



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월08일  
(11) 등록번호 10-1011941  
(24) 등록일자 2011년01월25일

(51) Int. Cl.

G02B 5/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7001203

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년07월15일

심사청구일자 2008년07월15일

(85) 번역문제출일자 2005년01월21일

(65) 공개번호 10-2005-0023458

(43) 공개일자 2005년03월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/007638

(87) 국제공개번호 WO 2004/009710

국제공개일자 2004년01월29일

(30) 우선권주장

02405640.0 2002년07월22일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

EP00811625 A2

WO1999054332 A1

EP0787730 A1

EP0894798 A1

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 장완호

(54) 중합성 디케토피롤로피롤, 이의 칼라 필터에서의 용도 및이로부터 제조된 중합체

### (57) 요 약

본 발명은, 예를 들면, TV 스크린, 액정 디스플레이, 전하 결합 장치, 플라즈마 디스플레이 또는 전기발광 디스플레이 등과 같은 전기-광학 시스템에 사용될 수 있는 칼라 필터에서의 중합성 디케토피롤로피롤의 용도에 관한 것이다.

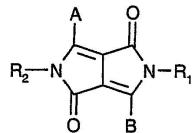
통상적인 안료와 대조적으로, 당해 중합성 디케토피롤로피롤은 응집되는 경향이 없어서, 매우 우수한 분산성을 나타낸다. 중합성 디케토피롤로피롤을 사용하여 제조된 칼라 필터는 높은 투명성 및 순정 색조를 갖는다. 또한, 당해 필터는 색 포인트의 조절이 용이하고, 색조를 방대하게 선택할 수 있다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

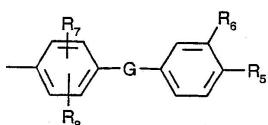
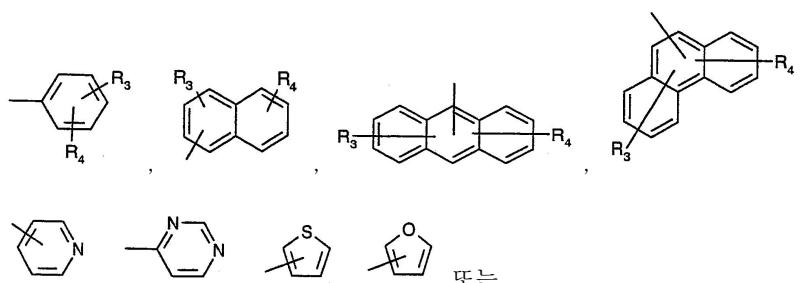
고분자량 유기 물질에 분산된 화학식 I의 디케토피롤로피롤을, 총의 전체 중량을 기준으로 하여, 1 내지 75중량 % 포함하는 총 및 투명한 기판을 포함하는 칼라 필터.

화학식 I



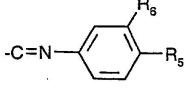
상기 화학식 I에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 화학식



의 그룹이고,

R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, -NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, -CONHR<sub>18</sub>, -COOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>NH-R<sub>20</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시카보닐, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬아미노카보닐, -CN, -NO<sub>2</sub>, 트리플루오로메틸, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>사이클로알킬,

$-\text{C}=\text{N}-\text{(C}_1\text{-C}_{18}\text{알킬)}$ ,  이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 피페라지닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 모르폴리닐, 피페리디닐 또는 피롤리디닐이고,

G는 -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CONH- 또는 -NR<sub>9</sub>-이고,

R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시 또는 -CN<sup>o</sup>이고,

R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬이고,

R<sub>9</sub>는 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>알킬이고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, O 또는 S에 의해 1회 이상 차단된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>아르알킬, 화학식 -C(O)OR<sub>10</sub>의 그룹 또는 화학식 II의 그룹이고, 여기서, R<sub>10</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>사이클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>아르알킬이고,

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 화학식 III의 그룹일 수도 있고,

R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> 및 R<sub>20</sub>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>아르알킬이고,

R<sub>19</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>아릴이다.

화학식 II

 $-X_2-X_3$ 

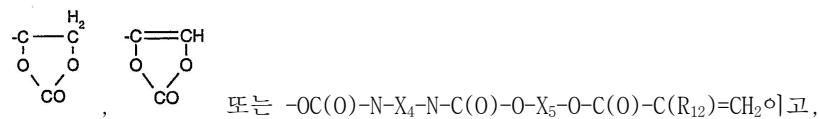
화학식 III

 $-X_1-X_2-X_3$ 

상기 화학식 II 및 III에서,

 $X_1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-SO_2-NH-$  또는  $-SO_2-O-$ 이고, $X_2$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  및  $-COO-$  중의 하나 이상의 그룹을 결합 브릿지(bridge)로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서(spacer)이고,

$X_3$ 은  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $C_5-C_7$ 사이클로알케닐,

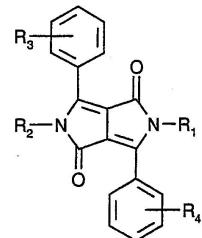
 $R_{11}$ 은 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는 할로젠이고, $R_{12}$ 는 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는 할로젠이고, $R_{13}$ 은 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고, $R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고, $X_4$  및  $X_5$ 는 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고,

단, 화학식 II 및 III의 그룹 중 적어도 하나는 문자마다 존재한다.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 디케토피롤로피롤이 화학식 IV의 화합물인 칼라 필터.

화학식 IV



상기 화학식 IV에서,

 $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 화학식 II의 그룹이고, $R_3$  및  $R_4$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시,  $-NR_{16}R_{17}$ ,  $-CONHR_{18}$ ,  $-COOR_{19}$ ,  $-SO_2NH-R_{20}$ ,  $C_1-C_{18}$ 알콕시카보닐,  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노카보닐,  $-CN$ ,  $-NO_2$ , 트리플루오로메틸 또는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬이고, $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$ ,  $R_{19}$  및  $R_{20}$ 은 제1항에서 정의한 바와 같다.

화학식 II

$-X_2-X_3$ 

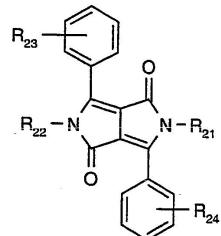
상기 화학식 II에서,

 $X_2$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  또는  $-COO-$ 의 그룹을 결합 브릿지로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고, $X_3$ 은  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$  또는  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 이고, $R_{11}$ 은 수소 또는 메틸이고, $R_{12}$ 는 수소 또는 메틸이고, $R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고, $X_4$  및  $X_5$ 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 디케토피롤로피롤이 화학식 V의 화합물인 칼라 필터.

화학식 V



상기 화학식 V에서,

 $R_{21}$  및  $R_{22}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $O$  또는  $S$ 에 의해 1회 이상 차단된  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_7-C_{12}$ 아르알킬 또는 화학식  $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}_5}{\text{||}}}\text{CO---R}_5$ 의 그룹이고, 여기서,  $R_5$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬이고, $R_{23}$  및  $R_{24}$ 는 서로 독립적으로 화학식 III의 그룹이다.

화학식 III

 $-X_1-X_2-X_3$ 

상기 화학식 III에서,

 $X_1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-SO_2-NH-$  또는  $-SO_2-O-O-$ 이고, $X_2$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  및  $-COO-$  중의 하나 이상의 그룹을 결합 브릿지로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고, $X_3$ 은  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$  또는  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-(CO)-C(R_{12})=CH_2$ 이고, $R_{11}$ 은 수소 또는 메틸이고, $R_{12}$ 는 수소 또는 메틸이고,

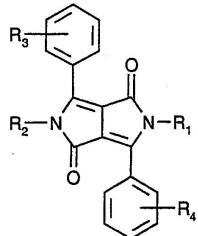
$R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고,

$X_4$  및  $X_5$ 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 4

화학식 IV의 디케토피롤로피롤.

화학식 IV



상기 화학식 IV에서,

$R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 화학식 II의 그룹이고,

$R_3$  및  $R_4$ 는 서로 독립적으로  $-NR_{16}R_{17}$ 이고,

$R_{16}$  및  $R_{17}$ 은  $C_1-C_{18}$ 알킬이다.

화학식 II

$-X_2-X_3$

상기 화학식 II에서,

$X_2$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  및  $-COO-$  중의 하나 이상의 그룹을 결합 브릿지로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고,

$X_3$ 은  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$  또는  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 이고,

$R_{11}$ 은 수소 또는 메틸이고,

$R_{12}$ 는 수소 또는 메틸이고,

$R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고,

$X_4$  및  $X_5$ 는 제1항에서 정의한 바와 같다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,  $R_1$  및  $R_2$ 가 서로 독립적으로 화학식 II의 라디칼인 디케토피롤로피롤.

화학식 II

$-X_2-X_3$

상기 화학식 II에서,

$X_2$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬렌이고,

$X_3$ 은  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-OCO-CH=CH_2$ ,  $-OCO-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-CO-CH=CH_2$  또는  $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 이다.

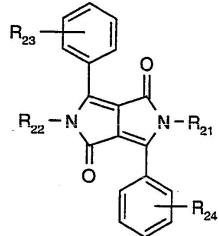
## 청구항 6

삭제

## 청구항 7

화학식 V의 디케토피롤로피롤.

화학식 V



상기 화학식 V에서,

R<sub>21</sub> 및 R<sub>22</sub>는 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬이고,R<sub>23</sub> 및 R<sub>24</sub>는 서로 독립적으로 화학식 III의 그룹이다.

