(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0046971
(43) 공개일자 2023년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/02 (2006.01) *C07F 5/05* (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01) *G02B 5/20* (2022.01)
(52) CPC특허분류
C07F 5/022 (2013.01)
C07F 5/05 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0117292
(22) 출원일자 2022년09월16일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
JP-P-2021-160512 2021년09월30일 일본(JP)

(71) 출원인
호도가야 가가쿠 고교 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고
(72) 발명자
오쿠마 히로시
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반 2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

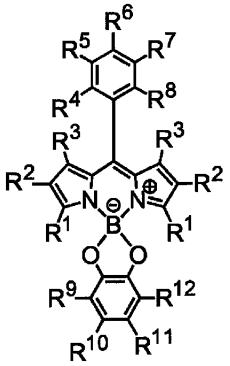
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **디피로메텐붕소 착물 화합물, 그 화합물을 함유하는 착색 조성물 및 광학 필터**

(57) 요 약

(과제) 480 ~ 530 ㎚ 의 파장 범위의 광을 선택적으로 흡수하고, 형광이 억제되고, 또한, 내광성이 우수한 디피로메텐붕소 착물 화합물, 그 화합물을 함유하는 착색 조성물 및 광학 필터를 제공하는 것.

(해결 수단) 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디피로메텐붕소 착물 화합물.



(1)

[식 (1) 중, R^1 ~ R^3 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아실기, 아미드기, 방향족 탄화수소기 또는 복소 고리기를 나타내고 ; R^4 ~ R^8 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 시아노기, 니트로기, 술폰산기, 술폰산 이온, 술폰산염, 알킬기, 알콕시카르보닐기, 아미노기, 치환 아미노기, 아미드기 또는 아실아미노기를 나타내고, R^4 ~ R^8 은 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, 추가로 당해 고리를 방향족 고리로 해도 되고, R^4 ~ R^8 중 적어도 하나는, 수소 원자 이외이고 ; R^9 ~ R^{12} 는 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.]

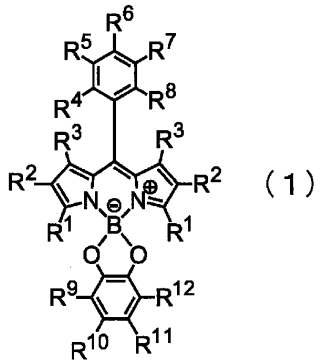
(52) CPC특허분류
C09B 57/10 (2013.01)
G02B 5/20 (2022.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1) 로 나타내는 디피로메텐붕소 착물 화합물.



(1)

[식 (1) 중,

R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로,

수소 원자, 할로겐 원자,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기 혹은 아미드기,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기, 또는,

치환기를 가지고 있어도 되는 고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기를 나타내고,

R^4 ~ R^8 은, 각각 독립적으로,

수소 원자, 시아노기, 니트로기, 술폰산기, 술폰산 이온, 술폰산염

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아미드기 혹은 아실아미노기를 나타내고, R^4 ~ R^8 은, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, 추가로 당해 고리를 방향족 고리로 해도 되고,

단, R^4 ~ R^8 중 적어도 하나는, 수소 원자 이외이고,

R^9 ~ R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는,

치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기를 나타내고, R^9 ~ R^{12} 는, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 이, 수소 원자 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기인, 디피로메텐붕소 착물 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 이, 수소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 또는, 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기인, 디피로메텐붕소 착물 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식 (1) 에 있어서, R^{10} 또는 R^{11} 이, 수소 원자 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기인, 디피로메텐붕소 착물 화합물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 디피로메텐붕소 착물 화합물의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 용액을 사용하여, 23 ~ 27 ℃ 에서 측정하는 자외 가시 흡수 스펙트럼 (350 ~ 700 ㎚ 의 파장 범위) 에 있어서의 흡수띠의, 극대 흡수 파장이 480 ~ 530 ㎚ 의 파장 범위에 있는, 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하는 착색 조성물.

청구항 6

제 5 항에 기재된 극대 흡수를 갖는 흡수띠의 반치폭이 15 ~ 40 ㎚ 인 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하는 착색 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하거나, 또는, 제 5 항 혹은 제 6 항에 기재된 착색 조성물을 함유하는, 광학 필터용 착색제.

청구항 8

제 7 항에 기재된 광학 필터용 착색제를 사용하는 광학 필터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 디피로메텐붕소 착물 화합물, 그 화합물을 함유하는 착색 조성물 및 광학 필터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 화상 표시용의 디스플레이는, 대형화, 박형화, 고화질에 대한 시장 요구가 높아지고 있다. 2012 년, 국제 전기 통신 연합에 의해 권고된, 초고정세도 (4K/8K 해상도) 텔레비전 (UHDTV) 에 관한 국제 규격 BT. 2020 의 발행에 수반하여, 이 규격에 적응하는 광색역 재현성을 갖는 디스플레이의 개발이 강하게 요망되고 있다.

