

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 16일 (16.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/043873 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 209/04 (2006.01) G02B 5/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010043
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 7일 (07.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0126589 2015년 9월 7일 (07.09.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD) [KR/KR]; 22824 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 윤영민 (YOON, Young Min); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16 (정왕동 1236), Gyeonggi-do (KR).
신성건 (SHIN, Sung Gun); 15094 경기도 시흥시 소망공원로 16 (정왕동 1236), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 원영호 (WON, Young Ho); 06126 서울시 강남구 테헤란로 25길 50, 303호(역삼동, 오주빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

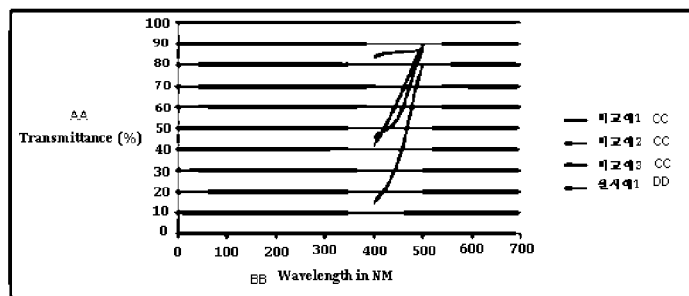
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: BLUE LIGHT ABSORPTION FILM

(54) 발명의 명칭: 청색광 흡수 필름



AA ... Transmittance (%)
BB ... Wavelength in NM
CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) Abstract: The present invention relates to a blue light absorption film and, specifically, to a film and a compound contained in the film, wherein: the film has an excellent effect of absorbing the blue light that comes out from various display devices, thereby preventing deterioration of eyesight, eye damage, and sleep disorder; the film has excellent resistance to yellowing; the film increases effects of improving scratch resistance, water repellency, antifouling, anti-fingerprinting, thermal stability, gloss, and surface hardness; and especially, the film has a very high absorption power for a blue light of 400-470 nm wavelength band, which is harmful to the human body, but a relatively low absorption power for a blue light of 470-500 nm wavelength band, which is beneficial to the human body, and thus can give a beneficial effect to the human body.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/043873 A1



본 발명은 청색광 흡수 필름에 관한 것으로, 특히 각종 디스플레이 기기에서 나오는 청색광 흡수효과가 우수하여 시력 저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크래치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시키며, 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있는 필름, 및 이에 포함되는 화합물에 관한 것이다.

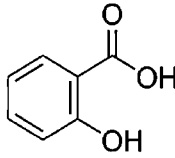
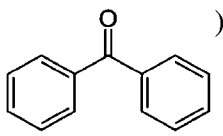
명세서

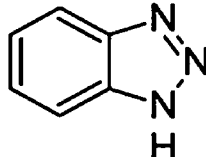
발명의 명칭: 청색광 흡수 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 청색광 흡수 필름에 관한 것으로, 특히 각종 디스플레이 기기에서 나오는 청색광 흡수효과가 우수하여 시력저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크래치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시키며, 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있는 필름, 코팅조성물 및 이에 포함되는 화합물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 디스플레이에서는 다양한 파장대의 빛이 발생하며, 이중 UV와 가시광선이 인간의 망막 및 색소세포상피에 손상을 줄 수도 있지만, 인간의 망막은 295 nm 이하의 단파장(UV 영역)을 각막에서, 400 nm미만의 단파장을 수정체에서 흡수하며, 인간의 망막은 400-760nm 대역의 전자기파(가시광선) 및 약간의 IR 대역에만 노출되어 있다.
- [3] 청색광(블루라이트)은 각종 디스플레이 기기에서 나오는 푸른빛의 강한 에너지로, 눈에 보이지는 않지만 눈의 활성산소를 급격히 증가시켜 시각 세포를 최대 80%까지 손상시킬 수 있음이 보고되고 있으며, 또한 시력저하, 안구건조증, 수면장애 등을 유발할 수 있으며, 특히 400-450 nm(파장 1영역)의 경우 망막손상, 세포손상을 유발하며, 450-470 nm(파장 2영역)의 경우 멜라토닌(수면 유도 호르몬) 억제, 각성, 심박수 증가 등의 인체에 악영향을 미치며, 다만, 470-500 nm(파장 3 영역)의 경우 수면장애 및 우울증 치료에 도움이 된다고 보고되고 있다.
- [4] 이를 해결하기 위하여 살리실산()계 화합물, 벤조페논()

- [5] 계 화합물, 벤조트리아졸()계 화합물 또는

시아노아크릴레이트계 화합물을 이용하여 청색광을 흡수하고 하는 시도가

있었으나, 필름의 황변현상 심하게 발생하며, 청색광 차단효과가 크지 않은 문제점이 있었으며, 이에 대한 대책이 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 청색광 흡수효과가 우수하여 시력저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크레치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시킬 수 있으며, 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있는 청색광 흡수필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[7]

- [8] 또한 본 발명은 청색광 흡수효과가 우수하여 시력저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크레치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시킬 수 있으며, 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있는 코팅조성물을 제공한다.

[9]

- [10] 또한, 본 발명은 청색광 흡수에 유용한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

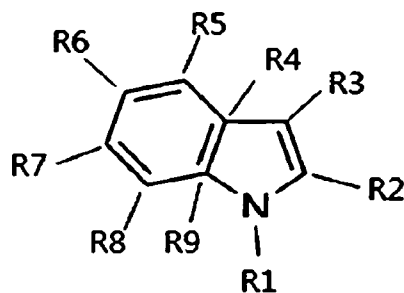
과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

- [12] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물을 포함하는 필름을 제공한다.

- [13] [화학식 1]

[14]



- [15] 상기 화학식 1에서,

- [16] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기,

페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 아르알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기; 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이다.

[17]

[18] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물을 포함하는 코팅조성물을 제공한다.

[19]

[20] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물을 제공한다.

발명의 효과

[21] 본 발명에 따른 필름은 청색광 흡수효과가 우수하여 시력저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크레치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시킬 수 있다. 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있다.

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 청색광 흡수필름의 400-500 nm 영역의 청색광 흡수율을 측정한 결과그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[23] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[24] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

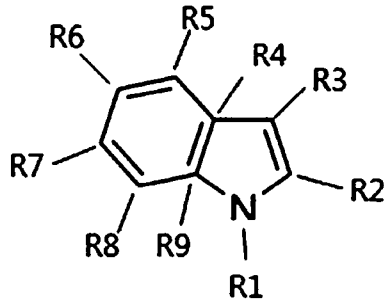
[25]

[26] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[27] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물을 포함하는 필름을 제공한다:

[28] [화학식 1]

[29]



[30]

상기 화학식 1에서,

[31]

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기 또는 $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기 또는 $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이다. 구체적으로 상기 R_3 가 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기 또는 $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기 또는 $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴사이올기인 것이 좋다.

[32]

더욱 구체적으로 구체적으로 상기 화합물은

인돌-3-아세트아미드(Indole-3-acetamide),

인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde),

인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol),

인돌-3-씨오키르복아미드(indole-3-thiocarboxamide),

2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)을 들 수 있다. 상기 화합물들은 2종 이상 혼합하여 사용될 수도 있다.

[33]

[34]

본 발명에 따른 화합물은 400 내지 500 nm 영역대의 청색광을 흡수하는 성질을 가진다. 특히 상기 화합물은 인체에 해로운 400-450 nm(제1파장 영역) 및 450-470 nm(제2파장 영역)의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm(제3파장 영역)의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮다. 구체적으로 상기 화합물의 400-470 nm의 광에 대한 평균 광흡수율과 470-500 nm의 광에 대한 평균 광흡수율의 비율(파장 1+2영역의 광흡수율/파장 3 영역의 광흡수율)이 2-5일 수 있으며, 상기와 같은 이유로 본 발명의 화합물은 청색광 흡수필름에 적용 시 인체에 더욱 유리하게 적용될 수 있다.

[35]

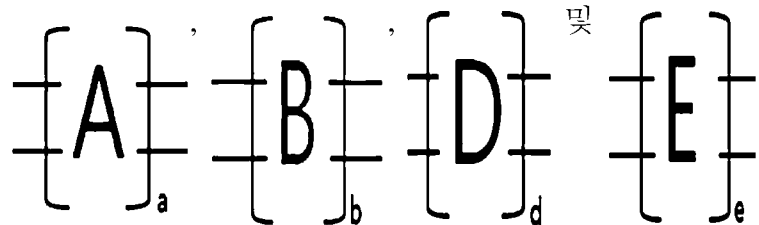
[36] 본 발명에 따른 청색광 흡수 필름은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 바, 상기 화합물은 필름 기재에 포함되거나, 별도의 코팅층으로 구비되어 포함되거나, 기재의 일면 또는 양면에 형성되는 코팅층에 포함될 수 있으며, 구체적으로는 상기 코팅층은 하드코팅층일 수 있다.

[37]

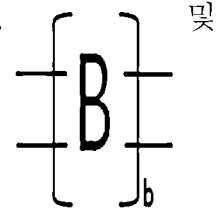
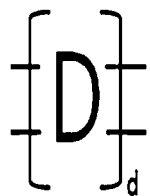
[38] 상기 하드코팅층은 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 실세스퀴옥산 수지를 포함하는 코팅조성물로 형성할 수 있다. 실세스퀴옥산 수지를 포함할 경우 필름의 하드코팅을 동시에 수행할 수 있다.

[39]

[40] 상기 실세스퀴옥산은



중에서 적어도 하나를 포함하는 실세스퀴옥산일 수 있으며, 또는,

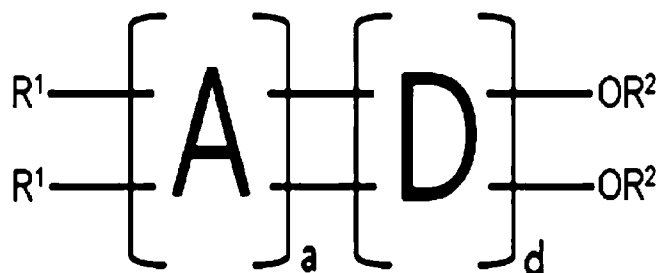


를 포함하는 실세스퀴옥산일 수 있으며, 또는, 하기 화학식 2 내지 10

중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산일 수 있다.

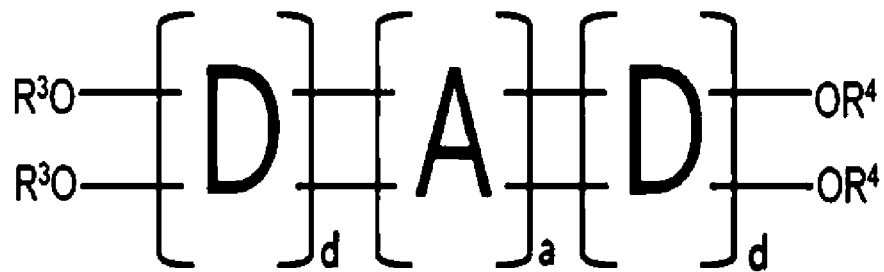
[41] [화학식 2]

[42]



[43] [화학식 3]

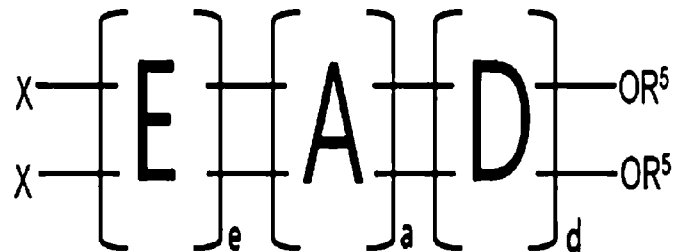
[44]



[45]

[화학식 4]

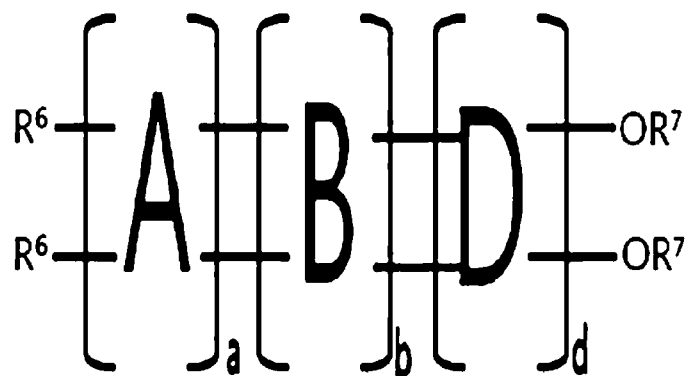
[46]



[47]

[화학식 5]

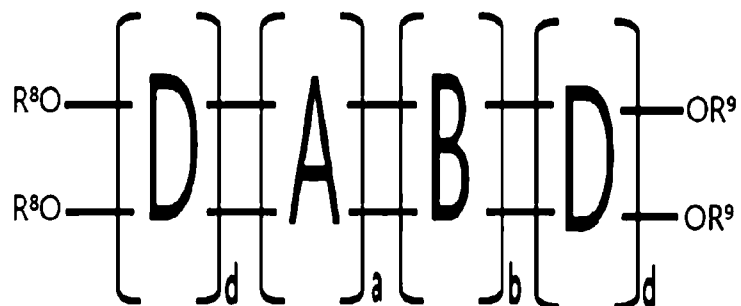
[48]



[49]

[화학식 6]

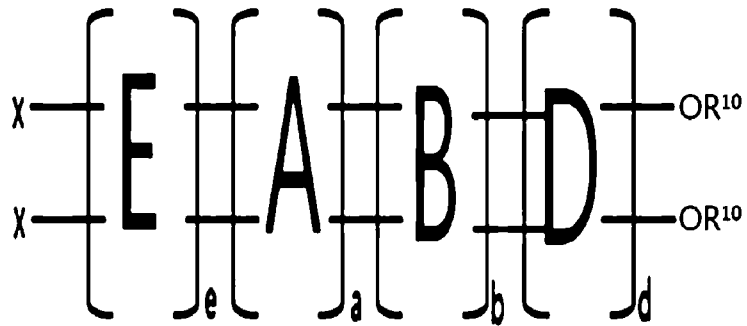
[50]



[51]

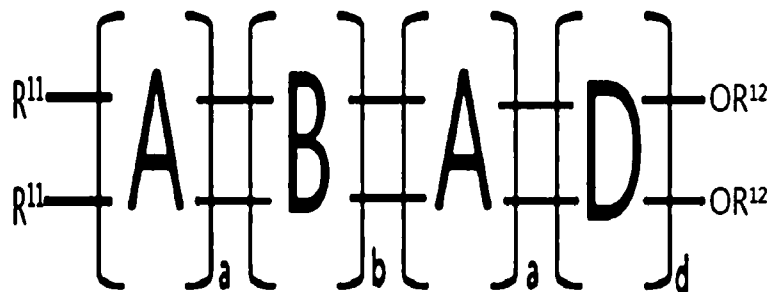
[화학식 7]

[52]



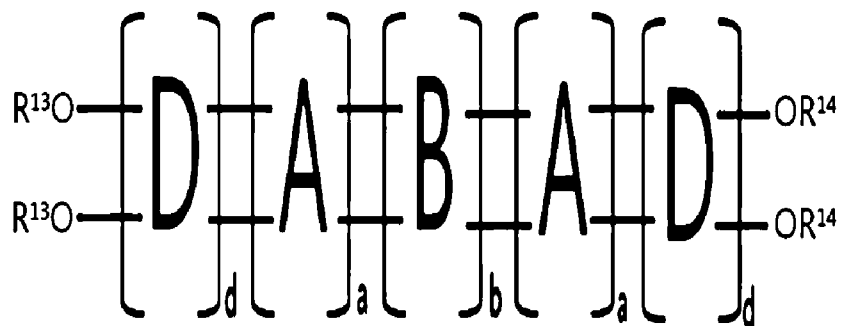
[53] [화학식 8]

[54]



