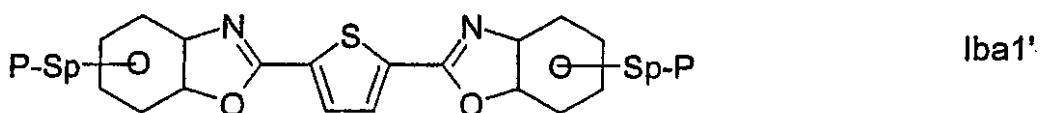
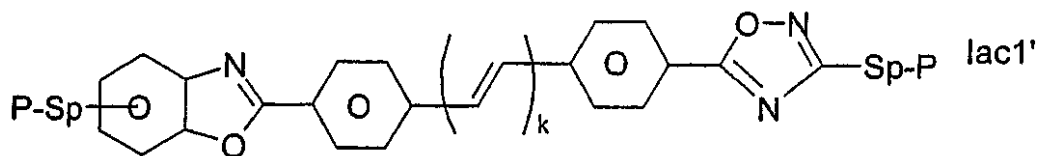
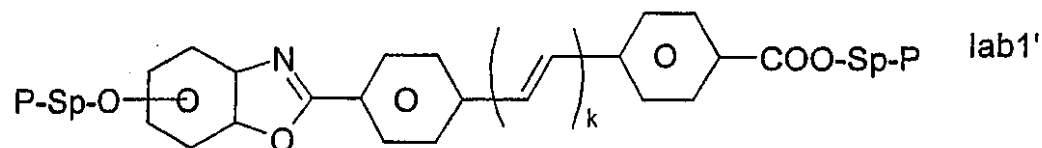


Iaa4'

40

【0046】

【化 2 4】



式中、 k は、0 または 1 である。

【0047】

本発明の重合可能な混合物は、本発明の少なくとも 1 種の重合可能なルミネセント化合物を含む。好ましくは、これは、式 I で表される 1 種の化合物を含むが、これはまた、式 I で表される 2 種、3 種または 4 種以上の化合物を含むことができる。好ましくは、混合

10

20

30

40

50

物は、以下に記載する他の成分を含むが、混合物はまた、式 I で表される 1 種、2 種、3 種または 4 種以上の化合物のみからなることができる。さらに、本発明の混合物は、他のルミネセント化合物を含むことができ、これは、重合可能であるかまたは重合可能ではないことができる。有利には、ルミネセント化合物は、これらの発光波長により、これらの組み合わせにより、所望のルミネセント色が得られるように選択される。

【0048】

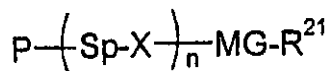
さらに、1 種または 2 種以上の第 1 のルミネセント化合物を、1 種または 2 種以上の第 2 のルミネセント化合物と組み合わせて、第 1 の化合物の発光波長が、後者の化合物の吸収範囲、好ましくは最大吸収内にあるようにすることができる。従って、第 1 の化合物の吸収波長における励起により、第 2 の化合物の発光波長の発光された光が得られる。

10

【0049】

好ましくは、本発明の混合物は、さらに、式 I I

【化 2 5】



II

式中、

P は、重合可能な基であり、

Sp は、1 ~ 20 個の C 原子を有するスペーサー基であり、

X は、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-SO₂-O-、-O-SO₂- から選択された基または単結合であり、

n は、0 または 1 であり、

【0050】

R²¹ は、H または 25 個までの C 原子を有し、非置換であるか、ハロゲンもしくは CN により単置換もしくは多置換されていてもよい、アルキル基であり、また、1 つもしくは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基が、各々の場合において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S- もしくは -C-C- により、酸素原子が互いに直接結合しないように置換されていることも可能であり、あるいはまた、R²¹ は、ハロゲン、シアノであるか、もしくは独立して、P-(Sp-X)_n- について示された意味の 1 つを有し、

20

30

MG は、メソゲン性であるか、またはメソゲン性支持基である、で表される少なくとも 1 種の重合可能なメソゲン性化合物を含む。

【0051】

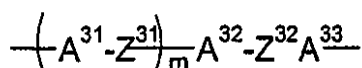
この特に好ましい態様による混合物は、好ましくは、1 つまたは 2 つ、好ましくは 1 つの重合可能な官能基を有する、式 I I による 1 ~ 6 種、最も好ましくは 2 ~ 4 種の異なるメソゲンを含む。

【0052】

式 I I におけるメソゲン性またはメソゲン性支持基 MG は、好ましくは、式 I I I :

40

【化 2 6】



III

式中、

A³¹、A³²、A³³ は、互いに独立して、さらに 1 つまたは 2 つ以上の CH 基が N により置換されていてもよい 1,4-フェニレン、さらに 1 つまたは 2 つの隣接していない CH₂ 基が O および / または S により置換されていてもよい 1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレンまたはナフタレン-2,6-ジイルであり、これらのすべて

50

の基が、非置換であるか、ハロゲン、シアノもしくはニトロ基または1～7個のC原子を有し、ここで1個もしくは2個以上のH原子がFもしくはClにより置換されていてもよいアルキル、アルコキシもしくはアルカノイル基により単置換または多置換されていることが可能であり、

【0053】

Z^{31} 、 Z^{32} は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-SO_2-$ 、 $-SO_2-O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合であり、

mは、0、1または2である、

10

から選択される。

【0054】

二環式および三環式メソゲン性基が、好ましい。

式IIで表される化合物の中で、特に好ましいのは、 R^{21} が、F、Cl、シアノまたは随意にハロゲン化されたアルキルもしくはアルコキシであるか、あるいは $P-(Sp-X)_n-$ について示された意味を有し、MGが、式IIIで表され、ここで、 Z^{31} および Z^{32} が、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合であるものである。

【0055】

式IIIで表される好ましいメソゲン性基MGの一層小さい群を、以下に列挙する。単純の理由により、これらの基におけるPheは、1,4-フェニレンであり、PheLは、少なくとも1つの基Lにより置換されている1,4-フェニレン基であり、Lは、F、Cl、CN、 NO_2 または1～4個のC原子を有する随意にフッ素化されたアルキル、アルコキシもしくはアルカノイル基であり、Cycは、1,4-シクロヘキシレンである。

20

【0056】

【化27】

-Phe- Z^{32} -Phe-	III-1	
-Phe- Z^{32} -Cyc-	III-2	
-PheL- Z^{32} -Phe-	III-3	30
-PheL- Z^{32} -Cyc-	III-4	
-Phe- Z^{32} -PheL-	III-5	
-Phe- Z^{31} -Phe- Z^{32} -Phe-	III-6	
-Phe- Z^{31} -Phe- Z^{32} -Cyc-	III-7	
-Phe- Z^{31} -Phe- Z^{32} -PheL-	III-8	
-Phe- Z^{31} -PheL- Z^{32} -PheL-	III-9	
-Phe- Z^{31} -Cyc- Z^{32} -Phe-	III-10	
-Phe- Z^{31} -Cyc- Z^{32} -Cyc-	III-11	40
-Phe- Z^{31} -PheL- Z^{32} -Phe-	III-12	
-PheL- Z^{31} -Phe- Z^{32} -Phe-	III-13	
-PheL- Z^{31} -Phe- Z^{32} -PheL-	III-14	
-PheL- Z^{31} -PheL- Z^{32} -Phe-	III-15	
-PheL- Z^{31} -PheL- Z^{32} -PheL-	III-16	

【0057】

これらの好ましい群において、 Z^{31} および Z^{32} は、上記した式IIIにおける意味

50

を有する。好ましくは、 Z^{31} および Z^{32} は、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-SO_2-$ 、 $-SO_2-O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合である。

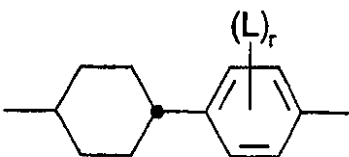
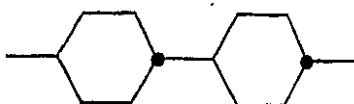
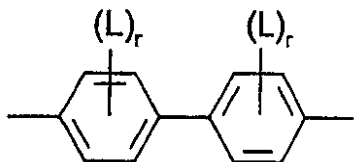
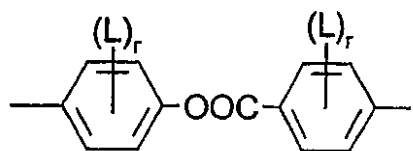
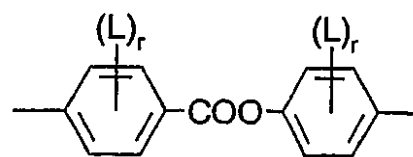
これらの好ましい式における P h e L は、極めて好ましくは、2 もしくは 3 位において L で単置換されているか、または 2 および 3 位において、もしくは 3 および 5 位において L で二置換されている 1, 4 - フェニレンを示し、L は、各々独立して、上記に示した意味の 1 つを有する。

L は、好ましくは、F、Cl、CN、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅、特に F、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃ および OCF₃、最も好ましくは F、CH₃、OCH₃ および COCH₃ である。 10

【0058】

式 III における M G は、特に好ましくは、以下の意味の 1 つを有する。

【化28】



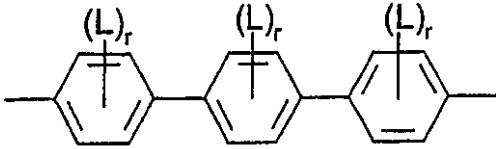
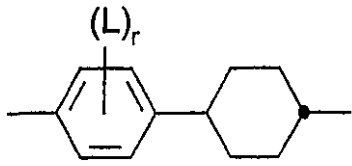
20

30

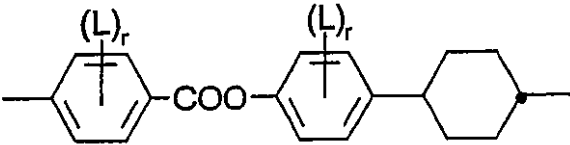
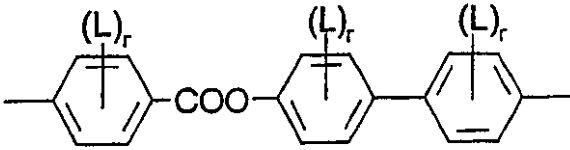
40

【0059】

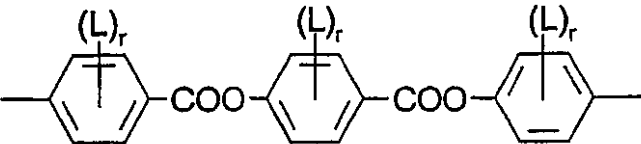
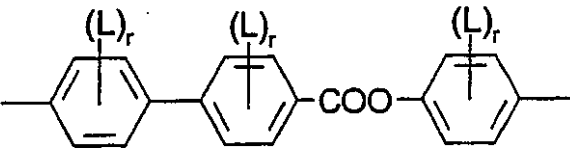
【化 2 9】