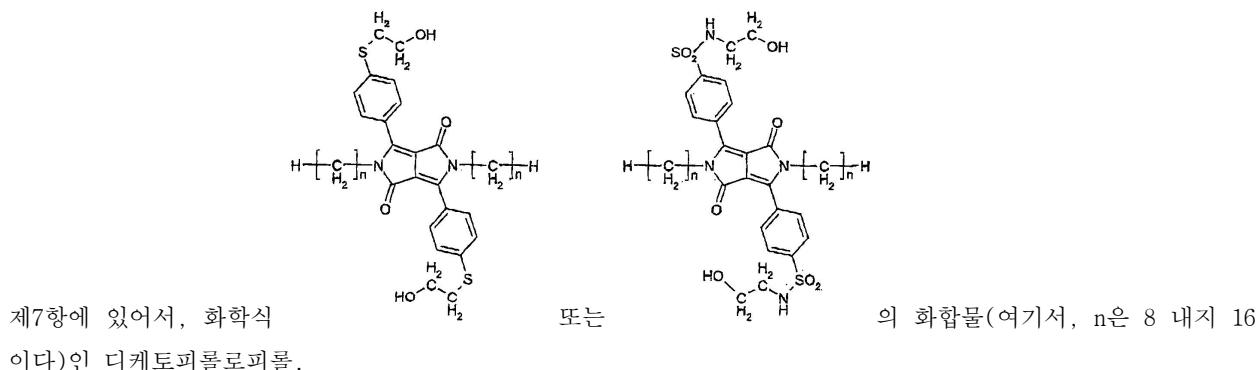
화학식 III

-X<sub>1</sub>-X<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>

상기 화학식 III에서,

X<sub>1</sub>은 -S-, -SO<sub>2</sub>NH- 또는 -NH-O-이고,X<sub>2</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬렌 그룹이고,X<sub>3</sub>은 -OH, -NH<sub>2</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -OCO-CH=CH<sub>2</sub>, -OCO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -CO-CH=CH<sub>2</sub> 또는 -CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>이다.

## 청구항 8



## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

삭제

## 청구항 11

착색된 고분자량 유기 물질 총의 전체 중량을 기준으로 하여, 제1항에 따르는 화학식 I의 디케토피롤로피롤 1

내지 75중량%를 감광성 또는 열민감성 물질에 분산 또는 용해시키고,

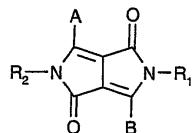
이렇게 수득한 분산액 또는 용액을 피복, 프린팅, 적층 또는 침착시켜 착색된 층을 형성시킴을 포함하는, 착색된 고분자량 유기 물질 층이 투명한 기판에 도포된 칼라 필터의 제조 방법.

## 명세서

[0001] 본 발명은, 예를 들면, TV 스크린, 액정 디스플레이, 전하 결합 장치, 플라즈마 디스플레이 또는 전기발광 디스플레이 등과 같은 전기-광학 시스템에 사용될 수 있는 칼라 필터에서의 중합성 디케토피롤로피롤의 용도에 관한 것이다. 이는, 예를 들면, 활성[트위스티드 네마틱(twisted nematic)] 또는 수동(수퍼트위스티드 네마틱) 강유전성 디스플레이 또는 발광 다이오드일 수 있다.

[0002] 따라서, 본 발명의 하나의 양태는, 층의 전체 중량을 기준으로 하여, 고분자량 유기 물질에 분산된 화학식 I의 디케토피롤로피롤 1 내지 75중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 40중량%를 포함하는 층 및 투명한 기판을 포함하는 칼라 필터에 관한 것이다.

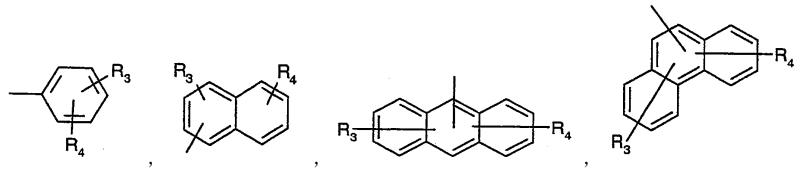
### 화학식 I



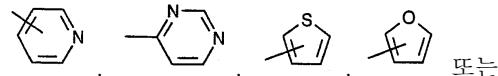
[0003]

[0004] 상기 화학식 I에서,

[0005] A 및 B는 서로 독립적으로 화학식



[0006]



[0008]

[0009] 의 그룹이고,

즉제

[0010] R3 및 R4는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C18알킬, C1-C18알콕시, -NR16R17, -CONHR18, -COOR19, -SO2NH-R20, C1-C18알콕시카보닐, C1-C18알킬아미노카보닐, -CN, -NO2, 트리플루오로메틸, C5-C7사이클로알킬, -C=N-(C1-C18알

킬), -C(=O)-NR16R17, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 피페라지닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 모르폴리닐, 피페리디닐 또는 피롤리디닐이고,

[0011] G는 -CH2-, -CH(CH3)-, -C(CH3)2-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO2-, -CONH- 또는 -NR9- $\ominus$ 이고,

[0012] R5 및 R6은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C1-C6알킬, C1-C18알콕시 또는 -CN이고,

[0013]  $R_7$  및  $R_8$ 은 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는  $C_1-C_6$ 알킬이고,

[0014]  $R_9$ 는 수소 또는  $C_1-C_6$ 알킬이고,

[0015]  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로  $C_1-C_{18}$ 알킬, 0 또는 S에 의해 1회 이상 차단된  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_6-C_{12}$ 아릴,  $C_7-C_{12}$ 아르알킬,  $-C(O)OR_{10}$ 의 그룹[여기서,  $R_{10}$ 은  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_5-C_{10}$ 사이클로알킬,  $C_6-C_{12}$ 아릴 또는  $C_7-C_{12}$ 아르알킬이다] 또는 화학식 II의 그룹이고,

[0016]  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  및  $R_8$ 은 화학식 III의 그룹일 수도 있고,

[0017]  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  및  $R_{20}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_6-C_{12}$ 아릴 또는  $C_7-C_{12}$ 아르알킬이고,

[0018]  $R_{19}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_6-C_{12}$ 아릴 또는  $C_7-C_{12}$ 아릴이다.

### 화학식 II

[0019]  $-X_2-X_3$

### 화학식 III

[0020]  $-X_1-X_2-X_3$

[0021] 상기 화학식 II 및 III에서,

[0022]  $X_1$ 은 단일 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-SO_2-NH-$  또는  $-SO_2-O-O-$ 이고,

[0023]  $X_2$ 는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  및  $-COO-$  중의 하나 이상의 그룹을 결합 브릿지(bridge)로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서(spacer)이고,

[0024]  $X_3$ 은  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $C_5-C_7$ 사이클로알케닐,

또는  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 이고,

[0025]  $R_{11}$ 은 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는 할로겐이고,

[0026]  $R_{12}$ 는 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는 할로겐이고,

[0027]  $R_{13}$ 은 수소,  $C_1-C_4$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고,

[0028]  $R_{14}$  및  $R_{15}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_8$ 알킬 또는  $C_6-C_{12}$ 아릴이고,

[0029]  $X_4$  및  $X_5$ 는 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고,

[0030] 단, 적어도 하나, 바람직하게는 2개의 화학식 II 및/또는 III의 그룹이 문자마다 존재한다.

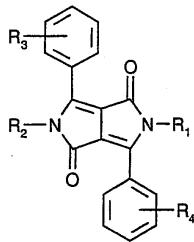
[0031]  $X_1$ 는 바람직하게는 단일 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-CONH-$  또는  $-SO_2-NH-$ 이다.

[0032]  $X_2$ 는 바람직하게는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  및  $-COO-$  중의 하나 이상, 특히 하나 또는 두 개의 그룹을 결합 브릿지로서 임의로 함유하는 알킬렌 스페이서이다. 알킬렌 스페이서의 탄소수는 바람직하게는 4개 초과, 보다 바람직하게는 6개 초과, 가장 바람직하게는 8 내지 16개의 범위이다.

[0033]  $X_3$ 은 바람직하게는  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$  또는  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 이고, 여기서,  $R_{12}$ 는 수소 또는 메틸이고,  $X_4$  및  $X_5$  상기한 바와 같다.

[0034] 바람직하게는, 디케토피롤로피롤은 화학식 IV의 화합물이다.

## 화학식 IV



[0035]

상기 화학식 IV에서,

[0037]

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 화학식 II의 그룹이고,

[0038]

R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, -NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>, -CONHR<sub>18</sub>, -COOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>NH-R<sub>20</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시카보닐, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬아미노카보닐이고, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬이다.

[0039]

화학식 II

[0040]

-X<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>

[0041]

상기 화학식 II에서,

[0042]

X<sub>2</sub>는 임의로 -O-, -S-, -NR<sub>14</sub>-, -CO-, -CONH-, -CONR<sub>15</sub>- 및 -COO- 중의 하나 이상의 그룹을 결합 브릿지로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고,

[0043]

X<sub>3</sub>은 OH, NH<sub>2</sub>, -C(R<sub>11</sub>)=CH<sub>2</sub>, -OC(O)-C(R<sub>12</sub>)=CH<sub>2</sub>, -C(O)-C(R<sub>12</sub>)=CH<sub>2</sub> 또는 -OC(O)-N-X<sub>4</sub>-N-C(O)-O-X<sub>5</sub>-O-C(O)-C(R<sub>12</sub>)=CH<sub>2</sub>o]고,

[0044]

R<sub>11</sub>은 수소 또는 메틸이고,

[0045]

R<sub>12</sub>는 수소 또는 메틸이고

[0046]

R<sub>14</sub> 및 R<sub>15</sub>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴이고,

[0047]

X<sub>4</sub> 및 X<sub>5</sub>는 상기 정의한 바와 같다.

[0048]

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>가 서로 독립적으로 화학식 II의 라디칼이고/이거나 R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>가 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬머캅토, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시 또는 -NR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>[여기서, 그룹 R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub> 중의 하나는 수소이고 나머지는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬이거나, 그룹 R<sub>16</sub>과 R<sub>17</sub> 둘 다가 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬이다]인 화학식 IV의 디케토피롤로페롤이 보다 바람직하다.

