



등록특허 10-2377756



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월23일

(11) 등록번호 10-2377756

(24) 등록일자 2022년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09B 57/00 (2006.01) C09B 67/00 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01) G02B 5/20 (2022.01)

(52) CPC특허분류

C09B 57/007 (2013.01)

C09B 67/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0175164

(22) 출원일자 2020년12월15일

심사청구일자 2020년12월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR101842495 B1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 힘테크

부산광역시 남구 용소로 45, 512호(대연동, 부경대학교대연캠퍼스비이관)

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

재단법인 하이브리드 인터페이스기반 미래소재 연구단

부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2(장전동) (부산대학교효원산학협동관6층)

(72) 발명자

김중성

부산광역시 남구 유엔로137번길 51

김아현

부산광역시 동구 망양로 850, 104동 602호(서린엘마르더뷰)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조정환

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 조호정

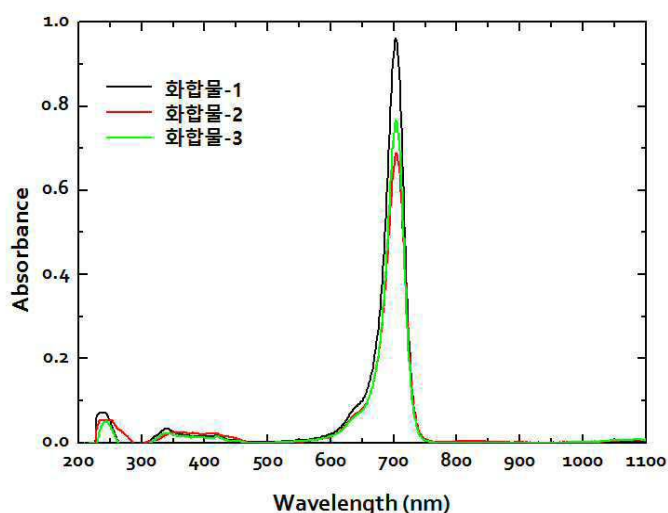
(54) 발명의 명칭 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 차단필터

(57) 요약

본 발명은 하기와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 형성함에 있어서, 하기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선

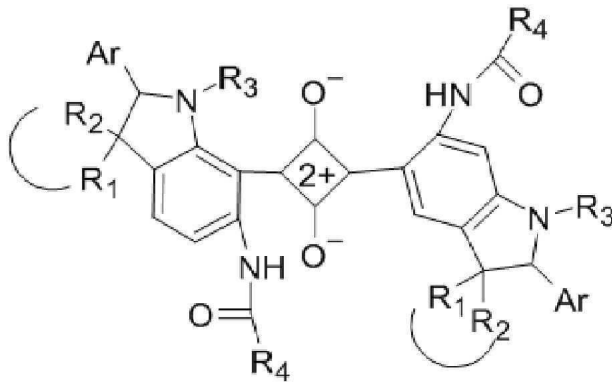
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 관하여 제안한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2 는 서로 독립적으로 $C_1 \sim C_6$ 알킬이거나; 또는 R_1 R_2 는 $C_3 \sim C_6$ 으로 탄소고리를 형성하며; 탄소고리를 구성하는 각 탄소(C)는 각각 3~6개의 탄소수로 이루어진 알킬기가 치환된 탄소고리화합물이며; Ar는 치환기를 가지는 벤젠고리로서, 치환기로는 수소, 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 벤젠고리 구조화합물 중에서 어느 하나를 선택하고; R_3 와 R_4 는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 사슬구조 알킬기, 시클로프로판·시클로부탄·시클로펜탄·시클로헥산 또는 이와 동등한 고리구조 알킬기 화합물이고, 이러한 알킬기의 탄소에 치환되는 치환기로는 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택한다.

이러한 본 발명에 따르면, 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴류 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함하면서 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630nm 내지 750nm의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 저조도(低照度) 촬영의 환경 하에서도 높은 인지력과 해상력을 발휘되도록 함과 동시에 근적외선의 흡수율 또한 높아 우수한 근적외선 차폐특성을 지니는 물론, 가시광선 영역의 파장을 갖는 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 근적외선 흡수층이 박막상태라도 우수한 근적외선 흡수 특성을 가지며, 또 소자의 소형화 및 박형화가 용이하여 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적합한 광학물품을 제공하면서도 광학 분야의 기술진보화에 크게 일조(一助)할 수 있는 효과를 제공한다.

(52) CPC특허분류

G02B 1/04 (2013.01)

G02B 5/208 (2013.01)

(72) 발명자

손세모

부산광역시 남구 분포로 113, LG메트로시티 아파트
209동 301호 (용호동)

박성흠

부산광역시 기장군 일광면 이동1길 2

신인수

부산광역시 금정구 서곡로 2

김광호

부산광역시 해운대구 해운대로 428, 110동 1904호
(우동, 동부윙픽타운)

송보경

부산광역시 서구 구덕로327번길 31, 102호

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180104727 A

KR1020190113062 A

KR1020150094631 A

W02019049884 A1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425135745
과제번호	S2802865
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	창업성장-기술개발사업(디딤돌 2020)
연구과제명	이미지 센서용 근적외선 색소개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)힘테크
연구기간	2019.12.02 ~ 2020.12.01

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711103475
과제번호	2013M3A6B1078874
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌프런티어사업(하이브리드 인터페이스 기반 미래소재연구)
연구과제명	하이브리드 인터페이스 원천기반공정 및 신기능 소재 · 부품 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(재)하이브리드 인터페이스 기반 미래소재 연구단
연구기간	2013.09.25 ~ 2022.08.31

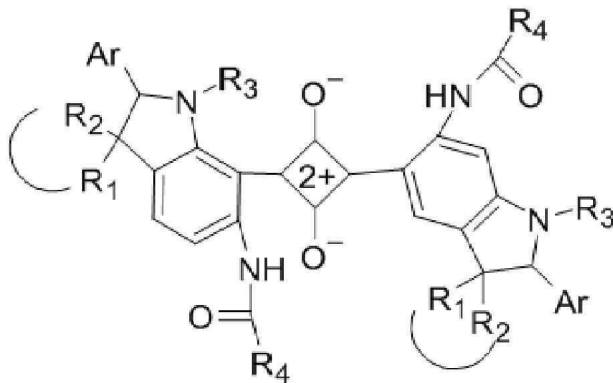
명세서

청구범위

청구항 1

하기(下記)와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 형성함에 있어서,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2 는 서로 독립적으로 $C_1 \sim C_6$ 알킬이거나; 또는 R_1 R_2 는 $C_3 \sim C_6$ 으로 탄소고리를 형성하며; 탄소고리를 구성하는 각 탄소(C)는 각각 3~6개의 탄소수로 이루어진 알킬기가 치환된 탄소고리화합물이며;

Ar는 치환기를 가지는 벤젠고리로서, 치환기로는 수소, 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 벤젠고리 구조화합물 중에서 어느 하나를 선택하고;

R_3 와 R_4 는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 사슬구조 알킬기, 시클로프로판 · 시클로부탄 · 시클로펜탄 · 시클로헥산 또는 이와 동등한 고리구조 알킬기 화합물이고, 이러한 알킬기의 탄소에 치환되는 치환기로는 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수색소.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2 는 메틸 · 에틸 · n-프로필 · i-프로필 · n-부틸 · i-부틸 · t-부틸 · n-펜틸 · i-펜틸 · n-헥실 또는 i-헥실 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수색소.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1 R_2 탄소고리화합물은 사이클로헥실 · 사이클로펜틸 · 사이클로 프로필 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 하는 근적외선 흡수색소.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