[0003] 표시 디바이스로서의 디스플레이 장치는 브라운관을 비롯하여, 계속해서 플라즈마 디스플레이 (PDP) 등 박형화가 주류가 되어, 현재는 액정 디스플레이 (LCD) 나 유기 EL 디스플레이 (OLED) 등이 널리 보급되어 있다. 또, 양자 도트 디스플레이나 마이크로 LED 디스플레이와 같은 새로운 표시 방식의 디스플레이의 개발도 실시되고 있다.

[0004] 이러한 디스플레이는 백색의 백라이트 광원으로부터 방출되는 광을 컬러 필터에 통과시키는 것에 의해, 적 (R), 녹 (G), 청 (B) 각각의 스펙트럼 범위의 광을 취출하거나, R, G, B 각각의 광을 발하는 광원을 나열한 것을 화소로 하여 컬러 화상을 표시하고 있다. 그러나, 백라이트나 발광 스펙트럼의 특성으로부터, 순수한 R, G, B 이외의 파장역의 광도 혼재한다. 구체적으로는 R 과 G 의 중간 파장역 (590 ㎚ 부근 ; 황색광) 이나 G 과 B 의 중간 파장역 (500 ㎚ 부근 ; 청록광) 이 이것에 해당하고, 불필요한 광의 발광이 포함되어 있기 때문에 색

순도가 저하되고, 색 재현성도 나빠진다. 그 때문에, 이와 같은 디스플레이에 있어서는, 불필요한 파장역의 광 성분을 제거 (흡수) 하고, 색 순도를 향상시키기 위한 필터 (광학 필터) 가 설치되어 있다.

[0005] 이와 같은 디스플레이용의 광학 필터에 있어서는, 상기와 같은 기능을 발현하는 성분으로서 기능성 색소가 사용되고 있고, 가시광 영역에 양호한 흡수 특성을 갖는 것, 구체적으로는, 몰 흡광 계수가 큰 것, 흡수 스펙트럼의 피크의 반치폭 (Full width at half maximum (FWHM)) 이 작은 것, 부흡수가 최대한 없는 것 등이 요구된다. 또, 색소의 광 흡수에 수반하여 발생하는 형광은 콘트라스트 저하의 원인이 되기 때문에, 형광이 억제되어, 내광성도 우수한 색소가 요망되고 있다.

[0006] 그러나, 상기와 같은 불필요한 파장역의 광 성분 제거 (파장 컷) 에 적합한 색소 재료는 적고, 특히 500 ㎚ 부근에 흡수 피크를 갖는 색소는 내광성 등의 내성면에 과제가 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2 에는 500 ㎚ 부근의 광을 선택적으로 흡수하는 색소로서, 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 피로메텐붕소 착물 화합물이 기재되어 있다. 이러한 색소 중에는 형광이 충분히 억제되어 있지 않은 것이 많고, 이것들을 광학 필터에 사용한 경우, 디스플레이의 콘트라스트가 저하될 것이 우려된다. 또, 한편, 형광이 억제되어 있지만, 광학 필터용으로서 내광성이 불충분한 것이 많은 것이 현상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2006-189751호

(특허문헌 0002) 국제 공개 공보 제2015/174662호

발명의 내용

해결하려는 과제

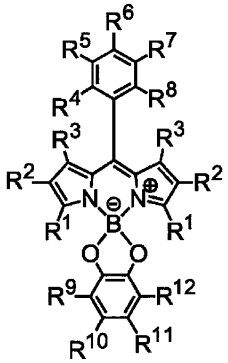
[0008] 본 발명은, 480 ~ 530 ㎚ 의 파장 범위의 광을 선택적으로 흡수하고, 형광이 억제되고, 또한, 내광성이 우수한 디피로메텐붕소 착물 화합물, 그 화합물을 함유하는 착색 조성물 및 광학 필터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 500 ㎚ 부근의 파장의 광을 흡수하고, 형광이 억제되고, 내광성이 우수한 색소인 디피로메텐붕소 착물 화합물을 알아냈다. 즉 본 발명은 이하를 요지로 한다.

[0010] 1. 하기 일반식 (1) 로 나타내는 디피로메텐붕소 착물 화합물.

[0011] [화학식 1]



(1)

[0012]

[0013] [식 (1) 중, R^1 ~ R^3 은, 각각 독립적으로,

[0014] 수소 원자, 할로겐 원자,

[0015] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기,

[0016] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기 혹은 아미드기,

[0017] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기, 또는,

[0018] 치환기를 가지고 있어도 되는 고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기를 나타내고,

[0019] R^4 ~ R^8 은, 각각 독립적으로,

[0020] 수소 원자, 시아노기, 니트로기, 술폰산기, 술폰산 이온, 술폰산염

[0021] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기,

[0022] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기,

[0023] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기, 또는,

[0024] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아미드기 혹은 아실아미노기를 나타내고, R^4 ~ R^8 은, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 되고, 추가로 당해 고리를 방향족 고리로 해도 되고,

[0025] 단, R^4 ~ R^8 중 적어도 하나는, 수소 원자 이외이고,

[0026] R^9 ~ R^{12} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는,

[0027] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기를 나타내고, R^9 ~ R^{12} 는, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.]