[0049]

화학식 II

[0050]

-X<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>

[0051]

상기 화학식 II에서,

[0052]

X<sub>2</sub>는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬렌이고,

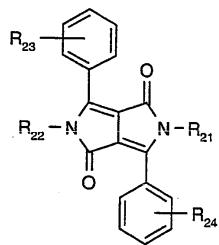
[0053]

X<sub>3</sub>은 -NH<sub>2</sub>, -OH, -CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -OCO-CH=CH<sub>2</sub> 또는 -OCO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -CO-CH=CH<sub>2</sub> 또는 -CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>o]다.

[0054]

바람직하게는, 디케토피롤로페롤은 화학식 V의 화합물이다.

## 화학식 V



[0055]

상기 화학식 V에서,

[0057]

R21 및 R22는 서로 독립적으로 수소, C1-C18알킬, O 또는 S에 의해 1회 이상 차단된 C1-C18알킬, C7-C12아르알킬 또

는 화학식  $\text{---CO---R}_5$ 의 그룹[여기서, R5는 C1-C18알킬이다]이고,

[0058]

R23 및 R24는 서로 독립적으로 화학식 III의 그룹이다.

[0059]

화학식 III

[0060]

-X1-X2-X3

[0061]

상기 화학식 III에서,

[0062]

X1은 단일 결합, -O-, -S-, -NH-, -CONH-, -COO-, -SO2-NH- 또는 -SO2-O-○]고,

[0063]

X2는 임의로 -O-, -S-, -NR14-, -CO-, -CONH-, -CONR15- 및 -COO- 중의 하나 이상의 그룹을 결합 브릿지로서 임의로 함유하는 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이고,

[0064]

X3은 -OH, -NH2, -C(R11)=CH2, -OC(O)-C(R12)=CH2, -C(O)-C(R12)=CH2 또는 -OC(O)-N-X4-N-C(O)-O-X5-O-(CO)-C(R12)=CH2○]고,

[0065]

R11은 수소 또는 메틸이고,

[0066]

R12는 수소 또는 메틸이고,

[0067]

R14 및 R15는 서로 독립적으로 수소, C1-C8알킬 또는 C6-C12아릴이고,

[0068]

X4 및 X5는 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 사이클로알킬렌 스페이서이다.

[0069]

R23 및 R24가 서로 독립적으로 화학식 III의 라디칼인 디케토피롤로피롤 및/또는 R21 및 R22가 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C18알킬인 화학식 V의 디케토피롤로피롤이 보다 바람직하다.

[0070]

화학식 III

[0071]

-X1-X2-X3

[0072]

상기 화학식 III에서,

[0073]

X1은 -S-, -SO2NH- 또는 -NH-○]고,

[0074]

X2는 C1-C18알킬렌 그룹이고,

[0075]

X3은 -OH, -NH2, -CH=CH2, -C(CH3)=CH2, -OCO-CH=CH2, -OCO-C(CH3)=CH2, -CO-CH=CH2 또는 -CO-C(CH3)=CH2○]다.

[0076]

통상적인 안료와 대조적으로, 화학식 I의 디케토피롤로피롤은 응집되는 경향이 없어서, 매우 우수한 분산성을 나타낸다. 화학식 I의 디케토피롤로피롤을 사용하여 제조된 칼라 필터는 높은 투명성 및 순정 색조를 갖는다.

또한, 이들은 색 포인트의 조절이 용이하고, 색조를 방대하게 선택할 수 있다.

[0077] 당해 안료를 일반적으로 유기 용매 또는 물 중 분산액으로서 칼라 필터의 제조에 사용할 수 있다. 이들 칼라 필터의 제조방법은 몇가지가 있는데, 주요한 2가지 방법은 안료 적용 동안의 직접 패터닝(patterning) 및 안료 적용 후의 패터닝이다.

[0078] 직접 패터닝은 수개의 프린팅 기술, 예를 들면, 충격 프린팅(오프-셋, 플렉소그래피, 스템핑, 활판인쇄 등) 뿐만 아니라, 비충격 프린팅(잉크젯 기술)으로 수득할 수 있다. 다른 직접 패터닝 기술은 적층 공정, 전착과 같은 전기 방전 공정, 및 소위 크로말린(Chromalin)<sup>TM</sup> 공정(DuPont)과 같은 일부 특수 색 내성 방법을 기초로 한다.

[0079] 충격 프린팅 기술의 경우, 안료를 물 또는 유기 용매에 표준 탈옹집화 방법(Skandex, Dynomill, Dispermat 등)으로 분산제 및 중합성 결합제의 존재하에 분산시켜 잉크를 제조할 수 있다. 용매, 분산제 및 결합제의 선택을 포함하여 당해 기술 분야에 공지된 임의의 분산 기술을 사용할 수 있다. 잉크의 종류 및 이의 점도는 적용 기술에 좌우되고, 당해 기술분야의 숙련가들에게 널리 공지되어 있다. 본 발명에 사용하기 위한 가장 일반적인 결합제는, 물론 이에 제한되는 것은 아니지만, (메트)아크릴레이트, 에폭시, PVA, 폴리이미드, 노볼락 시스템 등 뿐만 아니라 이들 중합체의 배합물이다.

[0080] 이후, 잉크 분산액을 모든 종류의 표준 프린팅 기계로 프린팅할 수 있다. 결합제 시스템의 경화는 바람직하게는 가열 공정으로 성취된다. 3가지 색을 한번에 또는 중간 건조 및/또는 경화 단계를 포함하는 상이한 프린팅 단계에서 적용하는데, 예를 들면, 하나의 색을 동시에 3개의 프린팅 단계에서 적용한다.

[0081] 잉크 젯용 잉크, 예를 들면, 피에조 또는 버블 젯을 또한 제조할 수 있다. 이들은 일반적으로 물 및/또는 분산제 및 결합제와 배합된 다수의 친수성 유기 용매의 혼합물에 분산된 안료를 포함한다.

[0082] 잉크 젯 프린팅을 위해, 표준 잉크 젯 프린터를 사용할 수 있거나, 예를 들면, 프린팅 속도 등을 최적화하기 위해 전용 프린터를 제조할 수 있다.

[0083] 적층 기술의 경우, 열 전달 등과 유사하게, 웹 시스템이 사용되어야 한다. 안료를 분산제 및 결합제와 함께 용매 또는 물에 분산시키고, 호일에 피복시키고, 건조시킨다. 당해 안료/결합제 시스템은 패턴양식이 되거나 에너지(UV, IR, 열, 압력 등)에 의해 칼라 필터 기판으로 일정하게 이동될 수 있다. 사용되는 기술에 따라, 착색제는, 예를 들면, 단독으로 이동될 수 있거나(안료 확산 또는 승화 이동), 결합제를 포함하는 착색제 분산액이 전부 이동될 수 있다(왁스 이동).

[0084] 전착의 경우, 안료는 이온화된 중합체와 함께 물에 분산되어야 한다. 전류를 통해, 당해 이온화된 중합체는 양극 또는 음극에서 탈이온화된 다음, 불용성이 되고, 안료와 함께 침착된다. 이는 포토레지스트, (투명한) 광전도체 유사 ITO 등에 의해 패턴화되거나 패턴 양식으로 보호되어 수행할 수 있다.

[0085] 크로말린<sup>TM</sup> 공정은 칼라 필터 기판에 침착된 감광성 물질을 사용하여 제조한다. 당해 물질은 UV 노출하에 점착성이 된다. 안료와 중합체의 혼합물을 포함하는 소위 '토너'는 기판 상에 분산되고, 점착성 부분에 부착된다. 이 공정은 R, G, B 및 마지막으로 흑색에 대해 3회 내지 4회 수행하여야 한다.

[0086] 적용 후 패터닝은 안료가 포토레지스트 조성물에 분산되는 공지된 포토레지스트 기술 대부분을 기초로 한 방법이다. 다른 방법은 개별적인 포토레지스트 또는 적층 기술을 사용한 직접 패터닝이다.

[0087] 안료를 프린팅 공정에 대해 상기한 바와 같은 임의의 표준 방법으로 포토레지스트에 분산시킬 수 있다. 결합제 시스템은 또한 동일할 수 있다. 추가의 적합한 조성물은, 예를 들면, EP 제654711호, WO 제98/45756호 또는 WO 제98/45757호에 기재되어 있다.

[0088] 포토레지스트는 광개시제 및 폴리-가교결합성 단량체(음성 라디칼 중합), 중합체 자체에 가교결합되는 물질(예를 들면, 광산 발생제 등) 또는 임의의 현상 매질에 중합체의 용해도를 화학적으로 변화시키는 물질을 포함한다. 그러나, 이러한 공정은 또한 UV 대신 열을 사용하여(예를 들면, 열 어레이 또는 NIR 빔을 사용하여) 수행할 수 있고, 가열 공정 동안 화학적으로 변화하는 몇몇의 중합체의 경우, 상기한 바와 같이 현상 매질에서 용해도가 변한다. 따라서, 광개시제는 필요하지 않다.

[0089] 감광성 또는 열민감성 물질을 칼라 필터 기판에 피복하고, 건조시키고, UV(또는 열) 조사하고, 때때로 다시 소성(광산 발생제)시키고, 현상 매질을 사용하여 현상한다(대부분 염기). 이러한 마지막 단계에서, 노출되지 않은(음성 시스템) 또는 노출된(양성 시스템) 부분을 세척하고, 원하는 패턴을 수득한다. 이러한 공정을 사용한

모든 색에 대해 반복하여야 한다.

[0090] 감광성 적층 기술은 동일한 방법을 사용하고, 유일한 차이는 피복 기술이다. 감광성 시스템을 상기와 같이 적용하지만, 칼라 필터 기판 대신 웹 상에 적용한다. 호일을 칼라 필터 기판 상에 위치시키고, 감광성 층을 열 및/또는 압력을 가하여 이동시킨다.