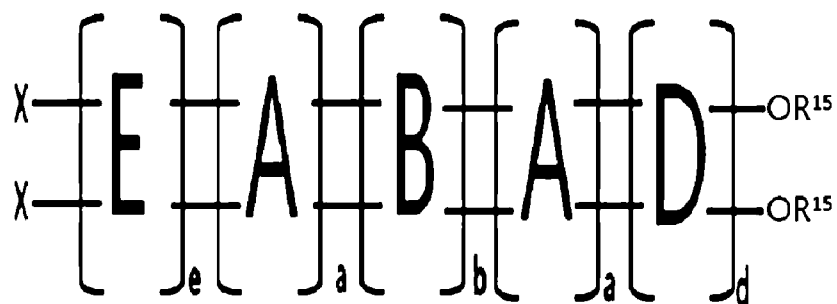
[55] [화학식 9]

[56]



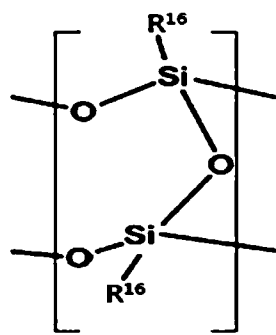
[57] [화학식 10]

[58]

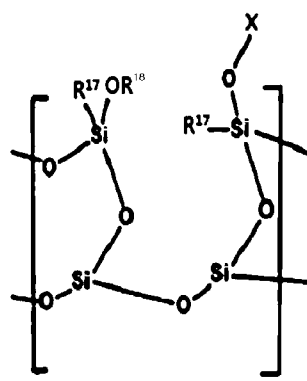


[59] 상기에서, A는

[60]



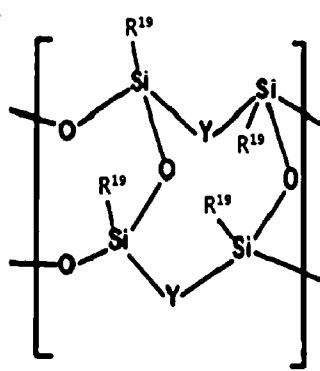
이고, B는



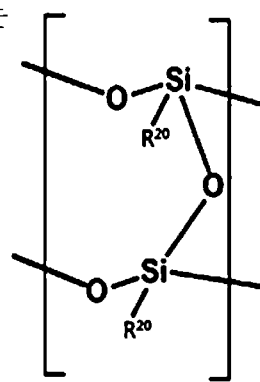
이고,

[61]

D는



이고, E는



이며,

[62]

Y는 각각 독립적으로 O, NR^{21} 또는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{O}]$ 이며, 적어도 하나는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{O}]$ 이며,

[63]

X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{R}]$ 이고, 적어도 하나는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{R}]$ 이고,

[64]

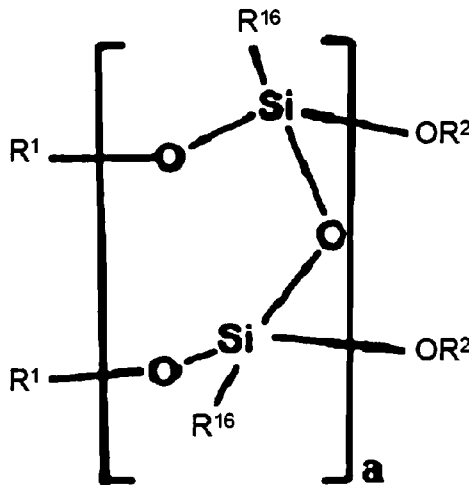
R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 의 알킬기 또는 $\text{C}_2\sim\text{C}_{40}$ 의 알케닐기 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 의 알콕시기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴사이올기이며, a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고, 구체적으로는 a는 3 내지 1000이고, d는 1 내지 500일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 a는 5 내지 300이고, d는 2 내지 100일 수 있으며, b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며, e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며, 구체적으로 1일 수 있으며, n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이며, 구체적으로는 3 내지 10일 수 있다. 상기에서 표시되지는 않았지만, 각각의 사슬단위 사이에는 실세스퀴옥산 복합고분자에 적용가능한 공지의 사슬단위가 더욱 포함될 수 있다.

[65]

- [66] 상기 화학식 2로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는
- [67] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 하기 화학식 11을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 11에 $[D]d(OR^2)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 및 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[68] [화학식 11]

[69]



[70] 상기 식에서 R^1 , R^2 , R^{16} , D , a 및 d 는 화학식 2 내지 11에서 정의한 바와 같다.

[71]

[72] 본 발명의 상기 화학식 3으로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[73] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 11을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 11에 $[D]d(OR^3)_2$ 및 $[D]d(OR^4)_2$ 구조를 화학식 3과 같이 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 과량의 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 제3단계 반응을 거쳐, 단독으로 생성되는 부산물인 cage 구조를 재결정으로 제거하여주는 정제단계를 진행하여 제조될 수 있다.

[74]

[75] 본 발명의 상기 화학식 4로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[76] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 11을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 11에 $[D]d(OR^5)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 상기 제3단계 이후에 복합고분자의

말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하여 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[77]

[78] 본 발명의 상기 화학식 5로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[79] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도를 조절하여 상기 화학식 11을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 11에 $[B]b$ 구조 및 $[D]d(OR^7)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 및 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[80]

[81] 본 발명의 상기 화학식 6으로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[82] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 11을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 11에 $[B]b$ 구조 및 $[D]d(OR^8)_2$, $[D]d(OR^9)_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 과량의 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 및 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 제3단계; 및 제3단계 이후 재결정과 필터과정을 통하여, 단독 cage 생성 구조를 제거하는 제4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[83]

[84] 본 발명의 상기 화학식 7로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[85] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합하여 상기 화학식 11을 제조하는 제1단계; 및 상기 제1단계 이후에 화학식 11에 $[B]b$ 구조 및 $[D]d(OR^{10})_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 2단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 상기 제3단계 이후에 복합고분자의 말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하여 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[86]

[87] 구체적으로 상기 화학식 2 내지 7을 제조하는 방법에서 본 발명의 제1단계의 반응액의 pH는 9 내지 11.5이고, 제2단계의 반응액의 pH는 2 내지 4 이고, 제3단계의 반응액의 pH는 8 내지 11.5 이고, Ee를 도입하는 제4단계의 반응액의 pH는 1.5 내지 4 이다. 상기 범위 내인 경우 제조되는 실세스퀴옥산 복합

고분자의 수율이 높을 뿐만 아니라 제조된 실세스퀴옥산 복합 고분자의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[88]

[89] 본 발명의 상기 화학식 8로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[90] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도가 조절된 두 가지 형태의 상기 화학식 11을 제조하는 1단계; 상기 1단계에서 얻어진 화학식 11에 [B]b 구조 및 [D]d(OR¹²)₂ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 각각의 2단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 및 상기 3단계를 통해 얻어진 2가지 이상의 물질을 염기성 조건에서 축합하여 연결하는 4단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[91]

[92] 본 발명의 상기 화학식 9로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[93] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도가 조절된 두 가지 형태의 상기 화학식 11을 제조하는 1단계; 상기 1단계에서 얻어진 화학식 11에 [B]b 구조, [D]d(OR¹⁴)₂ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 각각의 2단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 상기 3단계를 통해 얻어진 2가지 이상의 물질을 염기성 조건에서 축합하여 연결하는 4단계; 상기 4단계 이후 [D]d(OR¹³)₂를 도입하기 위한 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제5단계; 및 상기 5단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제6단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[94]

[95] 본 발명의 상기 화학식 10으로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자는

[96] 반응기에 염기성 촉매와 유기용매를 혼합한 후 유기 실란 화합물을 첨가하고 축합도가 조절된 두 가지 형태의 상기 화학식 11을 제조하는 1단계; 상기 1단계에서 얻어진 화학식 11에 [B]b 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제2단계; 상기 각각의 2단계반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제3단계; 상기 3단계를 통해 얻어진 2가지 이상의 화합물을 염기성 조건에서 축합하여 연결하는 4단계; 상기 제4단계 이후 [D]d(OR⁵)₂를 도입하기 위한 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 제5단계; 상기 5단계 반응 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여

반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 제6단계; 상기 제6단계 이후에 복합고분자의 말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하여 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 제7단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[97]

[98] 구체적으로 상기 화학식 8 내지 10의 고분자를 제조하는 방법에서 제1단계의 반응액의 pH는 9 내지 11.5 이고, 제2단계의 반응액의 pH는 2 내지 4 이고, 제3단계의 반응액의 pH는 8 내지 11.5이고, 제4단계의 반응액의 pH는 9 내지 11.5이고, 제5단계의 반응액의 pH는 2 내지 4이고, 제6단계의 반응액의 pH는 8 내지 11.5이고, Ee를 도입하는 제7단계의 반응액의 pH는 1.5 내지 4이다. 상기 범위 내인 경우 제조되는 실세스퀴옥산 복합 고분자의 수율이 높을 뿐만 아니라 제조된 실세스퀴옥산 복합 고분자의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[99]

[100] 또한 필요한 경우 각각의 복합 고분자에 $[B]b$ 구조 및 $[D]d(OR)_2$ 구조를 더욱 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 첨가하여 반응액을 산성으로 조절한 후, 유기 실란 화합물을 첨가하고 교반하는 단계; 및 상기 단계 이후에 반응기에 염기성 촉매를 첨가하여 반응액을 염기성으로 변환하여 축합반응을 실시하는 단계를 통하여 복합 고분자 내에 $[B]b$ 반복단위를 더욱 포함할 수 있다.

[101]

[102] 또한 필요한 경우 각각의 복합 고분자의 말단에 $[E]eX_2$ 구조를 도입하기 위하여 반응기에 산성 촉매를 투입하여 반응액을 산성 분위기로 변환하고 유기실란 화합물을 혼합하여 교반하는 단계를 포함하여 복합 고분자의 말단에 $[E]e$ 의 반복단위를 더욱 포함할 수 있다.

[103]

[104] 상기 실세스퀴옥산 복합 고분자의 제조방법에서는 염기성 촉매로서 구체적으로는 2종 이상의 염기성 촉매의 혼합촉매를 사용하고, 이를 산성 촉매로 중화 및 산성화하여 재 가수분해를 유도하며, 다시 2종 이상의 염기성 촉매의 혼합촉매를 이용하여 염기성으로 축합을 진행함으로써 하나의 반응기내에서 산도와 염기도를 연속적으로 조절할 수 있다.

[105]

[106] 이때, 상기 염기성 촉매는 Li, Na, K, Ca 및 Ba 으로 이루어진 군에서 선택된 금속계 염기성 촉매 및 아민계 염기성 촉매에서 선택되는 2종 이상의 물질을 적절히 조합하여 제조될 수 있다. 구체적으로는 상기 아민계 염기성 촉매가 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH)이고, 금속계 염기성 촉매가 포타슘 하이드록시드(KOH) 또는 중탄산나트륨 ($NaHCO_3$)일 수 있다. 상기 혼합촉매에서 각 성분의 함량은 구체적으로는 아민계 염기성 촉매와 금속계 염기성 촉매의 비율이 10 내지 90: 10 내지 90 중량부의 비율에서 임의로 조절할 수 있다. 상기 범위 내인 경우 가수분해시 관능기와 촉매와의 반응성을

최소화시킬 수 있으며, 이로 인해 Si-OH 또는 Si-알콕시 등의 유기 관능기의 결합이 현저히 감소하여 축합도를 자유로이 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한, 상기 산성 촉매로는 당분야에서 통상적으로 사용하는 산성 물질이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH 등의 일반 산성물질을 사용할 수 있고, 또한 lactic acid, tartaric acid, maleic acid, citric acid 등의 유기계 산성물질도 적용할 수 있다.

[107]

[108] 본 발명의 상기 실세스퀴옥산 복합 고분자의 제조방법에서 상기 유기용매는 당분야에서 통상적으로 사용하는 유기용매라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 셀로솔브계 등의 알코올류, 락테이트계, 아세톤, 메틸(아이소부틸)에틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 테트라하이드로퓨란 등의 퓨란계, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성용매 뿐 아니라, 헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 자일렌, 크레졸, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크로니트릴, 메틸렌클로라이드, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 벤질알콜 등 다양한 용매를 사용할 수 있다.

[109]

[110] 또한, 상기 유기 실란계 화합물로는 본 발명의 실세스퀴옥산 복합 고분자인 화학식 2 내지 10의 R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²²를 포함하는 유기 실란이 사용될 수 있으며, 구체적으로 실세스퀴옥산 복합 고분자의 내화학성을 증가시켜 비평윤성을 향상시키는 효과가 있는 페닐기 또는 아미노기를 포함하는 유기 실란 화합물, 또는 복합 고분자의 경화 밀도를 증가시켜 경화층의 기계적 강도 및 경도를 향상시키는 효과가 있는 에폭시기 또는 (메타)아크릴기를 포함하는 유기 실란 화합물을 사용할 수 있다.

[111]

[112] 상기 유기 실란계 화합물의 구체적인 예로는
 (3-글리시드옥시프로필)트리메톡시실란,
 (3-글리시드옥시프로필)트리에톡시실란,
 (3-글리시드옥시프로필)메틸디메톡시실란,
 (3-글리시드옥시프로필)디메틸에톡시실란,
 3-(메타아크릴옥시)프로필트리메톡시실란, 3,4-에폭시부틸트리메톡시실란,
 3,4-에폭시부틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,
 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 아미노프로필트리에톡시실란,
 비닐트리에톡시실란, 비닐트리-t-부톡시실란, 비닐트리아이소부톡시실란,
 비닐트리아이소프로폭시실란, 비닐트리페녹시실란, 페닐트리에톡시실란,
 페닐트리메톡시실란, 아미노프로필트리메톡시실란,

N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 디메틸테트라메톡시실록산, 디페닐테트라메톡시실록산 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다. 최종 제조되는 조성물의 물성을 위하여 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 보다 유리하다.

[113]

[114] 본 발명의 상기 실세스퀴옥산은 우수한 보관 안정성을 확보하여 폭넓은 응용성을 얻기 위해, 축합도가 1 내지 99.9% 이상으로 조절될 수 있다. 즉, 말단 및 중앙의 Si에 결합된 알콕시 그룹(OR)의 함량이 전체 결합기에 대해 50%에서 0.01%까지 조절될 수 있다.

[115] 또한, 반복단위 [B]b 또는 [E]e의 함유량을 조절함으로써 표면경도를 포함한 기재의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[116]

[117] 상기 실세스퀴옥산의 중량평균분자량은 1,000 내지 500,000이고, 구체적으로는 1,000 내지 80,000이며, 더욱 구체적으로는 2,000 내지 50,000일 수 있다. 이 경우 실세스퀴옥산의 가공성 및 물리적 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[118]

[119] 본 발명의 상기 코팅조성물은 실세스퀴옥산 복합고분자가 액상인 경우 무용제 타입으로 단독으로 코팅이 가능하며, 고상인 경우 유기용매를 포함하여 구성될 수 있다. 또한 코팅 조성물은 개시제 또는 경화제를 더욱 포함할 수 있다.

[120] 구체적으로 상기 코팅조성물은 화학식 1로 표시되는 화합물; 상기 화학식 2 내지 10 중 어느 하나로 표시되는 실세스퀴옥산 복합 고분자; 상기 복합 고분자와 상용성이 있는 당분야에서 통상적으로 사용하는 유기용매, 개시제를 포함할 수 있으며, 선택적으로 경화제, 가소제, 자외선 차단제, 기타 기능성 첨가제 등의 첨가제를 추가로 포함하여 경화성, 내열특성, 자외선차단, 가소 효과 등을 향상시킬 수 있다.