[0028] 2. 상기 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 이, 수소 원자 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기인 디피로메텐붕소 착물 화합물.

[0029] 3. 상기 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 이, 수소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 또는, 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기인 디피로메텐붕소 착물 화합물.

[0030] 4. 상기 일반식 (1) 에 있어서, R^{10} 또는 R^{11} 이, 수소 원자 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기인 디피로메텐붕소 착물 화합물.

[0031] 5. 상기 디피로메텐붕소 착물 화합물의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 용액을 사용하여, 23 ~ 27 ℃ 에서 측정하는

[0032] 자외 가시 흡수 스펙트럼 (350 ~ 700 ㎚ 의 파장 범위) 에 있어서의 흡수띠의,

[0033] 극대 흡수 파장이 480 ~ 530 ㎚ 의 파장 범위에 있는 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하는 착색 조성물.

[0034] 6. 상기 극대 흡수를 갖는 흡수띠의 반치폭이 15 ~ 40 ㎚ 인 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하는 착색 조성물.

[0035] 7. 상기 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 착색 조성물을 함유하는 광학 필터용 착색제.

[0036] 8. 상기 광학 필터용 착색제를 사용하는 광학 필터.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 480 ~ 530 ㎚ 의 파장 범위의 광을 선택적으로 흡수하고, 형광이 억제되고, 또한, 내광성이 우수한 색소이고, 광학 필터용 착색제로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되지 않고, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다. 먼저, 상기 일반식 (1) 로 나타내는 색소

인 디피로메텐붕소 착물 화합물에 대해 설명한다.

[0039] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 으로 나타내는 「할로겐 원자」로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자 등을 들 수 있다. 「할로겐 원자」로는, 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자가 바람직하다.

[0040] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^{12} 로 나타내는, 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」에 있어서의 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」로는, 구체적으로,

[0041] 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기 등의 직사슬형의 알킬기 ; 이소프로필기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1-에틸프로필기, 1,1-디메틸프로필기, 1,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 3,3-디메틸부틸기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 이소옥틸기, 2-에틸헥실기 등의 분기형의 알킬기 ; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 2-메틸시클로헥실기, 2-에틸시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등의 고리형의 알킬기(시클로알킬기), 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0042] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 으로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기 혹은 아미드기」는, 「-(C=O)-R^{20}」으로 나타내는 R^{20} 을 갖는 기를 의미한다. R^{20} 은, 탄소 원자를 포함하는 기, 또는, 탄소 원자를 포함하지 않는 기여도 된다. 또, R^{20} 은, 질소 원자를 포함하는 기여도 된다. R^{20} 이, 탄소 원자를 포함하는 기인 경우, R^{20} 의 탄소 원자수는, 예를 들어 1 ~ 19 여도 되고, 1 ~ 10 이어도 된다. R^{20} 이 질소 원자를 포함하는 기 인 경우, R^{20} 의 탄소 원자수는, 예를 들어, 0 ~ 19 여도 된다. R^{20} 으로는, -H ; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 19 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기 ; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 19 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알케닐기 ; 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6 ~ 19 의 방향족 탄화수소기여도 된다. 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기」에 있어서의 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기」로는, 구체적으로, 포르밀기, 아세틸기, 에틸카르보닐기(프로피오닐기), 프로필카르보닐기, 이소프로필카르보닐기, 부틸카르보닐기, 이소부틸카르보닐기, s-부틸카르보닐기, t-부틸카르보닐기, 펜틸카르보닐기, 이소펜틸카르보닐기, 네오펜틸카르보닐기, 2-메틸부틸카르보닐기, 아크릴로일기, 벤조일기 등을 들 수 있다. R^{20} 이 질소 원자를 포함하는 경우, R^1 ~ R^3 으로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기」는 1 급 아미드기, 2 급 아미드기, 3 급 아미드기여도 되고, R^{20} 은, 「-$NR^{21}R^{22}$」로 나타내는 1 치환 아미노기 또는 2 치환 아미노기여도 된다. R^{21}, R^{22} 로는 구체적으로, 상기의 R^{20} 과 동일한 기를 들 수 있고, R^{20} 으로는, 구체적으로 $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-NHCH_2CH_3$, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디(n-프로필)아미노기, 디(n-부틸)아미노기 등을 들 수 있다.

[0043] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 으로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기」에 있어서의 「탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기」로는, 구체적으로, 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기 등의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다 (본 발명에 있어서의 「방향족 탄화수소기」란, 아릴기 또는 축합 다환 방향족기도 포함한다).

[0044] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 으로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기」에 있어서의 「고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기」로는, 구체적으로, 피리딜기, 피리미디닐기, 트리아디닐기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 트리아졸릴기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 나프티리디닐기, 인돌릴기, 아크리디닐기, 페난트롤리닐기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 옥사졸릴기, 이소옥사졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴녹사릴기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 카르볼리닐기 등의 복소 고리기 (또는 복소 방향족 탄화

수소기) 를 들 수 있다.