[0091] 상기한 중합성 결합제를 사용하고, 감광성 성분을 사용하지 않는 간접 공정은, 착색된 레지스트의 최상부에 피복된 엑스트라 포토레지스트를 사용한다. 포토레지스트의 패터닝 동안, 착색된 레지스트를 또한 패터닝한다. 당해 포토레지스트는 후에 제거하여야 한다.

[0092] 칼라 필터의 제조에 대한 보다 상세한 설명은 텍스트 복, 평론 및 다른 과학적 논설에서 발견할 수 있다. 당해 분야의 숙련가들은 또한 임의의 공지된 기술을 사용하여 본 발명에 연관지을 수 있다.

[0093] 예를 들면, 물론 이에 제한되는 것은 아니지만, 실질적으로 무색 메타크릴성 수지가 일반적으로 칼라 필터에 사용되고, 이의 예는 당해 분야의 숙련가들에게 공지된 문자량 30,000 내지 60,000의 방향족 메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체이다. 이러한 수지는 스판 피복에 의해 필름을 제조하기에 매우 적합하다.

[0094] 본 발명의 칼라 필터는, 착색된 층의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명의 안료 조성물을 1 내지 75중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 40중량%의 적절한 농도로 포함한다.

[0095] 따라서, 본 발명은 또한, 층의 전체 중량을 기준으로 하여, 본 발명의 안료 조성물 또는 고분자량 유기 물질에 분산된 당해 조성물의 개별적인 성분 1 내지 75중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 25 내지 40중량%를 포함하는 층 및 투명한 기판을 포함하는 칼라 필터를 제공한다. 당해 기판은 바람직하게는 본질적으로 무색이다(400 내지 700nm의 가시 범위에 걸쳐서 전부  $T \geq 95\%$ ).

[0096] 칼라 필터를 제조하기 위한 즉석 프린팅 잉크 또는 포토레지스트는, 프린팅 잉크 또는 포토레지스트의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명의 안료 조성물을 0.01 내지 40중량%, 바람직하게는 1 내지 25중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 10중량%의 적합한 농도로 포함한다.

[0097] 따라서, 본 발명은, 당해 조성물의 총량을 기준으로 하여, 분산된 본 발명의 안료 조성물을 0.01 내지 40중량%, 바람직하게는 1 내지 25중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 10중량% 포함하는 칼라 필터 제조용 조성물을 제공한다.

[0098] 이러한 안료 조성물은 또한 추가로 상이한 구조의 다른 착색제를 포함할 수 있다. 추가의 성분은 자신의 색조에 좌우되어 혼합물의 스펙트럼을 담색쪽으로 이동시키거나 심색쪽으로 이동시킬 수 있다. 당해 기술 분야의 숙련가들은 스스로 착색제를 목적하는 색에 따라 적합한 양으로 추가로 사용할 수 있음을 인지할 수 있다.

[0099] 특정 경우, 신규한 조성물을 다른 첨가제, 예를 들면, 습윤제, 계면활성제, 소포제, 산화방지제, UV 흡수제, 광안정화제, 가소제 또는 일반적인 직조 개선제 등과 함께 혼합물 또는 배합물로 사용하는 것이 유리하다. 일반적으로, 이러한 첨가제는, (a), (b) 및 (c)의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 25중량%, 바람직하게는 약 0.2 내지 15중량%, 가장 바람직하게는 약 0.5 내지 8중량%의 농도로 사용할 수 있다.

[0100] 적합한 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 예를 들면, 알킬벤젠- 또는 알킬나프탈렌-설포네이트, 알킬설포석시네이트 또는 나프탈렌 포름알데하이드설포네이트; 예를 들면, 4급 염, 예를 들면, 벤질 트리부틸 암모늄 클로라이드를 포함하는 양이온성 계면활성제; 또는 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 계면활성제 및 알킬- 또는 아미도프로필 베타인을 각각 포함한다.

[0101] 적합한 직조 개선제는, 예를 들면, 스테아르산 또는 베렌산과 같은 지방산, 및 라우릴아민 및 스테아릴아민과 같은 지방 아민이다. 또한, 지방 알콜 또는 에톡시화 지방 알콜, 폴리올, 예를 들면, 지방족 1,2-디올 또는 에톡시화 대두유, 왁스, 수지 산 및 수지 산 염을 이러한 목적으로 사용할 수 있다.

[0102] 적합한 UV 안정화제는, 예를 들면, 상표명 TINUVIN<sup>R</sup>으로 공지된 벤조트리아졸 유도체(참조: 미국 특허 제6,184,375호, 컬럼 20, 48행 내지 컬럼 21, 15행) 및 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진(참조: 미국 특허 제6,184,375호, 컬럼 22, 41행 내지 65행) 또는 CIBA<sup>R</sup> Fast H Liquid로 공지된 아릴 살포화 벤조트리아졸이고, 이를 둘 다 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(CIBA Specialty Chemicals Corporation)에서 제조된다.

[0103] 용어 "할로겐"은 일반적으로 요오드, 불소, 브롬 또는 염소, 바람직하게는 브롬 또는 염소이다.

[0104]  $C_1-C_4$ 알킬 그룹은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸 또는 3급-부틸이고;  $C_1-C_8$ 알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-아밀, 3급-아밀 또는 헥실이고;  $C_1-C_{18}$ 알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-아밀, 3급-아밀, 헥실, 햅틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 또는 옥타데실이다.

[0105] 용어 "알킬렌"은 일반적으로 직쇄 또는 측쇄  $C_1-C_{18}$ 알킬렌이고, 여기서, 바람직한 대표적인 선형의 예는, 예를 들면,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{11}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ ,  $-(CH_2)_{13}-$ ,  $-(CH_2)_{14}-$ ,  $-(CH_2)_{15}-$ ,  $-(CH_2)_{16}-$ ,  $-(CH_2)_{17}-$ ,  $-(CH_2)_{18}-$ , 바람직하게는  $C_4-C_{16}$ 알킬렌, 예를 들면,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{11}-$  또는  $-(CH_2)_{12}-$ 이다.

[0106]  $C_1-C_{18}$ 알콕시 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시카보닐에서 "알콕시 그룹"은 직쇄 또는 측쇄일 수 있고, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, 부틸옥시, 헥실옥시, 데실옥시, 도데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시, 바람직하게는  $C_1-C_8$ 알콕시, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, 부틸옥시, 헥실옥시 또는 옥틸옥시이다.

[0107]  $C_1-C_{18}$ 알킬머캅토는, 예를 들면, 메틸머캅토, 에틸머캅토, 프로필머캅토, 부틸머캅토, 옥틸머캅토, 데실머캅토, 헥사데실머캅토 또는 옥타데실머캅토이다.

[0108]  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노 단독 및  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노카보닐에서의  $C_1-C_{18}$ 알킬아미노는, 예를 들면, 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노, 헥실아미노, 데실아미노, 헥사데실아미노 또는 옥타데실아미노, 바람직하게는  $C_1-C_6$ 알킬아미노, 예를 들면, 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노 또는 헥실아미노이다.

[0109]  $C_5-C_{10}$ 사이클로알케닐은 바람직하게는  $C_5-C_7$ 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸 또는 사이클로헥실, 특히 사이클로헥실이다.

[0110]  $C_5-C_7$ 사이클로알케닐은 모노- 또는 비사이클릭 사이클로알케닐, 예를 들면, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐 또는 노르보르네닐이다.

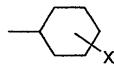
[0111] "C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>아릴"은 전형적으로, 치환되지 않거나, 예를 들면, 하나 이상의  $C_1-C_4$ 알킬 그룹,  $C_1-C_4$ 알콕시 그룹 또는 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 4-비페닐이다.

[0112] "C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>아르알킬"은 전형적으로 지방족 탄화수소 그룹 및 방향족 탄화수소 그룹 둘 다가 치환되지 않거나, 예를 들면, 하나 이상의  $C_1-C_4$ 알킬 그룹,  $C_1-C_4$ 알콕시 그룹 또는 할로겐 원자에 의해 치환될 수 있는 벤질, 2-벤질-2-프로필,  $\beta$ -페닐-에틸,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질,  $\omega$ -페닐-부틸 또는  $\omega$ ,  $\omega$ -디메틸- $\omega$ -페닐-부틸이다.

[0113] 용어 "알킬렌(스페이서)"은 전형적으로  $C_1-C_{30}$ 알킬렌, 바람직하게는  $C_1-C_{19}$ 알킬렌이고, 직쇄 뿐만 아니라 측쇄도 포함하고, 예를 들면,  $-CH_2-$  및  $C_2-C_{30}$ 알킬렌, 예를 들면,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-CH(Me)-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2-CH(Me)-$ ,  $-C(Me)_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{11}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ ,  $-(CH_2)_{13}-$ ,  $-(CH_2)_{14}-$ ,  $-(CH_2)_{15}-$ ,  $-(CH_2)_{16}-$ ,  $-(CH_2)_{17}-$ ,  $-(CH_2)_{18}-$ ,  $-(CH_2)_{19}-$ ,  $-(CH_2)_{20}-$ ,  $-(CH_2)_{21}-$ ,  $-(CH_2)_{22}-$ ,  $-(CH_2)_{23}-$ ,  $-(CH_2)_{24}-$ ,  $-(CH_2)_{25}-$ ,  $-(CH_2)_{26}-$ ,  $-(CH_2)_{27}-$ ,  $-(CH_2)_{28}-$ ,  $-(CH_2)_{29}-$ ,  $-(CH_2)_{30}-$ , 바람직하게는  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_7-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_9-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{11}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ ,  $-(CH_2)_{13}-$ ,  $-(CH_2)_{14}-$ ,  $-(CH_2)_{15}-$ ,  $-(CH_2)_{16}-$ ,  $-(CH_2)_{17}-$ ,  $-(CH_2)_{18}-$  및  $CH(C_2-C_{30}$ 알킬렌)-일 수 있다. "알킬렌 스페이서"는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR_{14}-$ ,  $-CO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  및  $-COO-$ 로부터 선택된 것 중 하나 이상, 특히 하나 또는 두 개의 그룹을 결합 그룹으로서 임의로 포함할 수 있다.  $C_1-C_{30}$ 알킬렌은, 예를 들면,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$  또는  $-C(O)NH-$ , 예를 들면,  $-(CH_2)_2-0-(CH_2)-$ ,  $-(CH_2)_2-0-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-$ ,  $-CH_2-CH-CH_2-0-(CH_2)_p-CH_3$ [여기서, p는 1 내지 10의 정수이다] 또는  $-CHX_{13}CH_2-(X_{14})_n-OH$ [여기서, X<sub>13</sub>은  $C_1-C_8$ 알킬이고, X<sub>14</sub>는 알킬렌 옥사이드 단량체, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드, 또는 알킬렌 아미노

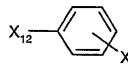
단량체, 바람직하게는 아미노 에틸렌 또는 아미노 프로필렌이고, n은 1 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5이다]; 또는  $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$  또는  $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$ 에 의해 수회 차단될 수 있다.