상기 제1항의 화학식 1 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수 색소 및 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물과, 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 것을 특징으로 하는 근적외선 차단필터.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 수지는 환상 올레핀계 수지 · 아크릴계 수지 · 방향족 폴리에테르계 수지 · 폴리이미드계 수지 · 플루오렌폴리카보네이트계 수지 · 플루오렌폴리에스테르계 수지 · 폴리카보네이트계 수지 · 폴리이미드계 수지 · 폴리아릴레이트계 수지 · 폴리술폰계 수지 · 폴리에테르술폰계 수지 · 폴리파라페닐렌계 수지 · 폴리아미드이미드계 수지 · 폴리이소시아네이트계 수지 · 폴리에틸렌나트탈레이트계 수지 · 불소화 방향족 폴리머계 수지 · 우레탄계 수지 · 에폭시계 수지 및 셀룰로오스계 수지 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 하는 근적외선 차단필터.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 근적외선 흡수층은 투명 유리기관 또는 투명 수지제 기관의 일면 내지 양면에 형성된 것을 특징으로 하는 근적외선 차단필터.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고체 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적용될 수도 있음을 특징으로 하는 근적외선 차단필터.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 근적외선 흡수색소와 이를 이용한 근적외선 차단필터에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함하면서 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630nm 내지 750nm의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 저조도(低照度) 촬영의 환경 하에서도 높은 인지력과 해상력을 발휘되도록 함과 동시에 근적외선의 흡수율 또한 높아 우수한 근적외선 차폐특성을 지니는 물론, 가시광선 영역의 파장을 갖는 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 근적외선 흡수층이 박막상태라도 우수한 근적외선 흡수 특성을 가지며, 또 소자의 소형화 및 박형화가 용이하여 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적합한 광학물품을 제공하면서도 광학 분야의 기술진보화에 크게 일조(一助)할 수 있는 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 차단필터에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 들어 스마트폰 및 디지털 스틸 카메라 및 디지털 비디오 등의 고체 촬상 장치에 컬러 화상의 촬상 소자인 고체 촬상 소자(CCD나 CMOS 이미지 센서 등)가 사용되고 있는데, 이러한 고체 촬상 소자는 인간의 눈으로 보았을 때 자연스러운 색조로 인식하는 시각에도 보정을 행할 필요가 있음은 물론, 특정한 파장영역의 광선을 선택적으로 가시 파장영역의 광은 충분히 투과하지만, 근적외선 파장영역의 광은 차단하는 광학필터(예를 들면, 근적외선 차단필터)가 간헐적으로 사용되고 있다. 이러한 고체 촬상 소자의 감도를 인간의 시각도에 근접시키기 위하여, 촬상 렌즈와 고체 촬상 소자 사이에 광학필터를 배치하고 있기도 하다.
- [0003] 이들 중에서도 촬상 장치용 광학필터로는 근적외선 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하도록 플루오로 인산염계 유리 또는 인산염계 유리에 CuO 등을 첨가한 유리필터가 알려져 있다. 그러나 광 흡수형 유리필터는 고가인 데다, 박형화하면 유리성분에 기초하는 기능을 충분히 발휘할 수 없는 우려가 있어, 최근의 트랜스인 촬상 장치의 소형화·박형화 요구에 충분히 부응할 수 없는 문제가 있었다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 투명수지에 근적외선 파장영역의 광을 흡수하는 색소를 함유하는 필름 등의 개발이 주목받고 있으며, 이와 더불어 근적외선 차폐특성이 우수한 근적외선 흡수색소를 사용하여 소형화·박막화·저비용화가 가능한 광학필터의 개발이 계속 요구되고 개발되어 오고 있는 실정이다.
- [0005] 그리고 상기한 근적외선 흡수색소로는 시아닌(Cyanine)계, 아조(Azo)계, 아조-금속 착체(Azo-Metal complex)계, 인돌(Indole)계, 포피린(Porphyrin)계, 프탈로시아닌(Phthalocyanine)계, 나프탈로시아닌(Naphthalocyanine)계, 스쿠아릴륨(Squarylium)계, 디이모늄(Dimmonium)계, 이미다졸(Imidazole)계, 로다민(Rhodamine)계, 아크리딘(Acridine)계, 니켈금속착체(Nickel-Metal complex)계 디시아노비닐페닐(Dicyanovinylphenyl)계, 안트라퀴논(Anthraquinone)계, 쿠마린(Coumarin)계, 나프토크논(Naphthoquinone)계 및 인도페놀(Indophenol)계 등의 화합물이 사용되고 있으며, 이와 관련되는 선행기술로서는 일본특허등록공보 제05810604호(선행문헌 1), 대한민국 등록특허공보 제10-1842495호(선행문헌 2), 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0088465호(선행문헌 3) 등을 들 수 있다.
- [0006] 여기서 상기한 선행문헌 1은, 근적외선 흡수 색소 중에서도 스쿠아릴륨(squarylium)계 색소, 특히 흡수의 급경사나 높은 가시광 투과율 등의 광학 특성이 우수한 것을 발견하여 스쿠아릴륨계 색소를 함유하도록 하는 시야각이 넓은 근적외선 컷트 필터를 제안하고 있다.
- [0007] 또 선행문헌 2는, 최대 흡수파장이 630 ~ 750 nm이고 몰흡광계수 및 용해도가 우수한 근적외선 차단필터용 흡수소재인 스쿠아릴륨 화합물과 근적외선 흡수용 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 근적외선 차단필터를 제안하고 있다.
- [0008] 그러나 상기한 선행문헌 1과 2에 의하면, 종래의 근적외선 흡수 색소와 비교하면 630 내지 750nm의 투과율이 약간 높기는 하지만, 그 투과율은 충분히 높지 않아 화질을 저하시키는 경우가 종종 있기에 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에는 적합하지 않으며, 또 수지에 대한 용해성도 낮기 때문에 근적외선 흡수층을 충분히 박형화할 수 없는 단점이 있다.
- [0009] 또한, 선행문헌 3은 스쿠아릴륨 화합물이 특히 좁은 반치전폭을 갖는 녹색과 적색 사이의 최대 흡수가 약 550 내지 630 nm 영역에서 광을 효과적이고 선택적으로 흡수한 뒤 인지된 녹색 또는 적색 사이의 구별을 도울 수 있는 화합물인 디스플레이 장치에서 사용하기 위한 스쿠아릴륨 화합물을 제안하고 있다.
- [0010] 그러나 상기한 선행문헌 3 역시 종래의 근적외선 흡수 색소와 비교하면 약 550 내지 630 nm 영역에서 투과율이 조금 높긴 하지만 그 투과율이 충분히 높지 않아 화질을 저하시키는 경우가 있기 때문에 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에는 적합하지 않으며, 또 수지에 대한 용해성도 낮기 때문에 근적외선 흡수층을 충분히 박형화할 수 없는 문제점이 있다.
- [0011] 따라서 상기한 선행문헌에서 문제점들이 눈에 속속 드러남에 따라, 본 발명자는 광학 필터용 근적외선 흡수 색소의 최대 흡수파장이 630nm 내지 750nm의 파장 영역에서 급격한 경사를 가지도록 함으로써 근적외선의 흡수율이 높아짐으로 인해 우수한 근적외선 차폐 특성을 지닌과 동시에 가시광선 영역의 파장을 갖는 광의 투과율이 우수하고, 수지에 대한 용해성 또한 높아 근적외선 흡수층이 박막이어도 우수한 근적외선 흡수 특성을 가지며, 소자의 소형화 및 박형화가 용이함을 확인하였기에 본 발명의 획기적인 개발을 완수하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본특허등록공보 제05810604호 "근적외선 컷필터 및 근적외선 컷필터를 이용한 장치"(등록일자: 2015. 10. 02.)
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1842495호 "스쿠아릴륨 화합물, 이를 포함하는 근적외선 흡수용 수지 조성물 및 이를 이용하여 제조된 근적외선 차단필터"(등록일자: 2018. 03. 21.)
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0088465호 "디스플레이 장치에서 사용하기 위한 스쿠아릴륨 화합물"(공개일자: 2020. 07. 22.)
- (특허문헌 0004) 미국 등록특허공보 제05543086호 "스퀴릴리움 염료와 이를 포함하는 조성물"(등록일자: 1996. 08. 06.)
- (특허문헌 0005) 미국 등록특허공보 제09090776호 "스쿠아릴륨 염료"(등록일자: 2015. 07. 28)

발명의 내용

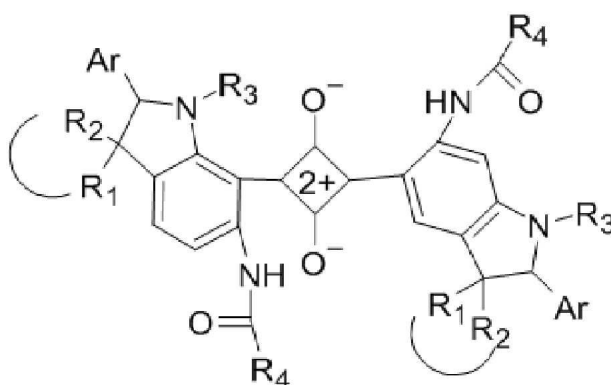
해결하려는 과제

- [0013] 상기와 같은 종래의 문제점들을 근본적으로 개선하기 위한 본 발명의 목적은, 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함하면서 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630nm 내지 750nm의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 저조도(低照度) 촬영의 환경 하에서도 높은 인지력과 해상력을 발휘되도록 함과 동시에 근적외선의 흡수율 또한 높아 우수한 근적외선 차폐특성을 지니는 물론, 가시광선 영역의 파장을 갖는 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 근적외선 흡수층이 박막상태라도 우수한 근적외선 흡수 특성을 가지며, 또 소자의 소형화 및 박형화가 용이하여 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적합한 광학물품을 제공하면서도 광학 분야의 기술진보화에 크게 일조(一助)할 수 있는 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 차단필터를 제공하려는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일면은, 하기(下記)와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 제공한다.

- [0015] [화학식 1]



- [0016]

- [0017]

상기 화학식 1에서,

R₁ 와 R₂는 서로 독립적으로 C₁~C₆알킬을 가진다.

R₁ R₂는 C₃~C₆으로 탄소고리를 형성하며; 탄소고리를 구성하는 각 탄소(C)는 각각 3~6개의 탄소수로 이루어진 알킬기가 치환된 탄소고리화합물이다.

Ar는 치환기를 가지는 벤젠고리로서, 치환기로는 수소, 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 벤젠고리 구조화합물 중에서 어느 하나를 선택한다.

R₃와 R₄는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 사슬구조 알킬기, 시클로프로판·시클로부탄·시클로펜탄·시클로헥산 또는 이와 동등한 고리구조 알킬기 화합물이고, 이러한 알킬기의 탄소에 치환되는 치환기로는 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택한다.

[0018] 삭제

[0019] 삭제

[0020] 삭제

[0021] 삭제

[0022] 이때, 본 발명에 의한 상기 화학식 1에서 R₁와 R₂는 메틸·에틸·n-프로필·i-프로필·n-부틸·i-부틸·t-부틸·n-펜틸·i-펜틸·n-헥실 또는 i-헥실 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1에서  탄소고리화합물은 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 사이클로 프로필 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 삭제

[0025] 삭제

[0026] 삭제

[0027] 본 발명의 또 다른 일면은, 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소와 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물 및 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성된 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 제공한다.

[0028] 이때, 본 발명에 의한 상기 수지는 환상 올레핀계 수지·아크릴계 수지·방향족 폴리에테르계 수지·폴리이미드계 수지·플루오렌폴리카보네이트계 수지·플루오렌폴리에스테르계 수지·폴리카보네이트계 수지·폴리아미드계 수지·폴리아릴레이트계 수지·폴리술폰계 수지·폴리에테르술폰계 수지·폴리파라페닐렌계 수지·폴리아미드이미드계 수지·폴리이소시아네이트계 수지·폴리에틸렌나트탈레이트계 수지·불소화 방향족 폴리머계 수지·우레탄계 수지·에폭시계 수지 및 셀룰로오스계 수지 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 본 발명에 의한 상기 근적외선 흡수층은 투명 유리기관 또는 투명 수지계 기관의 일면 내지 양면에 형성된 것을 특징으로 한다.

[0030] 또 본 발명에 의한 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고체 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적용될 수도 있음을 특징으로 한다.

[0031] 한편, 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

발명의 효과

[0032] 이러한 본 발명에 따르면, 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함하면서 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630nm 내지 750nm의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 추출 내지 효과적으로 차단하여 저조도(低照度) 촬영의 환경 하에서도 높은 인지력과 해상력을 발휘되도록 함과 동시에 근적외선의 흡수율 또한 높아 우수한 근적외선 차폐특성을 지니는 물론, 가시광선 영역의 파장을 갖는 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 근적외선 흡수층이 박막상태라도 우수한 근적외선 흡수 특성을 가지며, 또 소자의 소형화 및 박형화가 용이하여 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적합한 광학물품을 제공하면서도 광학 분야의 기술진보에 크게 일조(一助)할 수 있는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 1의 구조를 가진 대표 화합물의 흡수 스펙트럼 곡선을 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

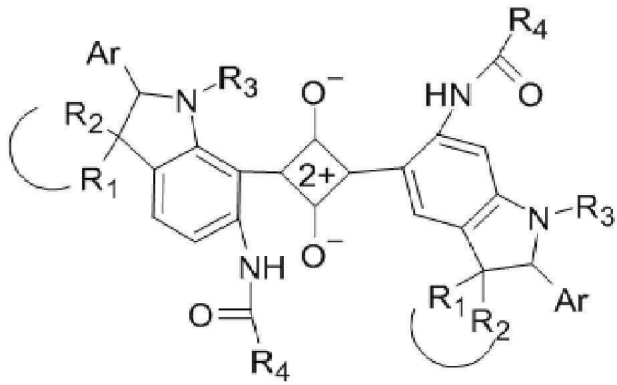
[0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.