[0045] 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 로 나타내는 「술폰산기」는, 산형태의 술폰산기 ($-SO_3H$) 이고, 「술폰산 이온」은 이온 형태 ($-SO_3^-$) 의 술폰산기이고, 「술폰산염」은 염 형태 ($-SO_3M$, 여기서 M 은 금속 이온, 예를 들어 알칼리 금속 이온을 나타낸다) 의 술폰산기이다.

[0046] 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기」에 있어서의 「탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기」로는, 구체적으로, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, 이소부톡시카르보닐기, s-부톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0047] 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기」에 있어서의 「탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기」는, 치환기를 가지고 있어도 되고 가지고 있지 않아도 되고, 치환기를 갖는 경우에는 「$-NR^{100}R^{101}$」로 나타내는 「치환기 R^{100} 및 R^{101} 을 갖는 아미노기」를 포함하고, 무치환 아미노기 ($-NH_2$), 1 치환 아미노기, 2 치환 아미노기 등을 들 수 있다. 1 치환 아미노기 또는 2 치환 아미노기에 있어서의 탄소 원자수는, 예를 들어, 1 ~ 20 이고, 1 ~ 10 이어도 된다. 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기」는, -NH- 또는 -N < 또는 -N=CH- 를 개재하여, 전술한 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」, 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기」, 「탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기」, 「고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기」가 결합한 기여도 된다. 1 치환 아미노기로는, 에틸아미노기, 부틸아미노기, 아세틸아미노기, 페닐아미노기 등을 들 수 있다. 2 치환 아미노기로는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디헥실아미노기 등의 탄소 원자수 2 ~ 20 의 디알킬아미노기 ; 디알릴아미노기 등의 탄소 원자수 4 ~ 20 의 디알케닐아미노기 ; 디페닐아미노기, N-아세틸-N-페닐아미노기, N-부틸-N-페닐아미노기 등을 들 수 있다.

[0048] 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 아미드기 혹은 아실아미노기」에 있어서의 「아미드기」는 「$-(C=O)-NR^{100}R^{101}$」로 나타내는 「R^{100} 및 R^{101} 을 갖는 아미드기」를 포함하고, 무치환 아미드기 ($-(C=O)-NH_2$, 1 급 아미드기) 1 치환 아미드기 (2 급 아미드기), 2 치환 아미드기 (3 급 아미드기) 등을 들 수 있다. 무치환 아미드기, 1 치환 아미드기 또는 2 치환 아미드기에 있어서의 탄소 원자수는, 예를 들어, 1 ~ 20 이고, 1 ~ 10 이어도 된다. 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아미드기」는, -NH- 또는 -N < 를 개재하여, 전술한 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」, 「탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실기」, 「탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기」, 「고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기」가 결합한 기여도 된다. 1 치환 아미드기로는, 메틸아미노카르보닐기, 에틸아미노카르보닐기, 프로필아미노카르보닐기, 부틸아미노카르보닐기, 헥실아미노카르보닐기, 페닐아미노카르보닐기 등을 들 수 있다. 2 치환 아미드기로는 디메틸아미노카르보닐기, 디에틸아미노카르보닐기, 디-프로필아미노카르보닐기, 디부틸아미노카르보닐기 등의 탄소 원자수 3 ~ 20 의 디알킬아미노카르보닐기, ; 디알릴아미노카르보닐기 등의 탄소 원자수 5 ~ 20 의 디알케닐아미노카르보닐기 ; 디페닐아미노카르보닐기, N-아세틸-N-페닐아미노카르보닐기, N-부틸-N-페닐아미노카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0049] 한편, 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 로 나타내는 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 아미드기 혹은 아실아미노기」에 있어서의 「아실아미노기」는, 「$-NR^{100}(C=O)R^{101}$」로 나타내어지는 「기 R^{100} 및 아실기 $R^{101}(C=O)-$ 를 갖는 아실아미노기」를 포함하고, 무치환 아실아미노기 ($-NH(C=O)R^{101}$), 1 치환 아실아미노기 등을 들 수 있다. 무치환 아실아미노기, 1 치환 아실아미노기에 있어서의 탄소 원자수는, 예를 들어, 2 ~ 20 이고, 2 ~ 10 이어도 된다. 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실아미노기」는, $-N(C=O)R^{101}-$ 을 개재하여, 전술한 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」, 「탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실기」, 「탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기」, 「고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기」가 결합한 기여도 된다. 무치환 아실아미노기로는, 아세틸아미노기, 프로피오닐아미노기, 부타노일아미노기, 펜타노일아미노기, 헥사노일아미노기, 벤조일아미노기 등을 들 수 있다. 1 치환 아실아미

노기로는, 아세틸메틸아미노기, 프로피오닐에틸아미노기, 벤조일프로필아미노기 등을 들 수 있다.