[0114] "아릴렌(스페이서)"은 바람직하게는 탄소수 6 내지 14의 치환되지 않거나, 치환된 카복실릭 또는 헤테로사이클릭 아릴렌 그룹, 전형적으로 페닐렌, 나프틸렌, 안트라세닐렌, 안트라퀴노닐렌, 피리디닐렌 또는 퀴놀리닐렌이고, 바람직하게는 그룹



고, 바람직하게는 그룹  $\text{X}_{11}$  [여기서,  $\text{X}_{11}$ 은 오르토-, 메타- 또는 파라-위치의 단일 결합, 또는 오르토-, 메타- 또는 파라-위치의  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-\text{NR}_{14}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONR}_{15}-$  또는  $-\text{COO}-$ 이다]이고, 파라-페닐렌 및 파라-페닐렌옥시가 바람직하다.

[0115] "아르알킬렌(스페이서)"은 바람직하게는 탄소수 6 내지 14의 치환되지 않거나, 치환된 카복실릭 또는 헤테로사

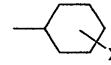


이클릭 아르알킬렌 그룹, 바람직하게는 그룹  $\text{X}_{12}$  [여기서,  $\text{X}_{12}$ 은 오르토-, 메타- 또는 파라-위치의 단일 결합 또는 오르토-, 메타- 또는 파라-위치의  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-\text{NR}_{14}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONR}_{15}-$  또는  $-\text{COO}-$ 이고,  $\text{X}_{12}$



는 알킬렌이다] 또는 그룹  $\text{X}_{12}-\text{X}_{11}$  [여기서,  $\text{X}_{12}$ 는 오르토-, 메타- 또는 파라-위치의 알킬렌이고,  $\text{X}_{11}$ 은 단일 결합,  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-\text{NR}_{14}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONR}_{15}-$  또는  $-\text{COO}-$ 이다]이다.

[0116] "사이클로알킬렌(스페이서)"는 바람직하게는 탄소수 6 내지 14의 치환되지 않거나, 치환된 카복실릭 또는 헤테

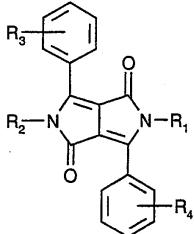


로사이클릭 사이클로알킬렌 그룹, 전형적으로 사이클로헥실렌, 바람직하게는 그룹  $\text{X}_{11}$  [여기서,  $\text{X}_{11}$ 은 2-, 3- 또는 4-위치의 단일 결합 또는 2-, 3- 또는 4-위치의  $-0-$ ,  $-S-$ ,  $-\text{NR}_{14}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{CONR}_{15}-$  또는  $-\text{COO}-$ 이다]이고, 4-사이클로헥실렌 및 4-사이클로헥실렌옥시가 바람직하다.

[0117] 화학식 IV 및 V의 디케토피롤로피롤은 신규하다. 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는 신규한 디케토피롤로피롤에 관한 것이다.

[0118] 이들은 한편으로 화학식 IV의 디케토피롤로피롤이고, 다른 한편으로는, 화학식 V의 디케토피롤로피롤이다.

[0119] 화학식 IV



[0120]

[0121] 상기 화학식 IV에서,

[0122]

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 상기한 바와 같다.

[0123]

바람직한 화학식 IV의 디케토피롤로피롤은  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 가 서로 독립적으로 화학식 II의 라디칼이고,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 가 서로 독립적으로  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 알킬머캅토,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 알콕시 또는  $-\text{NR}_{16}\text{R}_{17}$ 이고, 그룹  $\text{R}_{16}$  및  $\text{R}_{17}$  중의 하나가 수소이고 나머지가  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬이거나, 그룹  $\text{R}_{16}$  및  $\text{R}_{17}$  둘 다가 서로 독립적으로  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ 알킬이다.

[0124]

화학식 II

[0125]

$-\text{X}_2-\text{X}_3$

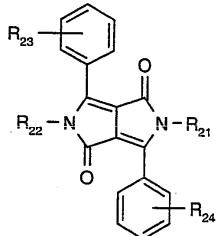
[0126]

상기 화학식 II에서,

[0127]  $X_2$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬렌이고,

[0128]  $X_3$ 은  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-OCO-CH=CH_2$  또는  $-OCO-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-CO-CH=CH_2$  또는  $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 이다.

[0129] 화학식 V



[0130]

상기 화학식 V에서,

[0132]  $R_{21}$ ,  $R_{22}$ ,  $R_{23}$  및  $R_{24}$ 는 상기한 바와 같다.

[0133] 바람직한 화학식 V의 디케토피롤로피롤은  $R_{23}$  및  $R_{24}$ 가 서로 독립적으로 화학식 III의 그룹이거나/이고,  $R_{21}$  및  $R_{22}$ 가 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{18}$ 알킬이다.

[0134] 화학식 III

[0135]  $-X_1-X_2-X_3$

[0136] 상기 화학식 III에서,

[0137]  $X_1$ 은  $-S-$ ,  $-SO_2NH-$  또는  $-NH-O-$ 이고,

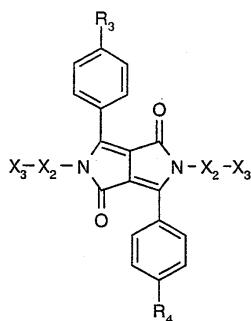
[0138]  $X_2$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬렌 그룹이고,

[0139]  $X_3$ 은  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-OCO-CH=CH_2$ ,  $-OCO-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-CO-CH=CH_2$  또는  $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 이다.

[0140] 바람직하게는, 화학식 IV에서  $R_1$ 은  $R_2$ 이고,  $R_3$ 은  $R_4$ 이고, 화학식 V에서  $R_{21}$ 은  $R_{22}$ 이고,  $R_{23}$ 은  $R_{24}$ 이다. 또한,  $R_1$  및  $R_3$ (또한  $R_2$  및  $R_4$ ) 및  $R_{21}$  및  $R_{23}$ (또한  $R_{22}$  및  $R_{24}$ )의 탄소수의 합은 바람직하게는  $12 \pm 6$ , 가장 바람직하게는  $12 \pm 4$ 이다.

[0141] 특히 바람직하게는 화학식 IVa의 디케토피롤로피롤 및 화학식 Va의 디케토피롤로피롤이다.

### 화학식 IVa



[0142]

상기 화학식 IVa에서,

[0144]  $R_3$  및  $R_4$ 는 바람직하게는 동일하고,  $C_1-C_{16}$ 알킬,  $C_1-C_{16}$ 알콕시,  $-NR_{16}R_{17}$ ,  $-CONHR_{18}$  또는  $-SO_2NH-R_{20}$ 이고,

[0145]  $R_{16}$  및  $R_{17}$ 은 서로 독립적으로 둘 다  $C_1-C_{16}$ 알킬이거나, 그룹  $R_{16}$  및  $R_{17}$  중의 하나는 수소이고 나머지는  $C_1-C_{16}$ 알킬

이고,

[0146]  $R_{18}$ ,  $R_{19}$  및  $R_{20}$ 은  $C_1-C_{16}$ 알킬이고,  $R_{18}$ 은  $C_1-C_{15}$ 알킬이고;

[0147]  $X_2$ 는 그룹- $(X_{22})_{n2}-X_{23}-$ [여기서,  $n2$ 는 0 또는 1이다]이고,

[0148]  $X_{22}$ 는  $-CONH-$ ,  $-CONR_{15}-$  또는  $-COO-$ 이고,

[0149]  $X_{23}$ 은 탄소수 2 내지 16의 알킬렌이고, 바람직하게는  $-(CH_2)_{n3}-$ [여기서,  $n3$ 은 2 내지 16이다]이고,

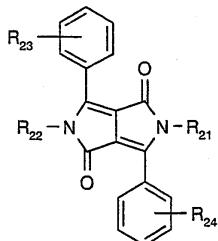
[0150]  $X_3$ 은  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$  또는  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 이고;

[0151]  $R_{11}$ 은 수소 또는 메틸이고,

[0152]  $R_{12}$ 는 수소 또는 메틸이고,

[0153]  $X_4$  및  $X_5$ 는 상기한 바와 같고; 바람직하게는  $X_4$ 는 p-페닐렌, 4,4'-디페닐렌, 1,4-사이클로헥실렌 또는  $-(CH_2)_{n4}-$ 이고,  $n4$ 는 3 내지 6이다.

### 화학식 Va



[0154]

상기 화학식 Va에서,

[0155]  $R_{21}$  및  $R_{22}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{16}$ 알킬, 0 또는 S에 의해 1회 이상 차단된  $C_1-C_{16}$ 알킬,  $C_7-C_{12}$ 아르알킬 또

는 화학식  $\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}_5}{\text{CO}}}\text{---}$ 의 그룹[여기서,  $R_5$ 는  $C_1-C_{16}$ 알킬이다]이고,

[0156]  $R_{23}$  및  $R_{24}$ 는 서로 독립적으로 화학식 III의 그룹이다.