[0035] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는 달리 정의되지 않는 한 하기(下記)의 정의를 가지며, 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합됨을 밝힌다. 또한, 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되지만, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 또, 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다.

[0036] 본 발명은 하기(下記)와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소와, 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물과, 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터에 관하여 제안한다.

[0037] 본 발명의 일면은, 하기와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 제공한다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

상기 화학식 1에서, R_1 와 R_2 는 서로 독립적으로 $C_1\sim C_6$ 알킬을 가진다.

R_1 R_2 는 $C_3\sim C_6$ 으로 탄소고리를 형성하며; 탄소고리를 구성하는 각 탄소(C)는 각각 3~6개의 탄소수로 이루어진 알킬기가 치환된 탄소고리화합물이다.

Ar는 치환기를 가지는 벤젠고리로서, 치환기로는 수소, 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 벤젠고리 구조화합물 중에서 어느 하나를 선택한다.

[0040]

R_3 와 R_4 는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 사슬구조 알킬기, 시클로프로판·시클로부탄·시클로펜탄·시클로헥산 또는 이와 동등한 고리구조 알킬기 화합물이고, 이러한 알킬기의 탄소에 치환되는 치환기로는 히드록시기, 메톡시에톡시 또는 이와 동등한 알콕시기, 메틸 에틸 프로필 또는 이와 동등한 알킬기, 불소가 치환된 트리플루오로메틸기, 염소 브롬 요오드 또는 이와 동등한 할로젠기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택한다.

이때 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2 는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부

틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실 또는 i-헥실 중에서 어느 하나를 선택하고, R_1 R_2 탄소고리화합물은 사이클로헥실, 사이클로펜틸, 사이클로 프로필 중에서 어느 하나를 선택한다.

한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 구조로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 제공하기 위해 하기(下記)의 화합물을 들 수 있으나, 하기의 화합물이 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0041]

삭제

[0042]

삭제

[0043]

삭제

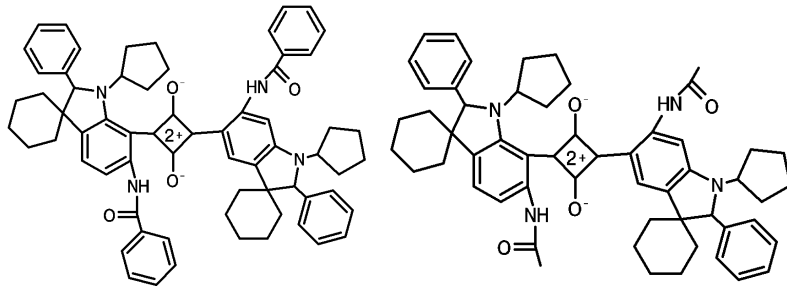
[0044]

삭제

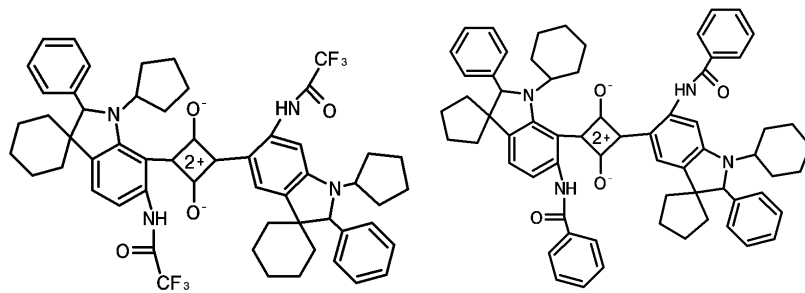
[0045]

삭제

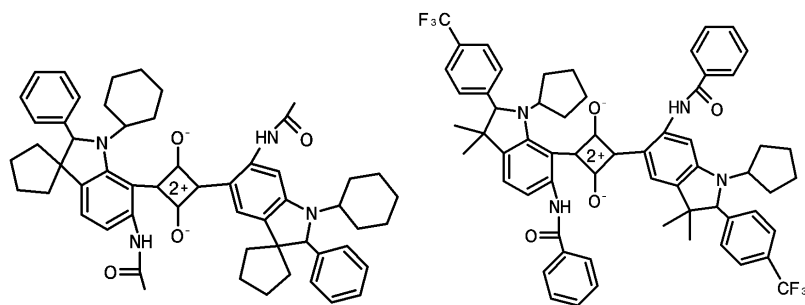
[0046] 삭제



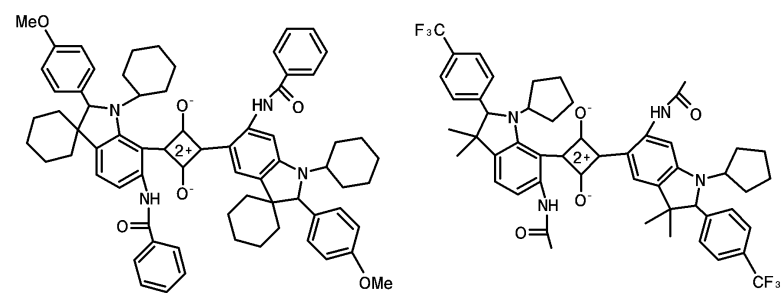
[0047]



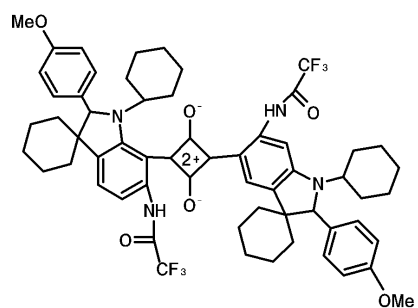
[0048]



[0049]



[0050]



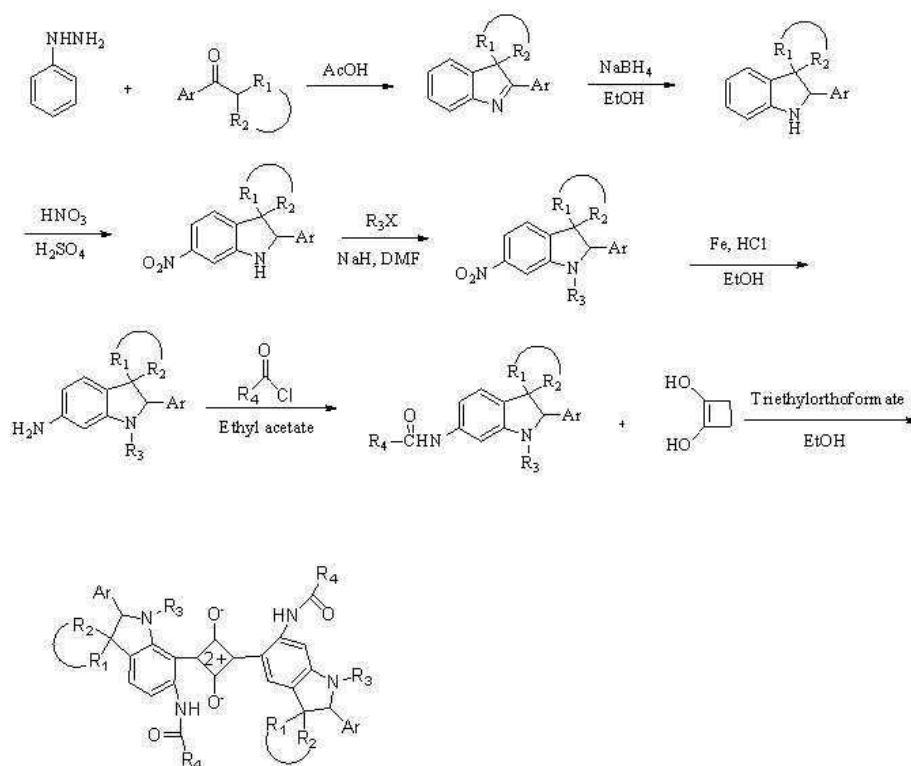
[0051]

[0052] 또 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물은 하기(下記) 반응식의 1과 2에 나타난 것처럼 제조되나, 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서의 유기합성분야에서 가능한

방법이라면 모두 가능한 것은 물론이다.

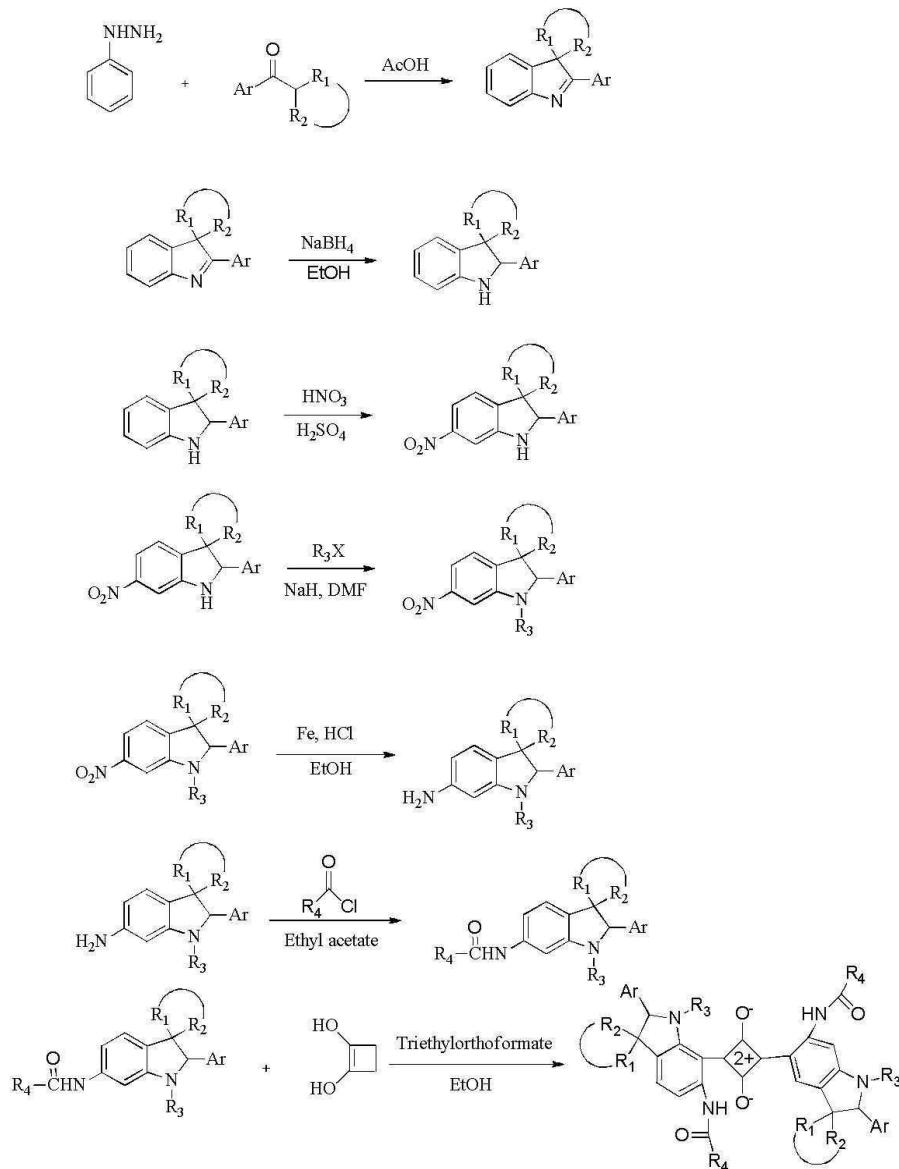
[0053]

[반응식 1]



[0054]

[0055] [반응식 2]



[0056]

[0057]

그리고 본 발명의 다른 일면은, 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소와 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물과, 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 제공한다.