[0050] 무엇보다, R^4 ~ R^8 중 적어도 하나는, 수소 원자 이외이다. 보다 구체적으로는,

[0051] 시아노기, 니트로기, 술폰산기, 술폰산 이온, 술폰산염

[0052] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기,

[0053] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기,

[0054] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기, 또는,

[0055] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아미드기 혹은 아실아미노기를 나타낸다.

[0056] R^4 ~ R^8 또는 R^9 ~ R^{12} 는, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 예를 들어, R^4 ~ R^8 은 이웃하는 기끼리, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다.

[0057] 또, R^4 ~ R^8 은, 이웃하는 기끼리 서로 결합하여 고리를 형성함과 함께, 추가로 당해 고리를 방향족 고리로 해도 된다. 예를 들어 후기 (G-17) 와 같이 벤젠 고리 치환기가 나프탈렌 고리로 확대된 예가 포함된다. 이 경우, 나프탈렌 고리 치환기 자체는 무치환이지만, 벤젠 고리에서 보아, 여분의 벤젠 고리가 축합하고 있다는 관점에서, 「R^4 ~ R^8 중 적어도 하나는, 수소 원자 이외」의 요건에 해당하는 것으로 한다.

[0058] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^{12} 로 나타내는

[0059] 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」,

[0060] R^1 ~ R^3 으로 나타내는

[0061] 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실기 혹은 아미드기」,

[0062] 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기」,

[0063] 「치환기를 가지고 있어도 되는 고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기」,

[0064] R^4 ~ R^8 로 나타내는

[0065] 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기」,

[0066] 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기」, 또는,

[0067] 「치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 20 의 아미드기」에 있어서의 「치환기」로는, 구체적으로

[0068] 중수소 원자, 수산기, 티올기, 시아노기, 니트로기 ;

[0069] 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자 ;

[0070] 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기 ;

[0071] 탄소 원자수 0 ~ 20 의 술포닐 함유기 ;

[0072] 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기 ;

[0073] 탄소 원자수 2 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알케닐기 ;

[0074] 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알콕시기, 또는 아릴옥시기 ;

[0075] 탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실기 ;

[0076] 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아실옥시기, 아미노옥시기, 인산기 혹은 인산에스테르기 ;

[0077] 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다환 방향족기 ;

[0078] 고리 형성 원자수 5 ~ 20 의 복소 고리기 ; 등을 들 수 있다.

[0079] 또한 「치환기」가 탄소 원자를 포함하는 경우, 그 탄소 원자는 상기의 「탄소 원자수 0 ~ 20」, 「탄소 원자수 1 ~ 20」, 「탄소 원자수 6 ~ 20」에 산입되지 않는다. 이들 「치환기」는 1 개만 포함되어도 되고, 복수 포함되어도 되고, 복수 포함되는 경우에는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 이들 「치환기」는 추가로, 상기 예시한 치환기를 가지고 있어도 된다. 또, 이들 치환기끼리가 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 (-O-) 또는 황 원자 (-S-) 를 개재하여 서로 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 단, 상기의 R^{1} ~ R^{12} 로 나타내는 각 기에 있어서의 「치환기」의 수는 최대 10 개로 하고, 각 기에 있어서의 최대의 탄소 원자수는 100 으로 한다.

[0080] 또한, 일반식 (1) 에 있어서 R^{1} ~ R^{12} 로 나타내는 「치환기」를 갖는 상기의 각 기에 있어서, 「치환기」로서 들고 있는,

[0081] (i)

[0082] 「탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기」,

[0083] (ii)

[0084] 「탄소 원자수 0 ~ 20 의 술포닐 함유기」,

[0085] (iii)

[0086] 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기」,

[0087] (iv)

[0088] 「탄소 원자수 2 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알케닐기」,

[0089] (v)

[0090] 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알콕시기, 또는 아릴옥시기」,

[0091] (vi)

[0092] 「탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실기」,

[0093] (vii)

[0094] 「탄소 원자수 1 ~ 20 의 아실옥시기, 아미노옥시기, 인산기 혹은 인산에스테르기」,

[0095] (viii)

[0096] 「탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다환 방향족기」, 또는

[0097] (ix)

[0098] 「탄소 원자수 2 ~ 20 의 복소 고리기」로는, 각각 구체적으로,

[0099] (i)

[0100] 아미노기 ;

[0101] 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 에틸메틸아미노기, 디프로필아미노기, 디-t-부틸아미노기, 디페닐아미노기 등의, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 또는, 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기를 갖는 1 치환 혹은 2 치환 아미노기 ;

[0102] (ii)

[0103] 술폰아미드기 ($-S(=O)_2-NH_2$), 메실기, 토실기 등의 탄소 원자수 0 ~ 20 의 술포닐기 ($-S(=O)_2-$) 를 갖는 기 ;

[0104] $-SO_3^-$, $-SO_3H$, $-SO_3M$ (M 은 알칼리 금속 원자) ;

[0105] (iii)

[0106] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, n-헥실기, 2-에틸헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 이소옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 탄소 원자수 1 ~ 20

의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기 ; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기 등의 탄소 원자수 3 ~ 20 의 고리형의 알킬기(시클로알킬기) ; 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 ;