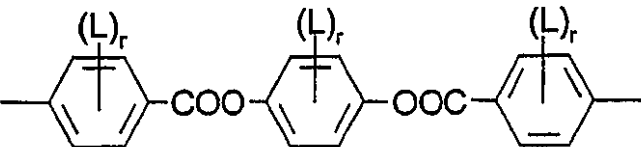
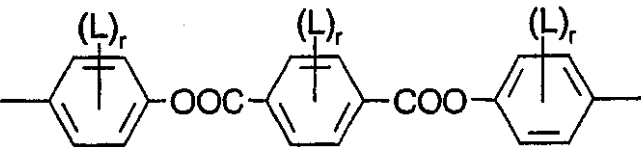
10



20



30



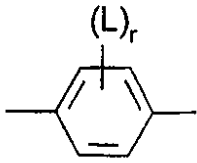
40

式中、Lは、上記に示した意味を有し、rは、0、1または2である。

【0060】

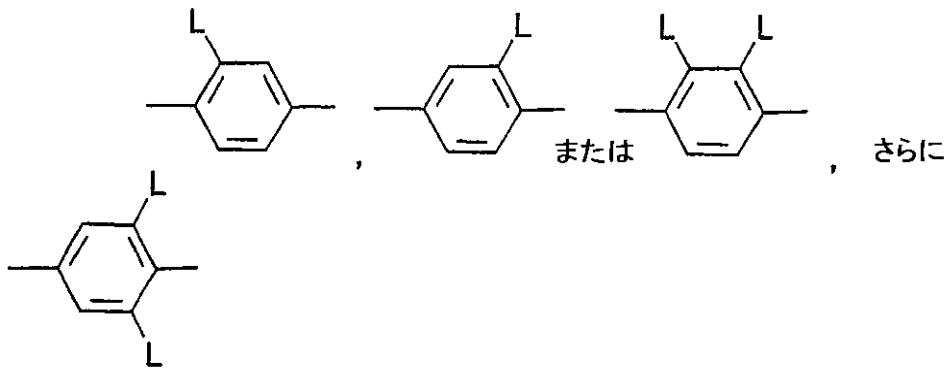
この好ましい式における基

【化 3 0】



は、極めて好ましくは、

【化 3 1】



10

20

を示し、Lは、各々独立して、上記で示した意味の1つ、好ましくは - F を有する。

【0061】

これらの好ましい化合物における $R^{2,1}$ は、特に好ましくは、CN、F、Cl、OCF₃ または1~12個のC原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基であるか、あるいは $P - (Sp - X)_n -$ について示された意味の1つを有する。

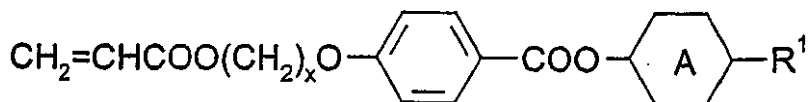
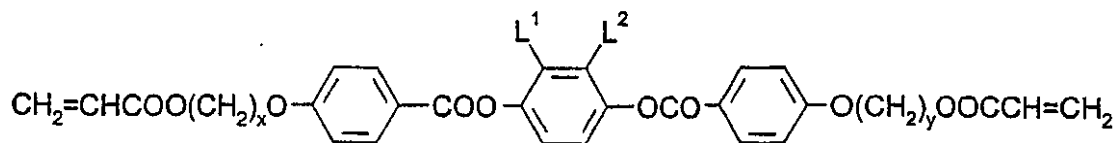
式IIで表される重合可能なメソゲン性化合物を表す典型的な例は、WO 93/22397 ; EP 0 261 712 ; DE 195 04 224 ; DE 44 08 171およびDE 44 05 316中に見出すことができる。しかし、これらの文献に開示されている化合物は、単に例と見なされるべきであり、本発明の範囲を限定するべきではない。

30

【0062】

さらに、式IIで表される化合物のような、重合可能なメソゲン性化合物を表す典型的な例を、化合物の以下のリストに示すが、これは、本発明の範囲を限定しない例示としてのみ理解されるべきである：

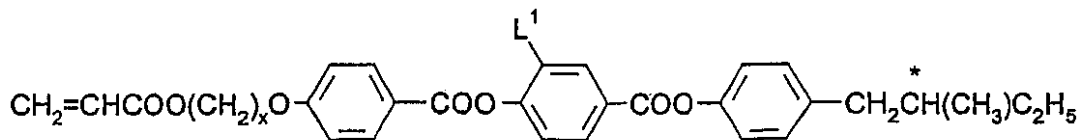
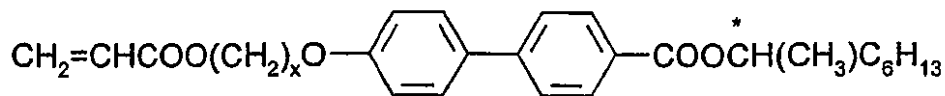
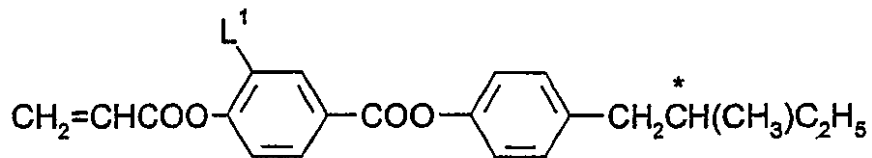
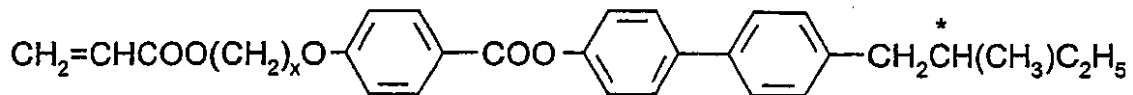
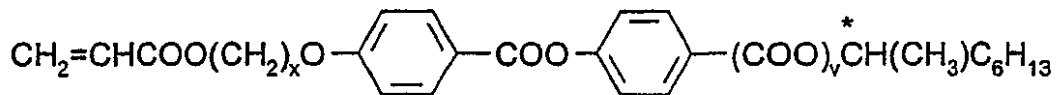
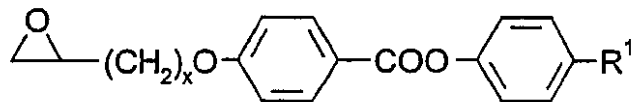
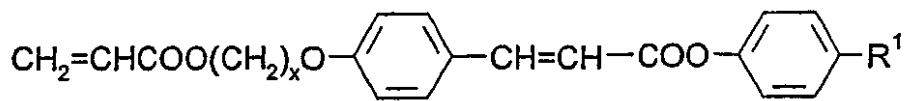
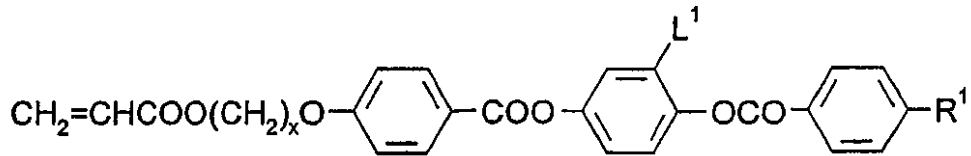
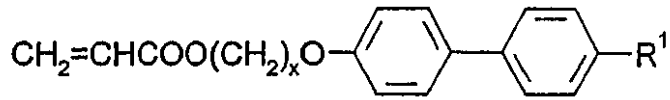
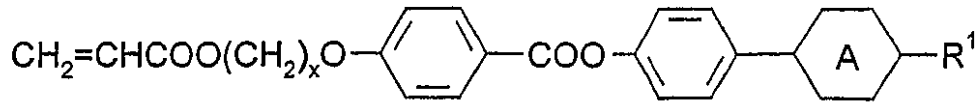
【化 3 2】



40

【0063】

【化 3 3】



10

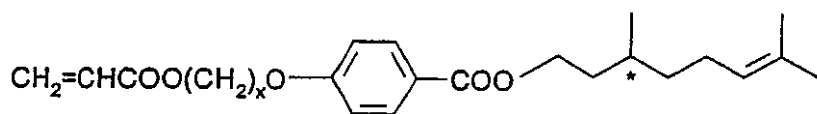
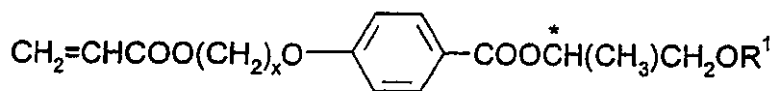
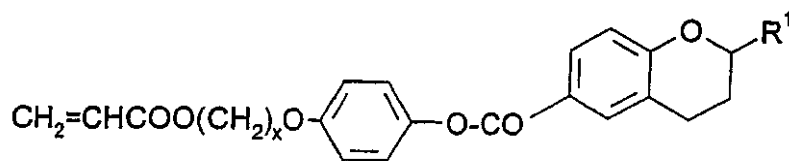
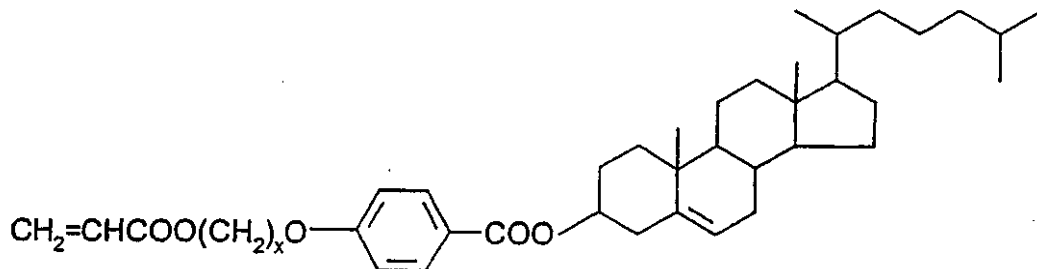
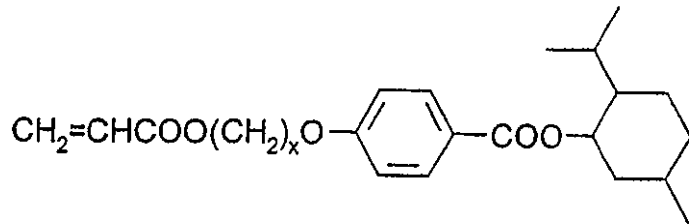
20

30

40

【 0 0 6 4 】

【化34】



【0065】

これらの化合物において、xおよびyは、各々独立して、1~12であり、vは、0または1であり、Aは、1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレン基であり、R¹は、ハロゲン、シアノまたは1~12個のC原子を有する、随意にハロゲン化されたアルキルもしくはアルコキシ基であり、L¹およびL²は、各々独立して、H、F、Cl、CNまたは1~7個のC原子を有する、随意にハロゲン化されたアルキル、アルコキシもしくはアルカノイル基である。