[0058]

이때, 본 발명에 의한 상기 수지는 환상 올레핀계 수지, 아크릴계 수지, 방향족 폴리에테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 플루오렌폴리카보네이트계 수지, 플루오렌폴리에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아릴레이트계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리파라페닐렌계 수지, 폴리이미드이미드계 수지, 폴리이소시아네이트계 수지, 폴리에틸렌나트탈레이트계 수지, 불소화 방향족 폴리머계 수지, 우레탄계 수지, 에폭시계 수지 및 셀룰로오스계 수지 중에서 어느 하나를 선택한다.

[0059]

한편, 본 발명에 따른 근적외선 흡수용 수지 조성물은 근적외선 흡수색소로서, 반드시 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물을 적어도 1종 이상을 포함한다. 물론 본 발명의 근적외선 흡수용 수지 조성물은 공지(公知)된 산화 방지제 · 난연제 · 대전 방지제 · 무기 미립자들의 추가 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0060]

또한, 본 발명에 의한 상기 근적외선 흡수층은 투명 유리기관 또는 투명 수지계 기관의 일면 내지 양면에 형성된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 근적외선 흡수층은 상기 화학식 1로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물을 유기용제에 용해한 용액과 수지를 혼합하여 제조하고, 투명 유리기관 또는 투명 수지계 기관의 일면 내지 양면에 코팅하

여 용제를 건조시키는 방법 외에 경화 및 건조시키는 방법으로 형성한다.

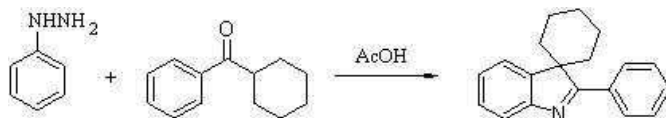
[0061] 또 본 발명에 의한 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고체 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적용한다.

[0062] 덧붙여 본 발명의 근적외선 차단 필터는, 투명 유리기관 또는 투명 수지제 기관의 일면 내지 양면에 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴류 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물을 공지(公知)의 캐스트법 또는 용융 압출법에 의해, 그리고 필름 또는 패널 상으로 제조하는 것으로, 좀 더 상세히 설명하면 근적외선 흡수색소와 수지를 유기용제에 용해 내지 분산시켜 제조된 코팅액을 유리 또는 투명한 기재필름 상에 도포하여 건조하고, 필름 또는 패널 상으로 근적외선 차단 필터를 제조한다. 이러한 근적외선 차단필터는 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진다.

[0063] 이하에서는, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기(下記)의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0064] [실시예 1] 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로hexan-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로hexan-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트)의 제조

[0065] 반응 1. 2-페닐스파이로(사이클로hexan-1,3-인돌) 합성



[0066]

[0067] 페닐하이드라진 5.56g(0.05 mol)와 사이클로hexyl(페닐)메타논 3.2g(0.018mol)를 50ml 아세트산에 용해시키고 반응물을 120℃에서 16시간 유지한다. 그 다음 반응물을 포화된 탄산나트륨 수용액을 통해 중화시켜 DCM 60ml로 추출한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 2-페닐스파이로(사이클로hexan-1,3-인돌) 3.55g(75.7%)를 얻었다.

[0068] MS(m/e) : 261

[0069] 반응 2. 2-페닐스파이로[사이클로hexan-1,3,-인돌린] 합성

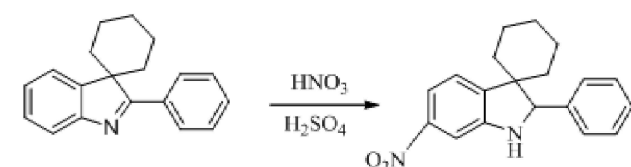


[0070]

[0071] 100ml 둥근 플라스크에 인돌 2.6g(0.01mol)를 에탄올 500ml에 용해시키고 0℃까지 냉각시킨다. 그 후 수소화붕소나트륨을 서서히 첨가하고 반응물 온도를 상온으로 올려서 5시간 반응한다. 반응물을 DCM과 물을 이용하여 추출한다. 이후 감압 여과하여 농축시켜 2-페닐스파이로[사이클로hexan-1,3,-인돌린] 2.37g(90.2%)를 얻었다.

[0072] MS(m/e) : 263

[0073] 반응 3. 6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로hexan-1,3-인돌린] 합성



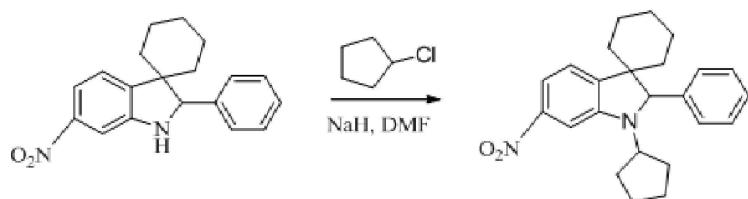
[0074]

[0075] 얼음 욕조 속에 준비된 반응기에 황산을 40ml 넣는다. 다음 인돌린 2.35g(0.008mol)를 15℃에서 서서히 첨가한 다음 얼음 욕조를 제거하여 덩어리 진 것을 한 시간 정도 풀어준다. 이후 드라이아이스욕조에서 -10~-5℃를 유지한다. 이후 질산을 투입하며 상온을 유지하며 24시간을 유지한다. 이후 얼음물에 반응물 투입 후 수산화나트륨 용액으로 천천히 중화시킨다. 반응물을 MC를 활용하여 추출하고 황산층을 제거한다. 이후 탄산수소나트륨을 추가하여 추출한다. 이때 이산화탄소 가스가 다량 발생하므로 주의 한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해

수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.12g(86.2%)를 얻었다.

[0076] MS(m/e) : 308

[0077] 반응 4. 1-사이클로펜틸-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 합성

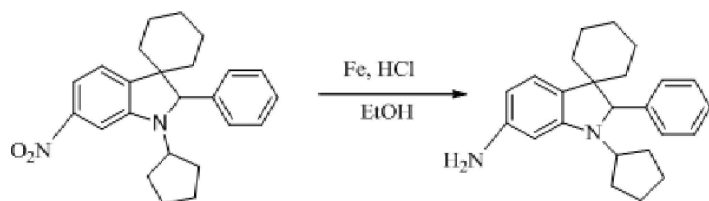


[0078]

[0079] 질소분위기 하에서 6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.1g(0.007 mol)를 디메틸포름아미드 60ml에 분산시키고 실온에서 10분 정도 교반한다. 수소화나트륨 9.3g(60% in 미네랄 오일, 0.23mol)를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반한 다음, 클로로사이클로펜탄 5.3g(0.05mol)를 차례로 가해주고 반응용액을 실온에서 6시간 동안 교반하여 반응을 완결하였다. 그 후, 반응 용액을 열음에 붓고 30분 동안 교반 후 염산을 천천히 가해주어 중화하였다. 그 다음 EA를 통해 추출한 후 회수한 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 여과하여 1-사이클로펜틸-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.18g(83.2%)를 얻었다.

[0080] MS(m/e) : 376

[0081] 반응 5. 1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 합성

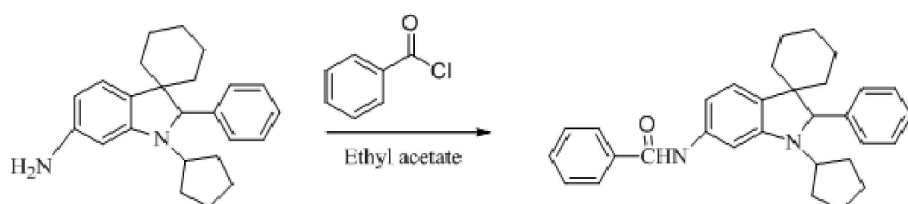


[0082]

[0083] 1-사이클로펜틸-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.1g(0.0055 mol)와 철가루 3g를 투입 하고 에탄올 200ml을 넣는다. 그 다음 염산을 천천히 2시간 동안 가한다. 온도를 상온까지 떨어뜨린 후 필터한다. 이후 물 300ml에 여액을 천천히 떨어뜨렸고 필터하여 고체인 1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.76g(92.4%)를 얻었다.

[0084] MS(m/e) : 346

[0085] 반응 6-1. 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 합성

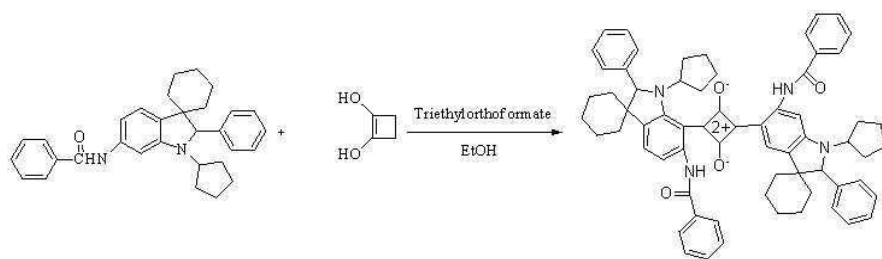


[0086]

[0087] 1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 염화벤조일 0.7g(0.005mol)를 천천히 가해주고 1시간 동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 1.7g(90.9%)를 얻었다.