[121] 본 발명의 코팅 조성물에 있어서 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물은 구체적으로 0.001 내지 10 중량%로 포함하는 것이며, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 5 중량%로 포함하는 것이다. 상기 범위 내인 경우 우수한 청색광 흡수율을 가지고 필름의 투명성을 유지하면서 황변현상에 대한 내성을 동시에 만족시킬 있으며, 또한 실세스퀴옥산과의 상용성이 우수하여 필름의 하드코팅의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[122] 상기 실세스퀴옥산 복합 고분자는 코팅 조성물에 5 내지 90 중량%를 포함할 수 있다. 상기 범위 내인 경우 코팅 조성물의 경화막의 기계적 물성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[123] 또한 상기 코팅 조성물은 유기용매를 더욱 포함할 수 있으며, 상기 유기용매로는 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 셀로솔브계 등의 알코올류, 락테이트계, 아세톤, 메틸(아이소부틸)에틸케톤 등의 케톤류, 에틸렌글리콜 등의 글리콜 류, 테트라하이드로퓨란 등의 퓨란계,

디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성용매 뿐 아니라, 헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥사논, 톨루엔, 자일렌, 크레졸, 클로로포름, 디클로로벤젠, 디메틸벤젠, 트리메틸벤젠, 피리딘, 메틸나프탈렌, 니트로메탄, 아크로니트릴, 메틸렌클로라이드, 옥타데실아민, 아닐린, 디메틸설폭사이드, 벤질알콜 등 다양한 용매를 이용할 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 상기 유기용매의 양은 복합고분자, 개시제, 및 선택적으로 추가되는 첨가제를 제외한 잔량으로 포함된다. 구체적으로 95 중량% 이하의 양으로 포함될 수 있다.

[124]

[125] 또한 본 발명의 코팅 조성물에 있어서 상기 개시제 또는 경화제는 실세스퀴옥산 복합 고분자에 포함된 유기관능기에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[126] 구체적인 예로서 상기 유기관능기에 불포화 탄화수소, 사이올계, 에폭시계, 아민계, 이소시아네이트계 등의 후경화가 가능한 유기계가 도입될 경우, 열 또는 광을 이용한 다양한 경화가 가능하다. 이때 열 또는 광에 의한 변화를 고분자 자체 내에서 도모할 수 있고, 상기와 같은 유기용매에 희석함으로써 경화공정을 도모할 수 있다.

[127] 또한 본 발명에서는 복합 고분자의 경화 및 후 반응을 위하여, 다양한 개시제를 사용할 수 있으며, 상기 개시제는 조성물 총중량 100 중량부에 대하여 0.01-10 중량부로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내의 함량으로 포함될 때, 경화 후 투과도 및 코팅안정성을 동시에 만족시킬 수 있다.

[128] 상기 경화제는 조성물 총중량 100 중량부에 대하여 0.01-10 중량부로 포함될 수 있다.

[129] 본 발명에서는 또한 경화공정 또는 후반응을 통한 경도, 강도, 내구성, 성형성 등을 개선하는 목적으로 자외선 흡수제, 산화 방지제, 소포제, 레벨링제, 발수제, 난연제, 접착개선제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 그 사용에 있어 특별하게 제한은 없으나 필름의 특성 즉, 유연성, 투광성, 내열성, 경도, 강도 등의 물성을 해치지 않는 범위 내에서 적절히 첨가할 수 있다. 상기 첨가제는 각각 독립적으로 조성물 총중량 100 중량부에 대하여 0.01-10 중량부로 포함되는 것이 좋다.

[130]

[131] 또한 본 발명에서 상기 필름기재는 투명필름일 수 있으며, 구체적인 필름의 예로는 COC(Cyclic olefin copolymer), PAc(Polyacrylate), PC(Polycarbonate), PE(Polyethylene), PEEK (Polyetheretherketone), PEI(Polyetherimide), PEN(Polyethylenenaphthalate), PES(Polyethersulfone), PET(Polyethyleneterephthalate), PI(Polyimide), PO(Polyolefin), PMMA(Polymethylmethacrylate), PSF(Polysulfone), PVA(Polyvinylalcohol), PVCi(Polyvinylcinnamate), TAC(Triacetylcellulose), 폴리실리콘(Poly Silicone),

폴리우레탄(Polyurethane) 및 에폭시 수지(Epoxy Resin)로 이루어진 군으로부터 선택되는 소재의 필름을 사용할 수 있다. 상기 소재로 단층 또는 동일 소재의 특성이 다른 2층 이상으로 구성될 수 있으며, 또한 공압출을 통하여 2종 이상의 플라스틱이 혼합된 투명필름일 수도 있다.

[132]

[133] 본 발명에 있어서, 상기 코팅 조성물을 투명필름 위에 코팅하는 방법은 스핀코팅, 바코팅, 슬릿코팅, 딥 코팅, 내추럴 코팅, 리버스 코팅, 롤 코팅, 스핀코팅, 커텐코팅, 스프레이 코팅, 그라비아 코팅 등 공지된 방법 중에서 당업자가 임의로 선택하여 적용할 수 있다. 경화방법에 있어도 광경화 또는 열경화를 복합고분자의 관능기에 따라 적절하게 선택하여 적용할 수 있다. 구체적으로 열경화의 경우 경화온도는 80 내지 120 °C이며, 또한 상기 경화는 광경화일 수 있으며, 상기 광경화는 자외선 경화일 수 있고, 구체적으로는 UV 램프를 이용하여 200mJ 내지 2000mJ로 경화할 수 있다.

[134] 또한 본 발명의 필름은 에이징하는 단계를 더욱 실행할 수 있다. 상기 에이징 단계는 50 내지 100 °C 사이에서 에이징할 수 있으며, 시간은 3 내지 48시간 정도로 할 수 있다. 상기 에이징 단계를 통하여 코팅층이 안정적으로 생성되며, 필름과 코팅층의 접착력이 더욱 향상될 수 있으며, 코팅층의 표면이 우수한 우수한 표면경도, 투명성, 내스크레치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성 및 광택특성을 갖도록 할 수 있다.

[135]

[136] 본 발명에서 상기 코팅 조성물의 코팅 두께는 임의로 조절 가능하며, 구체적으로 0.01 내지 500 μm 이며, 더욱 구체적으로는 0.1 내지 300 μm , 더더욱 구체적으로는 1 내지 100 μm 범위가 좋다. 상기 범위 내인 경우 우수한 청색광 흡수도 필름의 황변현상에 내성을 동시에 만족시킬 수 있으며, 필름표면이 7H 이상의 표면경도를 안정적으로 확보할 수 있을 뿐만 아니라 필름 표면 특성에 있어서도 우수한 물성을 나타낸다.

[137] 본 발명에 따른 청색광 흡수 필름은 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물을 포함함으로써 400-470 nm(제1파장 영역대 + 제2파장 영역대)의 평균 광흡수율이 30 내지 70%(투과율이 30 내지 70%)일 수 있으며, 470-500 nm(제3파장 영역)의 평균 광흡수율이 40 내지 20%(투과율이 60 내지 80%)일 수 있으며, 더욱 구체적으로 제1파장 영역의 광흡수는 50 내지 85%(투과율이 15 내지 50%)일 수 있으며, 제2파장 영역의 광흡수는 65 내지 35%(투과율이 35 내지 65%)일 수 있으며, 제3파장 영역의 광흡수는 40 내지 20%(투과율이 60 내지 80%)일 수 있다. 본 발명의 청색광 흡수 필름은 파장 영역간의 평균 광흡수율의 비율(파장 1+2영역의 광흡수율/파장 3 영역의 광흡수율)이 2-5를 가짐으로써 인체에 유해한 청색광은 가급적 많이 흡수하고, 인체에 유익한 청색광은 비교적 흡수를 하지 않아 인체에 더욱 유리하다.

[138]

- [139] 본 발명의 상기 청색광 흡수 필름은 디스플레이 기기에 적용될 수 있으며, 구체적으로 상기 디스플레이 기기는 스마트폰, 태블릿 PC, 노트북 PC, AIO(All-In-One) PC, LCD 모니터, TV, 광고판 또는 터치패널일 수 있으며, 필름의 유연성을 요구하는 플렉시블 스마트 기기(웨어러블 스마트 기기)일 수도 있다.
- [140] 상기 디스플레이기 기기에 포함되는 상기 필름의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 일예로 윈도우 커버 필름 또는 보호필름의 형태일 수 있다. 본 발명에 따른 디스플레이 기기는 청색광 흡수필름을 포함하여 시력저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크레치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시킬 수 있으며, 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있다.
- [141]
- [142] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [143] 하기 본 발명의 실시예에서 ECHETMS는 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, GPTMS는 Glycidoxypropyltrimethoxysilane, MAPTMS는 (methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane, PTMS는 Phenyltrimethoxysilane, MTMS는 Methyltrimethoxysilane, ECHETMDS는 Di(epoxycyclohexyethyl) tetramethoxy disiloxane, GPTMDS는 Di(glycidoxypropyl) tetramethoxy disiloxane, MAPTMDS는 Di(methacryloyloxy)propyl, PTMDS는 Di(phenyl) tetramethoxy disiloxane, MTMDS는 Di(Methyl) tetramethoxy disiloxane을 의미한다.
- [144]
- [145] **실시예 1:** 실세스퀴옥산 A-D 구조 복합 고분자의 합성 및 코팅조성물의 제조
- [146] 합성단계는 아래와 같이, 연속가수분해 및 축합을 단계적으로 진행하였다.
- [147] [실시예 1-a] 축매의 제조
- [148] 염기도 조절을 위하여, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 25 중량% 수용액에 10 중량% Potassium hydroxide (KOH) 수용액을 혼합하여 축매 1a를 준비하였다.
- [149]
- [150] [실시예 1-b] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성
- [151] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 15 중량부, 상기 실시예 1-a에서 제조된 축매 1 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 20중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로퓨란을 15 중량부 적가하여 5시간 추가 교반 하였다. 교반 중의

혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, IR 분석을 통하여 말단기에 생성된 SI-OH 관능기를 확인할 수 있었으며(3200 cm^{-1}), 분자량을 측정한 결과, 화학식 11구조와 같은 선형구조의 실세스퀴옥산이 8,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[152]

[153] [실시예 1-c] 연속적 cage 구조의 생성

[154] 상기 실시예 1-b 혼합용액에 0.36 중량% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4°C 의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane 5 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 1시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 7 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형고분자와는 별도로 alkoxy가 열려있는 D구조의 전구체가 형성된다. 소량의 샘플을 적취하여, H-NMR과 IR로 분석하여 methoxy의 잔존율을 확인한 후, 잔존율이 20% 일 때, 0.36 중량% HCl 수용액을 10 중량부 천천히 적가하여, pH를 산성으로 조절해 주었다. 이후 Phenyltrimethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하여 15분간 교반 후, 1-a에서 제조된 촉매 20 중량부를 첨가하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 확인결과 고분자내에 cage 형태의 고분자가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합 교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si -NMR을 통해 분석한 결과 phenyl기를 이용해 도입된 구조의 분석피크가 날카로운 형태의 2개로 나타나고 별도로 잔존하는 부산물 없이 화학식 2와 같은 A-D 고분자가 50% 이상 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 11,000으로 측정되었으며, n 값은 4-6이었다. ^{29}Si -NMR (CDCl_3) δ

[155]

[156] [실시예 1-d] 코팅 조성물 제조

[157] 상기 실시예 1-c에서 수득한 실세스퀴옥산 복합 고분자 20 g, 청색광 흡수 화합물로 인돌-3-아세트아미드(Indole-3-acetamide) 3 g, 에탄올 77 g, 광경화 Irgure 개시제 0.5 g, BYK社 실록산첨가제 0.05 g을 균일하게 혼합하여 코팅 조성물을 제조하였다.

[158]

[159] [실시예 1-e] 코팅

[160] PC(i-components사, Glastic 0.5T) 필름에 상기 1-d에서 제조한 코팅 조성물을 30 μm 의 두께로 코팅한 후, 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광 흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오키르복아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및

2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[161]

[162] 또한, 하기 표 1에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 1-b, 1-c, 1-d 및 1-e에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[163]

[164] 표 1

[표1]

실시방법 No.	1-b 방법 적용 단량체	1-c 방법 적용 단량체		분자량(Mw)
		전구체	cage도입	
1	ECHETMS	PTMDS	PTMS	11,000
1-1	PTMS	PTMDS	PTMS	8,000
1-2	MTMS	MTMDS	MTMS	48,000
1-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	25,000
1-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	21,000
1-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	3,000
1-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	9,000
1-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
1-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	18,000
1-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	36,000
1-10	PTMS	MTMDS	MTMS	120,000
1-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
1-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	110,000
1-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	18,000
1-14	MTMS	PTMDS	PTMS	5,000
1-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	80,000
1-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	35,000
1-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	7,000
1-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	120,000
1-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	100,000
1-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	4,000
1-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	35,000
1-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	2,800
1-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	8,000
1-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	180,000

[165] **실시예 2:** 실세스퀴옥산 D-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[166] D-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 방법과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

촉매 및 선형구조의 제조는 실시예 1-a 및 1-b의 방법을 동일하게 사용하였으며, 이후 연속적 D-A-D 구조를 생성하기 위하여 아래의 방법으로 제조를 실시하였다.

[167]

[168] [실시예 2-a] 과량의 연속적 cage 구조의 생성

[169] 상기 실시예 1-b 혼합용액에 0.36 중량% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 실시예 1-b에서 사용된 Diphenyltetramethoxydisiloxane의 5배인 25 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 1시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 7 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형고분자와는 별도로 alkoxy가 열려있는 D구조의 전구체가 형성된다. 소량의 샘플을 적취하여, H-NMR과 IR로 분석하여 methoxy의 잔존율을 확인한 후, 잔존율이 20% 일 때, 0.36 중량% HCl 수용액을 10 중량부 천천히 적가하여, pH를 산성으로 조절해 주었다. 이후 Phenyltrimethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하여 15분간 교반 후, 1-a에서 제조된 촉매 20 중량부를 첨가하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 확인결과 고분자내에 cage 형태의 고분자가 생성됨을 확인 할 수 있었다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합 교반 이후, 일부를 적취하여 ²⁹Si-NMR을 통해 분석한 결과 phenyl기를 이용해 도입된 구조의 분석피크가 날카로운 형태의 2개로 나타나고 별도로 잔존하는 부산물 없이 D-A-D 고분자가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 14,000으로 측정되었으며, n 값은 4-6이었다. 또한, Si-NMR 분석에서 A-D구조와는 달리 A구조의 말단에서 보이던 -68ppm 근방의 피크가 사라져, A구조의 말단이 D구조로 모두 변환되어 D-A-D구조로 생성됨을 확인 하였다. ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[170]

[171] 또한, 하기 표 2에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 2에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[172] 표 2

[표2]

실시방법 No.	1-b 방법 적용 단량체	2-a 방법 적용 단량체		분자량(Mw)
		전구체	cage도입	
2	ECHETMS	PTMDS	PTMS	14,000
2-1	PTMS	PTMDS	PTMS	9,000
2-2	MTMS	MTMDS	MTMS	52,000
2-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	30,000
2-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	24,000
2-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	6,000
2-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	12,000
2-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	13,000
2-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	21,000
2-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	38,000
2-10	PTMS	MTMDS	MTMS	150,000
2-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	18,000
2-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	123,000
2-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	23,000
2-14	MTMS	PTMDS	PTMS	9,000
2-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	91,000
2-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	41,000
2-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
2-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	131,000
2-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	110,000
2-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	6,000
2-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	38,000
2-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	5,000
2-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	12,000
2-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	192,000

[173] 상기 실시예 2에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광

흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오크아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[174]

[175] **실시예 3:** 실세스퀴옥산 E-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[176] E-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 방법과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다. 촉매 및 선형구조의 제조는 실시예 1의 방법을 동일하게 사용하였으며, 이후 E-A-D 구조를 생성하기 위하여 아래의 방법으로 제조를 실시하였다.

[177]

[178] [실시예 3-a] 사슬 말단 E구조의 생성

[179] 실시예 1-c 에서 얻어진 A-D 혼합물에 별도의 정제 없이 메틸렌클로라이드 20 중량부를 적가하고, 0.36 중량% HCl 수용액을 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 dimethyltetramethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하였다. 이때, 아직 분자구조 내에서 가수분해되지 않고 존재하던 부분들이 용매와 분리된 산성 수용액 층에서 가수분해물로 쉽게 변환되며, 생성된 별도의 반응물과 유기용매 층에서 축합되어 말단단위에 E가 도입되었다. 5시간의 교반 후, 반응의 교반을 정지하고 상온으로 반응기의 온도를 조절 하였다.