[0107] 페닐옥시기, 톨릴옥시기, 비페닐릴옥시기, 나프틸옥시기, 안트라세닐옥시기, 페난트레닐옥시기 등의 탄소 원자수 6 ~ 20 의 아릴옥시기 ;

[0108] (iv)

[0109] 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 1-펜테닐기, 1-헥세닐기, 이소프로페닐기, 이소부테닐기, 또는 이들의 알케닐기가 복수 결합한 탄소 원자수 2 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐기 ; 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등의 탄소 원자수 2 ~ 20 의 고리형의 알케닐기(시클로알케닐기) ;

[0110] (v)

[0111] 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 노닐옥시기, 데실옥시기, 이소프로폭시기, 이소부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, 이소옥틸옥시기 등의 탄소 원자수 1 ~ 20 의 직사슬형 혹은 분기형의 알콕시기 ; 시클로프로폭시기, 시클로부톡시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 시클로노닐옥시기, 시클로데실옥시기 등의 탄소 원자수 3 ~ 20 의 고리형의 알콕시기(시클로알콕시기) ; 1-아다만틸옥시기, 2-아다만틸옥시기 ;

[0112] (vi)

[0113] 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 아크릴로일기, 벤조일기 등의 탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실기 ;

[0114] (vii)

[0115] 「-O-(C=O)-R」로 나타내는 아실옥시기(에스테르기) (여기서, R 은 임의의 알킬기 또는 방향족 탄화수소기 등을 나타낸다), 예를 들어 아세틸옥시기 ; $-ONR^{31}R^{32}$ 로 나타내어지는 아미노옥시기 (여기서, R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 알킬기, 방향족 탄화수소기, 탄소 원자수 2 ~ 20 의 아실기 (아세틸기, 벤조일기 등) 를 나타낸다), 예를 들어, ; $-OP(=O)OR^{33}OR^{34}$ 로 나타내는 인산기 또는 인산에스테르기 (여기서, R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로, 상기 R^{31} 및 R^{32} 와 동일하다.), 예를 들어, 포스페이트기, 메틸포스페이트기, 디메틸포스페이트기 등 ;

[0116] (viii)

[0117] 페닐기, 비페닐릴기, 터페닐릴기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 플루오레닐기, 인데닐기, 피레닐기, 페릴레닐기, 플루오란테닐기, 트리페닐레닐기 등의 탄소 원자수 6 ~ 20 의 방향족 탄화수소기 혹은 축합 다환 방향족기 ;

[0118] (ix)

[0119] 피리딜기, 피리미디리닐기, 트리아디닐기, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 트리아졸릴기, 퀴놀릴기, 이소퀴놀릴기, 나프티리디닐기, 아크리디닐기, 페난트롤리닐기, 벤조푸라닐기, 벤조티에닐기, 옥사졸릴기, 인돌릴기, 카르바졸릴기, 벤조옥사졸릴기, 티아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 퀴녹살리닐기, 벤조이미다졸릴기, 피라졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티에닐기, 카르볼리닐기 등의 탄소 원자수 2 ~ 20 의 복소 고리기 ;

[0120] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 ~ R^3 은, 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 직사슬형, 분기형 혹은 고리형의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 5 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

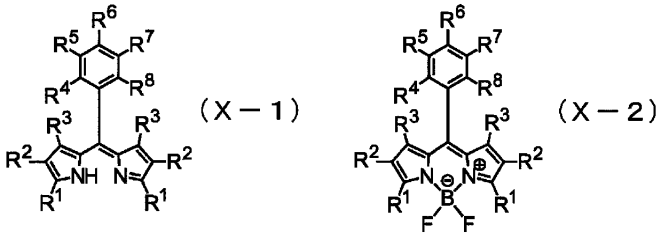
[0121] 일반식 (1) 에 있어서, R^4 ~ R^8 은, 수소 원자, 시아노기, 니트로기, 탄소 원자수 1 ~ 4 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 시아노기, 니트로기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 0 ~ 20 의 아미노기 혹은 치환 아미노기인 것이 보다 바람직하다.

[0122] 일반식 (1) 에 있어서, R^{10} 또는 R^{11} 이, 수소 원자 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0123] 일반식 (1) 로 나타내는 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 예를 들어 이하와 같은 제조 방법으로 합성, 제조할 수 있다. 상당하는 치환기를 갖는 벤즈알데히드와 상당하는 치환기를 갖는 피롤을 산촉매 존재 하에서, 용매 중에서 교반한 후, 산화제를 사용하여 산화함으로써, 하기 일반식 (X-1) 의 디피로메텐 화합물을 얻을 수 있다.