[0088] MS(m/e) : 466

[0089] 반응 7-1. 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물1]의 제조



[0090]

[0091]

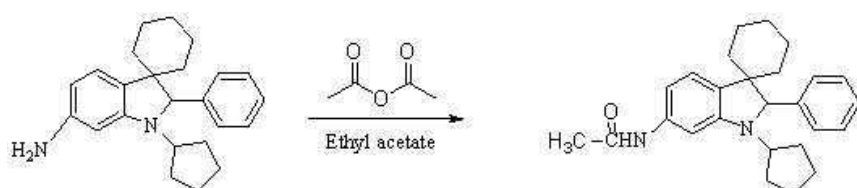
엔-(1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 1.7g(0.003mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.74g(59.2%)를 얻었다.

[0092]

MS(m/e) : 983

[0093]

반응 6-2. 엔-(1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 합성)



[0094]

[0095]

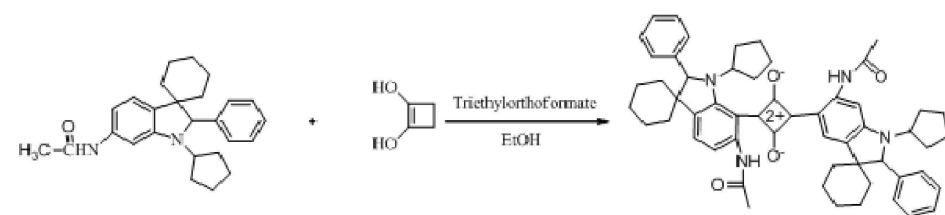
1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)을 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 아세트 엔하이드라이드 0.7g(0.0068mol)를 천천히 가해주고 1시간 동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.46g(90.9%)를 얻었다.

[0096]

MS(m/e) : 404

[0097]

반응 7-2. 2-(6-아세트아미도-1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-아세트아미도-1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물2]의 제조



[0098]

[0099]

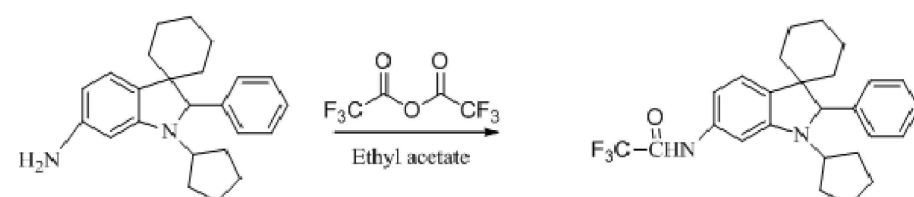
엔-(1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.4g(0.0034mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.76g(59.2%)를 얻었다.

[0100]

MS(m/e) : 859

[0101]

반응 6-3. 엔-(1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드) 합성

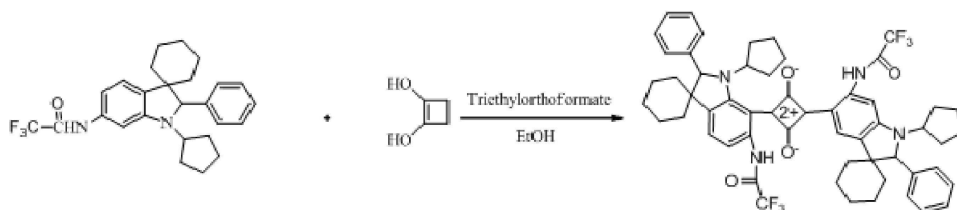


[0102]

[0103] 1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)을 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 2,2,2-트리플로로아세트 엔하이드라이드 0.7g(0.0033mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.66g(90.9%)를 얻었다.

[0104] MS(m/e) : 458

[0105] 반응 7-3. 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물3]의 제조



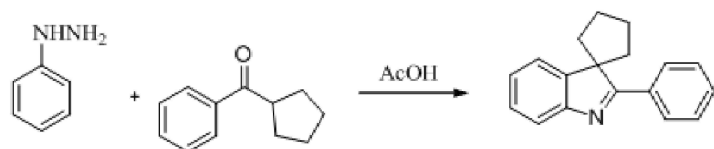
[0106]

[0107] 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.6g(0.0034mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.99g(59.2%)를 얻었다.

[0108] MS(m/e) : 967

[0109] [실시예 2] 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트)의 제조

[0110] 반응 1. 2-페닐스파이로(사이클로펜탄-1,3-인돌) 합성

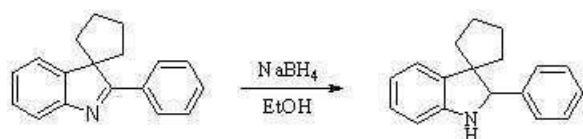


[0111]

[0112] 페닐하이드라진 5.56g(0.05 mol)와 사이클로펜텔(페닐)메타논 3.13g(0.018mol)를 50ml 아세트산에 용해시키고 반응물을 120℃에서 16시간 유지합니다. 다음 반응물을 포화된 탄산나트륨 수용액을 통해 중화시켜 DCM 60ml로 추출합니다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 2-페닐스파이로(사이클로펜탄-1,3-인돌) 3.36g(75.7%)를 얻었다.

[0113] MS(m/e) : 247

[0114] 반응 2. 2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3,-인돌린] 합성

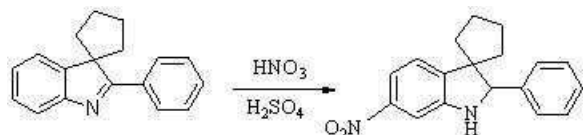


[0115]

[0116] 100ml 둥근 플라스크에 인돌 2.6g(0.01mol)을 에탄올 500ml에 용해시키고 0℃까지 냉각시킨다. 그 후 수소화붕소나트륨을 서서히 첨가하고 반응물 온도를 상온으로 올려서 5시간 반응한다. 반응물을 DCM과 물을 이용하여 추출한다. 이후 감압 여과하여 농축시켜 2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3,-인돌린] 2.24g(90.2%)를 얻었다.

[0117] MS(m/e) : 249

[0118] 반응 3. 6-니트로-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린] 합성

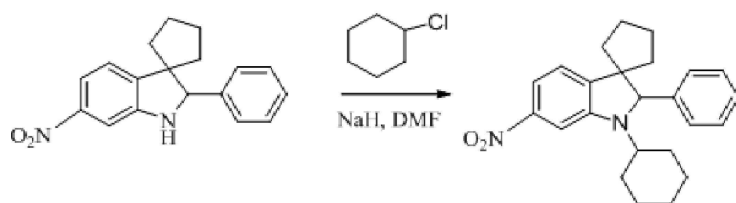


[0119]

[0120] 얼음욕조에 준비된 반응기에 황산을 40ml 넣는다. 다음 인돌린 2.24g(0.009mol)를 15℃에서 서서히 첨가한 다음, 얼음 욕조를 제거하여 덩어리 진 것을 한 시간 정도 풀어준다. 이후 드라이아이스욕조에서 -10~-5℃를 유지한다. 이후 질산을 투입하며 상온을 유지하며 24시간을 유지한다. 이후 얼음물에 반응물 투입 후 수산화나트륨 용액으로 천천히 중화시킨다. 반응물을 MC를 활용하여 추출하고 황산층을 제거한다. 이후 탄산수소나트륨을 추가하여 추출한다. 이때 이산화탄소 가스가 다량 발생하므로 주의한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 6-니트로-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린] 2.28g(86.2%)를 얻었다.

[0121] MS(m/e) : 294

[0122] 반응 4. 1-싸이클로헥실-6-니트로-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린] 합성

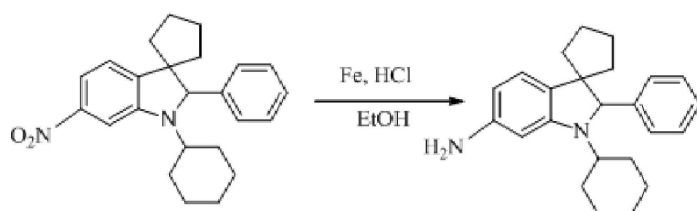


[0123]

[0124] 질소분위기 하에서 6-니트로-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린] 2.2g(0.007 mol)를 디메틸포름아미드 60ml에 분산시키고 실온에서 10분 정도 교반한 다음, 수산화나트륨 9.3g(60% in 미네랄 오일, 0.23mol)를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반한 다음, 클로로싸이클로펜탄 5.3g(0.05mol)를 차례로 가해주고 반응용액을 실온에서 6시간 동안 교반하여 반응을 완결하였다. 그 후, 반응 용액을 얼음에 붓고 30분 동안 교반 후 염산을 천천히 가해주어 중화하였다. 그 다음 EA를 통해 추출한 후 회수한 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 여과하여 1-싸이클로헥실-6-니트로-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린] 2.18g(83.2%)를 얻었다.

[0125] MS(m/e) : 376

[0126] 반응 5. 1-싸이클로헥실-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-아민 합성

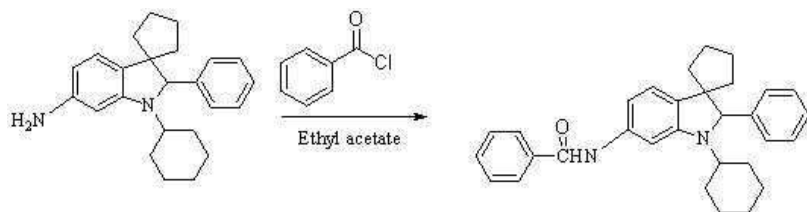


[0127]

[0128] 1-싸이클로헥실-6-니트로-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린] 2.18g(0.0058 mol)와 철가루 3g를 투입하고 에탄올 200ml을 넣는다. 그 다음 염산을 천천히 2시간 동안 가한다. 온도를 상온까지 떨어뜨린 후 필터 하였습니다. 이후 물 300ml에 여액을 천천히 떨어뜨렸고 필터하여 고체인 1-싸이클로헥실-2-페닐스파이로[싸이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-아민 1.85g(92.4%)를 얻었다.