[180]

[181] [실시예 3-b] 말단 E 구조에 cage 도입

[182] 상기 실시예 3-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 반응이 진행 중인 실시예 3-a 혼합용액에 Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 24시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, E 구조 말단에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 4와 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[183]

[184] [실시예 3-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[185] 상기 실시예 3-b에서 반응이 완료된 혼합물을 얻어낸 후, 증류수를 이용하여

세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

- [186] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 4의 고분자를 여러 부산물과 함께 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 17,000이었으며, n 값은 4-6이었으며, 특히 화학식 4의 결과는 다음과 같다.

- [187] $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ -68.2, -71.8(sharp), -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[188]

- [189] 또한, 하기 표 3에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 3에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

- [190] 표 3

[표3]

실시방 법No.	1-b 방법적용 단량체	1-c 방법적용 단량체		3-a방법적용 단량체	3-b방법적 용 단량체	Mw
		전구체	cage도입			
3	ECHETM S	PTMDS	PTMS	MTMDS	MAPTMS	17,000
3-1	ECHETM S	ECHETMD S	ECHETMS	ECHETMD S	ECHETM S	12,000
3-2	PTMS	PTMDS	PTMS	PTMDS	PTMS	18,000
3-3	MTMS	MTMDS	MTMS	MTMDS	MTMS	59,000
3-4	GPTMS	ECHETMD S	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	41,000
3-5	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	31,000
3-6	ECHETM S	ECHETMD S	ECHETMS	PTMDS	PTMS	16,000
3-7	ECHETM S	ECHETMD S	ECHETMS	MTMDS	MTMS	12,000
3-8	ECHETM S	ECHETMD S	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	16,000
3-9	ECHETM S	ECHETMD S	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	92,000
3-10	ECHETM S	PTMDS	PTMS	ECHETMD S	ECHETM S	25,000
3-11	ECHETM S	MTMDS	MTMS	ECHETMD S	ECHETM S	38,000
3-12	ECHETM S	GPTMDS	GPTMS	ECHETMD S	ECHETM S	56,000
3-13	ECHETM S	MAPTMDS	MAPTMS	ECHETMD S	ECHETM S	97,000
3-14	PTMS	PTMDS	PTMS	ECHETMD S	ECHETM S	24,000
3-15	PTMS	PTMDS	PTMS	MTMDS	MTMS	31,000

3-16	PTMS	PTMDS	PTMS	ECHETMD S	ECHETM S	21,000
3-17	PTMS	PTMDS	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	64,000
3-18	PTMS	ECHETMD S	ECHETMS	PTMDS	PTMS	120,000
3-19	PTMS	MTMDS	MTMS	PTMDS	PTMS	210,000
3-20	PTMS	GPTMDS	GPTMS	PTMDS	PTMS	23,000
3-21	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	PTMDS	PTMS	160,000
3-22	MTMS	MTMDS	MTMS	ECHETMD S	ECHETM S	63,000
3-23	MTMS	MTMDS	MTMS	PTMDS	PTMS	52,000
3-24	MTMS	MTMDS	MTMS	GPTMDS	GPTMS	73,000
3-25	MTMS	MTMDS	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	98,000
3-26	MTMS	ECHETMD S	ECHETMS	MTMDS	MTMS	41,000
3-27	MTMS	PTMDS	PTMS	MTMDS	MTMS	15,000
3-28	MTMS	GPTMDS	GPTMS	MTMDS	MTMS	110,000
3-29	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	MTMDS	MTMS	45,000
3-30	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	ECHETMD S	ECHETM S	35,000
3-31	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	PTMDS	PTMS	33,000
3-32	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	MTMDS	MTMS	48,000
3-33	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	29,000
3-34	GPTMS	ECHETMD S	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	19,000
3-35	GPTMS	PTMDS	PTMS	GPTMDS	GPTMS	156,000
3-36	GPTMS	MTMDS	MTMS	GPTMDS	GPTMS	116,000
3-37	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	12,000

3-38	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	ECHETMD S	ECHETM S	31,000
3-39	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	PTMDS	PTMS	28,000
3-40	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	MTMDS	MTMS	35,000
3-41	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	31,000
3-42	MAPTMS	ECHETMD S	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	57,000
3-43	MAPTMS	PTMDS	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,000
3-44	MAPTMS	MTMDS	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	19,000
3-45	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	213,000

[191] 상기 실시예 3에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광 흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오크아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[192]

[193] **실시예 4:** A-B-D 구조 복합 실세스퀴옥산 고분자의 합성

[194] 합성단계는 아래와 같이, 연속가수분해 및 축합을 단계적으로 진행하여 A-B-D구조의 복합 고분자를 제조하였으며, 상기 실시예 1에 기재된 방법과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[195] [실시예 4-a] 가수분해 및 축합 반응을 위한 촉매의 제조

[196] 염기도 조절을 위하여, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 25 wt% 수용액에 10 wt% Potassium hydroxide (KOH) 수용액을 혼합하여 촉매 1a를

준비하였다.

[197]

[실시예 4-b] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성 (A-B전구체의 합성)

[199] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 40 중량부, 상기 실시예 4-a에서 제조된 촉매 0.5 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 10 중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로퓨란을 20 중량부 적가하여 2시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, ¹H-NMR 분석을 통하여 잔존하는 alkoxy group이 0.1 mmol/g 이하로 잔존하고 있는 선형 실세스퀴옥산을 얻어 내었고, 이는 이후 cage를 연속반응으로 도입하는데 이용되는 부분이다. 선형 구조의 형태 분석은 XRD 분석을 통해 전체적인 구조가 선형구조체임을 확인하였다. 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 6,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[200] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6.

[201]

[202] [실시예 4-c] 사슬 내 cage 구조의 생성을 위한 pH 변환 반응 (B,D 구조의 도입)

[203] 반응이 진행 중인 실시예 4-b 혼합용액에 0.36 wt% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 DiPhenyltetramethoxydisiloxane 5 중량부를 한번에 적가하여, 1시간 교반 후 실시예 4-a에서 제조된 촉매를 5 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형구조체와는 별도로 cage 형태의 구조체가 생성되어 고분자 사슬에 도입됨을 확인 할 수 있었으며, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 일부를 적취하여 ²⁹Si-NMR 및 ¹H-NMR 을 통해 분석한 결과 B 구조내에 존재하는 alkoxy group의 양이 0.025 mmol/g으로 변화되어 B 와 D의 반복단위가 약 5:5 비율로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 10,000으로 측정되었다. 또한, cage형 구조가 도입되었음에도, 고분자의 GPC 형태에서 단독 cage형 물질의 분자량 분포를 찾아볼 수 없으므로, cage구조가 연속반응을 통해 고분자 사슬에 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다.

[204] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.5, 7.2, 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6. ²⁹Si-NMR (CDCl₃) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -82.5(broad)

[205]

[206] [실시예 4-d] B 구조내 X도입 (B,D 구조의 도입)

[207] 상기 실시예 4-c에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 4-c에서 얻어진

물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 4-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 5와 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[208]

[209] [실시예 4-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[210] 상기 실시예 4-d에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌클로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[211] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 5의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 12,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n 값은 4-6이었으며, Y의 n 값은 4-6이었으며, 특히 화학식 5의 결과는 다음과 같다.

[212] $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -81.5(sharp), -82.5(broad)

[213]

[214] 또한, 하기 표 4에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 4에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[215] 표 4

[표4]

실시방법 No.	4-b 방법 적용 단량체	4-c 방법 적용 단량체	4-d 방법 적용 단량체	분자량(Mw)
4	ECHETMS	PTMDS	MTMS	12,000
4-1	PTMS	PTMDS	PTMS	15,000
4-2	MTMS	MTMDS	MTMS	16,000
4-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	56,000
4-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,500
4-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	7,500
4-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	16,000
4-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	23,000
4-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,500
4-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	72,000
4-10	PTMS	MTMDS	MTMS	68,000
4-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
4-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	110,000
4-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	23,000
4-14	MTMS	PTMDS	PTMS	9,500
4-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	64,000
4-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
4-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	8,000
4-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	451,000
4-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	320,000
4-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	15,000
4-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	45,000
4-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	351,000
4-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	14,000
4-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	160,000

[216] 상기 실시예 4에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광

흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오크아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[217]

[218] 실시예 5: D-A-B-D 구조 복합 실세스퀴옥산 고분자의 합성

[219] D-A-B-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 방법을 이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[220]

[221] [실시예 5-a] D구조의 과량 생성을 위한 pH 변환 반응 (B,D 구조의 도입)

[222] 반응이 진행 중인 실시예 4-b 혼합용액에 0.36 wt% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane의 양을 실시예 4-b의 5배인 25 중량부로 준비하여 한번에 적가하고, 1시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 5 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 반응 완료 후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si -NMR 및 ^1H -NMR 을 통해 분석한 결과 B 구조내에 존재하는 alkoxy group의 양이 0.012 mmol/g으로 변화되고 B 와 D의 반복단위가 약 1:9 비율로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 24,000으로 측정되었다. 또한, cage형 구조가 도입되었음에도, 고분자의 GPC 형태에서 단독 cage형 물질의 분자량 분포를 찾아볼 수 없으므로, cage구조가 연속반응을 통해 고분자 사슬에 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다.[223] ^1H -NMR (CDCl_3) δ 7.5, 7.2, 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6. ^{29}Si Si-NMR (CDCl_3) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -82.5(broad)

[224]

[225] [실시예 5-b] B 구조내 X도입 (B,D 구조의 도입)

[226] 상기 실시예 5-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 5-a에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 4-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를

조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 6과 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[227]

[228] [실시예 5-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[229] 상기 실시예 5-b에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌클로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[230] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 6의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 16,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n 값은 4-6이었으며, Y의 n 값은 4-6이었다.

[231] $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -81.5(sharp), -82.5(broad)

[232]

[233] 또한, 하기 표 5에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 5에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[234] 표 5

[표5]

실시방법 No.	4-b 방법 적용 단량체	4-a 방법 적용 단량체	5-b 방법 적용 단량체	분자량(Mw)
2	ECHETMS	PTMDS	MTMS	16,000
5-1	PTMS	PTMDS	PTMS	19,000
5-2	MTMS	MTMDS	MTMS	20,000
5-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	63,000
5-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
5-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	14,500
5-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	19,000
5-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	25,000
5-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	11,500
5-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	78,000
5-10	PTMS	MTMDS	MTMS	79,000
5-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	15,000
5-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	124,000
5-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	30,000
5-14	MTMS	PTMDS	PTMS	12,000
5-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	64,000
5-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	13,000
5-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
5-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	631,000
5-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	421,000
5-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	18,000
5-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	65,000
2-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	425,000
5-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	25,000
5-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	213,000

[235] 상기 실시예 5에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광

흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오키르복아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[236]

[237] **실시예 6:** 실세스퀴옥산 E-A-B-D 구조 복합 고분자의 합성

[238] E-A-B-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 방법을 이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[239]

[240] [실시예 6-a] 사슬 말단 E구조의 생성

[241] 실시예 4-c 에서 얻어진 혼합물에 별도의 정제 없이 메틸렌클로라이드 20 중량부를 적가하고, 0.36 중량% HCl 수용액을 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 dimethyltetramethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하였다. 이때, 아직 분자구조 내에서 가수분해되지 않고 존재하던 부분들이 용매와 분리된 산성 수용액 층에서 가수분해물로 쉽게 변환되며, 생성된 별도의 반응물과 유기용매 층에서 축합되어 말단단위에 E가 도입되었다. 5시간의 교반 후, 반응의 교반을 정지하고 상온으로 반응기의 온도를 조절 하였다.

[242]

[243] [실시예 6-b] B구조 및 말단 E 구조의 X에 cage 도입

[244] 상기 실시예 6-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 반응이 진행 중인 실시예 6-a 혼합용액에 Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 24시간 교반 후 실시예 1-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, E 구조 말단에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 7과 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[245]

[246] [실시예 6-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[247] 상기 실시예 6-b에서 반응이 완료된 혼합물을 얻어낸 후, 증류수를 이용하여 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고

테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[248] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 7의 고분자를 여러 부산물과 함께 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 21,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n 값은 4-6이었으며, Y의 n 값은 4-6이었다.

[249] $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ -68.2, -71.8(sharp). -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[250]

[251] 또한, 하기 표 6에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 6에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[252] 표 6

[표6]

실시 방 법No.	4-b 방법적용 단량체	4-c 방법적용 단량체	6-a방법적용 단량체	6-b방법적 용 단량체	Mw
6	ECHETMS	PTMDS	MTMDS	MAPTMS	21,000
6-1	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMDS	ECHETMS	18,000
6-2	PTMS	PTMDS	PTMDS	PTMS	19,000
6-3	MTMS	MTMDS	MTMDS	MTMS	31,000
6-4	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	63,000
6-5	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	125,000
6-6	ECHETMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	18,000
6-7	ECHETMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	14,000
6-8	ECHETMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	20,000
6-9	ECHETMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	91,000
6-10	ECHETMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	18,000
6-11	ECHETMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	121,000
6-12	ECHETMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	80,000
6-13	ECHETMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	112,000
6-14	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	35,000
6-15	PTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	91,000
6-16	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	45,000
6-17	PTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	75,000
6-18	PTMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	140,000
6-19	PTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	220,000
6-20	PTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	51,000
6-21	PTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	73,000
6-22	MTMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	69,000
6-23	MTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	51,000
6-24	MTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	91,000
6-25	MTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	128,000
6-26	MTMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	68,000

6-27	MTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	45,000
6-28	MTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	265,000
6-29	MTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	105,000
6-30	GPTMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	101,000
6-31	GPTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	95,000
6-32	GPTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	73,000
6-33	GPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	51,000
6-34	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	31,000
6-35	GPTMS	PTMDS	GPTMDS	GPTMS	315,000
6-36	GPTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	125,000
6-37	GPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	45,000
6-38	MAPTMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	94,000
6-39	MAPTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	35,000
6-40	MAPTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	80,000
6-41	MAPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	83,000
6-42	MAPTMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	74,000
6-43	MAPTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	10,000
6-44	MAPTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	65,000
6-45	MAPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	418,000

[253] 상기 실시예 6에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광 흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오카르복아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[254]

[255] **실시예 7:** 실세스퀴옥산 A-B-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[256] 합성단계는 아래와 같이, 연속가수분해 및 축합을 단계적으로 진행하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[257]

[258] [실시예 7-a] 촉매의 제조

[259] 염기도 조절을 위하여, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 25 중량% 수용액에 10 중량% Potassium hydroxide (KOH) 수용액을 혼합하여 촉매 1a를 준비하였다.

[260]

[261] [실시예 7-b] 선형 실세스퀴옥산 합성 (A 전구체)

[262] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 15 중량부, 상기 실시예 7-a에서 제조된 촉매 1 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 20 중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로퓨란을 15 중량부 적가하여 5시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, IR 분석을 통하여 말단기에 생성된 SI-OH 관능기를 확인할 수 있었으며(3200 cm^{-1}), 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 6,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[263]

[264] [실시예 7-c] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성 (A-B전구체의 합성)

[265] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 40 중량부, 상기 실시예 7-a에서 제조된 촉매 0.5 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane 10 중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로퓨란을 20 중량부 적가하여 2시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통하여 잔존하는 alkoxy group이 0.1 mmol/g 이하로 잔존하고 있는 선형 실세스퀴옥산을 얻어 내었고, 이는 이후 cage를 연속반응으로 도입하는데 이용되는 부분이다. 선형 구조의 형태 분석은 XRD 분석을 통해 전체적인 구조가 선형구조체임을 확인하였다. 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 8,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[266]

[267] [실시예 7-d] 선형 실세스퀴옥산 구조의 합성 (A-B-A전구체의 합성)

[268] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 5 중량부, 테트라하이드로퓨란 5 중량부, 제조된 실시예 7-a 촉매를 10 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반 한 후, 실시예 7-b 전구체와 7-c 전구체를 20 중량부씩 각각 적가하고, 다시 테트라하이드로퓨란을 10 중량부 적가하여 24시간 추가 교반 하였다. 교반 중의 혼합용액을 적취하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터 한 후, IR 분석을 통하여 말단기에 생성된 SI-OH

관능기를 확인할 수 있었으며(3200 cm^{-1}), 분자량을 측정한 결과, 선형구조의 실세스퀴옥산이 15,000 스티렌 환산 분자량을 가짐을 확인할 수 있었다.