[0157] 화학식 III

[0158]  $-X_1-X_2-X_3$

[0159] 상기 화학식 III에서,

[0160]  $X_1$ 은  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$  또는  $-SO_2-NH-$ 이고,

[0161]  $X_2$ 는 탄소수 2 내지 16의 알킬렌, 바람직하게는  $-(CH_2)_{n3}-$ [여기서,  $n3$ 은 2 내지 16이다]이고,

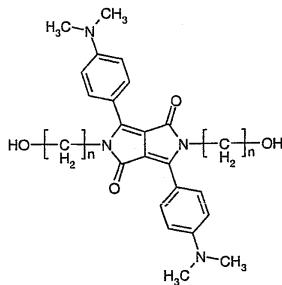
[0162]  $X_3$ 은  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-C(R_{11})=CH_2$ ,  $-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ ,  $-OC(O)-C(R_{12})=CH_2$  또는  $C(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 이고;

[0163]  $R_{11}$ 은 수소 또는 메틸이고,

[0164]  $R_{12}$ 는 수소 또는 메틸이고,

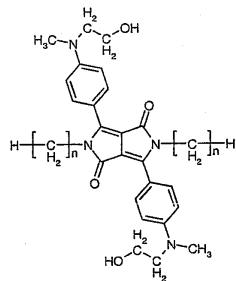
[0165]  $X_4$  및  $X_5$  상기한 바와 같고; 바람직하게는  $X_4$ 는 p-페닐렌, 4,4'-디페닐렌, 1,4- 사이클로헥실렌 또는  $-(CH_2)_{n4}-$ [여기서,  $n4$ 는 3 내지 6이다]이다.

[0167] 다음 화합물이 특히 바람직하다:



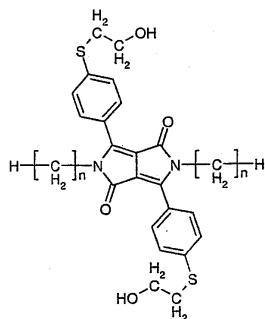
[0168]

[0169]  $n=4$  내지 6 또는 8 내지 16, 특히 12;



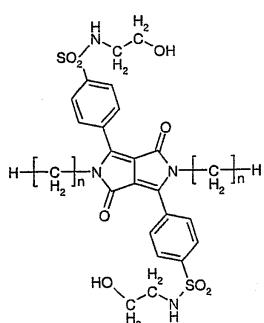
[0170]

[0171]  $n=8$  내지 16, 특히 12;



[0172]

[0173]  $n=8$  내지 16, 특히 12; 또는



[0174]

[0175]  $n=8$  내지 16, 특히 12.

[0176] 디케토피롤로피롤은 공지되어 있거나, 예를 들면, EP-A 제61426호, EP-A 제94911호, WO 제99/54332호, WO 제00/14126호, EP-A 제787 730호 및 EP-A 제787 730호를 참조하여 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

[0177]

화학식 I, 특히 IV 및 V의 몇몇 디케토피롤로피롤은 형광성(발광)을 나타내는 것으로 관찰되었다. 당해 디케토피롤로피롤을 임의의 풀 칼라 OLED 디스플레이에 색 변화 물질(칼라 필터 대신)로서 하나 또는 수개의 발광 물질과 함께 사용할 수 있다. 색 변화 물질은 더 짧은 파장의 광(예를 들면, 청색 광)을 흡수한 다음, 더 긴 파장의 광을 형광(발광)(예를 들면, 적색 또는 녹색 광)으로 방출하는 작용을 한다. 색 변화 물질의 용도는 당해 기술 분야에 공지되어 있다[참조: 미국 특허 제5,126,214호(Idemitsu Kosan Co., Ltd.) 및 미국 특허 제

5,294,870호(Eastman Kodak Co.)].

[0178] 칼라 필터를 제조하기 위한 디케토피롤로피롤의 용도 이외에, 화학식 IV 또는 V의 디케토피롤로피롤(DPP)을 또한 중합체의 제조에 사용할 수 있다. 본 발명의 화학식 IV 또는 V의 DPP의 중합은 보통 공지된 자체 방법, 예를 들면, 경우에 따라, 적합한, 바람직하게는 통상적인 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 공단량체 또는 중합반응성 그룹을 포함하는 중합체의 존재하에 수행된다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 착색된 (콩)중합체는 신규한 DPP 단량체 및 다른 통상적이고 적합한 공중합성 단량체로 이루어진 혼합물을 액체 상, 예를 들면, 용융물, 용액, 혼탁액 및 유화액 속에서 중합반응시켜 제조할 수 있다.

[0179] 언급된 적합한 공중합성 단량체는, 예를 들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트의 그룹 및 다른 통상적인 비닐 단량체, 예를 들면, 스티렌 및 이의 통상적인 단량체 유도체 또는 2-N-비닐피롤리돈이다. 특히 바람직한 아크릴레이트는 일관능성 아크릴레이트, 예를 들면, 부탄디올모노아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트, 이관능성 아크릴레이트, 예를 들면, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디-아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜(200) 디아크릴레이트 및 폴리에틸렌 글리콜(400)디아크릴레이트, 에톡시화 및 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 다관능성 아크릴레이트, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨트리아크릴레이트, 에톡시화 또는 프로폭시화 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 프로폭시화 글리세롤 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트 뿐만 아니라 이들의 혼합물이다. 이러한 화합물은 특히 문헌[참조: "Strahlenhartung", Curt R. Vincent zu Verlag, Hannover, p.83 to 92 (1996)]에 충분히 공지되어 있다.

[0180] 이러한 신규한 DPP 중합체는 일반적으로 공지된 방법, 예를 들면, 중합 반응, 즉 중합(열 또는 광화학), 중축합 또는 중첨가 또는, 적합한 반응성 그룹을 포함하는 신규한 DPP 화합물을 반응성 그룹을 포함하는 미리 수득한 중합체와 반응시키는 중합체-유사 반응(그라프팅)으로 제조된다. 특히 Q가 아크릴성 또는 메타크릴성 라디칼인 경우, 광화학 중합이 바람직하다.

[0181] 따라서, 반응성 그룹이 C=C 결합을 함유하는 DPP 단량체로부터, 예를 들면, 비닐 중합체, 알릴 중합체, 비닐 에스테르 중합체, 비닐아미드 중합체, 비닐 아세테이트 중합체 또는 비닐 캐톤 중합체를 제조할 수 있고; 반응성 그룹이 헤테로원자를 함유하는 일관능성 DPP 단량체로부터 폴리알데히드, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드, 폴리에테르, 폴리아세톤 또는 폴리락탐을 제조할 수 있고; 반응성 그룹이 헤�테로원자를 함유하는 이관능성 DPP 단량체를 중축합하여, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드 또는 폴리카보네이트를 제조할 수 있고, 중첨가하여 폴리에폭사이드, 폴리우레탄 또는 폴리이미드를 제조할 수 있고, 당해 중합은, 예를 들면, 라디칼, 양이온성 또는 음이온성 중합, 배위 중합 또는 그룹 이동 중합이다.

[0182] 또한 아미노 및 하이드록시 그룹을 함유하는 DPP 단량체를 폴리이소시아네이트와 반응시켜 단량체성 또는 중합성 이소시아네이트를 제조할 수 있고, 하나 이상의 하이드록시-관능성 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트와 반응시켜 그룹  $-OC(O)-N-X_4-N-C(O)-O-X_5-O-C(O)-C(R_{12})=CH_2$ 을 갖는 DPP 화합물을 수득할 수 있다.

[0183] 폴리이소시아네이트의 예는 지방족 디이소시아네이트, 예를 들면, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 웬타메틸렌 디이소시아네이트, 1,2-디프로필렌 디이소시아네이트, 2,4,4- 또는 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들면, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-톨루이딘 디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐 에테르 디이소시아네이트 및 알리사이클릭 디이소시아네이트, 예를 들면, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)이다.

[0184] 하이드록시-관능성 (메트)아크릴레이트의 예는 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2- 또는 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 웬탄디올 모노(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트 및 웬타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트이다.

[0185] 화학식 IV 및 V의 신규한 DPP 단량체로부터 DPP 중합체를 제조하는 전형적인 예는 (a) DPP 아크릴레이트 또는 DPP 메타크릴레이트, 즉 DPP 아크릴성 또는 메타크릴성 그룹을 포함하는 화학식 IV 또는 V의 화합물을 라디칼 중합하여 DPP 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 제조하기 위한 중합, 또는 DPP 아크릴레이트 또는 DPP 메타크릴레이트의 라디칼 광중합, (b) 하이드록시 그룹을 포함하는 화학식 IV 또는 V의 DPP로부터 DPP-

함유 폴리에스테르를 제조하기 위한 중축합 또는 DPP 디올 및 포스겐으로부터의 DPP 폴리카보네이트의 제조, (c) DPP 디올 및 디이소시아네이트로부터 DPP 폴리우레탄을 제조하기 위한 중첨가, 및 (d) 중합체-유사 반응, 예를 들면, DPP 알콜과 스티렌 및 말레산 무수물로부터 제조된 중합체를 반응시켜 무수물 그룹을 포함하는 DPP 모노- 또는 디에스테르 그룹 함유 중합체를 수득하는 반응이다.

[0186] 필요한 경우, 신규한 DPP 중합체는 또한 첨가제, 예를 들면, 광 안정화제, 산화방지제 및 UV 흡수제를 포함하고, 이는 실질적인 중합 동안 또는 중합 후, 예를 들면, 중합체 가공(압출) 동안 가할 수 있다. 이들 첨가제는 자체로 중합반응성 그룹을 포함할 수도 있고, 이러한 경우 화학식 IV 또는 V의 DPP 단량체와 함께 공중합될 수 있다.