[0129] MS(m/e) : 346

[0130] 반응 6-1. 엔-(1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 합성

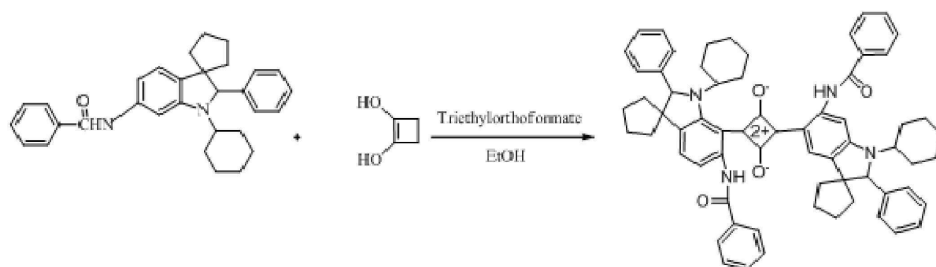


[0131]

[0132] 1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 염화벤조일 0.7g(0.005mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반하였다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 1.65g(90.7%)를 얻었다.

[0133] MS(m/e) : 450

[0134] 반응 7-1. 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물4]의 제조

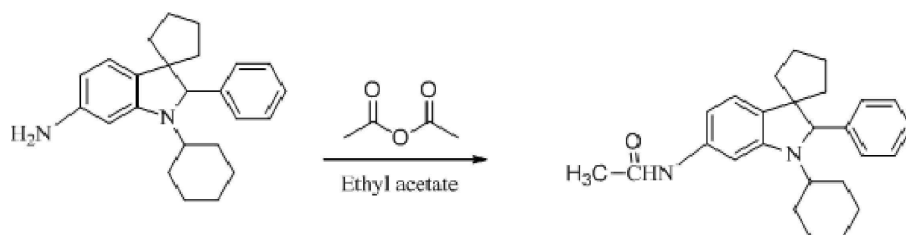


[0135]

[0136] 엔-(1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 1.65g(0.003mol)를 무수 에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아라산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.77g(60.1%)를 얻었다.

[0137] MS(m/e) : 983

[0138] 반응 6-2. 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 합성

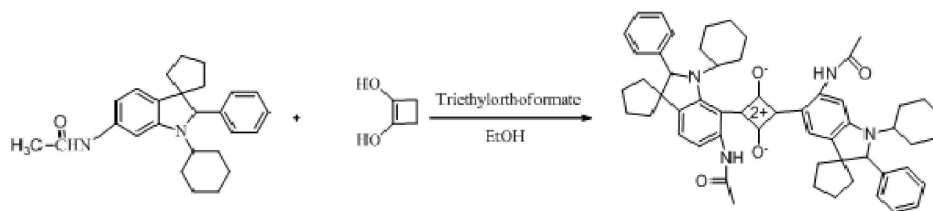


[0139]

[0140] 1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 아세트 엔하이드라이드 0.7g(0.0068mol)을 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.41g(90.9%)를 얻었다.

[0141] MS(m/e) : 388

[0142] 반응 7-2. 2-(6-아세트아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-아세트아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물5]의 제조



[0143]

[0144]

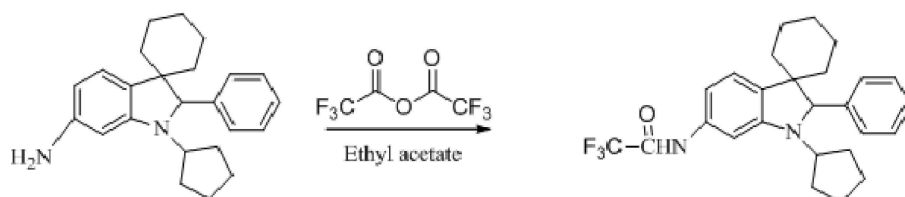
엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.4g(0.0036mol)를 무수 에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.83g(59.2%)를 얻었다.

[0145]

MS(m/e) : 859

[0146]

반응 6-3. 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 합성



[0147]

[0148]

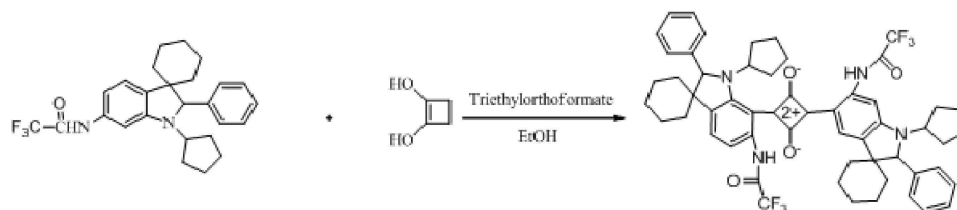
1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 2,2,2-트리플로로아세트산 언하이드라이드 0.7g(0.0033mol)을 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.66g(90.9%)를 얻었다.

[0149]

MS(m/e) : 458

[0150]

반응 7-3. 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물6]의 제조



[0151]

[0152]

엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.6g(0.0035mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.99g(59.2%)를 얻었다.

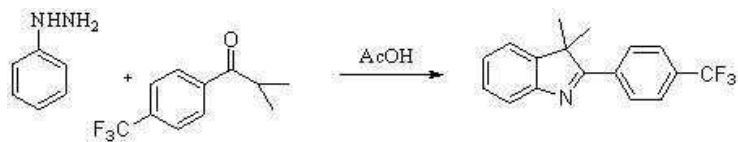
[0153]

MS(m/e) : 967

[0154]

[실시예 3] 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐-인돌린-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)인돌린-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트)의 제조

[0155] 반응 1. 3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌 합성

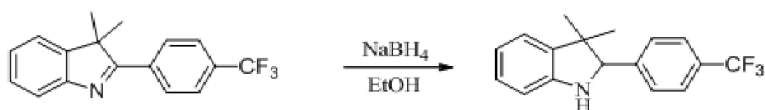


[0156]

[0157] 페닐하이드라진 5.56g(0.05 mol)과 2-메틸-1-(4-(트리플로로메틸)페닐)프로판-1-온 3.8g(0.018mol)를 50ml 아세트산에 용해시키고 반응물을 120℃에서 16시간 유지한다. 다음 반응물을 포화된 탄산나트륨 수용액을 통해 중화시켜 DCM 60ml로 추출한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌 3.93g(75.6%)를 얻었다.

[0158] MS(m/e) : 289

[0159] 반응 2. 3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 합성

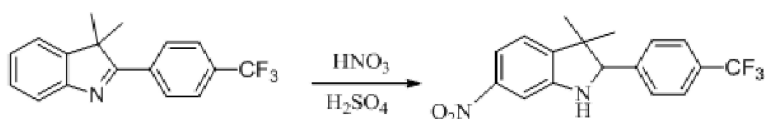


[0160]

[0161] 100ml 둥근 플라스크에 인돌 2.6g(0.01mol)를 에탄올 500ml에 용해시키고 0℃까지 냉각시킨다. 그 후 수소화붕소나트륨을 서서히 첨가하고 반응물 온도를 상온으로 올려서 5시간 반응한다. 반응물을 DCM과 물을 이용하여 추출한다. 이후 감압 여과하여 농축시켜 3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 2.62g(90.2%)를 얻었다.

[0162] MS(m/e) : 291

[0163] 반응 3. 3,3-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 합성

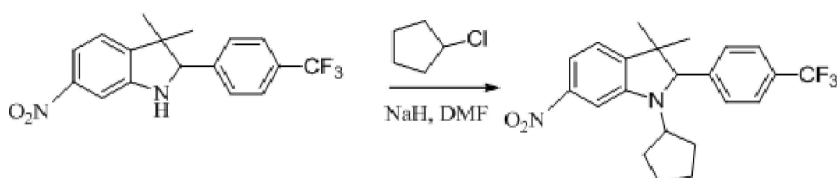


[0164]

[0165] 얼음욕조에 준비된 반응기에 황산을 40ml 넣는다. 다음 인돌린 2.6g(0.009mol)를 15℃에서 서서히 첨가한 다음, 얼음 욕조를 제거하여 덩어리 진 것을 한 시간 정도 풀어준다. 이후 드라이아이스욕조에서 -10~-5℃를 유지한다. 이후 질산을 투입하며 상온을 유지하며 24시간을 유지한다. 이후 얼음물에 반응물 투입 후 수산화나트륨 용액으로 천천히 중화시킨다. 반응물을 MC를 활용하여 추출하고 황산층을 제거한다. 이후 탄산수소나트륨을 추가하여 추출한다. 이때 이산화탄소 가스가 다량 발생하므로 주의한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 3,3-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 2.6g(86.2%)를 얻었다.

[0166] MS(m/e) : 336

[0167] 반응 4. 1-사이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 합성



[0168]

[0169] 질소분위기 하에서 3,3-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 2.5g(0.007 mol)를 디메틸포름아미드 60ml에 분산시키고 실온에서 10분 정도 교반한 다음, 수소화나트륨 9.3g(60% in 미네랄 오일, 0.23mol)를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반한 다음, 클로로싸이클로펜탄 5.3g(0.05mol)를 차례로 가해주고 반응용액을 실온에서 6시간 동안 교반하여 반응을 완결하였다. 그 후, 반응 용액을 얼음에 붓고 30분 동안 교반 후 염산을 천천히 가해주어 중화하였다. 그 다음 EA를 통해 추출한 후 회수한 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 여과하여 1-사이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 2.35g(83.2%)를 얻

었다.

[0170] MS(m/e) : 404

[0171] 반응 5. 1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 6-아민 합성

[0172]

[0173] 1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 2.3g(0.0056 mol)와 철가루 3g를 투입 하고 에탄올 200ml을 넣는다. 그 다음 염산을 천천히 2시간 동안 가한다. 온도를 상온까지 떨어뜨린 후 필터하였다. 이후 물 300ml에 여액을 천천히 떨어뜨렸고 필터하여 고체인 1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 6-아민 1.93g(92.4%)를 얻었다.

[0174] MS(m/e) : 374

[0175] 반응 6-1. 엔-(1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린-6-일)벤즈아마이드 합성

[0176]

[0177] 1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린 6-아민 1.9g(0.005 mol)을 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 염화벤조일 0.7g(0.005mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반하였다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린-6-일)벤즈아마이드 2.24g(90.7%)를 얻었다.