[269] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6.

[270]

[271] [실시예 7-e] 연속적 cage 구조의 생성 (D 구조의 도입)

[272] 상기 실시예 7-d 혼합용액에 0.36 중량% HCl 수용액을 매우 천천히 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4°C 의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane 5 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 1시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 7 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, 선형고분자와는 별도로 alkoxy가 열려있는 D구조의 전구체가 형성된다. 소량의 샘플을 적취하여, H-NMR과 IR로 분석하여 methoxy의 잔존율을 확인한 후, 잔존율이 10% 일 때, 0.36 중량% HCl 수용액을 10 중량부 천천히 적가하여, pH를 산성으로 조절해 주었다. 이후 Phenyltrimethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하여 15분간 교반 후, 1-a에서 제조된 촉매 20 중량부를 첨가하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 확인결과 고분자내에 cage 형태의 고분자가 생성됨을 확인할 수 있었다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합 교반 이후, 일부를 적취하여 $^{29}\text{Si-NMR}$ 을 통해 분석한 결과 phenyl기를 이용해 도입된 구조의 분석피크가 날카로운 형태의 2개로 나타나고 별도로 잔존하는 부산물 없이 고분자가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 18,000으로 측정되었다.

[273] $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ -68.2, -72.3(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -82.5(broad)

[274]

[275] [실시예 7-f] B 구조내 X도입 (A-B-A-D구조의 완성)

[276] 상기 실시예 7-e에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 7-e에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[277]

- [278] [실시예 7-g] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득
- [279] 상기 실시예 7-f에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌클로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 단혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.
- [280] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 24,000의 값이었으며, X의 n 값은 4-6이었으며, Y의 n 값은 4-6이었다.
- [281]
- [282] 또한, 하기 표 7에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 7에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.
- [283] 표 7

[표7]

실시방법 No.	7-b,c 방법적용 단량체	7-e 방법적용 단량체	7-f 방법적용 단량체	분자량(Mw)
7	ECHETMS	PTMDS	MTMS	24,000
7-1	PTMS	PTMDS	PTMS	11,000
7-2	MTMS	MTMDS	MTMS	13,000
7-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	23,000
7-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	14,500
7-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,500
7-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	53,000
7-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	11,000
7-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	9,000
7-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	48,000
7-10	PTMS	MTMDS	MTMS	90,000
7-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	32,000
7-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	150,000
7-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	17,000
7-14	MTMS	PTMDS	PTMS	38,500
7-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	15,000
7-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	17,000
7-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	6,000
7-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	18,000
7-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	457,000
7-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	16,000
7-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	97,000
7-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	951,000
7-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	15,000
7-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	12,000

[284] 상기 실시예 7에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광

흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오키르복아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[285]

[286] 실시예 8: D-A-B-A-D 구조 복합 실세스퀴옥산 고분자의 합성

[287] D-A-B-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[288]

[289] [실시예 8-a] D구조의 과량 생성을 위한 pH 변환 반응

[290] 반응이 진행 중인 실시예 7-d 혼합용액에 0.36 wt% HCl 수용액을 매우 천천히 15 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 Diphenyltetramethoxydisiloxane의 양을 실시예 7-e의 5배인 25 중량부로 준비하여 한번에 적가하고, 1시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 20 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 반응 완료 후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여, 전체적인 반응물이 수용액 혼합물로 변환되도록 하였다. 4시간의 혼합교반 이후, 일부를 적취하여 ^{29}Si -NMR 및 ^1H -NMR 을 통해 분석한 결과 B 구조내에 존재하는 alkoxy group의 양이 0.006 mmol/g으로 변화되고 B 와 D의 반복단위가 약 5:5 비율로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 스티렌 환산 분자량은 32,000으로 측정되었다. 또한, cage형 구조가 도입되었음에도, 고분자의 GPC 형태에서 단독 cage형 물질의 분자량 분포를 찾아볼 수 없으므로, cage구조가 연속반응을 통해 고분자 사슬에 잘 도입되었음을 확인할 수 있었다.[291] ^1H -NMR (CDCl_3) δ 7.5, 7.2, 3.7, 3.4, 3.3(broad), 3.1, 2.8, 2.6, 1.5(broad), 0.6. ^{29}Si -NMR (CDCl_3) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -82.5(broad)

[292]

[293] [실시예 8-b] B 구조내 X도입

[294] 상기 실시예 8-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 실시예 8-a에서 얻어진 물질 100 중량부를 50 중량부의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 5 중량부의 증류수를 넣어 혼합용액을 제조하였다. 이후 제조된 혼합용액에 0.36 wt% HCl 10 중량부를 첨가하고 10분간 교반 후, Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하였다. 24시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를

조절해 주었다. 이때, B 구조의 X 부분에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 화학식 9와 같은 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로푸란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[295]

[296] [실시예 8-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[297] 상기 실시예 8-b에서 반응이 완료된 혼합물에 메틸렌클로라이드 200 중량부를 넣어, 증류수와 함께 분별 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로푸란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로 녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

[298] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 9의 고분자가 여러 부산물 없이 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 36,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n 값은 4-6이었으며, Y의 n 값은 4-6이었다.

[299] $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3) δ -72.5(broad), -81.1(sharp), -80.8(sharp), -79.9(sharp), -81.5(sharp), -82.5(broad)

[300]

[301] 또한, 하기 표 8에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자 및 코팅 조성물을 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 8에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[302] 표 8

[표8]

실시방법 No.	7-b,c 방법적용 단량체	8-a 방법적용 단량체	8-b 방법적용 단량체	분자량(Mw)
8	ECHETMS	PTMDS	MTMS	36,000
8-1	PTMS	PTMDS	PTMS	14,000
8-2	MTMS	MTMDS	MTMS	18,000
8-3	GPTMS	GPTMDS	GPTMS	27,000
8-4	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	19,500
8-5	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMS	19,500
8-6	ECHETMS	MTMDS	MTMS	58,000
8-7	ECHETMS	GPTMDS	GPTMS	19,000
8-8	ECHETMS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
8-9	PTMS	ECHETMDS	ECHETMS	53,000
8-10	PTMS	MTMDS	MTMS	113,000
8-11	PTMS	GPTMDS	GPTMS	42,000
8-12	PTMS	MAPTMDS	MAPTMS	173,000
8-13	MTMS	ECHETMDS	ECHETMS	19,000
8-14	MTMS	PTMDS	PTMS	45,000
8-15	MTMS	GPTMDS	GPTMS	32,000
8-16	MTMS	MAPTMDS	MAPTMS	34,000
8-17	GPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	12,000
8-18	GPTMS	PTMDS	PTMS	24,000
8-19	GPTMS	MTMDS	MTMS	486,000
8-20	GPTMS	MAPTMDS	MAPTMS	32,000
8-21	MAPTMS	ECHETMDS	ECHETMS	181,000
8-22	MAPTMS	PTMDS	PTMS	981,000
8-23	MAPTMS	MTMDS	MTMS	21,000
8-24	MAPTMS	GPTMDS	GPTMS	20,000

[303] 상기 실시예 8에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광

흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오키르복아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[304]

[305] 실시예 9: 실세스퀴옥산 E-A-B-A-D 구조 복합 고분자의 합성

[306] E-A-B-A-D구조의 복합 고분자를 제조하기 위하여 아래의 실시예를 이용하였으며, 상기 실시예 1과 대등한 방법으로 코팅 조성물을 제조하였다.

[307]

[308] [실시예 9-a] 사슬 말단 E구조의 생성

[309] 실시예 7-g 에서 얻어진 혼합물에 별도의 정제 없이 메틸렌클로라이드 20 중량부를 적가하고, 0.36 중량% HCl 수용액을 5 중량부 적가하고, pH가 산성을 가지도록 조절하였으며, 4 °C의 온도에서 30분간 교반하였다. 이후 dimethyltetramethoxysilane 1 중량부를 한번에 적가하였다. 이때, 아직 분자구조 내에서 가수분해되지 않고 존재하던 부분들이 용매와 분리된 산성 수용액 층에서 가수분해물로 쉽게 변환되며, 생성된 별도의 반응물과 유기용매 층에서 축합되어 말단단위에 E가 도입되었다. 5시간의 교반 후, 반응의 교반을 정지하고 상온으로 반응기의 온도를 조절 하였다.

[310]

[311] [실시예 9-b] B구조 및 말단 E 구조의 X에 cage 도입

[312] 상기 실시예 9-a에서 얻어진 결과물의 유기층을 별도의 정제 없이 준비한 후, 3관능 단량체를 이용해서 말단을 cage구조로 변환하였다. 반응이 진행 중인 실시예 9-a 혼합용액에 Methyltrimethoxysilane 3 중량부를 한번에 적가하여, 안정적인 가수분해를 도모하고, 24시간 교반 후 실시예 7-a에서 제조된 촉매를 3 중량부 다시 첨가해 주어 염기성 상태로 혼합용액의 pH를 조절해 주었다. 이때, E 구조 말단에 cage 형태의 고분자가 도입되며, 반응기 내에서 연속적으로 반응이 진행되어 고분자가 형성된다. 그러나, 다른 부산물들과 함께 얻어지므로, 별도의 정제가 필요하였다. 이후, 상온으로 온도를 변화시키고, 혼합용액 내 테트라하이드로퓨란을 진공으로 제거하여 정제를 준비하였다.

[313]

[314] [실시예 9-c] 침전 및 재결정을 통한 부산물 제거, 결과물의 수득

[315] 상기 실시예 9-b에서 반응이 완료된 혼합물을 얻어낸 후, 증류수를 이용하여 세척하고, 증류수 층의 pH가 중성을 나타낼 때, 진공감압으로 용매를 완전히 제거하였다. 이후, 메탄올에 2회 침전하여, 미반응 단량체를 제거하고 테트라하이드로퓨란과 수용액이 9.5:0.5 중량비율로 혼합된 용매에 30 중량부로

녹여 -20 °C의 온도에서 2일간 보관하였다. 이는 고분자에 도입되지 못하고, cage구조로 닫혀 버린 물질의 재결정을 도모하여, 정제가 쉽게 이루어지도록 하기 위함이다.

- [316] 재결정 과정을 마치고 얻어진 고체물질들을 필터 후, 진공감압을 통해 화학식 10의 고분자를 여러 부산물과 함께 얻어짐을 확인하였다. 또한, GPC 결과를 NMR 결과와 비교할 때, 각 단계의 고분자 성장에서 단독으로 얻어지는 저분자가 없이 Sharp한 형태의 Cage 형태가 결과로 도출되는 것으로 미루어 보아, 복합 고분자가 문제없이 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 분자량은 스티렌환산 값으로 28,000의 값을 얻을 수 있었으며, X의 n 값은 4-6이었으며, Y의 n 값은 4-6이었다.

[317]

- [318] 또한, 하기 표 9에 기술한 단량체들을 적용하여 실세스퀴옥산 복합 고분자를 제조하였다. 이때 제조 방법은 상기 실시예 9에서 사용한 방법을 대등하게 적용하였다.

[319] 표 9

[표9]

실시 방법 No.	7-b,c 방법 적용 단량체	7-e 방법 적용 단량체	9-a 방법 적용 단량체	9-b 방법 적용 단량체	Mw
9	ECHETMS	PTMDS	MTMDS	MAPTMS	28,000
9-1	ECHETMS	ECHETMDS	ECHETMDS	ECHETMS	24,000
9-2	PTMS	PTMDS	PTMDS	PTMS	21,000
9-3	MTMS	MTMDS	MTMDS	MTMS	36,000
9-4	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	62,000
9-5	MAPTMS	MAPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	153,000
9-6	ECHETMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	24,000
9-7	ECHETMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	19,000
9-8	ECHETMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	26,000
9-9	ECHETMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	99,000
9-10	ECHETMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	21,000
9-11	ECHETMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	142,000
9-12	ECHETMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	70,000
9-13	ECHETMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	72,000
9-14	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	15,000
9-15	PTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	51,000
9-16	PTMS	PTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	85,000
9-17	PTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	95,000
9-18	PTMS	ECHETMDS	PTMDS	PTMS	160,000
9-19	PTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	240,000
9-20	PTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	56,000
9-21	PTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	71,000
9-22	MTMS	MTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	81,000
9-23	MTMS	MTMDS	PTMDS	PTMS	63,000
9-24	MTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	121,000
9-25	MTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	153,000
9-26	MTMS	ECHETMDS	MTMDS	MTMS	82,000

9-27	MTMS	PTMDS	MTMDS	MTMS	63,000
9-28	MTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	310,000
9-29	MTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	125,000
9-30	GPTMS	GPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	97,000
9-31	GPTMS	GPTMDS	PTMDS	PTMS	45,000
9-32	GPTMS	GPTMDS	MTMDS	MTMS	61,000
9-33	GPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	52,000
9-34	GPTMS	ECHETMDS	GPTMDS	GPTMS	37,000
9-35	GPTMS	PTMDS	GPTMDS	GPTMS	365,000
9-36	GPTMS	MTMDS	GPTMDS	GPTMS	85,000
9-37	GPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	75,000
9-38	MAPTMS	MAPTMDS	ECHETMDS	ECHETMS	144,000
9-39	MAPTMS	MAPTMDS	PTMDS	PTMS	85,000
9-40	MAPTMS	MAPTMDS	MTMDS	MTMS	60,000
9-41	MAPTMS	MAPTMDS	GPTMDS	GPTMS	53,000
9-42	MAPTMS	ECHETMDS	MAPTMDS	MAPTMS	12,000
9-43	MAPTMS	PTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	10,000
9-44	MAPTMS	MTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	32,000
9-45	MAPTMS	GPTMDS	MAPTMDS	MAPTMS	231,000

[320] 상기 실시예 9에서 제조한 실세스퀴옥산 복합고분자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-d를 준용하여 코팅조성물을 제조한 후 실시예 1-e에서와 같이 PC 기재에 코팅 후 경화시켜 청색광 흡수필름을 제조하였다. 상기 청색광 흡수필름은 황변현상에 대한 내성 및 청색광 흡수율이 우수하였다. 또한 청색광 흡수 화합물을 인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde), 인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol), 인돌-3-씨오카르복아미드(indole-3-thiocarboxamide), 및 2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)로 변경하여 실시한 경우에도 인돌-3-아세트아미드를 사용하였을 때와 대등한 우수한 청색광 흡수율 및 황변현상에 대한 내성을 나타내었다.

[321]

[322] **비교예 1**

[323] 상기 실시예 9에서 청색광 흡수 화합물을 포함하지 않고, 코팅한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 코팅필름을 제조하였다.

[324]

[325] **비교예 2**

[326] 상기 실시예 9에서 청색광 흡수 화합물을 벤조페놀로 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 필름을 제조하였다.

[327]

[328] **비교예 3**

[329] 상기 실시예 9에서 청색광 흡수 화합물을 벤조트리아졸로 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일하게 필름을 제조하였다.

[330]

[331] **청색광 흡수 화합물 함량에 따른 필름의 물성 평가**

[332] 실시예 9에서 제조한 코팅조성물을 PET 188 um(도레이사)에 코팅하여 청색광 흡수 필름을 제조하였다. 또한 청색광 흡수 화합물의 함량을 달리하여 청색광 흡수 필름을 제조하여 황변현상(Yellowish b*)의 정도 및 청색광 투과도를 측정하여 하기 표 10에 나타내었다.