【0066】

好ましい態様において、本発明の重合可能な混合物は、さらに、少なくとも1種の重合可能な、および光配向可能な化合物を含む。光配向可能な化合物は、偏光した電磁放射線、特に直線偏光した光に露光することにより、均一に配向可能である。これらの配向により、側基および共成分の、同一の方向への協調的な配向および相当する程度の秩序が誘発される。1つの既知の方法は、例えばアゾ基、ケイ皮酸エステル基またはケイ皮酸アミド基の光により誘発された異性化である。既知の光配向可能な化合物および手法は、例えば、M. Schadt (Information Display 12, 1997, 14-18; Journal of the SID 5/4, 1997, 367-370およびこの中に引用された文献)並びにW0 00/34808により記載されている。これらの重合可能な、および光配向可能な化合物並びに重合可能な混合物の他の成分の配向は、その後の重合および/または架橋により凍結され、これは、好ましくは、電磁放射線により誘発され、同時に光配向可能な方法により行われ得る。好ましくはガラス転移温度より高温での、このようにして光配向した、重合した、および/または架橋した混合物のアニールにより、光により誘発された異方性の顕著な増幅がもたらされ得る。

【0067】

10

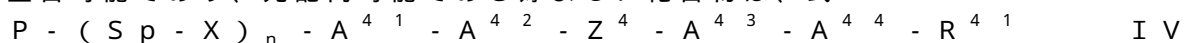
20

30

40

50

重合可能であり、光配向可能である好ましい化合物は、式 I V



式中、

P、S p、Xおよびnは、上記のように定義されており、

$R^{4\ 1}$ は、 R^1 について示した意味の1つを有し、

$A^{4\ 1}$ 、 $A^{4\ 2}$ 、 $A^{4\ 3}$ 、 $A^{4\ 4}$ は、互いに独立して、1,4-フェニレンであり、ここで、1、2、3または4個のH原子は、FまたはClにより置換されていてもよく、

$A^{4\ 1}$ 、 $A^{4\ 4}$ は、上記に示した意味に加えて、互いに独立して、単結合を示すことができ、

Z^4 は、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ または $-(O)_{s\ 1}-(CH_2)_{s\ 2}-O-CO-$ 10

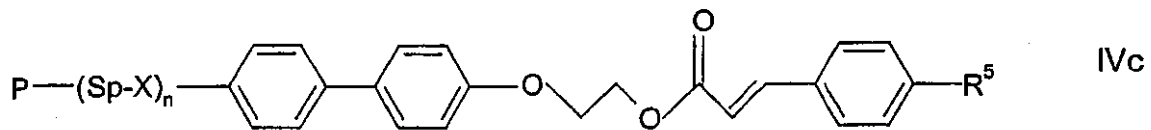
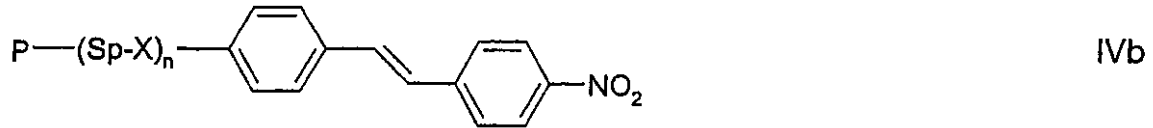
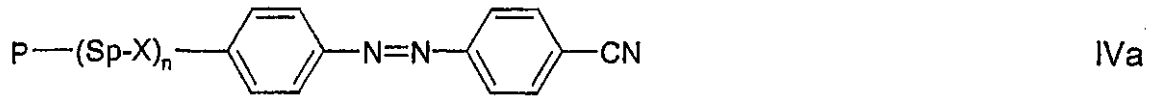
$CH=CH-$ であり、s 1は、0または1であり、s 2は、0~6である、

により示されている。

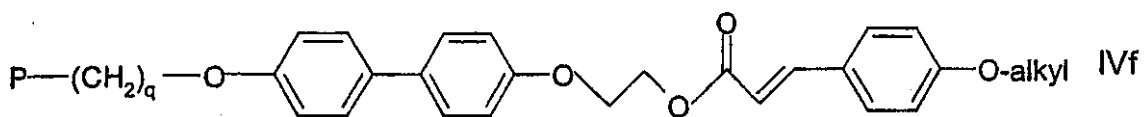
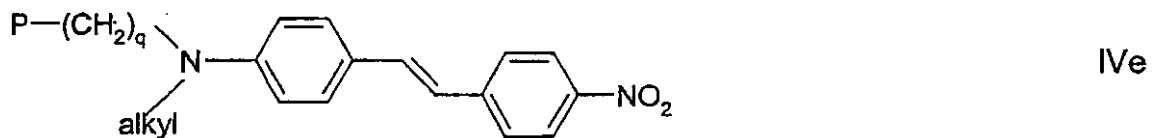
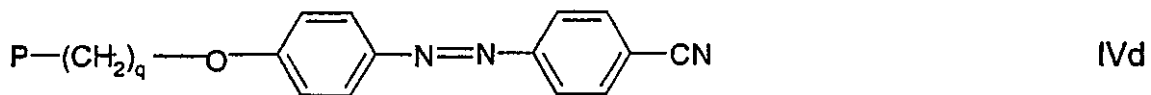
【0068】

式 I Vで表される特に好ましい化合物は、式の以下のリストから選択される。

【化 3 5】



式中、 R^5 は、 $-\text{O-alkyl}$ 、 $-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{alkyl} \end{matrix}$ または $-\text{N} \begin{matrix} \text{alkyl} \\ \text{alkyl} \end{matrix}$ である、



式中、 q は、1 ~ 12 である。

【0069】

本発明の重合可能な混合物は、好ましくは、重合段階が、化学線、特にUVまたは可視範囲における光により誘発されるべきである場合には、少なくとも1種の光開始剤を含む。

さらに、架橋したポリマー材料が望ましい場合には、本発明の重合可能な混合物はまた、2つまたは3つ以上の重合可能な官能基を有する非メソゲン性化合物を含むことができる。

【0070】

本発明の重合可能な混合物は、さらに、少なくとも1つのキラリティーの中心を有する基を含む、1種または2種以上のキラルな化合物を含むことができる。特に好適なのは、WO 98/42799に記載されているキラルな化合物、特に式I、式中、MG-Rは、本明細書中に参照により組み込むWO 98/42799に記載されている式IIaおよびIIbにより選択

10

20

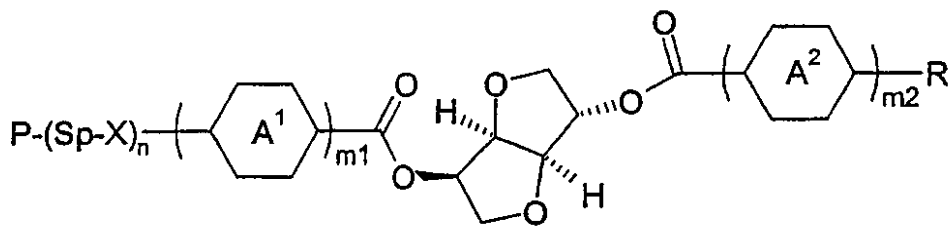
30

40

50

されている、で表される化合物である。特に好ましい化合物は、以下の式

【化36】



式中、環 A^1 、 A^2 は、互いに独立して、1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり、 m_1 、 m_2 は、互いに独立して、1または2であり、Rは、 R^1 の意味の1つを有するか、または $-(X-Sp)_n-P$ を示す、から選択される。2回出現する基、例えば A^1 、 A^2 、X、Sp、Pは、同一の、または異なる意味を有することができる。

【0071】

さらに、重合可能な混合物は、追加的に、電子および/または正孔移動特性を有する1種または2種以上の化合物を含むことができる。このような化合物の添加は、特に、エレクトロルミネセントポリマー材料およびデバイスの製造において、有用である。エミッターとしての機能に加えて、このようなデバイス、例えばOLEDまたはバックライトのエレクトロルミネセント層はまた、電子および/または正孔移動層としての機能を有することができる。これらの電子および/または正孔移動化合物は、重合可能であるか、または重合可能ではないことができる。

【0072】

電子移動能力を有する化合物を、以下に列挙するが、これらの例に限定されない：

2-(4-(1-メチル-エチル)-フェニル)-6-フェニル-4H-チオピラン-4-イリデン-プロパンジニトリル-1,1-ジオキシド

1,3-ビス(4-(4-ジフェニルアミノ)-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゼン

2-(4-ピフェニル)-5-(4-tertブチルフェニル)-1,2,3-オキサジアゾール

2-(4-メチルフェニル)-6-フェニル-4H-チオピラン-4-イリデン]-プロパンジニトリル-1,1-ジオキシド

【0073】

正孔移動能力を有する化合物を、以下に列挙するが、これらの例に限定されない：

4,4',4''-トリス(カルバゾール-9-イル)-トリフェニルアミン

1,3-ビス(4-(4-ジフェニルアミノ)-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル)ベンゼン

1,1-ビス-(4-ビス(4-メチル-フェニル)-アミノ-フェニル)-シクロヘキササン

N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-ベンジジン

N,N,N',N'-テトラキス(3-メチルフェニル)-ベンジジン

4,4'-ビス(ジベンズ-アゼピン-1-イル)-ピフェニル

【0074】

N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン

N,N,N',N'-テトラフェニルベンジジン

N,N'-ビス-(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン

4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)-ピフェニル

N,N'-ジ-(4-メチル-フェニル)-N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン

10

20

30

40

50

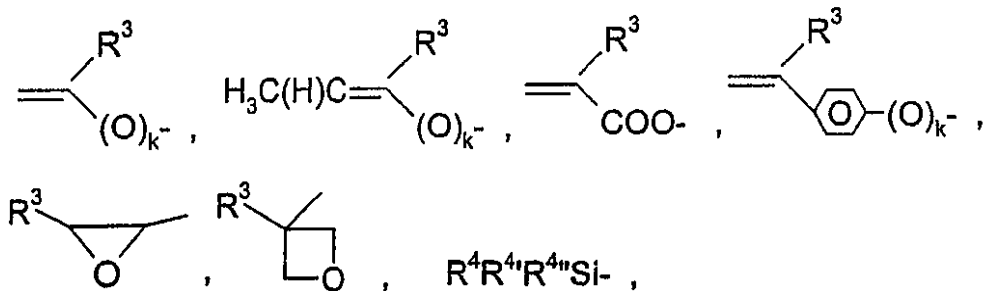
4 - (2 , 2 - ビスフェニル - エテン - 1 - イル) - トリフェニルアミン
 N - (ビフェニル - 4 - イル) - N , N - ビス (3 , 4 - ジメチル - フェニル) - アミン
 N - ビフェニル - N - フェニル - N - (3 - メチルフェニル) - アミン
 4 , 4 ' , 4 " - トリスメチル - トリフェニルアミン