[0187] 중합체의 실제 제조는 당해 기술분야에 공지되어 있다[참조: Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", "Makromolekulare Stoffe", Vol. E20, parts 1-3 (1986, 1987)].

[0188] 화학식 IV 또는 V의 DPP가  $-\text{CH}=\text{CH}_2-$ , 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 포함하는 경우, 중합은, 예를 들면, 광화학적으로, 통상적인 임의의 광개시제[참조: "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization" 1991, p. 1115-325] 중의 하나를 보통 사용되는 모든 단량체의 총량을 기준으로 하여, 통상 0.5 내지 5중량% 범위의 양으로 반응 혼합물에 가하여 수행할 수 있다.

[0189] 따라서, 본 발명의 또다른 바람직한 양태는, 성분(A) 및 (B)의 합 100중량%를 기준으로 하여, (A) 화학식 IV 또는 V의 디케토피롤로피롤 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량% 및 (B) 화학식 IV 및 V의 디케토피롤로피롤과 공중합할 수 있는 단량체 99.5 내지 80중량%, 바람직하게는 99 내지 90중량%로 이루어진 혼합물을 중합반응시켜 수득한, 화학식 IV 또는 V의 디케토피롤로피롤을 기본으로 하는 중합체에 관한 것이다.

[0190] 본 발명의 또다른 양태는 중합체를 제조하기 위한 신규한 혼합물의 용도에 관한 것이다.

[0191] 이러한 양태에서, 본 발명은 고분자량 유기 물질의 착색, 장식적 화장품의 제조, 잉크, 프린팅 잉크, 페인트 시스템, 특히 자동차 래커 및 감광성 피복물, 광 및 전기 전도성 중합체, 형광성 표백제, 광전지 응집물, 착색된 포토레지스트 및 분산액 페인트의 제조를 위한 본 발명에 따라 제조된 중합체의 용도에 관한 것이다.

[0192] 본 발명에 따라 제조된 DPP 중합체는, 예를 들면, 바이오중합체, 플라스틱 물질, 섬유, 유리, 세라믹 제품을 포함하는 고분자량 유기 물질의 착색, 장식적 화장품의 제조, 잉크, 프린팅 잉크, 페인트 시스템, 특히 자동차 래커 및 감광성 피복물, 광 및 전기 전도성 중합체, 형광성 표백제, 광전지 응집물, 착색된 포토레지스트 및 분산액 페인트의 제조에 특히 적합하고, 본 발명의 디케토피롤로피롤은 또한 진단제의 제조와 같이 생물의학 분야에서 사용될 수 있고, 일반적으로 충격 및 비충격 프린팅 및 광/재생 분야에 사용될 수 있다.

[0193] 신규한 DPP 중합체로 착색할 수 있는 적합한 고분자량 유기 물질의 예는 비닐 중합체, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리- $\alpha$ -메틸스티렌, 폴리-p-메틸스티렌, 폴리-p-하이드록시스티렌, 폴리-p-하이드록시페닐스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리아크릴아미드 뿐만 아니라 상응하는 메타크릴계 화합물, 폴리메틸말레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메타크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐 아세테이트, 폴리메틸 비닐 에테르 및 폴리부틸 비닐 에테르; 말레인아미드 및/또는 말레산 무수물로부터 유도된 중합체, 예를 들면, 스티렌과 말레산 무수물의 공중합체; 폴리비닐 피롤리돈; ABS; ASA; 폴리아미드; 폴리이미드; 폴리아미드이미드; 폴리설휘론; 폴리에테르 설휘론; 폴리페닐렌 옥사이드; 폴리우레탄; 폴리우레아; 폴리카보네이트; 폴리아릴렌; 폴리아릴렌설파이드; 폴리에폭사이드; 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌; 폴리알카디엔; 바이오중합체 및 이의 유도체, 예를 들면, 셀룰로스, 셀룰로스 에테르 및 셀룰로스 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로스, 니트로셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 부티레이트, 전분, 키틴, 키토산, 젤라틴, 제인; 천연 수지; 합성 수지, 예를 들면, 알키드 수지, 아크릴성 수지, 폐놀성 수지, 에폭시 수지, 아미노포름알데히드 수지, 예를 들면, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지; 고무; 카제인; 실리콘 및 실리콘 수지; 생고무, 염화 고무; 및 예를 들면, 페인트 시스템에서의 결합제로서 사용되는 중합체, 예를 들면,  $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알데히드, 예를 들면, 포름알데히드 및 아세트알데히드로부터 유도된 노불락 및, 경우에 따라, 하나 또는 2개,  $\text{C}_1\text{-C}_9$ 알킬 그룹, 하나 또는 두 개의 할로겐 원자 또는 폐닐 환에 의해 치환된 이핵 또는 단핵, 바람직하게는 단핵 폐놀, 예를 들면, o-, m- 또는 p-크레졸, 크실렌, p-3급-부틸페놀, o-, m- 또는 p-노닐페놀, p-클로로페놀 또는 p-페닐페놀, 또는 하나 이상의 폐놀성 그룹을 포함하는 화합물, 전형적으로 레조르시놀, 비스(4-하이드록시페닐)메탄 또는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판; 뿐만 아니

라 이들의 적합한 혼합물이다.

[0194] 페인트 시스템, 프린팅 잉크 또는 잉크를 제조하기 위한 특히 바람직한 고분자량 유기 물질은, 예를 들면, 셀룰로스 에테르 및 셀룰로스 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로스, 니트로셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트 및 셀룰로스 부티레이트, 천연 수지 또는 합성 수지(중합 또는 축합 수지), 예를 들면, 아미노플라스틱, 특히 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지, 알카드 수지, 폐놀성 플라스틱, 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, ABS, ASA, 폴리페닐렌 옥사이드, 고무, 카제인, 실리콘 및 실리콘 수지 뿐만 아니라 이들의 가능한 혼합물이다.

[0195] 막 형성제로서 용해된 형태의 고분자량 유기 물질, 예를 들면, 비등 아마인유, 니트로셀룰로스, 알카드 수지, 폐놀성 수지, 멜라민/포름알데히드 수지 및 우레아/포름알데히드 수지 및 아크릴성 수지를 사용할 수 있다.

[0196] 당해 기재된 고분자량 유기 화합물은 단독으로 또는 혼합물로서 과립, 가소성 화합물, 용융물 또는 용액의 형태로서, 특히 스픈 용액, 페인트 시스템, 피복 조성물, 잉크 또는 프린팅 잉크를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0197] 본 발명의 바람직한 양태에서, 신규한 DPP 중합체는 폴리비닐 클로라이드, 폴리아미드 및, 특히 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 대량 착색하기 위해 및 분말 피복물, 잉크, 프린팅 잉크 및 페인트를 포함하는 페인트 시스템을 제조하기 위해 사용한다.

[0198] 상기한 페인트 시스템을 위한 바람직한 결합제의 예는 알카드/멜라민 표면 피복 수지, 아크릴/멜라민 표면 피복 수지, 셀룰로스 아세테이트/셀룰로스 부티레이트 페인트 및 폴리이소시아네이트와 가교결합성인 아크릴성 수지를 기본으로 하는 2-성분 페인트이다.

[0199] 이제까지 밝혀진 바에 따라, 신규한 DPP 중합체를 최종 사용 요구 조건에 따라 목적하는 양으로 고분자량 유기 물질에 가하여 착색할 수 있다. 고분자량 유기 물질의 경우, 예를 들면, 신규한 DPP 중합체는, 고분자량 유기 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 40중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%의 범위의 양으로 사용할 수 있다.

[0200] 고분자량 유기 물질은 일반적으로 신규한 DPP 중합체로 착색되고, 당해 중합체는, 경우에 따라, 마스터배치의 형태로 통상적인 적합한 장치, 예를 들면, 압축기, 롤 밀, 혼합 또는 밀링 장치를 사용하여 고분자량 유기 물질에 혼합한다. 따라서, 처리된 물질을 보통 목적하는 최종 형태로 자체 공지된 방법, 예를 들면, 캘린더링, 성형, 압출, 피복, 캐스팅 또는 사출 성형하여 제조한다.

[0201] 본 발명의 특히 바람직한 양태에서, 다른 광경화성 단량체 중에 광경화성 그룹, 예를 들면, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹을 포함하는 화학식 IV 또는 V의 DDP를 용매의 존재하 또는 부재하에 용해시킬 수 있고, 후자의 경우, 예를 들면, 용융 및 용해시킨 다음, 이를 상응하는 광개시제와 함께 혼합하고, 적합한 기판에 피복하고, 당해 피복물을 경화, 즉, 화학선 조사, 바람직하게는 UV 조사하여 중합시킨다.

[0202] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 신규한 DPP 단량체는 상기한 중합체를 제조하는데 통상적으로 사용되는 단량체와 함께 압출기에서 중합반응시킬 수 있다(반응성 압출, 특히 EP-A 제337 951호에 기재된 것과 유사한 방법). 이러한 방법으로 제조된 공중합체는 보통 신규한 DPP 중합체와 상기한 고분자량 유기 물질과의 블렌드와 동일한 용도 스펙트럼을 갖는다.

[0203] 상이한 색조를 수득하기 위해, 신규한 DPP 중합체를 충전제, 투명 및 불투명한 백색, 유색 및/또는 흑색 안료 및 통상적인 광택제 안료와의 혼합물에 목적하는 양으로 가하는 것이 유리하다.