[333] 하기에서 황변현상(Yellowish b*)의 정도는 U-4100(spectrophotometer)로 측정하였으며, 청색광 투과도는 NDH5000(탁도계)으로 측정하였다. 투과율이 낮을수록 우수한 청색광 흡수율을 나타낸다.

[334] 표 10

[표10]

	인돌화합물 함량									
중량%	0	0.001	0.1	0.5	1	3	5	7	10	15
투과율(%)	89	51	47	46	43	38	35	32	30	22
Yellowish b*	0.40	0.40	0.41	0.42	0.49	0.54	0.64	0.75	0.82	1.89

[335]

[336] 상기 표 10에 나타나는 바와 같이 본 발명의 청색광 흡수 필름은 청색광 흡수 화합물을 0.001 내지 10 중량% 포함할 경우 청색광 흡수율과 황변현상에 대한 내성이 동시에 우수함을 확인할 수 있었다.

[337]

[338] **청색광 흡수 화합물에 따른 필름의 물성 평가**

[339] 실시예 9 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 청색광 흡수 필름의 황변현상(Yellowish b*)의 정도 및 청색광 투과도를 측정하여 도 1 및 하기 표 11에 나타내었다.

[340] 표 11

[표11]

코팅	Yellowish b*
비교예 1	0.52
비교예 2	5.98
비교예 3	3.87
실시예 9	0.98

[341]

[342] 상기 도 1 및 표 11에 나타나는 바와 같이 본 발명의 청색광 흡수 화합물을 사용한 경우 벤조페놀 또는 벤조트리아졸에 비하여 현저히 우수한 청색광 흡수율과 황변현상에 대한 내성이 동시에 우수함을 확인할 수 있었다.

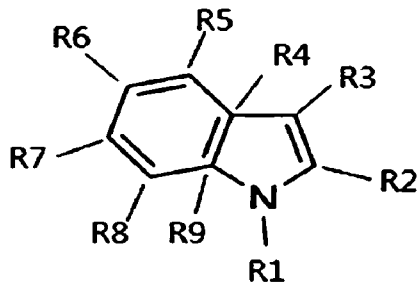
[343] 또한 도 1에서 나타나는 바와 같이 본 발명에 따른 청색광 흡수 필름은 400-470 nm(제1파장 영역대 + 제2파장 영역대)의 평균 광흡수율이 30 내지 70%(투과율이 30 내지 70%)이며, 470-500 nm(제3파장 영역)의 평균 광흡수율이 40 내지 20%(투과율이 60 내지 80%)이며, 더욱 구체적으로 제1파장 영역의 광흡수는 50 내지 85%(투과율이 15 내지 50%)이며, 제2파장 영역의 광흡수는 65 내지 35%(투과율이 35 내지 65%)이며, 제3파장 영역의 광흡수는 40 내지 20%(투과율이 60 내지 80%)을 나타내었으며, 파장 영역간의 평균 광흡수율의 비율(파장 1+2영역의 광흡수율/파장 3 영역의 광흡수율)이 2-5를 가짐으로써 인체에 유해한 청색광은 가급적 많이 흡수하고, 인체에 유익한 청색광은 비교적 흡수를 하지 않아 디스플레이 기기의 보호필름으로 적용시 인체에 매우 유리함을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[344] 본 발명에 따른 필름은 청색광 흡수효과가 우수하여 시력저하, 안구손상, 수면장애를 예방할 수 있으며, 황변현상에 대한 내성이 뛰어나며, 내스크레치성, 발수특성, 방오특성, 내지문성, 열안정성, 광택특성 및 표면 경도 향상 효과를 증가시킬 수 있다. 특히 인체에 유해한 400-470 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 매우 높은 반면 인체에 유익한 470-500 nm 파장대의 청색광에 대한 광흡수력은 상대적으로 낮아 더욱 인체에 유익한 효과를 가져올 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물을 포함하는 필름:
[화학식 1]



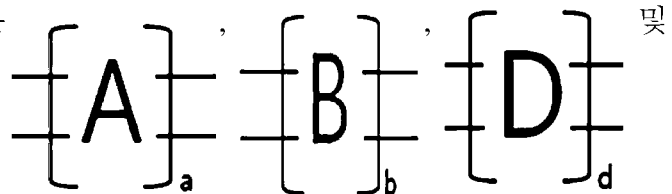
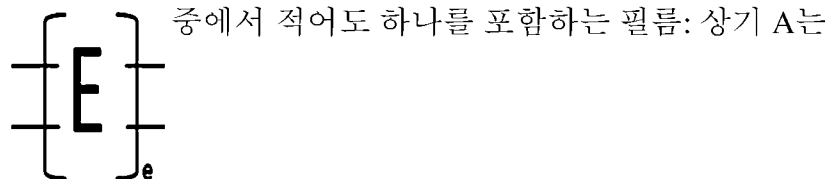
상기 화학식 1에서,

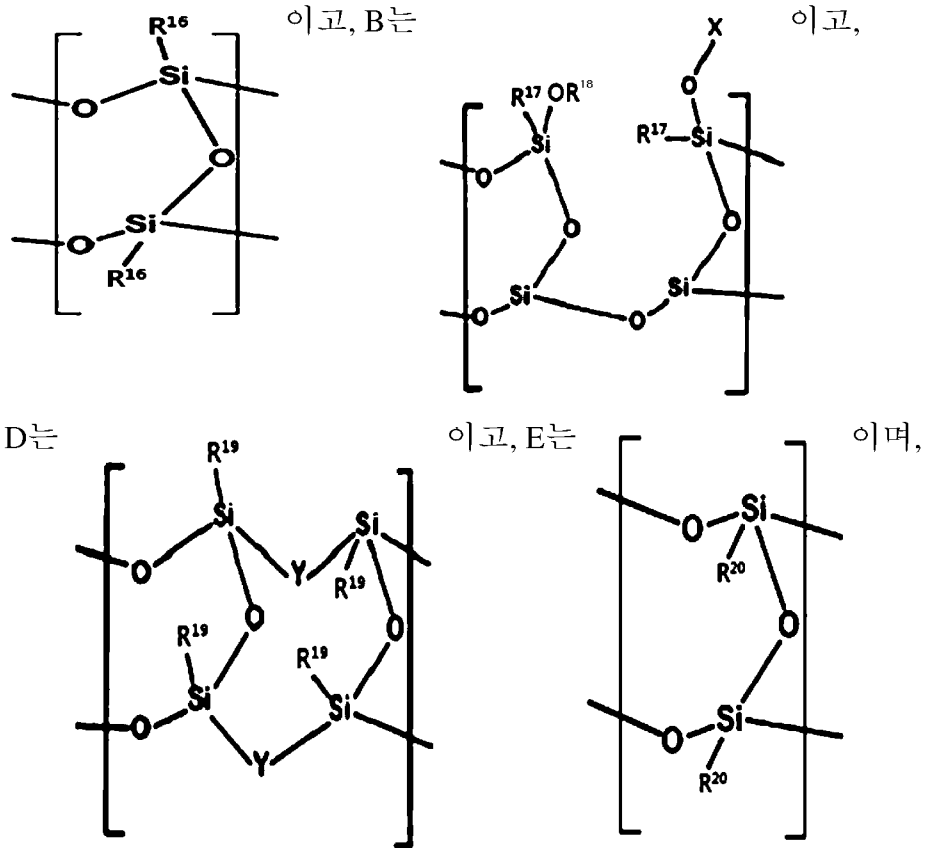
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기 또는 $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기 또는 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알콕시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 청색광 흡수 화합물을 하드코팅층에 포함하는 필름.

- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 하드코팅층은 실세스퀴옥산 수지를 포함하는 필름.

- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 실세스퀴옥산은





Y는 각각 독립적으로 O, NR²¹ 또는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며, 적어도 하나는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며,

X는 각각 독립적으로 R²² 또는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]이고, 적어도 하나는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]이고,

R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²²는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₂~C₄₀의 알케닐기 또는 C₁~C₄₀의 알콕시기 또는 C₃~C₄₀의 시클로알킬기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기 또는 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기 또는 C₃~C₄₀의 아르알킬기 또는 C₃~C₄₀의 아릴옥시기 또는 C₃~C₄₀의 아릴사이올기이며,

a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고,

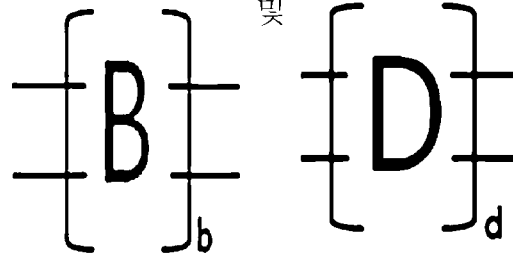
b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며,

n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[청구항 5] 제3항에 있어서,

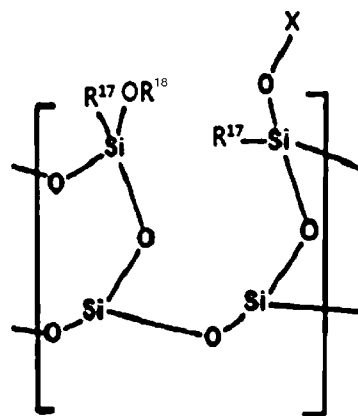
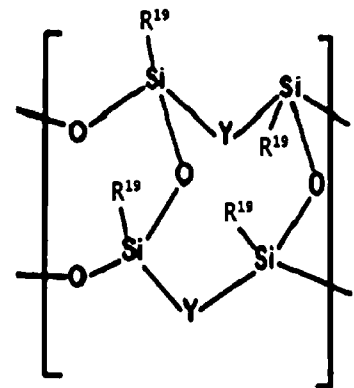
상기 실세스퀴옥산은 [] 및 [] 를 포함하는



를 포함하는

필름:

상기 B는



이때,

Y는 각각 독립적으로 O, NR²¹ 또는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며, 적어도 하나는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며,

X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$ 이고, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$ 이고,

R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₂~C₄₀의 알케닐기 또는 C₁~C₄₀의 알콕시기 또는 C₃~C₄₀의 시클로알킬기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기 또는 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기 또는 C₃~C₄₀의 아르알킬기 또는 C₃~C₄₀의 아릴옥시기 또는 C₃~C₄₀의 아릴사이올기이며,

b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

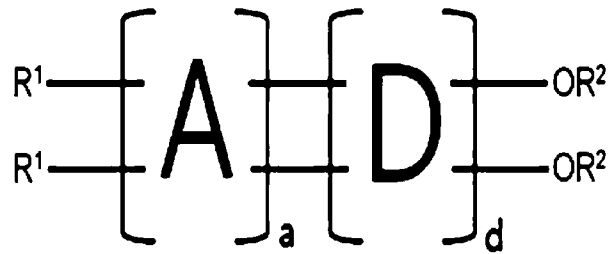
[청구항 6]

제3항에 있어서,

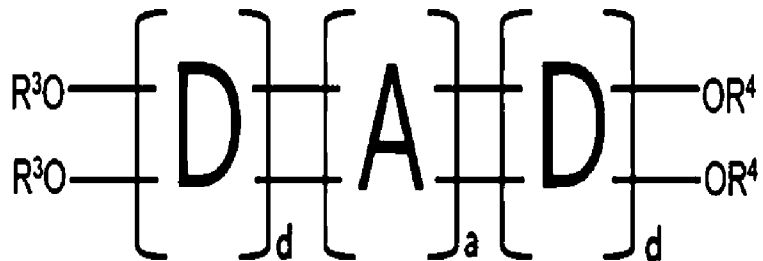
상기 실세스퀴옥산은 하기 화학식 2 내지 10 중 어느 하나로 표시되는

필름:

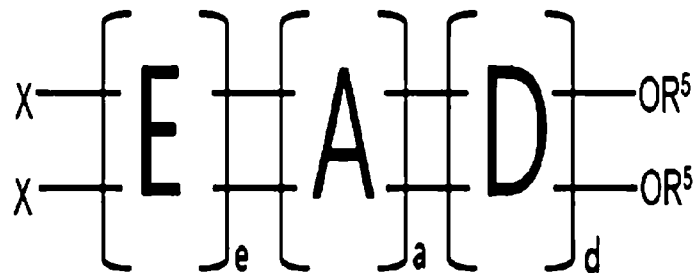
[화학식 2]



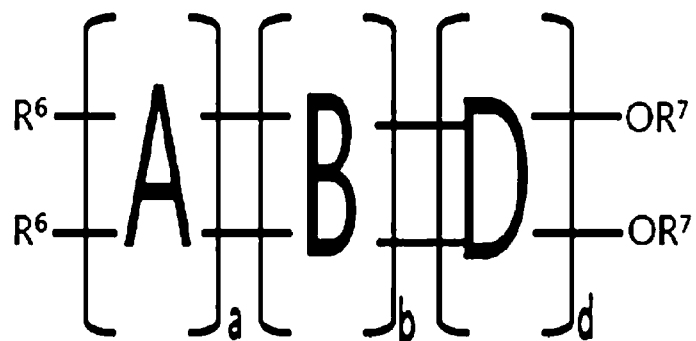
[화학식 3]



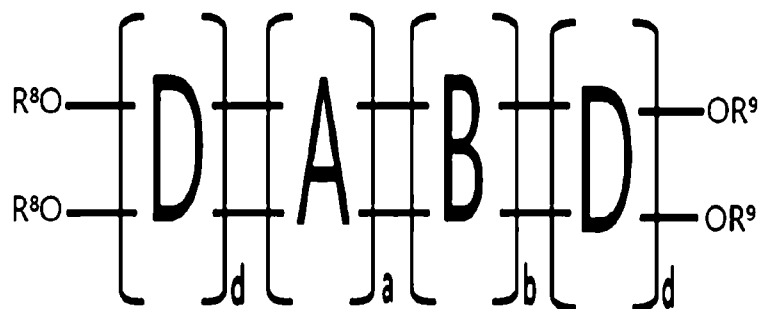
[화학식 4]



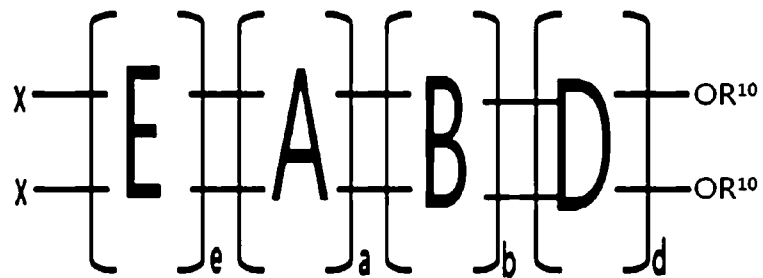
[화학식 5]



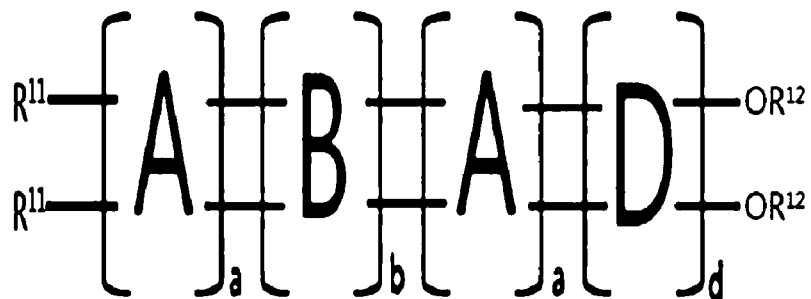
[화학식 6]