【 0 0 7 5 】

以下において、基および置換基の好ましい意味を記載する。

P は、好ましくは、以下の基

【 化 3 7 】



10

式中、

R^3 は、H、Cl または 1 ~ 5 個の C 原子を有するアルキル、好ましくはメチル、エチル
 または n - プロピルであり、

20

R^4 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ は、互いに独立して、- Cl、- O - アルキルおよび / または - O
 - CO - アルキルであり、アルキルは、1 ~ 5 個の C 原子を有し、

k は、0 または 1 である、

から選択される。

【 0 0 7 6 】

P は、特に好ましくは、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、プロペニルエ
 ーテル基またはエポキシ基、極めて特に好ましくはアクリレートまたはメタクリレート基
 である。

R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ および / または $R^{4'}$ の好ましい意味は、アルキル、アルコキシお
 よびオキサアルキルである。

30

アルキル基は、直鎖状、分枝状または環状であってもよい。これは、好ましくは、直鎖
 状であり、2、3、4、5、6、7 または 8 個の炭素原子を有し、従って好ましくは、例
 えばエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチル、さらに
 メチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシルまたはペン
 タデシルである。

【 0 0 7 7 】

アルコキシ基、即ちここで、末端 CH_2 基が - O - により置換されているものは、直鎖
 状、分枝状または環状であってもよい。これは、好ましくは、直鎖状であり、2、3、4
 、5、6、7 または 8 個の炭素原子を有し、従って、好ましくは、例えばエトキシ、プロ
 ポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらにメト
 キシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコ
 キシである。

40

【 0 0 7 8 】

好ましいオキサアルキル基、即ちここで、1 つの CH_2 基が - O - により置換されてい
 るものは、好ましくは、例えば直鎖状 2 - オキサプロピル (= メトキシメチル)、2 - (
 = エトキシメチル) もしくは 3 - オキサブチル (= 2 - メトキシエチル)、2 - 、3 - も
 しくは 4 - オキサペンチル、2 - 、3 - 、4 - もしくは 5 - オキサヘキシル、2 - 、3 -
 、4 - 、5 - もしくは 6 - オキサヘプチル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 -
 オキサオクチル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - オキサノニルまたは

50

2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 -、8 - もしくは 9 - オキサデシルである。

【0079】

式 I、II および IV で表される化合物において、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ および / または $R^{4'}$ は、アキラルな、またはキラルな基であってもよい。

【0080】

好ましいキラルな基は、例えば 2 - ブチル (= 1 - メチルプロピル)、2 - メチルブチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、2 - プロピルペンチル、2 - オクチル、特に 2 - メチルブチル、2 - メチルブトキシ、2 - メチルペントキシ、3 - メチルペントキシ、2 - エチルヘキソキシ、1 - メチルヘキソキシ、2 - オクチルオキシ、2 - オキサ - 3 - メチルブチル、3 - オキサ - 4 - メチルペンチル、4 - メチルヘキシル、2 - ノニル、2 - デシル、2 - ドデシル、6 - メトキシオクトキシ、6 - メチルオクトキシ、6 - メチルオクタノイルオキシ、5 - メチルヘプチルオキシカルボニル、2 - メチルブチリルオキシ、3 - メチルバレリルオキシ、4 - メチルヘキサノイルオキシ、2 - クロロプロピオニルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルブチリルオキシ、2 - クロロ - 4 - メチルバレリルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルバレリルオキシ、2 - メチル - 3 - オキサペンチル、2 - メチル - 3 - オキサヘキシル、1 - メトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - エトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - プロポキシプロピル - 2 - オキシ、1 - ブトキシプロピル - 2 - オキシ、2 - フルオロオクチルオキシ、2 - フルオロデシルオキシである。

10

【0081】

さらに、アキラルな分枝状基 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ および / または $R^{4'}$ を含む、式 I、II および IV で表されるメソゲン性化合物は、これらが結晶化に対する傾向を減少させるため、コモノマーとして重要であり得る。このタイプの分枝状基は、一般的に 1 つより多い鎖分枝を含まない。好ましい分枝状基は、イソプロピル、イソブチル (= メチルプロピル)、イソペンチル (= 3 - メチルブチル)、イソプロポキシ、2 - メチルプロポキシおよび 3 - メチルブトキシである。

20

【0082】

式 I、II および IV におけるスペーサー基 S_p に関して、当業者がこの目的のために知られているすべての基を、用いることができる。スペーサー基 S_p は、好ましくは、重合可能な基 P に、エステルもしくはエーテル基または単結合により結合している。スペーサー基 S_p は、好ましくは、1 ~ 20 個の C 原子、特に 1 ~ 12 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキレン基であり、ここで、さらに、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH_2 基は、- O -、- S -、- NH -、- N(CH₃) -、- CO -、- O - CO -、- CO - O -、- O - CO - O -、- SO₂ - O -、- O - SO₂ -、- CH (ハロゲン) -、- CH (CN) -、- CH = CH - または - C - C - により置換されていてもよい。

30

【0083】

代表的なスペーサー基 S_p は、例えば、- (CH₂)_o -、- (CH₂CH₂O)_r - CH₂CH₂ -、- CH₂CH₂ - S - CH₂CH₂ - または - CH₂CH₂ - NH - CH₂CH₂ - であり、o は、2 ~ 12 の整数であり、r は、1 ~ 3 の整数である。

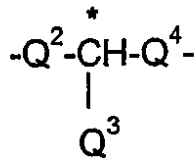
40

好ましいスペーサー基 S_p は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン - チオエチレン、エチレン - N - メチル - イミノエチレンおよび 1 - メチルアルキレンである。

【0084】

本発明の 1 つの態様において、式 I、II および / または IV で表される重合可能な化合物は、式 V :

【化 3 8】



V

式中、

Q^2 は、1 ~ 10 個の C 原子を有するアルキレンもしくはアルキレンオキシ基または単結合であり、

Q^3 は、ハロゲン、シアノ基または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基であり、

Q^4 は、 Q^2 とは異なる、1 ~ 10 個の C 原子を有するアルキレンもしくはアルキレンオキシ基または単結合である、

で表されるキラルな基であるスペーサー基 S_p を含む。

【0085】

特に、好ましいのは、式中 n が 1 である、式 I、II および IV で表される化合物である。

式 I、II および / または IV で表される化合物が、 $P-S_p-X$ - またはアルキルのような基を含む場合には、2 回または 3 回以上、これらの基は、同一であるかまたは異なり得る。

【0086】

上記および以下に開示されている、式 I および II で表される重合可能な化合物を、自体公知であり、上記で引用した文献および、例えば有機化学の標準的な学術書、例えば Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart に記載されている方法により製造することができる。他の製造方法を、例から採用することができる。

本発明のルミネセントポリマー材料は、本発明の重合可能な混合物を重合させることにより得られる。

【0087】

2 種の異なるタイプのルミネセントポリマー材料を、区別することができる。第 1 の種類のルミネセントポリマー材料において、蛍光の場合におけるルモフォア単位または発蛍光団単位とも記載される、ルミネセント発色団単位は、ホストとして作用するポリマーマトリックス中に含まれるのみであり、化学結合は、ルモフォア単位とポリマー鎖との間に形成しない。第 2 の種類のルミネセントポリマー材料は、ポリマー鎖に化学的に結合したルモフォア単位を示す。ここで、ルモフォア単位は、主鎖および / または側鎖の一部である。本発明におけるルミネセントポリマー材料は、好ましくは、第 2 の種類のものである。主鎖および / または側鎖の一部である、ルモフォア単位 (1 または 2 以上) に加えて、さらなるルモフォア単位が、ポリマーマトリックス中に、ポリマー鎖へのいかなる化学結合をも伴わずに含まれるのみであることが可能である。

【0088】

好ましくは、このような材料は、以下の段階を含む方法により得られる：

- 重合可能な混合物の薄層を形成すること、
- 薄層中の混合物の化合物の分子を、均一な配向またはパターン化された配向に配向させて、各々のパターンにおいて配向が均一であるようにすること、
- 前記重合可能な材料を重合させること。

【0089】

この方法に特に適するのは、本発明の少なくとも 1 種の重合可能なメソゲン性化合物を含む、重合可能な混合物である。

【0090】

10

20

30

40

50

好ましくは、段階 a) を、重合可能な混合物の薄層を担体材料上に、または基板上に、または 2 枚の基板の間に塗布することにより、行う。薄いフィルムは、好ましくは、 $1 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ 、特に $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲内、最も好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内の厚さを有する。1 枚または 2 枚の基板を用いる場合には、重合段階 c) の後に、一方または両方の基板を、好ましくは取り外す。有利には、担体材料および/または基板は、少なくともルミネセントポリマー材料の励起および/または発光の波長範囲においては、透明である。この手順により、前述の厚さのルミネセントポリマーフィルムが得られ、これは、構造化されているか、または構造化されていないことができる。構造化を、ルミネセントポリマー材料をパターン化された基板上に塗布するか、または材料もしくはフィルムを、既知の手法、例えばリソグラフィーによりパターン化することにより、達成することができる。

【0091】

配向を、既知の配向手法、例えば導入において述べた手法により、達成する。好ましい手法は、例えば上記に引用した M. Schadt により記載されている光配向である。光配向段階を用いる場合には、本発明の少なくとも 1 種の重合可能な、および光配向可能な化合物を含む重合可能な混合物が、好ましい。また、コレステリック的に秩序づけられたポリマー材料の層を製造するための、WO 00/34808 に記載されている手法が、適用可能である。

重合段階 c) を、好ましくは、配向した薄層を熱または化学放射線に暴露することにより行う。

【0092】

ポリマー鎖は、部分的に、または完全に架橋していてもよい。硬化方法において、配向した材料の重合可能な基は、反応して、架橋されたポリマーフィルムを形成する。これにより、配向が凍結される。重合を、例えば、照射の下で分解して重合反応を開始する遊離基を生成する光開始剤の補助により、UV 光に露光することにより、行うことができる。他の好ましい態様において、遊離基の代わりに、カチオンと共に光硬化するカチオン性光開始剤を用いる。また、重合を、ある温度より高温に加熱された際に分解する開始剤により、開始することができる。

【0093】

遊離基重合を阻害し得る酸素を排除するために、例えば PET を含む層を、薄層の最上部に積層させることができるか、または、あるいはまた、硬化を、窒素雰囲気下で行うことができる。カチオン性光開始剤を用いる際には、酸素排除は必要ではなく、水を排除しなければならない。

【0094】

上記したように、ポリマー材料を、特に材料のガラス転移温度より高温でアニールして、異方性を増幅させ、従って一層高い二色比を得ることが、有利である場合がある。アニールを、好ましくは、1 時間と数日との間で、特に 2 時間から 3 日間までで行う。