[0178] MS(m/e) : 494

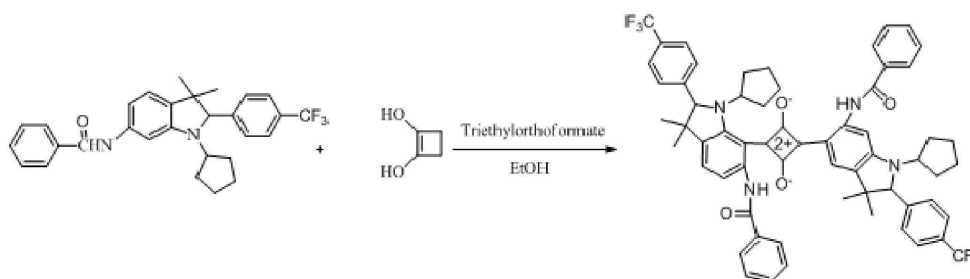
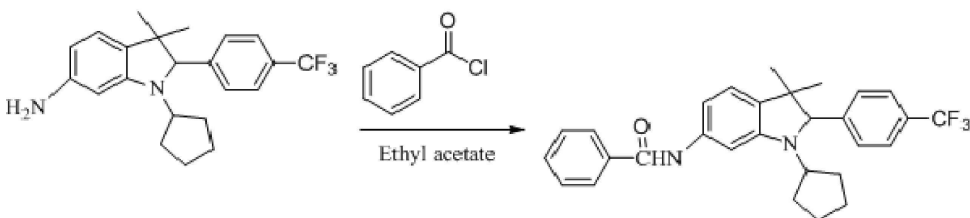
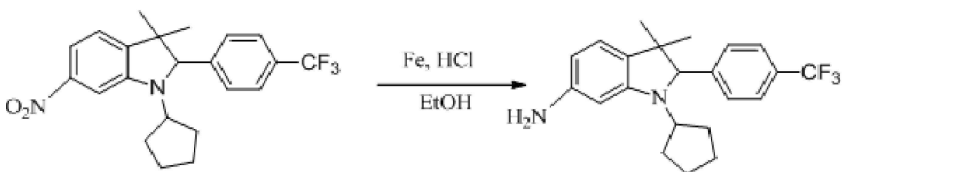
[0179] 반응 7-1. 2-(6-벤즈아미도-1-싸이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-싸이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)인돌린-7-일사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물7]의 제조

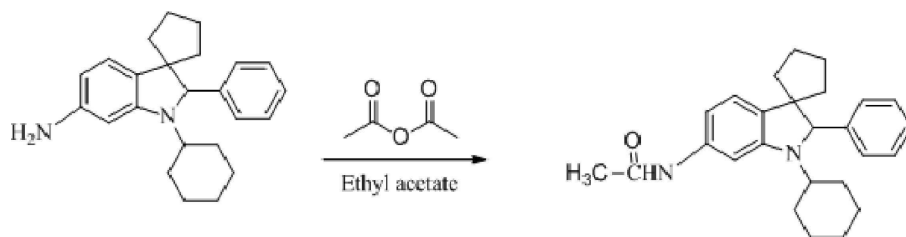
[0180]

[0181] 엔-(1-싸이클로펜틸-3,3,-다이메틸-6-니트로-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린-6-일)벤즈아마이드 1.7g(0.003mol)를 무수 에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.77g(60.1%)를 얻었다.

[0182] MS(m/e) : 983

[0183] 반응 6-2. 엔-(1-싸이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린]-6-일)아세트아마이드 합성)





[0184]

[0185]

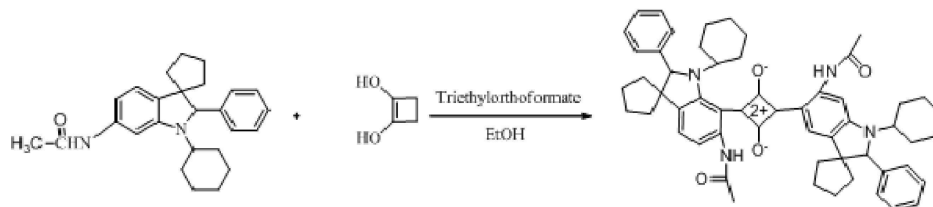
1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 아세트 엔하이드라이드 0.7g(0.0068mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.57g(90.9%)를 얻었다.

[0186]

MS(m/e) : 432

[0187]

반응 7-2. 2-(6-아세트아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-아세트아미도-1-사이클로헥실-2-페닐스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물8]의 제조



[0188]

[0189]

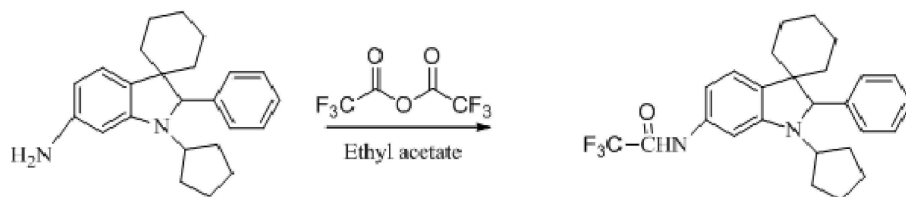
엔-(1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐-인돌린)-6-일)아세트아마이드 1.5g(0.0034mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산 트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.76g(59.2%)를 얻었다.

[0190]

MS(m/e) : 859

[0191]

반응 6-3. 엔-(1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린)-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 합성



[0192]

[0193]

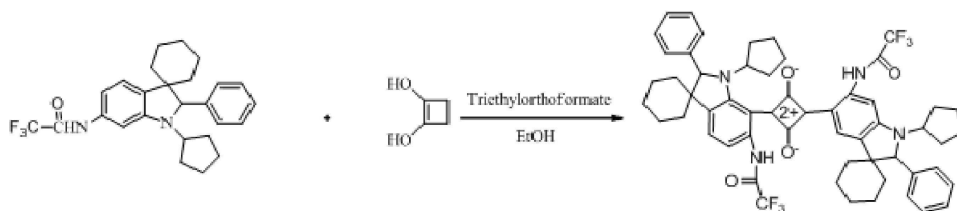
1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.004 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 2,2,2-트리플로로아세트 엔하이드라이드 0.7g(0.0033mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린)-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.76g(90.9%)를 얻었다.

[0194]

MS(m/e) : 486

[0195]

반응 7-3. 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물9]의 제조



[0196]

[0197]

엔-(1-사이클로헥실-3,3,-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.7g(0.0035mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 2.11g(59.2%)를 얻었다.

[0198]

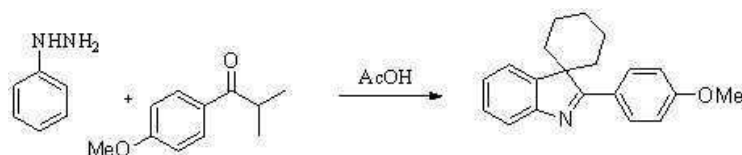
MS(m/e) : 1022

[0199]

[실시예 4] 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-(4-메톡시)페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로헥탄-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트)의 제조

[0200]

반응 1. 2-(4-메톡시페닐)스파이로(사이클로헥산-1,3-인돌) 합성



[0201]

[0202]

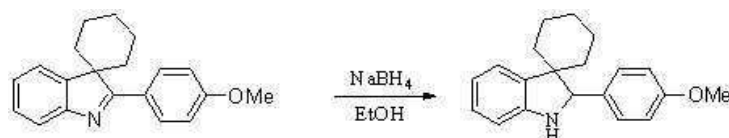
페닐하이드라진 5.56g(0.05 mol)와 사이클로헥셀(페닐)메탄은 3.21g(0.018mol)를 50ml 아세트산에 용해시키고 반응물을 120℃에서 16시간 유지한다. 다음 반응물을 포화된 탄산나트륨 수용액을 통해 중화시켜 DCM 60ml로 추출한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 2-(4-메톡시페닐)스파이로(사이클로헥산-1,3-인돌) 3.96g(75.7%)를 얻었다.

[0203]

MS(m/e) : 291

[0204]

반응 2. 2-(4-메톡시페닐)스파이로(사이클로헥산-1,3-인돌린) 합성



[0205]

[0206]

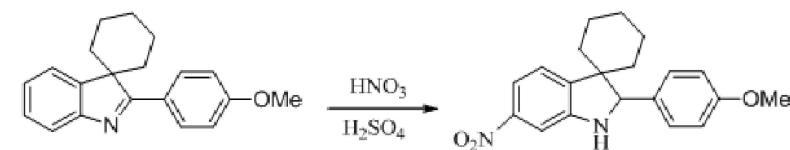
100ml 둥근 플라스크에 인돌 2.9g(0.01mol)를 에탄올 500ml에 용해시키고 0℃까지 냉각시킨다. 그 후 수소화붕소나트륨을 서서히 첨가하고 반응물 온도를 상온으로 올려서 5시간 반응한다. 반응물을 DCM과 물을 이용하여 추출한다. 이후 감압 여과하여 농축시켜 2-(4-메톡시페닐)스파이로(사이클로헥산-1,3-인돌린) 2.64g(90.2%)를 얻었다.

[0207]

MS(m/e) : 293

[0208]

반응 3. 2-(4-메톡시페닐)-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 합성



[0209]

[0210]

얼음욕조에 준비된 반응기에 황산을 40ml 넣는다. 다음 인돌린 2.63g(0.009mol)를 15℃에서 서서히 첨가한 다음, 얼음 욕조를 제거하여 덩어리 진 것을 한 시간 정도 풀어준다. 이후 드라이아이스욕조에서 -10~-5℃를 유지한다. 이후 질산을 투입하며 상온을 유지하며 24시간을 유지한다. 이후 얼음물에 반응물 투입 후 수산화나트

를 용액으로 천천히 중화시킨다. 반응물을 MC를 활용하여 추출하고 황산층을 제거한다. 이후 탄산수소나트륨을 추가하여 추출한다. 이때 이산화탄소 가스가 다량 발생하므로 주의한다. 회수한 유기층을 황산마그네슘을 통해 수분을 제거한 후 필터하여 농축시켜서 2-(4-메톡시페닐)-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.62g(86.2%)를 얻었다.

[0211] MS(m/e) : 338

[0212] 반응 4. 1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 합성

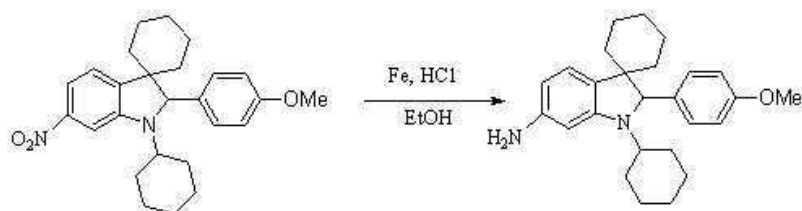


[0213]

[0214] 질소분위기 하에서 2-(4-메톡시페닐)-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.6g(0.0076 mol)를 디메틸포름아이드 60ml에 분산시키고 실온에서 10분 정도 교반한 다음, 수소화나트륨 9.3g(60% in 미네랄 오일, 0.23mol)를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반한 다음, 클로로싸이클로펜탄 5.3g(0.05mol)를 차례로 가해주고 반응용액을 실온에서 6시간 동안 교반하여 반응을 완결하였다. 그 후, 반응 용액을 얼음에 붓고 30분 동안 교반 후 염산을 천천히 가해주어 중화 하였다. 그 다음 EA를 통해 추출한 후 회수한 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 여과하여 1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.65g(83.2%)를 얻었다.