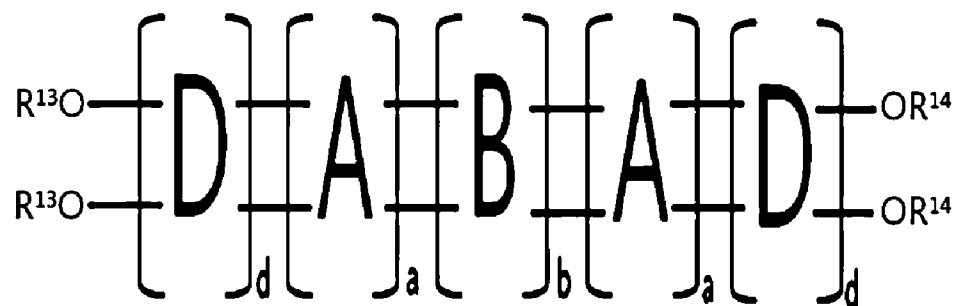
[화학식 7]



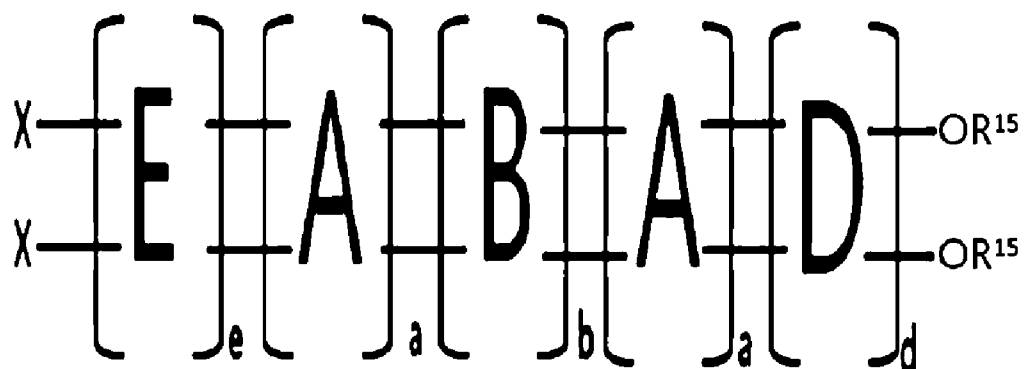
[화학식 8]



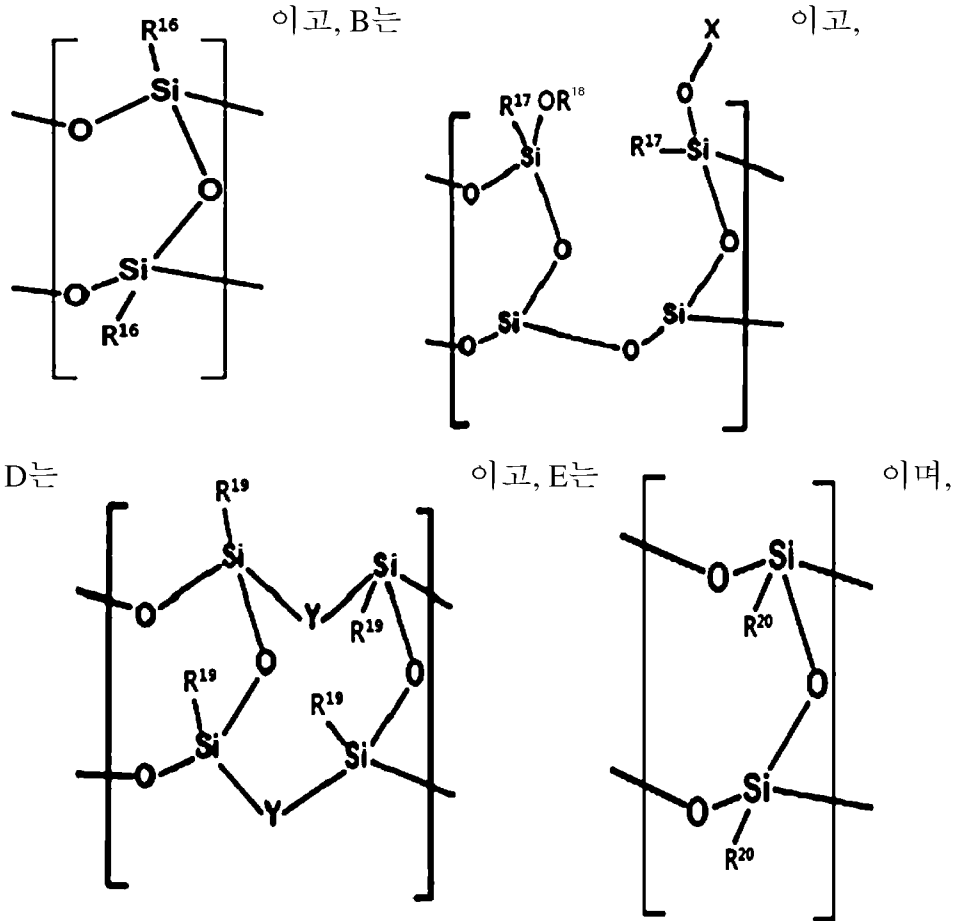
[화학식 9]



[화학식 10]



상기 화학식 2 내지 10에서, A는



Y는 각각 독립적으로 O, NR²¹ 또는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며, 적어도 하나는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며,

X는 각각 독립적으로 R²² 또는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]이고, 적어도 하나는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]이고,

R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²²는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기 또는 C₂~C₄₀의 알케닐기 또는 C₁~C₄₀의 알콕시기 또는 C₃~C₄₀의 시클로알킬기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기 또는 C₆~C₄₀의 아릴기 또는 C₃~C₄₀의 헤테로아릴기 또는 C₃~C₄₀의 아르알킬기 또는 C₃~C₄₀의 아릴옥시기 또는 C₃~C₄₀의 아릴사이올기이며,

a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고,

b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며,

n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고,

상기 각각의 사슬단위 사이에는 실세스퀴옥산에 적용가능한 공지의 사슬단위가 더욱 포함될 수 있다.

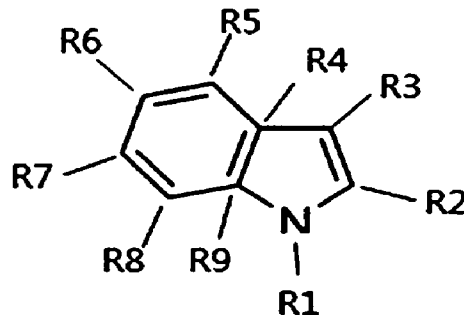
[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 필름은 400-470 nm의 광에 대한 평균 광흡수율이 30 내지 70%인 필름.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 필름은 400-470 nm의 광에 대한 평균 광흡수율과 470-500 nm의 광에 대한 평균 광흡수율의 비율(파장 1+2영역의 광흡수율/파장 3 영역의 광흡수율)이 2-5인 필름.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 필름은 디스플레이 보호용인 필름.

[청구항 10] 하기 화학식 1로 표시되는 청색광 흡수 화합물 및 실세스퀴옥산 수지를 포함하는 코팅조성물:

[화학식 1]

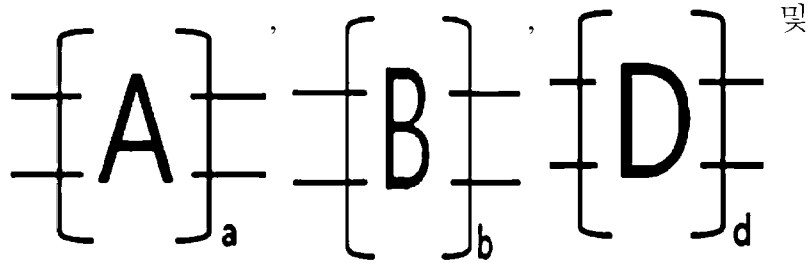
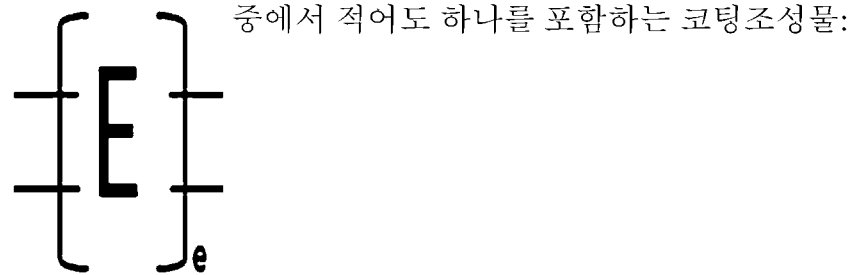


상기 화학식 1에서,

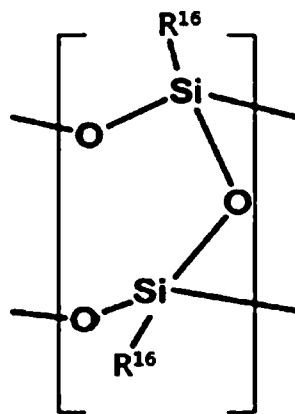
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기 또는 $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기 또는 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알콕시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 화학식 1의 화합물을 0.001 내지 10 중량%, 상기 실세스퀴옥산 수지를 5 내지 90 중량% 및 잔량의 용매를 포함하는 코팅조성물.

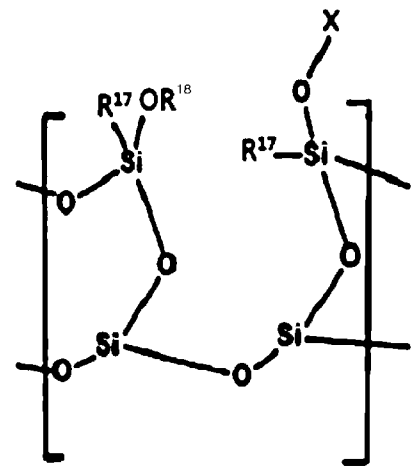
[청구항 12] 제10항에 있어서,



상기 A는

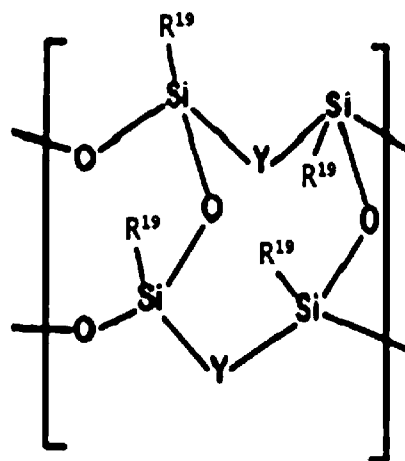


이고, B는

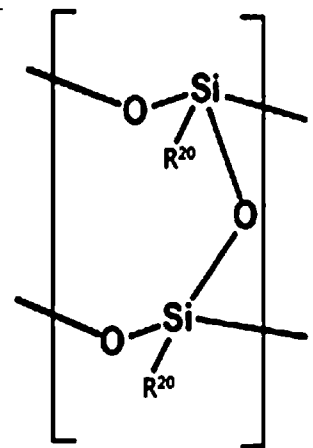


이고,

D는



이고, E는



이며,

Y는 각각 독립적으로 O, NR^{21} 또는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{O}]$ 이며, 적어도 하나는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{O}]$ 이며,

X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{R}]$ 이고, 적어도 하나는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{R}]$ 이고,

$R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기 또는 $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기 또는 $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이며,

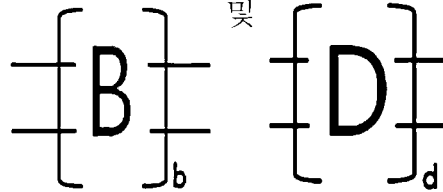
a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고,

b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

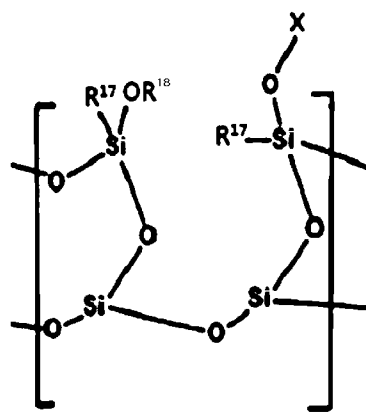
e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며,

n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

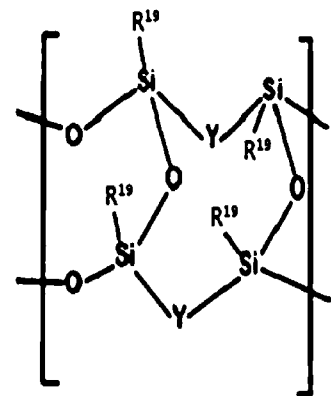
[청구항 13] 상기 실세스퀴옥산은 $\left[B \right]_b$ 및 $\left[D \right]_d$ 를 포함하는 필름:



상기 B는



이고, D는



이며,

Y는 각각 독립적으로 O, NR^{21} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$ 이며, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]$ 이며,

X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$ 이고, 적어도 하나는 $[(SiO_{3/2}R)_{4+2n}R]$ 이고,

$R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{21}$ 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의

알킬기 또는 $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기 또는 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알콕시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이며,

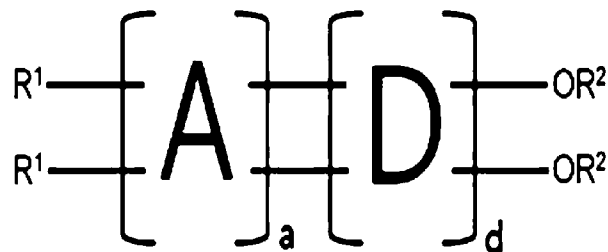
b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이고, d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이며, n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이다.

[청구항 14]

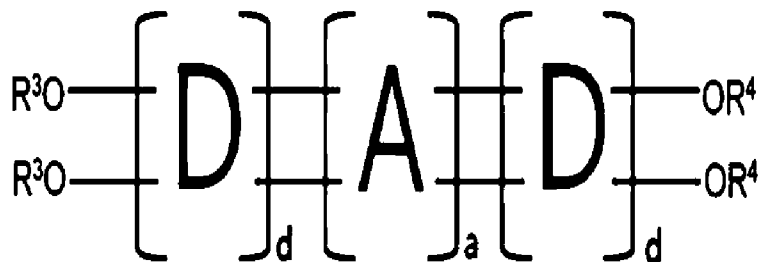
제10항에 있어서,

상기 실세스퀴옥산은 하기 화학식 2 내지 10 중 어느 하나로 표시되는 코팅조성물:

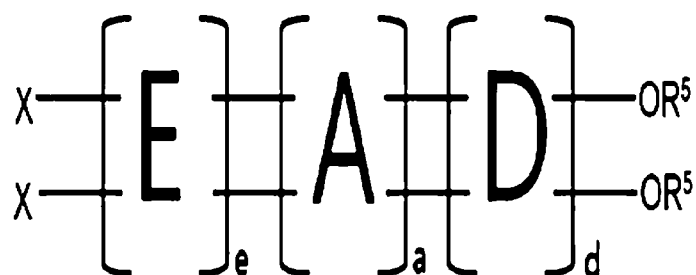
[화학식 2]



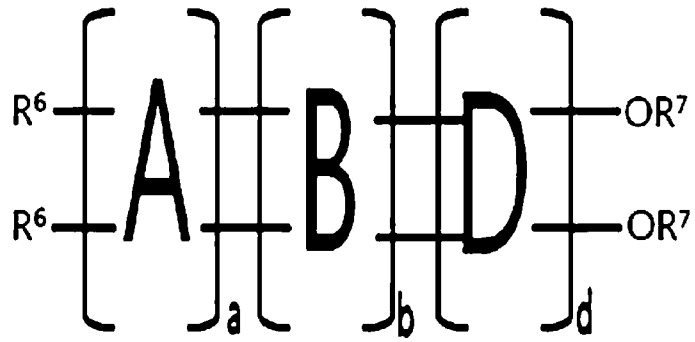
[화학식 3]



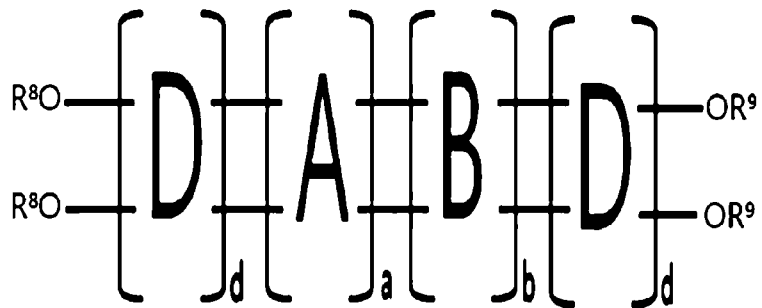
[화학식 4]