しかし、これらの方法は、本発明の範囲を限定するべきではない例としてのみ理解されるべきである。当業者は、重合を行う他の好適な方法を、容易に見出すことができる。

【0095】

混合物が、1 つの重合可能な基を有する (一官能価) 重合可能な成分と、2 つまたは 3 つ以上の重合可能な基を有する (多官能価) 重合可能な成分とを、共に含むことができるため、重合および架橋を、同一のプロセスにおいて行う。

多官能価メソゲン性または非メソゲン性成分の濃度を変化させることにより、架橋密度およびこれにより製品特性、例えばガラス転移温度、光学的特性の温度依存性、熱的および機械的安定性並びに耐溶剤性を、容易に調整することができる。

【0096】

本発明のルミネセントポリマー材料を、顔料フレークの製造のために用いることができる。得られたルミネセントポリマーフィルムを、所望の寸法の小さい粒子に粉碎して、ルミネセント顔料フレークを得る。段階 a) において、担体材料を被覆する場合には、好ましくは小板形状の担体材料を選択する。担体材料として、例えば天然または合成雲母 (白

雲母または金雲母)、カオリン、タルク、シリカフレーク、ガラスフレークまたはこれらの材料の2種もしくは3種以上の混合物を、用いることができる。本発明の好ましい態様において、雲母を、担体材料として用いる。顔料フレークの製造、これらの特徴およびこれらの使用の詳細な記載は、WO 98/42799に示されており、これを参照により組み込む。本発明の式Iで表される1種または2種以上の化合物を、WO 98/42799および本出願の従来技術の章に記載されている、式I*で表される化合物の代わりに、またはこれに加えて、用いることができる。

【0097】

本発明のルミネセントポリマーおよびこれから製造された製品を、導入において述べたディスプレイデバイスにおいて用いることができる。さらに、これらを、例えばバックライト、切換素子およびルミネセントパターンを組み合わせた、US 4,822,144またはWO 00/57239による電気光学的カラーディスプレイにおいて用いることができる。

10

上記で、および以下で述べるすべての出願、特許明細書および刊行物の完全な開示を、本出願中に参照により導入する。

【0098】

前述の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、この精神および範囲を逸脱せずに、本発明の種々の変更および修正を行って、本発明を種々の使用および条件に適合することができるようにすることができる。

さらなる労力を伴わずに、当業者は、前述の記載を用いて、本発明をこの最も完全な範囲で用いることができると考えられる。従って、以下の例は、単に例示的であり、いかなる方法によっても開示の残りを限定するものではないと考えるべきである。

20

【0099】

上記および以下の例において、他に示さない限り、すべての温度を、未補正で摂氏度で述べ、すべての部および百分率は、重量によるものである。二色比Rは、入射する直線偏光した光の波ベクトルが、分子の配向の方向に平行である、吸光度 E_p の、入射する直線偏光した光の波ベクトルが、分子の配向の方向に垂直である、吸光度 E_s に対する比 E_p/E_s である。二色比は、ポリマー材料の異方性の基準である。

【0100】

例

以下の例を、本発明をさらに例示するために述べ、本発明の精神または範囲を限定するものと考慮すべきではない。

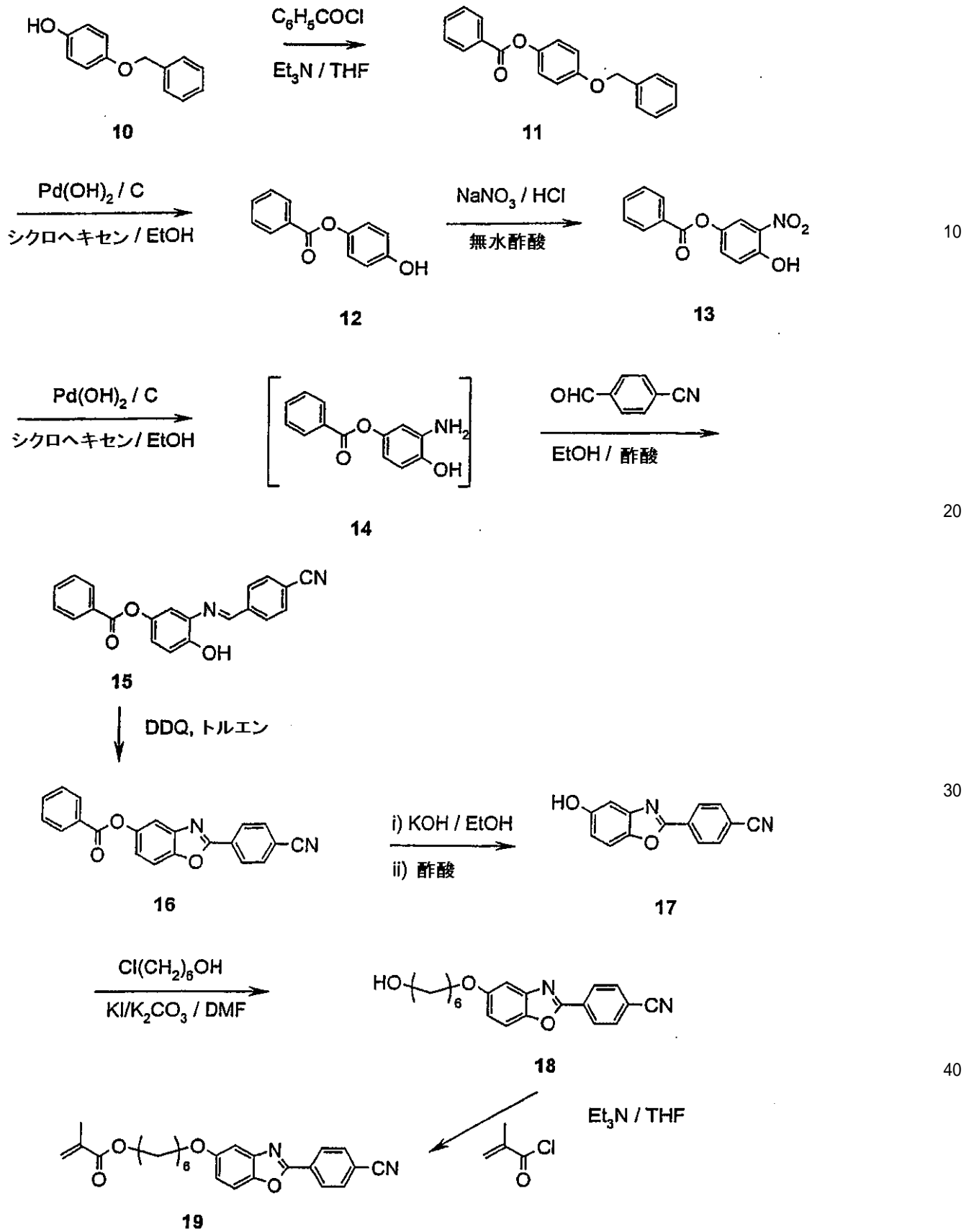
30

【0101】

例1

5 - (6 - メタクリロイルオキシヘキシルオキシ) - 2 - (4' - シアノフェニル) ベンゾキサゾールの合成

【化 3 9】



【0102】

1.1 安息香酸 4 - ヒドロキシ - 3 - ニトロフェニル 13 の合成

7 ml の塩化ベンゾイルを、4 - ベンジルオキシフェノール 10 (0.05 mol) お

よびトリエチルアミン (0.06 mol) を乾燥テトラヒドロフランに溶解した溶液に、室温で滴加した。得られた混合物を、30分間攪拌し、次に沈殿物を濾別した。溶液を、飽和 Na_2CO_3 溶液 (2 x 100 ml) および水 (3 x 100 ml) で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥し、蒸発乾固して、安息香酸 4 - ベンジルオキシフェニル 11 が、白色固体として得られた。炭素上の $\text{Pd}(\text{OH})_2$ (3.9 g) を、アルゴンの下で、無水エタノール (170 ml) およびシクロヘキセン (85 ml) 中の安息香酸 4 - ベンジルオキシフェニル 11 (0.04 mol) の沸騰混合物に、次第に加えた。2時間後、反応を、室温に冷却し、濾過し、真空の下で蒸発させて、安息香酸 4 - ヒドロキシフェニル 12 が、白色固体として得られた。安息香酸 4 - ヒドロキシフェニル 12 (0.04 mmol) をジクロロメタン (94 ml) およびジエチルエーテル (189 ml) に溶解した溶液を、 NaNNO_3 (0.04 mol) を濃 HCl (35.4 ml) および H_2O (47 ml) に溶解した、攪拌した溶液に、室温で加えた。次に、無水酢酸 (0.6 ml) を加え、反応を、4時間攪拌し続けた。有機相を分離し、水性層を、ジエチルエーテル (2 x 60 ml) で抽出した。混ぜ合わせた有機層を、 MgSO_4 上で乾燥し、溶媒を、減圧下で除去した。得られた固体を、エタノールから再結晶して、安息香酸 4 - ヒドロキシ - 3 - ニトロフェニル 13 が、スポンジ状黄色固体として得られた。

10

【0103】

1.2 中間体イミン 15 の合成

オルト - ニトロフェノール 13 を、無水エタノールおよびシクロヘキセン (ニトロ誘導体 1 グラムあたり約 45 ml) に、攪拌しながら溶解した。沸点に達した後、炭素上の $\text{Pd}(\text{OH})_2$ (ニトロ誘導体の重量の約 30%) を、アルゴンの下で加えた。出発物質の消費の後に (約 4 時間)、反応を、室温に冷却し、濾過した。溶媒を、真空の下で除去して、オルト - アミノフェノール 14 が、油状物として得られた。この油状物を、さらに精製せずに、無水エタノールに溶解し、アルゴンの下で、適切な 4 置換ベンズアルデヒドを無水エタノールに溶解した溶液に加えた。混合物を、酢酸 (触媒量) と共に還流温度に加熱し、12時間攪拌した。次に、得られた溶液を濃縮し、無水エタノールから再結晶し、対応するイミン 15 が得られた。

20

【0104】

1.3 5 - ベンゾイルオキシ - 2 - (4' - シアノフェニル) ベンゾキサゾール 16 の合成

2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノ - 1, 4 - ベンゾキノン (DDQ) (12.00 mmol) を、イミン 15 (6.00 mmol) を還流温度に加熱したトルエン (200 ml) に溶解した溶液に、次第に加えた。2時間後、反応を、室温に冷却し、飽和 NaHCO_3 溶液 (200 ml) を加えた。混合物を、ジクロロメタン (4 x 100 ml) で抽出し、混ぜ合わせた有機層を、水 (4 x 100 ml) で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥した。溶液を真空の下で濃縮した後に、化合物を、シリカゲル上で精製した。