그 후, 3 급 아민 존재 하에서 삼불화붕소 유도체 등을 작용시킴으로써 하기 일반식 (X-2) 로 나타내는 디피로메탄붕소 착물 화합물을 얻을 수 있다. 또한 하기 일반식 (X-2) 와 상당하는 치환기를 갖는 카테콜을 염화알루미늄 등의 루이스산 존재 하, 용매 중에서 교반함으로써, 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 제조할 수 있다. 단, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 제조 방법은, 상기에 한정되지 않는다. 또한, 하기 일반식 (X-1) 및 (X-2) 에 있어서, R^1 ~ R^8 은, 상기 일반식 (1) 에 있어서의 정의와 동일하다.

[0124] [화학식 2]



[0125]

[0126] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 제조 방법에 있어서, 산촉매로는, 예를 들어, 염산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 메탄술폰산, 파라톨루엔술폰산, 브롬화수소산 등을 들 수 있다.

[0127] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 제조 방법에 있어서, 용매로는, 불활성 용매이면 되고, 예를 들어, 시클로로메탄, 디클로로에탄 등의 할로겐계 용매, 테트라하이드로푸란 (THF), 톨루엔 등을 들 수 있다.

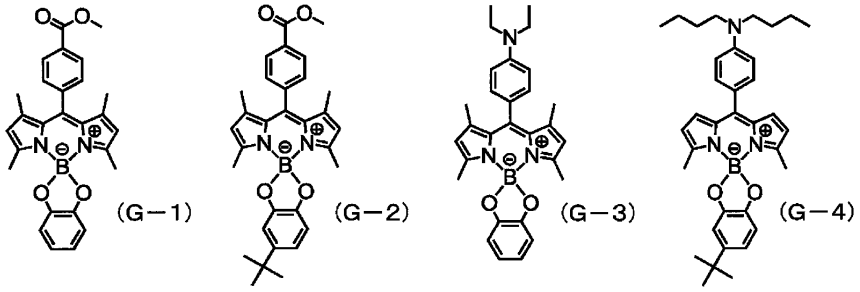
[0128] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 제조 방법에 있어서, 산화제로는, 예를 들어, 클로라닐(2,3,5,6-테트라클로로-p-벤조퀴논), 2,3-디클로로-5,6-디시아노-p-벤조퀴논 (DDQ), 산소 함유 가스 (예를 들어 공기 등) 등을 들 수 있다.

[0129] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 제조 방법에 있어서, 3 급 아민으로는, 트리에틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다.

[0130] 본 발명의 제조 방법에 있어서의 각 생성물의 단리나 정제는, 통상적인 유기 합성으로 사용되는 방법, 예를 들어, 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제 ; 실리카 겔, 활성탄, 활성 백토 등에 의한 흡착 정제 ; 용매에 의한 재결정이나 정석법 등의 공지된 방법을 적절히 조합하여 실시할 수 있다. 또, 이들 화합물의 동정, 분석, 광학 특성, 열 물성, 그 외 물성의 평가에는, 핵자기 공명 분석 (NMR), 분광 광도계에 의한 흡광도 측정이나 자외 가시 흡수 스펙트럼 (UV-Vis) 측정, 열중량 측정-시차열 분석 (TG-DTA) 등을 실시할 수 있다. 이러한 분석 방법은, 얻어진 화합물의 용해성, 색채 평가나 내열성 평가에도 사용할 수 있다.

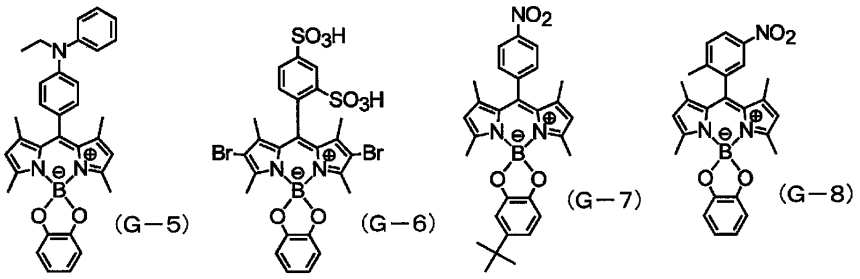
[0131] 일반식 (1) 로 나타내는 디피로메텐붕소 착물 화합물로서 바람직한 화합물의 구체예를 이하의 식 (G-1) ~ (G-21) 에 나타내는데, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은 이것들에 한정되지 않는다. 하기 구조식에서는, 수소 원자를 일부 생략하고 있고, 발생할 수 있는 모든 입체 이성체, 호변 이성체를 포함하고 있고, 평면 구조식을 기재하고 있다.