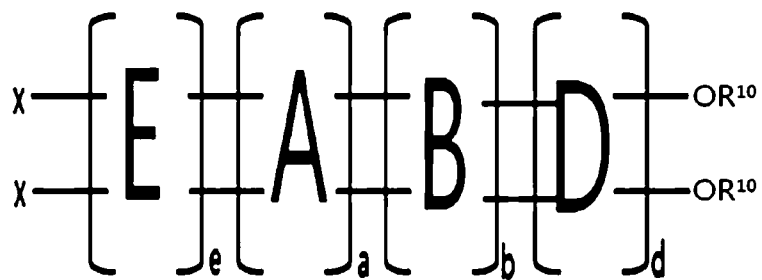
[화학식 5]



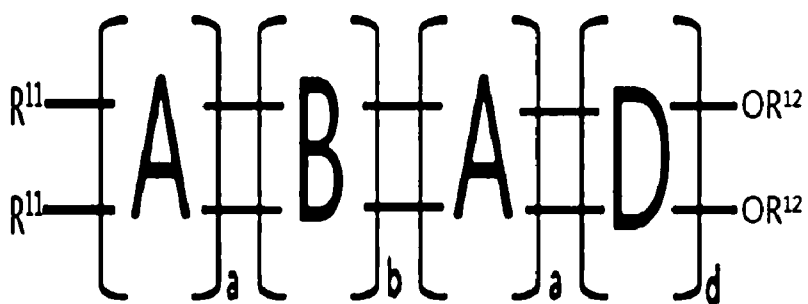
[화학식 6]



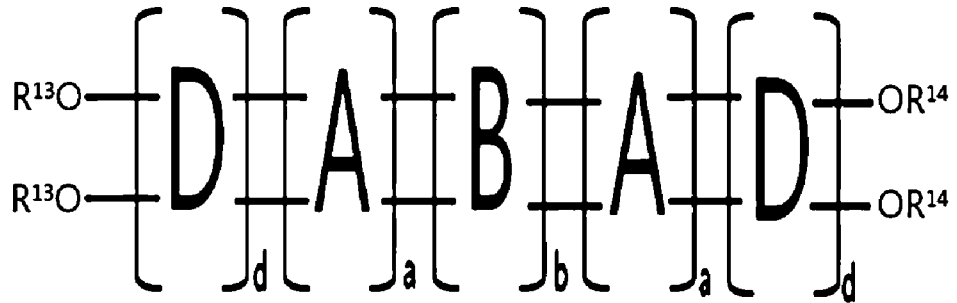
[화학식 7]



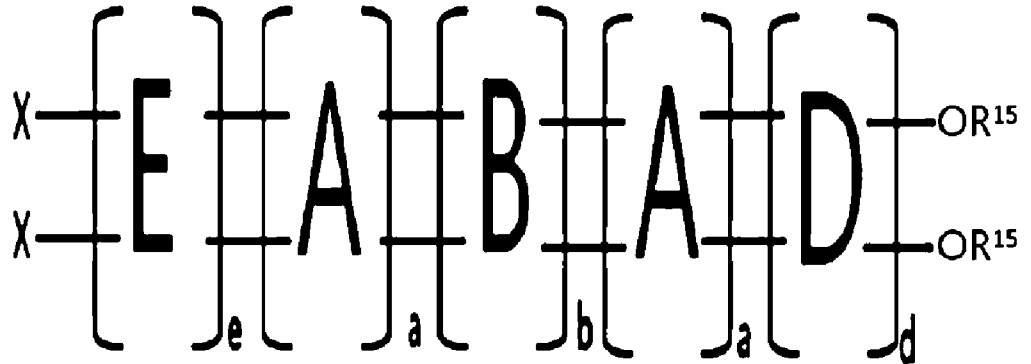
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]

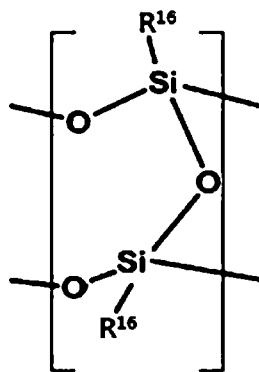
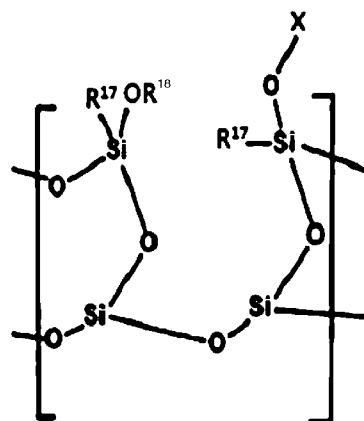


상기 화학식 2 내지 10에서,

A는

이고, B는

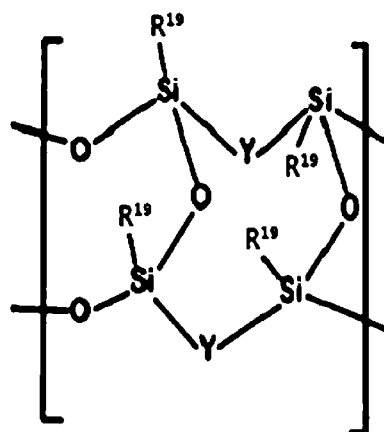
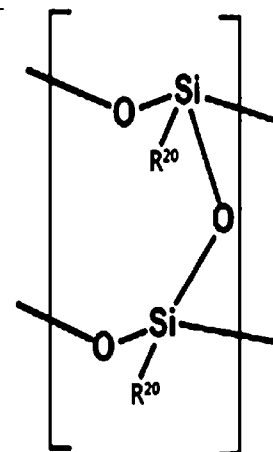
이고,



D는

이고, E는

이며,

Y는 각각 독립적으로 O, NR²¹ 또는 [(SiO_{3/2}R)_{4+2n}O]이며, 적어도 하나는

$[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{O}]$ 이며,

X는 각각 독립적으로 R^{22} 또는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{R}]$ 이고, 적어도 하나는 $[(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_{4+2n}\text{R}]$ 이고,

$\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21}, \text{R}^{22}$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 의 알킬기 또는 $\text{C}_2\sim\text{C}_{40}$ 의 알케닐기 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 의 알콕시기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴옥시기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴사이올기이며,

a 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 100,000의 정수이고,

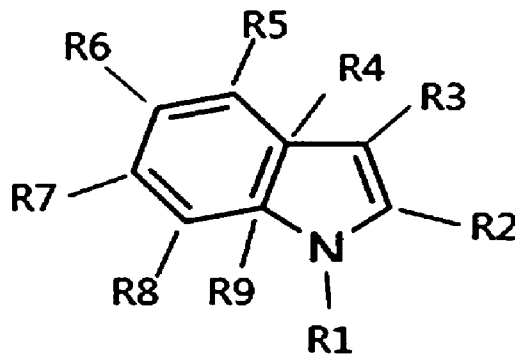
b는 각각 독립적으로 1 내지 500의 정수이며,

e는 각각 독립적으로 1 또는 2이며,

n은 각각 독립적으로 1 내지 20의 정수이고,

상기 각각의 사슬단위 사이에는 실세스퀴옥산에 적용가능한 공지의 사슬단위가 더욱 포함될 수 있다.

[청구항 15] 하기 화학식 1로 표시되는 400-500 nm 영역의 청색광을 흡수하는 화합물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

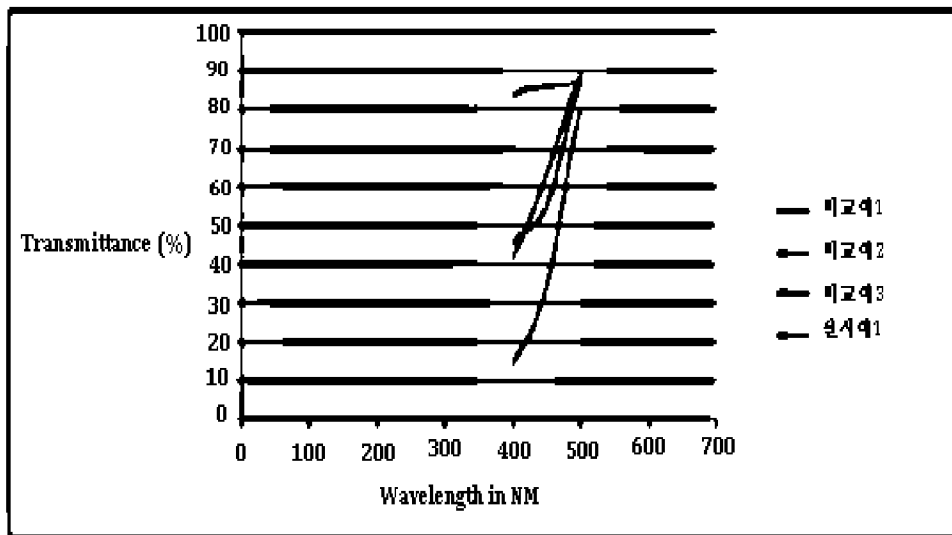
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9$ 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아민기; 에폭시기; 사이클로헥실에폭시기; (메타)아크릴기; 사이올기; 이소시아네이트기; 니트릴기; 니트로기; 페닐기; 수소, 중수소, 할로젠, 아민기, 에폭시기, (메타)아크릴기, 사이올기, 이소시아네이트기, 니트릴기, 니트로기, 페닐기로 치환되거나 치환되지 않은 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 의 알킬기 또는 $\text{C}_2\sim\text{C}_{40}$ 의 알케닐기 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{40}$ 의 알콕시기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 시클로알킬기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{40}$ 의 아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 헤테로아릴기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의 아르알킬기 또는 $\text{C}_3\sim\text{C}_{40}$ 의

아릴옥시기 또는 $C_3 \sim C_{40}$ 의 아릴사이올기이다.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 화합물은 인돌-3-아세트아미드(Indole-3-acetamide),
인돌-3-카르복알데히드(indole-3-carboxaldehyde),
인돌-3-카비놀(indole-3-carbinol),
인돌-3-씨오크아미드(indole-3-thiocarboxamide),
2-(2-아미노페닐)인돌(2-(2-aminophenyl)indole)인 화합물.

[청구항 17] 제15항에 있어서,
화합물의 400-470 nm의 광에 대한 평균 광흡수율과 470-500 nm의 광에
대한 평균 광흡수율의 비율(파장 1+2영역의 광흡수율/파장 3 영역의
광흡수율)이 2-5인 화합물.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010043**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07D 209/04(2006.01)i, G02B 5/22(2006.01)i***

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)

C07D 209/04; G02B 5/22; A61K 31/404; C07D 487/04; C07D 487/02; C07F 7/21; A61K 45/06; H01L 23/29; G02F 1/1335; C08G 18/73; C08G 18/75

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, CAplus), Google & Keywords: blue light absorption, indole, silsesquioxane resin, hard coating layer, display, light-absorbing capacity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0054984 A (IRONWOOD PHARMACEUTICALS, INC.) 01 June 2009 See paragraph [1169].	15-17
A		1-14
X	US 2015-0164860 A1 (TUSKEGEE UNIVERSITY) 18 June 2015 See paragraphs [0004], [0027].	15-17
A	KR 10-2012-0106394 A (CHANG KANG CHEMICAL CO., LTD.) 26 September 2012 See abstract; claims 1-19.	1-17
A	KR 10-2014-0141500 A (DONGJIN SEMICHEM. CO., LTD.) 10 December 2014 See abstract; claims 1-12; paragraphs [0036], [0082]-[0083].	1-17
A	CN 104327237 A (ZHEJIANG OCEAN UNIVERSITY et al.) 04 February 2015 See abstract; claims 1, 4.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

10 JANUARY 2017 (10.01.2017)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2017 (10.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0054984 A	01/06/2009	AU 2007-281747 A1	14/02/2008
		AU 2007-281747 B2	07/11/2013
		BR P10715324 A2	23/06/2015
		CA 2660704 A1	14/02/2008
		CN 102850324 A	02/01/2013
		EA 018724 B1	30/10/2013
		EA 200970190 A1	30/12/2009
		EP 2049520 A2	22/04/2009
		EP 2049520 A4	05/01/2011
		EP 2610244 A1	03/07/2013
		IL 196854 A	31/07/2013
		JP 2010-517934 A	27/05/2010
		JP 5406716 B2	05/02/2014
		MX 2009001327 A	05/06/2009
		NO 20091020 A	16/03/2009
		NZ 596024 A	26/07/2013
		SG 176477 A1	29/12/2011
		US 2010-0197708 A1	05/08/2010
		US 8884020 B2	11/11/2014
		WO 2008-019357 A2	14/02/2008
		WO 2008-019357 A3	21/08/2008
US 2015-0164860 A1	18/06/2015	NONE	
KR 10-2012-0106394 A	26/09/2012	KR 10-1217237 B1	31/12/2012
KR 10-2014-0141500 A	10/12/2014	TW 201504287 A	01/02/2015
		WO 2014-193177 A2	04/12/2014
		WO 2014-193177 A3	23/04/2015
CN 104327237 A	04/02/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 209/04(2006.01)i, G02B 5/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 209/04; G02B 5/22; A61K 31/404; C07D 487/04; C07D 487/02; C07F 7/21; A61K 45/06; H01L 23/29; G02F 1/1335; C08G 18/73; C08G 18/75

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Cplus), Google & 키워드: 청색광 흡수, 인돌, 실세스퀴옥산 수지, 하드코팅층, 디스플레이, 광흡수력

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0054984 A (아이언우드 파마슈티컬스, 인코포레이티드) 2009.06.01 단락 [1169] 참조.	15-17
A		1-14
X	US 2015-0164860 A1 (TUSKEGEE UNIVERSITY) 2015.06.18 단락 [0004], [0027] 참조.	15-17
A	KR 10-2012-0106394 A (주식회사 창강화학) 2012.09.26 요약; 청구항 1-19 참조.	1-17
A	KR 10-2014-0141500 A (주식회사 동진세미켄) 2014.12.10 요약; 청구항 1-12; 단락 [0036], [0082]-[0083] 참조.	1-17
A	CN 104327237 A (ZHEJIANG OCEAN UNIVERSITY 등) 2015.02.04 요약; 청구항 1, 4 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 01월 10일 (10.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 10일 (10.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2009-0054984 A	2009/06/01	AU 2007-281747 A1	2008/02/14
		AU 2007-281747 B2	2013/11/07
		BR PI0715324 A2	2015/06/23
		CA 2660704 A1	2008/02/14
		CN 102850324 A	2013/01/02
		EA 018724 B1	2013/10/30
		EA 200970190 A1	2009/12/30
		EP 2049520 A2	2009/04/22
		EP 2049520 A4	2011/01/05
		EP 2610244 A1	2013/07/03
		IL 196854 A	2013/07/31
		JP 2010-517934 A	2010/05/27
		JP 5406716 B2	2014/02/05
		MX 2009001327 A	2009/06/05
		NO 20091020 A	2009/03/16
		NZ 596024 A	2013/07/26
		SG 176477 A1	2011/12/29
		US 2010-0197708 A1	2010/08/05
		US 8884020 B2	2014/11/11
		WO 2008-019357 A2	2008/02/14
		WO 2008-019357 A3	2008/08/21
US 2015-0164860 A1	2015/06/18	없음	
KR 10-2012-0106394 A	2012/09/26	KR 10-1217237 B1	2012/12/31
KR 10-2014-0141500 A	2014/12/10	TW 201504287 A	2015/02/01
		WO 2014-193177 A2	2014/12/04
		WO 2014-193177 A3	2015/04/23
CN 104327237 A	2015/02/04	없음	