30

【0105】

1.4 2 - (4' - シアノフェニル) - 5 - ヒドロキシベンゾキサゾール 17 の合成

KOH (5 ml の水中 200 mg) の溶液を、5 - ベンゾイルオキシ - 2 - (4' - シアノフェニル) ベンゾキサゾール 16 (3.67 mmol) をテトラヒドロフラン (100 ml) および 96% エタノール (25 ml) に溶解した溶液に、室温で滴加した。2時間攪拌した後に、大量の水を加え、得られた混合物を、酢酸で中和した。テトラヒドロフランを、減圧下で除去して、2 - (4' - シアノ) フェニル - 5 - ヒドロキシベンゾキサゾール 17 を沈殿させた。

40

【0106】

1.5 2 - (4' - シアノフェニル) - 5 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) ベンゾキサゾール 18 の合成

2 - (4' - シアノフェニル) - 5 - ヒドロキシベンゾキサゾール 17 (3.2 mmol)、6 - クロロ - 1 - ヘキサノール (3.52 mmol)、 K_2CO_3 (4.8 mmol) および KI (0.64 mmol) の DMF (100 ml) 中の混合物を、還流温度に

50

4時間維持した。室温となった後に、水を加え、反応混合物を、ヘキサン/酢酸エチル(1:2)で抽出した。混ぜ合わせた有機抽出物を、水で洗浄し、乾燥し、蒸発させ、再結晶した。

【0107】

1.6 5-(6-メタクリロイルオキシヘキシルオキシ)-2-(4'-シアノフェニル)ベンゾキサゾール19の合成

塩化メタクリロイル(2.2mmol)を、2-(4'-シアノフェニル)-5-(6-ヒドロキシヘキシルオキシ)ベンゾキサゾール18(1.49mmol)、トリエチルアミン(2.96mmol)および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(3mg)をTHF(50ml)に溶解した溶液に、50℃でアルゴンの下で加えた。24時間後、10%のNH₄Cl水溶液(50ml)を加えた。混合物を、DCMで抽出し、混ぜ合わせた有機抽出物を、水で洗浄し、乾燥し、蒸発させ、再結晶させた(融点=89℃)。

生成物19をTHFに溶解した溶液は、以下のものを示す：

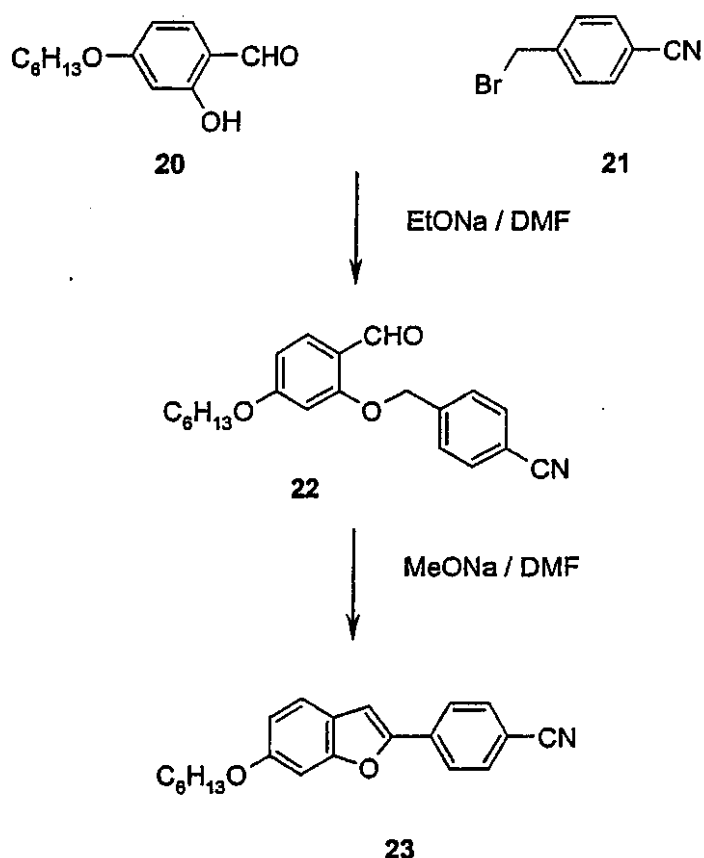
$\lambda_{max} = 336 \text{ nm}$ (励起)、 $\lambda_{fl} = 442 \text{ nm}$ (蛍光)。

【0108】

例2

2-(4'-シアノフェニル)-5-ヘキシルオキシベンゾフランの合成

【化40】



【0109】

4-ヘキシルオキシ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド20(13.5mmol)を乾燥DMF(12ml)に溶解した溶液を、ナトリウム(15mmol)を無水エタノール(9.5ml)に溶解した溶液に加えた。20分間攪拌した後に、乾燥DMF(10ml)中の臭化4-シアノベンジル21(15mmol)を加え、混合物を、4時間加熱して還流させた。エタノールを、減圧下で除去し、得られた溶液を、氷/水(60g)およびメタノール(20ml)中に注入した。得られた白色沈殿物を、濾過により単離し、水で

完全に洗浄し、乾燥した。固体を、2 - (4 ' - シアノベンゾイルオキシ) - 4 - ヘキシルオキシベンズアルデヒド (7 . 8 5 g、8 6 %) として同定した。2 - (4 ' - シアノベンゾイルオキシ) - 4 - ヘキシルオキシベンズアルデヒド 2 2 (4 . 4 5 m m o l) を乾燥 DMF (1 0 m l) に溶解した溶液を、ナトリウム (4 . 6 m m o l) をメタノール (2 m l) に溶解した溶液に加えた。混合物を、還流温度において、1 時間攪拌した。室温に冷却した後に、メタノールを加えた (2 0 m l) 。粗製の白色沈殿物を濾過し、シリカゲル上のフラッシュカラムクロマトグラフィーにより、ヘキサン / 酢酸エチル (9 : 1) を溶離剤として用いて精製して、所要の 2 - (4 ' - シアノフェニル) - 5 - ヘキシルオキシベンゾフラン 2 3 が得られた。

【 0 1 1 0 】

10

生成物 2 3 を T H F に溶解した溶液は、2 0 8 n m および 3 4 4 n m において吸収帯を示し、4 0 9 n m において蛍光を示した。

生成物 2 3 を、重合可能な化合物に、当業者に知られている方法、例えばヘキシルエーテルの切断並びに例 1 . 5 および 1 . 6 と同様の合成段階により、変換することができる。

【 0 1 1 1 】

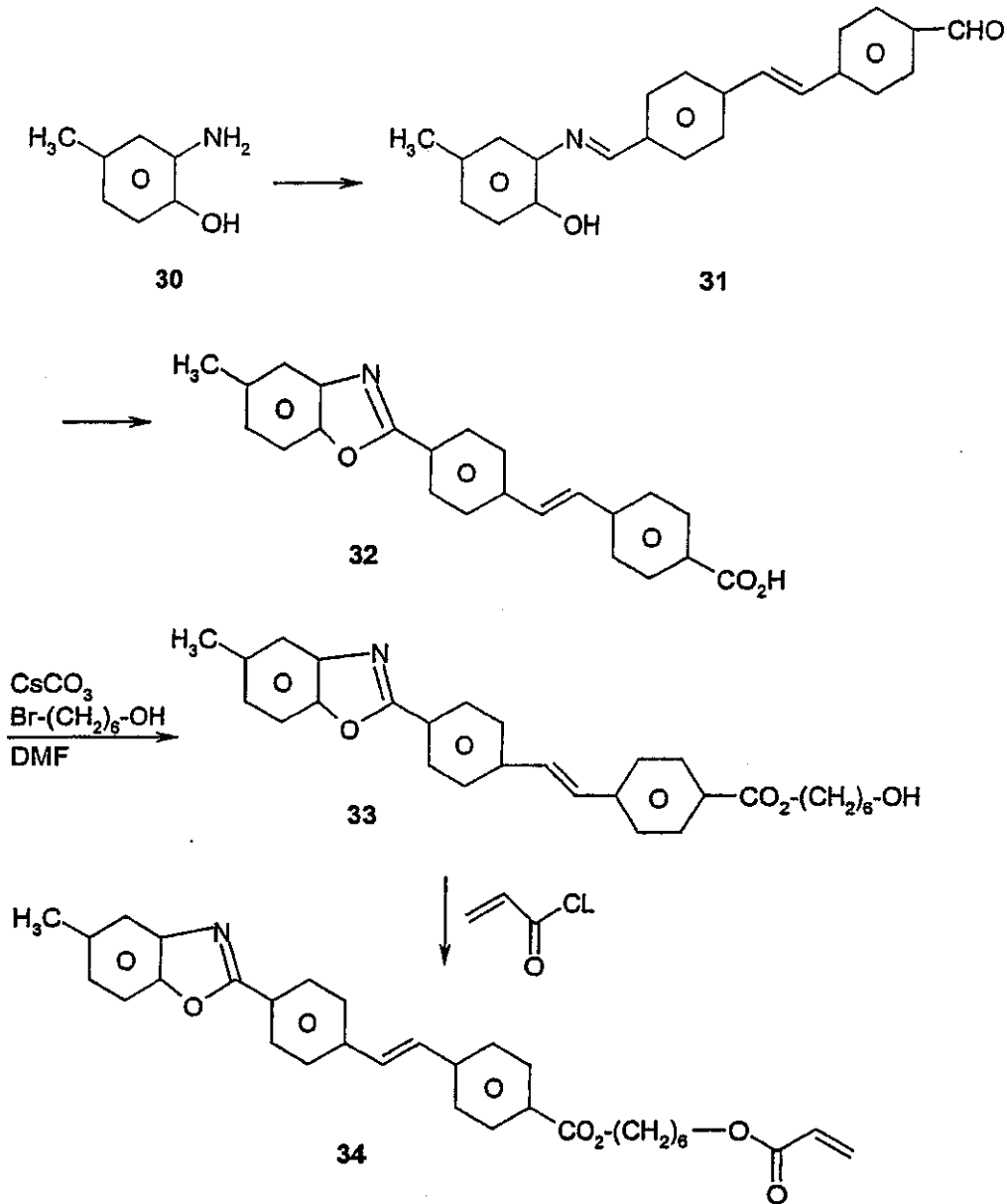
例 3

ベンゾキサゾール誘導体 3 4 の合成

2 - アミノ - 1 - ヒドロキシ - 4 - メチルベンゼン 3 0 から開始して、ベンゾキサゾール誘導体 3 4 を、前述の例 1 における反応段階 1 . 2 ~ 1 . 6 (化合物 1 4 ~ 1 9) と同様の方法において合成する。

20

【化 4 1】



10

20

30

【0112】

以下に定義する混合物 M 2 中の生成物 3 4 の溶液は、370 nm において吸収帯を示し、445 nm において発光帯を示し、二色比は、 $R = 1.2$ である。