[0215] MS(m/e) : 420

[0216] 반응 5. 1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 합성

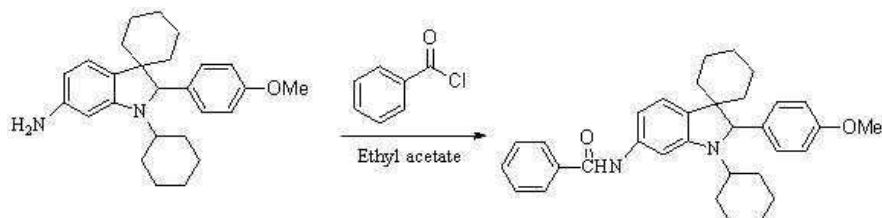


[0217]

[0218] 1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린] 2.6g(0.0062 mol)와 철가루 3g를 투입하고 에탄올 200ml을 넣는다. 그 다음 염산을 천천히 2시간 동안 가해준다. 온도를 상온까지 떨어뜨린 후 필터하였다. 이후 물 300ml에 여액을 천천히 떨어뜨렸고 필터하여 고체인 1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 2.2g(91.3%)를 얻었다.

[0219] MS(m/e) : 390

[0220] 반응 6-1. 엔-1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 합성

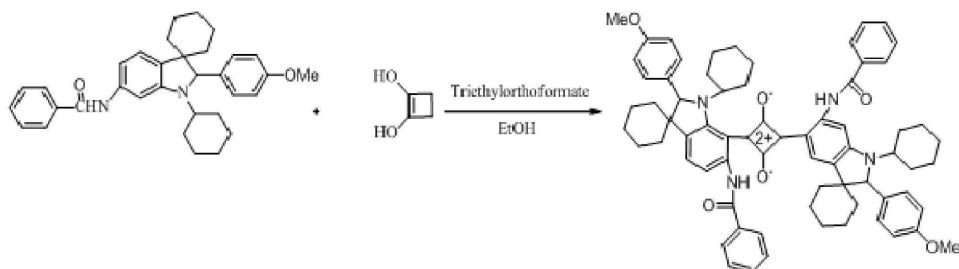


[0221]

[0222] 1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.0035 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 염화벤조일 0.7g(0.005mol)을 천천히 가해주고 1시간동안 교반하였다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 1.51g(90.7%)를 얻었다.

[0223] MS(m/e) : 466

[0224] 반응 7-1. 2-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-(4-메톡시)페닐)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(6-벤즈아미도-1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로펜탄-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물10]의 제조

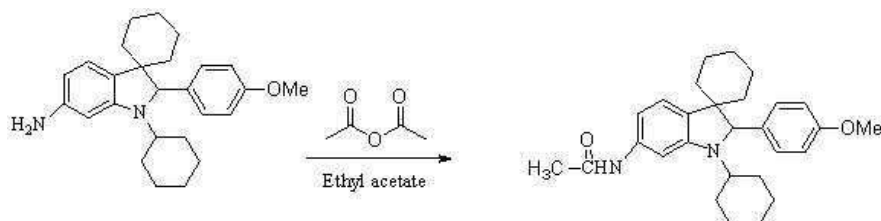


[0225]

[0226] 엔-1-사이클로헥실-4-메톡시페닐-6-니트로-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)벤즈아마이드 1.5g(0.003mol)를 무수 에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.74g(59.2%)를 얻었다.

[0227] MS(m/e) : 983

[0228] 반응 6-2. 엔-(1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 합성

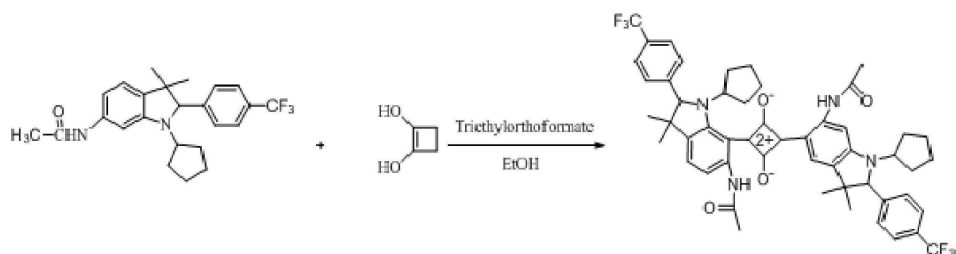


[0229]

[0230] 1-사이클로펜틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.0035 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 아세트 연하이드라이드 0.7g(0.0068mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.42g(90.9%)를 얻었다.

[0231] MS(m/e) : 448

[0232] 반응 7-2. 2-(6-아세트아미도-1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-트리플로로메틸)페닐)인돌린]-5-일)-4-(6-아세트아미도-1-사이클로펜틸-3,3-다이메틸-2-(4-트리플로로메틸)페닐-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물11]의 제조

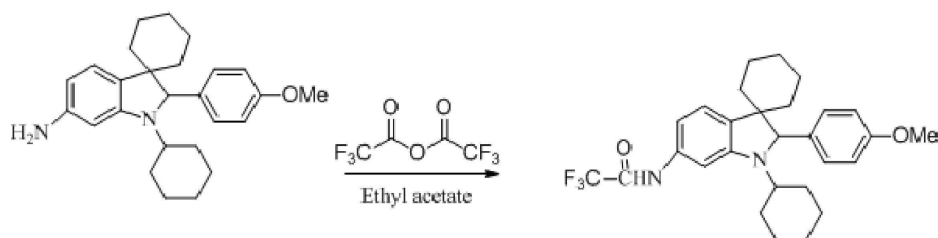


[0233]

[0234] 엔-(1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)아세트아마이드 1.4g(0.0031mol)를 무수에탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.73g(59.2%)를 얻었다.

[0235] MS(m/e) : 947

[0236] 반응 6-3. 엔-(1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 합성

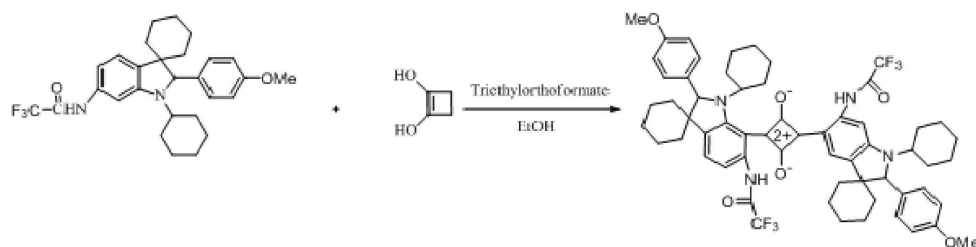


[0237]

[0238] 1-사이클로헥틸-2-페닐스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-아민 1.4g(0.0035 mol)를 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5℃로 유지한 다음, 10분 동안 교반 후 2,2,2-트리플로로아세트 언하이드라이드 0.7g(0.0033mol)를 천천히 가해주고 1시간동안 교반한다. 그런 다음, 증류수를 통해 추출한 후 감압 여과하여 엔-(1-사이클로헥틸-3,3,-다이메틸-2-(4-(트리플로로메틸)페닐)-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.59g(90.9%)를 얻었다.

[0239] MS(m/e) : 502

[0240] 반응 7-3. 2-(-1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)-6-(2,2,2-트리플로로아세트아미도)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-5-일)-4-(1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)-6-(2,2,2-트리플로로아세트아미도)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-7-일)사이클로부탄-1,3-비스(올레이트) [화합물12]의 제조



[0241]

[0242] 엔-(1-사이클로헥실-2-(4-메톡시페닐)스파이로[사이클로헥산-1,3-인돌린]-6-일)-2,2,2-트리플로로아세트아마이드 1.5g(0.003mol)를 무수메탄올 40ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.129g(0.0015mol)와 오르토포름산트리에틸 2.5ml(0.015mol)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.87g(59.2%)를 얻었다.

[0243] MS(m/e) : 1055

[0244] 하기 표 1에서는 상기한 실시예 1 내지 12에서 합성한 화합물의 녹는점과 최대흡수파장(nm) 및 400~500nm에서 흡수율(%)을 산출하여 분석 자료를 기재하였다.

[표 1] 실시예 1 내지 4에서 화합물의 녹는점과 최대흡수파장(nm) 및 400~500nm에서의 흡수율(%)

실시예	화합물	녹는점(℃)	최대흡수파장(nm)	***400~500nm에서의 흡수율(%)
실시예 1	화합물 1	252	700	0.24
실시예 1	화합물 2	261	700	0.24
실시예 1	화합물 3	274	700	0.25
실시예 2	화합물 4	253	703	0.43
실시예 2	화합물 5	266	704	0.45
실시예 2	화합물 6	282	706	0.50
실시예 3	화합물 7	258	708	0.51
실시예 3	화합물 8	269	710	0.74
실시예 3	화합물 9	276	712	0.55
실시예 4	화합물 10	258	714	0.31
실시예 4	화합물 11	268	714	0.37
실시예 4	화합물 12	284	715	0.37

(400~500nm 사이의 흡수율이 0.5% 미만: 우수)

[0245]

[0246]

상기 표 1의 결과치 및 도 1에서 보듯이 본 발명에 따른 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 이용하여 형성된 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터의 경우에, 종래의 근적외선 차단필터보다 630nm 내지 750nm의 파장 영역에서 급격한 경사를 가짐으로써 근적외선의 흡수율이 크게 높아짐과 동시에 700nm 파장 영역에서 근적외선 차단이 우수한 효과를 발휘하고 있음을 알 수 있다.

[0247]

이러한 본 발명에 따르면, 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함하면서 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630nm 내지 750nm의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 저조도(低照度) 촬영의 환경 하에서도 높은 인지력과 해상력을 발휘되도록 함과 동시에 근적외선의 흡수율 또한 높아 우수한 근적외선 차폐특성을 지닌은 물론, 가시광선 영역의 파장을 갖는 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 근적외선 흡수층이 박막상태라도 우수한 근적외선 흡수 특성을 가지며, 또 소자의 소형화 및 박형화가 용이하여 고해상도의 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적합한 광학물품을 제공하면서도 광학 분야의 기술진보화에 크게 일조(一助)할 수 있는 효과를 제공한다.

[0248]

본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다. 따라서 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 해야 할 것이다.

도면

도면1