[0204] 페인트 시스템을 제조하기 위해, 피복 조성물, 잉크 및 프린팅 잉크, 상응하는 고분자량 유기 물질, 예를 들면, 결합제, 합성 수지 분산액 등 및 신규한 DPP 화합물 또는 중합체를, 경우에 따라, 통상적인 첨가제, 예를 들면, 충전제, 페인트 보조제, 건조제, 가소제 및/또는 추가의 안료와 함께 통상 용매 또는 용매 혼합물에 분산시키거나 용해시킨다. 이는 개별적인 성분 자체 또는 몇몇을 함께 분산시키거나 용해시켜 모든 성분을 함께 합치거나 모든 성분을 한꺼번에 가할 수 있다. 프린팅 적용의 경우, 모든 통상적인 공업적 프린팅 방법, 예를 들면, 스크린 프린팅, 로토그라비어, 브론즈 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅 및 오프셋 프린팅을 사용할 수 있다.

[0205] 따라서, 본 발명은 또 다른 양태에서 본 발명에 따른 중합체를 사용하여 제조된 착색된 고분자량 유기 물질 및 장식용 화장품 제형, 잉크, 프린팅 잉크, 페인트 시스템, 특히 자동차 래커 및 감광성 피복물, 광 및 전기 전도성 중합체, 형광성 표백제, 광전지 응집물, 착색된 포토레지스트 및 분산제 페인트, 바람직하게는 착색된 고분자량 유기 물질 및 페인트 시스템, 특히 바람직하게는 자동차 페인트 및 감광성 피복물에 관한 것이다.

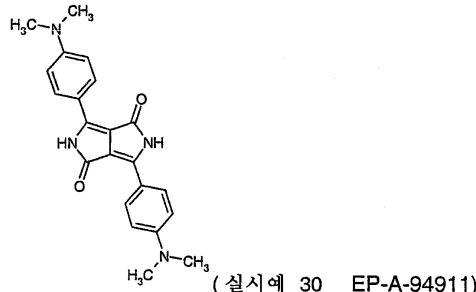
[0206] 본 발명에 따라서 제조된 화학식 IV 또는 V의 신규한 DPP 단량체를 기본으로 하는 중합체 및 공중합체는 우수한 이동성 및 견뢰도 특성을 나타내고, 당해 기술 분야의 상용하는 중합체에 비해 높은 투명성 및 순정 색조를 갖는다.

[0207] 다음 실시예는 본 발명의 바람직한 양태를 추가로 설명하지만, 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 실시예에서, 모든 부는 달리 나타내지 않는 한 중량부이다.

### 실시예

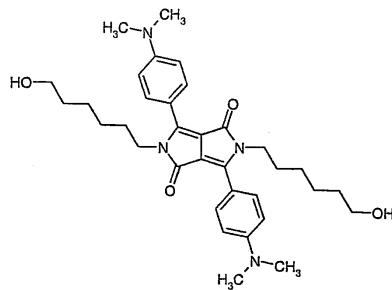
[0208] 실시예 1

[0209] NaH 2.4부를 N-메틸피롤리돈 400부 중 화합물



[0210]

[0211] 9.4부 및 테트라에틸암모늄 브로마이드 0.6부의 교반된 혼합물에 가한다. 당해 혼탁액을 2시간 동안 교반하고, N-메틸피롤리돈 50부에 용해된 6-클로로헥산을 13.7부를 30분 동안 적가한다. 당해 혼탁액을 80 내지 85°C까지 가열시키고, 15시간 동안 이 온도에서 교반한다. 당해 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물 400부로 희석한다. 당해 균질한 혼탁액을 1시간 동안 교반한 다음 여과한다. 당해 필터 케이크를 물로 세척하고, 진공하에 60°C에서 건조시킨다. 화합물

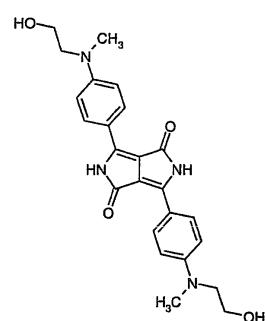


[0212]

[0213] 10.8부를 수득한다.

[0214] 실시예 2

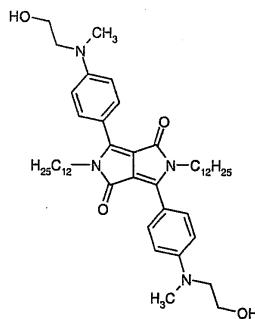
[0215] NaH 2.4부를 N-메틸피롤리돈 400부 중 화합물



[0216]

[0217] 9.6부 및 테트라에틸암모늄 브로마이드 0.6부의 교반된 혼합물에 가한다. 당해 혼탁액을 2시간 동안 교반하고,

N-메틸피롤리돈 50부에 용해된 1-브로모도데칸 16부를 30분 동안 적가한다. 당해 혼탁액을 80 내지 85°C까지 가열시키고, 15시간 동안 이 온도에서 교반한다. 당해 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 물 400부로 희석한다. 당해 균질한 혼탁액을 1시간 동안 교반한 다음 여과한다. 당해 필터 케이크를 물로 세척하고, 진공하에 60°C에서 건조시킨다. 화합물



[0218]

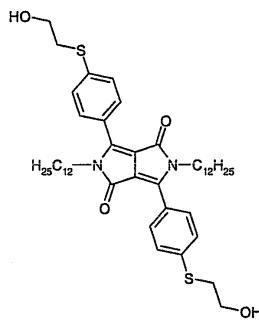
11.6부를 수득한다.

[0219]

유사한 방법을 사용하여, 다음 생성물을 수득한다.

[0221]

실시예 3

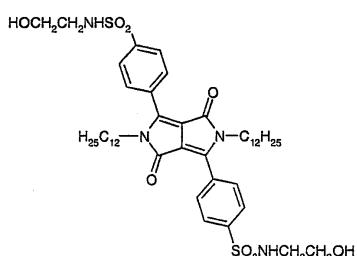


[0222]

(출발 물질은 WO 제99/54332호의 실시예 2에 따라 수득한다)

[0223]

실시예 4

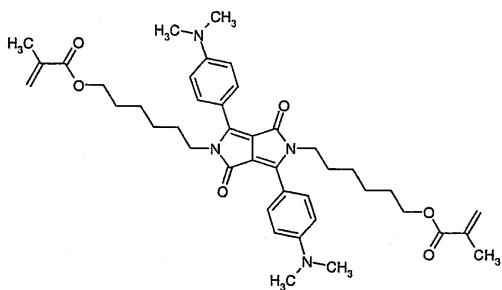


[0224]

실시예 5

[0225]

실시예 1에서 수득한 화합물 8.7부, 메타크릴산 클로라이드 6.3부, 피리딘 0.5부 및 티오디페닐아민 0.2부를 디클로로메탄 300부에 용해시키고, 6시간 동안 실온에서 교반한다. 당해 반응 혼합물을 여과하고, 당해 필터 케이크를 디클로로메탄 500부로 세척하고, 건조시킨다. 화합물



[0228]

8.5부를 수득한다.

[0230]

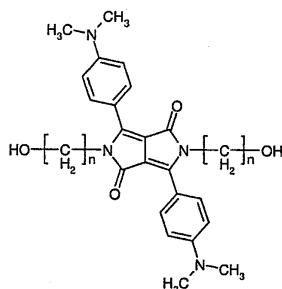
실시예 6(칼라 필터 장치(LCD)의 제조)

[0231]

실시예 5의 조성물 2.78g, Solsperse<sup>R</sup> 22000(Avecia) 0.12g, Solsperse<sup>R</sup> 24000(Avecia) 0.58g, 메톡시 프로필 아세테이트(RER 600<sup>TM</sup>, Olin Corp.) 13.33g 및 메톡시 프로필 아세테이트 중 아크릴레이트 중합체의 40% 용액 4.77g을 가하고, 메톡시 프로필 아세테이트 16.80g으로 희석시킨 다음, 보로실리케이트 유리판(Corning 1737) 상에서 1000rpm으로 스핀 피복시킨다. 피복된 유리판을 2분 동안 100°C에서 건조시킨 다음, 열판 상에서 200°C에서 5분 동안 건조시켜 두께가 0.4 내지 0.5μm인 우수한 투명성 및 순정 색조를 갖는 균질한 적색 필름을 수득한다. 사실상, 광학 현미경하에서 크기를 쟈 수 있는 결정이 발견되지 않는다.

[0232]

실시예 1과 유사한 방법으로 다음 화합물을 수득할 수 있다.

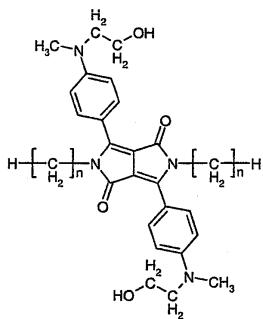


[0233]

[0234]

실시예	n
7	8
8	9
9	10
10	11
11	12
12	13
13	14
14	15
15	16

[0235] 실시예 2와 유사한 방법으로 다음 화합물을 수득할 수 있다.

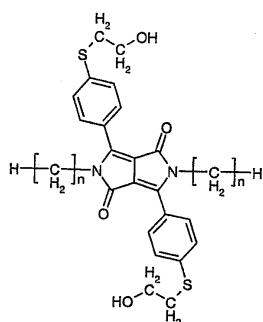


[0236]

[0237]

실시예	n
16	8
17	9
18	10
19	11
20	12
21	13
22	14
23	15
24	16

[0238] 실시예 3과 유사한 방법으로 다음 화합물을 수득할 수 있다.

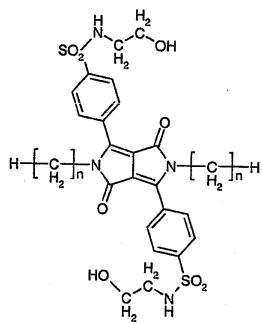


[0239]

[0240]

실시예	n
25	8
26	9
27	10
28	11
29	12
30	13
31	14
32	15
33	16

[0241] 실시예 4와 유사한 방법으로 다음 화합물을 수득할 수 있다.



[0242]

[0243]

실시예	n
34	8
35	9
36	10
37	11
38	12
39	13
40	14
41	15
42	16