【0113】

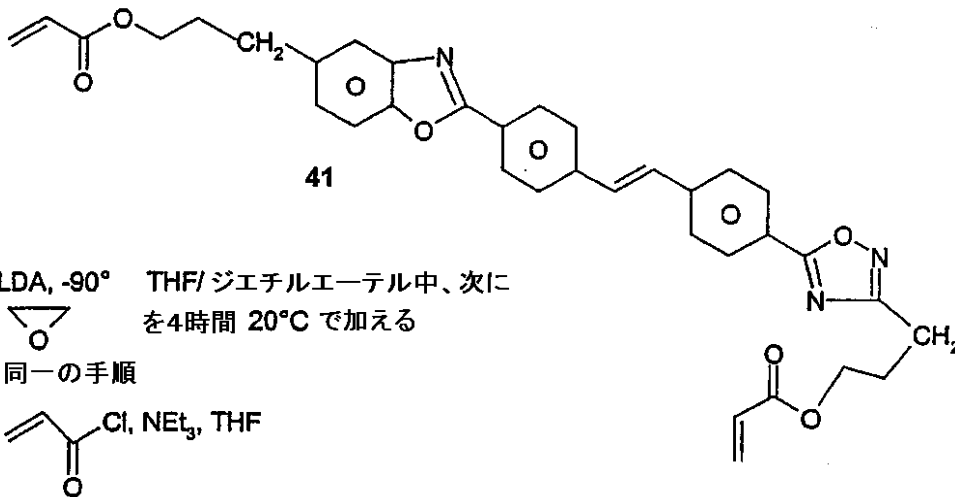
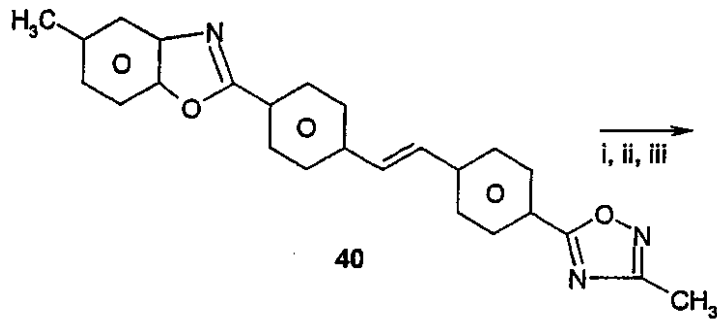
例 4

ベンゾキサゾールジアクリレート 4 1 の合成

40

例 1 および 3 と同様にして合成することができる、ベンゾキサゾール化合物 4 0 から開始して、ベンゾキサゾールジアクリレート 4 1 が、以下のスキームに従って得られる：

【化 4 2】



10

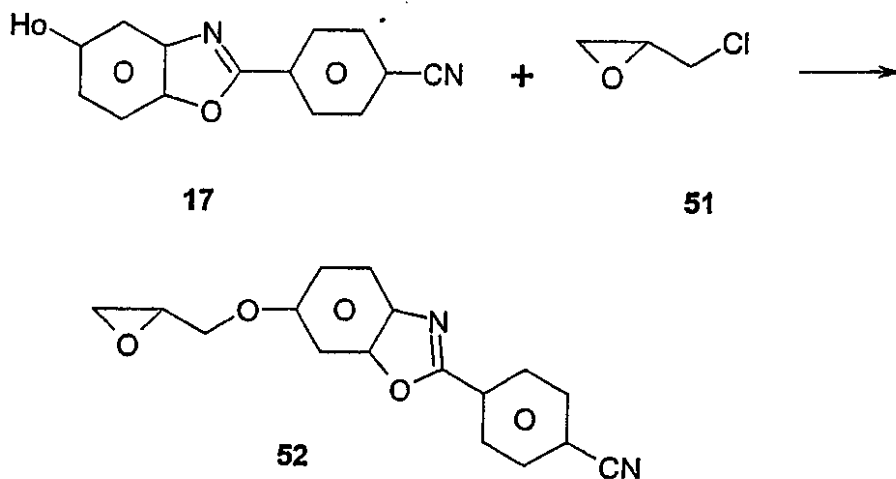
20

【 0 1 1 4】

例 5

5 - グリシジルオキシ - 2 - (- 4 ' - シアノフェニル) - ベンゾキサゾール 5 2 の合成

【化 4 3】



30

40

0.05 mol のベンゾキサゾール 17 (例 1 において示した合成) および 0.05 mol のエピクロルヒドリン 51 を、粉末状 KOH (0.1 mol) を 50 ml のテトラヒドロフランに懸濁させた懸濁液に加えた。16 時間室温 (20) で攪拌し、4 時間加熱して還流させた後、反応混合物を、水中に注入した。有機相の分離および水相の酢酸エチルでの抽出の後に、混ぜ合わせた有機相を乾燥し、蒸発させて、52 が得られた。

生成物 52 を、以下に定義する混合物 M1 に溶解した溶液は、341 nm において吸収

50

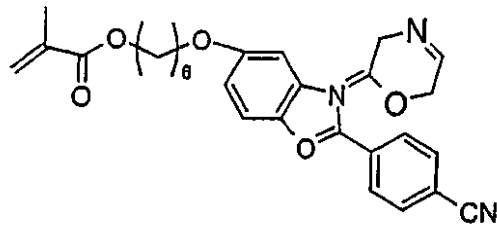
帯を示し、449 nmにおいて発光帯を示し、二色比は $R = 3$ である。

【0115】

例6

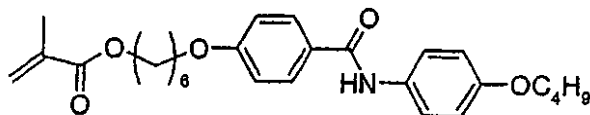
コポリマーの合成

【化44】

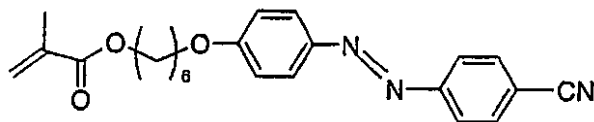


19

10



24



25

20

70重量%の液晶マトリックス形成モノマー24 (R. Ruhmann et al., Acta Polymer, 41, 1990, 492-497)、15重量%の光配向可能なモノマー25 (S. Czaplá et al., Makromol Chem., 194, 1993, 243-250)および15重量%のルミネセントモノマー19 (前述のようにして合成した) からなる混合物を、これらをアルゴンの下で、新たに蒸留したDMFまたはTHFに溶解する(約10重量%)ことにより、製造した。

【0116】

溶液を、いくつかの真空/アルゴンサイクルにより脱ガスし、70℃に加熱した。次に、AIBN (アゾ - ビス - イソブチロニトリル) (1~5重量%)を加え、溶液を、少なくとも48時間攪拌した。ポリマーを、反応混合物を低温の96%エタノールまたはエーテル上に注入することにより、沈殿させ、濾過した。精製を、ポリマーを溶解し(DCMまたはクロロホルムに)、これを沈殿させる(エタノール、メタノールもしくはジエチルエーテル中に)ことにより、またはソックスレー装置中で抽出することにより、行った。最終的なポリマーを、真空の下で40℃で24時間乾燥した。

30

【0117】

得られたコポリマー(分子量約6000)は、283 nmおよび350 nmにおいて2つの吸収帯を示し、青色蛍光($\lambda_{exc} = 335$ nmにおいて $\lambda_{em} = 438$ nm)を示した。THFに溶解した約 10^{-6} Mの溶液の発光スペクトルを、最大吸収における励起により、記録した。

スメクティックA相が観察された($T_g = 39$ ℃、 $T_i = 107$ ℃、ここでTは、ガラス(g)から中間相への、およびメソからアイソトロピック(i)相への転移温度を示す)。

40

【0118】

さらに、スピンコートしたフィルム(2000 rpm、30秒)を、コポリマーのTHF溶液(0.15 mmol)から製造した。フィルムを、少なくとも1日貯蔵した。照射を、365 nmにおけるArレーザー(43 mW/cm²)の偏光した光を用いて、行った。露光の時間は、5分であった。照射手順の後に、フィルムを、90℃で、液晶状態で3日間アニールした。コポリマーフィルムは、366 nmにおいて、2.5の二色比Rを示した。

【0119】

50

例 7

液晶媒体 M 1 の組成

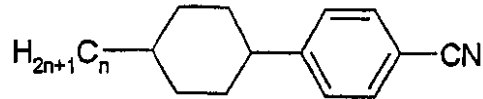
混合物 M 1 は、以下の成分からなる：

PCH - 3	12 重量%
PCH - 5	18 重量%
PCH - 7	12.5 重量%
BCH - 5	7.5 重量%
CB - 15	50 重量%

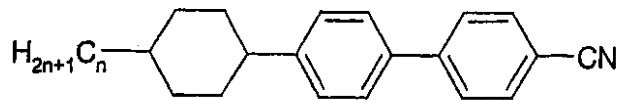
ここで、略語は、以下の意味を有する。

【化 4 5】

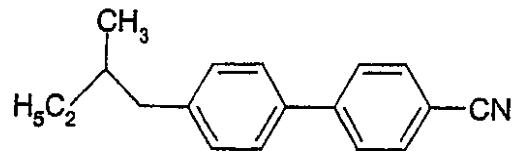
PCH-n



BCH-n



CB-15



式中 n は、3、5 または 7 である。

【0120】

例 1、2、3、4 および 5 の生成物を、各々の場合において、混合物に加え、これを次に、ラビングしたポリイミドの配向層を有する 10 μm のセル中に導入する。吸光度値 E_p および E_s を、所定の波長において測定し、二色比 R を計算する。

【0121】

例 8

液晶媒体 M 2 の組成

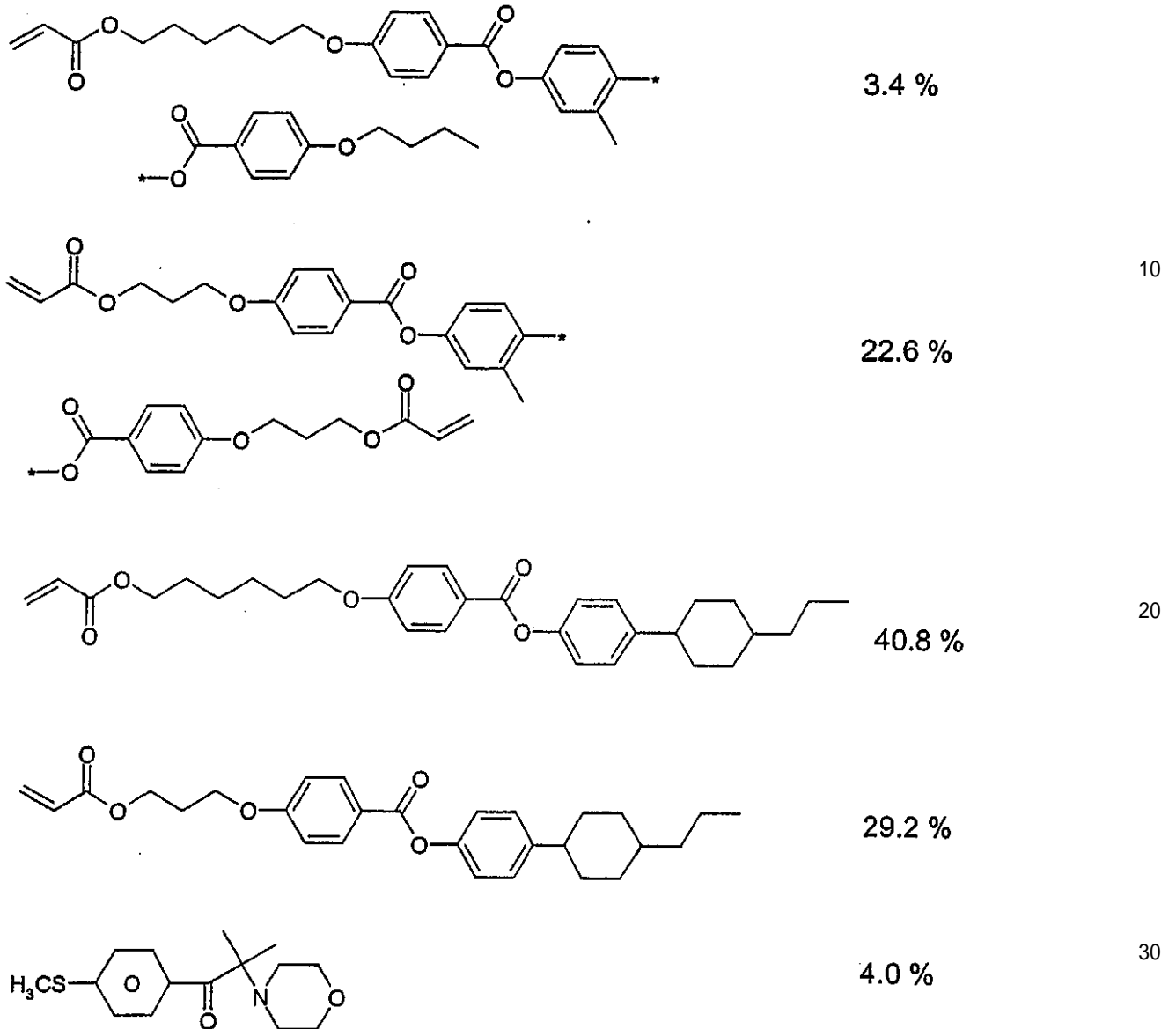
液晶および重合可能な混合物 M 2 は、以下の成分からなる（百分率は重量による）：

10

20

30

【化 4 6】



2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

400ppm

例 1、2、3、4 および 5 の生成物を、各々の場合において、混合物に加え、これを次に、ラビングしたポリイミドの配向層を有する 10 μm のセル中に導入する。吸光度値 E_p および E_s を、所定の波長において測定し、二色比 R を計算する。

【 0 1 2 2】

THF に溶解した 15 mg の例 4 の生成物を、1 g の液晶媒体 M 2 と混合した。この混合物から、層を、スピンコートにより製造した。基板として、ポリイミドで被覆したガラスを用いた。層の製造の後に、これを、10 分間 40 $^\circ\text{C}$ で焼戻し、その後 10 mW / cm^2 で、361 nm において架橋させた。架橋度を増大させるために、層を、再び 10 分間 40 $^\circ\text{C}$ で焼戻しした。得られた層は、15.0 の二色比 R を示した。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C09K11/06 H01L51/30	C07D307/79 C09K19/34
	C08G61/12	C07D263/56
		H05B33/14
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C09K	C07D C08G H05B H01L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KIM S; SOHN J; PARK S Y: "Synthesis of Liquid Crystalline Monomers and Side-chain Polymers Containing 2-Phenylbenzoxazole in Mesogenic Unit" BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 20, no. 4, 1999, pages 473-477, XP002260003 cited in the application the whole document	1-18
X	EP 0 640 676 A (CANON KK) 1 March 1995 (1995-03-01) page 11, line 40 - line 50; claims 1-20; examples 1-19,1-78,1-133,1-198	1-7
X	EP 1 138 713 A (SHARP KK) 4 October 2001 (2001-10-04) example 6	13,14, 16-18
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
& document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
31 October 2003		13/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06448

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 553 950 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 4 August 1993 (1993-08-04) page 17, line 45 - line 55 ---	1-7
P, X	EP 1 283 205 A (UENO SEIYAKU OYO KENKYUJO KK) 12 February 2003 (2003-02-12) paragraph '0124! - paragraph '0125!; examples 4-2, 4-4	1-7
X	& WO 01 087859 A (KABUSHIKI KAISHA UENO SEIYAKU OYO KENKYUJO) 22 November 2001 (2001-11-22) the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/06448**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP 03 06448

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Present claims 1-18 relate to an extremely large number of possible compounds, devices and methods. In fact, the claims contain so many options, variables, possible permutations and provisos that a lack of clarity (and conciseness) within the meaning of Article 6 PCT arises to such an extent as to render a meaningful search of the claims impossible.

Consequently, the search has been carried out for those parts of the application which do appear to be clear and concise, namely for compounds as produced in the examples and a reasonable generalisation thereof:

The only structural feature that appears to be sufficiently supported and disclosed is a structure according to claim 1, formula I, in which W=CH or W=N; Q=O; A2=1,4-phenylene. The search for claims 1-18 has been restricted to compounds, devices and methods comprising this structure.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPD policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06448

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0640676	A	01-03-1995	JP 3230024 B2	19-11-2001
			JP 7097354 A	11-04-1995
			JP 3216752 B2	09-10-2001
			JP 7133244 A	23-05-1995
			DE 69416057 D1	04-03-1999
			DE 69416057 T2	01-07-1999
			EP 0640676 A1	01-03-1995
			US 5653913 A	05-08-1997
EP 1138713	A	04-10-2001	GB 2360776 A	03-10-2001
			EP 1138713 A2	04-10-2001
			JP 2001335622 A	04-12-2001
			US 2003021788 A1	30-01-2003
			US 2002041976 A1	11-04-2002
EP 0553950	A	04-08-1993	JP 3237905 B2	10-12-2001
			JP 6036877 A	10-02-1994
			EP 0553950 A2	04-08-1993
			JP 5326146 A	10-12-1993
			US 5343050 A	30-08-1994
EP 1283205	A	12-02-2003	EP 1283205 A1	12-02-2003
			US 2002151720 A1	17-10-2002
			CN 1386120 T	18-12-2002
			WO 0187859 A1	22-11-2001
			TW 527352 B	11-04-2003

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 65/22	C 0 8 G 65/22	4 J 1 0 0
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 8 0
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ポーチュ, アイケ
ドイツ連邦共和国 6 4 3 6 7 ミュールター、アム ブッフヴァルト 4

(72) 発明者 ヤコブ, トーマス
大韓民国 ソウル 1 4 0 - 8 5 8、ヨウンサン - ク、イテウォン - ドン 1 2 2 - 2 6、アプト
. 2 0 1

(72) 発明者 セッターノ, ホセ
スペイン イー - 5 0 0 0 9 サラゴサ、ペドロ セブーノ 1 2

(72) 発明者 ピノール, ミラグロス
スペイン イー - 2 2 0 7 1 ウエスカ、カッレテラ デ ウエスカ エセノエヌ

(72) 発明者 ヒメネス, ラグエル
スペイン イー - 5 0 0 0 9 サラゴサ、ペトロ セルプナ 1 2

(72) 発明者 ストゥンペ, ヨアヒム
ドイツ連邦共和国 1 4 6 4 1 ナウエン、フローラシュトラーセ 1 2

(72) 発明者 フィッシャー, トーマス
ドイツ連邦共和国 1 0 3 1 7 ベルリン、スピッタシュトラーセ 2 1

(72) 発明者 ローゼンハウアー, レジナ
ドイツ連邦共和国 1 0 2 4 3 ベルリン、マルシュレフスキーシュトラーセ 1 0 6

F ターム(参考) 3K007 AB01 DB03
4C037 PA08
4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03 CA11 CC01 CD02 CD06
4C063 AA01 BB02 BB06 CC54 CC58 DD52 EE10
4J005 AA09 BA00
4J100 AL08P AL08Q AL66P BA02P BA02Q BA04Q BA35Q BA40P BA40Q BA45Q
BC43P BC43Q BC79P CA01 CA05 DA61 JA43

专利名称(译)	可聚合的发光化合物和混合物，发光聚合物材料及其用途		
公开(公告)号	JP2005531617A	公开(公告)日	2005-10-20
申请号	JP2004516618	申请日	2003-06-18
申请(专利权)人(译)	默克专利GESELLSCHAFT手套Beshurenkuteru Hafutongu		
[标]发明人	ポーチュアイケ ヤコブトーマス セツラーノホセ ピノールミラグロス ヒメネスラグエル ストウンペヨアヒム フィッシャートーマス ローゼンハウアーレジナ		
发明人	ポーチュ,アイケ ヤコブ,トーマス セツラーノ,ホセ ピノール,ミラグロス ヒメネス,ラグエル ストウンペ,ヨアヒム フィッシャー,トーマス ローゼンハウアー,レジナ		
IPC分类号	H01L51/50 C07D263/56 C07D263/57 C07D307/79 C07D413/04 C07D413/10 C08F20/34 C08G61/12 C08G65/22 C08G73/08 C08G73/22 C09K11/06 C09K19/04 C09K19/34 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C07D263/57 C07D307/79 C08G61/12 C08G61/125 C08G73/08 C08G73/22 C09K11/06 C09K19/0403 C09K2019/0444 C09K2019/3425 C09K2211/1475 H01L51/0035 H01L51/5012		
FI分类号	C07D263/56.CSP C07D307/79 C07D413/04 C07D413/10 C08F20/34 C08G65/22 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/DB03 4C037/PA08 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AC02 4C056/AD03 4C056/AE03 4C056/CA11 4C056/CC01 4C056/CD02 4C056/CD06 4C063/AA01 4C063/BB02 4C063/BB06 4C063/CC54 4C063/CC58 4C063/DD52 4C063/EE10 4J005/AA09 4J005/BA00 4J100/AL08P 4J100/AL08Q 4J100/AL66P 4J100/BA02P 4J100/BA02Q 4J100/BA04Q 4J100/BA35Q 4J100/BA40P 4J100/BA40Q 4J100/BA45Q 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC79P 4J100/CA01 4J100/CA05 4J100/DA61 4J100/JA43		
优先权	2002014067 2002-07-01 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及式I的化合物 嵌入图片 其中，R₁，R₂，A₁，A₂，A₃，Z₁，W和Q具有权利要求1中所述的含义，对于下式的新颖可聚合发光化合物：此外，本发明涉及化合物和优选包含本发明的至少一种可聚合介晶化合物的可聚合混合物。还描述了通过聚合这种混合物获得的聚合物材料。这些化合物，混合物和材料表现出有利的光致发光和/或电致发光性质，并可用于发光器件和光学或电光显示元件。