[0132] [화학식 3]



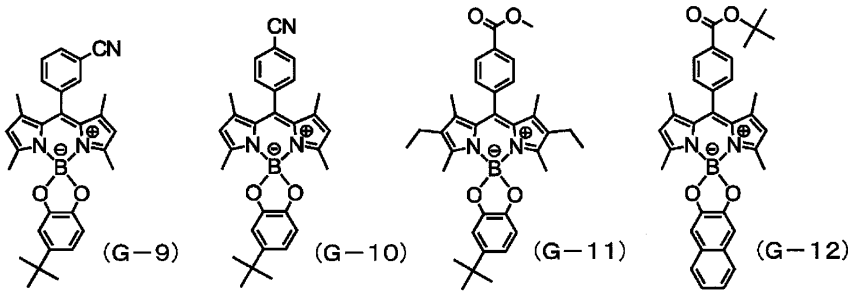
[0133]

[0134] [화학식 4]



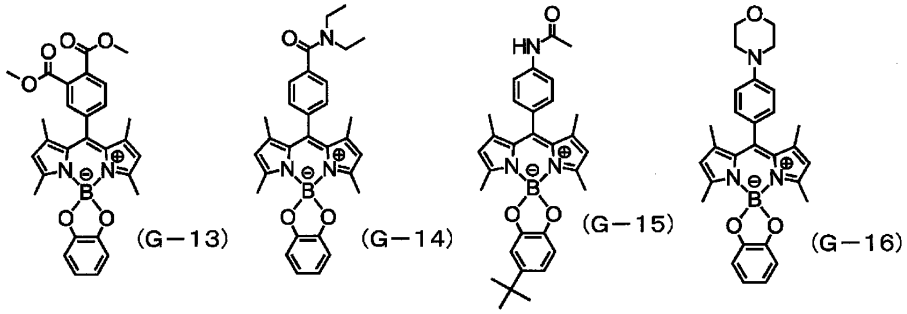
[0135]

[0136] [화학식 5]



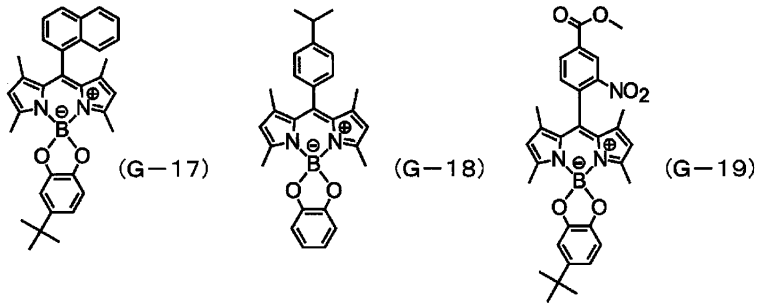
[0137]

[0138] [화학식 6]



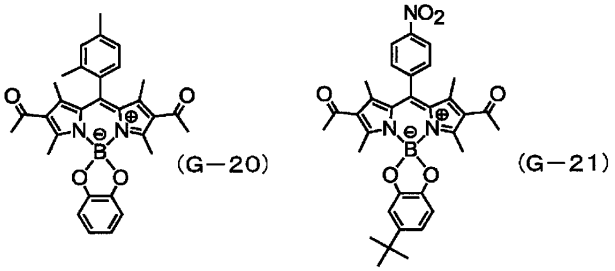
[0139]

[0140] [화학식 7]



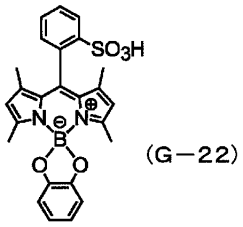
[0141]

[0142] [화학식 8]



[0143]

[0144] [화학식 9]



[0145]

[0146] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 착색 조성물은, 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정함으로써, 광학 특성을 평가할 수 있다. 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 구체적으로, 그 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서, 가시광 영역 (파장 350 ~ 700 ㎚ 의 범위) 에 있어서의 흡수띠의 극대 흡수 파장 (λ_{max}) 이 480 ㎚ ~ 530 ㎚ 의 파장 범위에 있는 것이 바람직하고, 485 ㎚ ~ 520 ㎚ 의 파장 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써 색재현성이 양호해지는 경향이 있다. 자외 가시 흡수 스펙트럼의 측정 방법으로는, 구체적으로, 디피로메텐붕소 착물 화합물을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 등의 용매에 용해시킨 용액을 조제하고, 적당한 온도 (예를 들어 23 ~ 27 ℃ 부근의 실온 등) 로 측정하는 방법을 들 수 있다. 보다 구체적인 방법 및 상세한 측정 조건은, 후술하는 실시예에 기재된 것을 채용하는 것이 바람직하다.

[0147] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 착색 조성물의 자외 가시 흡수 스펙트럼에 있어서, 상기와 같이 흡수띠의 극대 흡수 파장이 480 ㎚ ~ 530 ㎚ 의 파장 범위에 있는 경우, 그 흡수띠의 반치폭은 작은 (좁은) 쪽이 바람직하고, 구체적으로, 40 ㎚ 이하인 것이 바람직하고, 30 ㎚ 이하인 것이 보다 바람직하고, 또, 통상적으로 15 ㎚ 이상이다. 또한, 본 명세서 중, 「반치폭」이란, 극대 흡수 피크를 갖는 흡수띠의 반치 전체 폭 (FWHM : full width at half maximum) 을 의미하고, 상기의 흡수띠에 있어서, 극대 흡수 피크의 흡광도의 절반의 값을 취하는 2 점의 파장의 폭 (㎚) 이다.

[0148] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 착색 조성물은, 극대 흡수를 갖는 흡수띠의 반치폭이, 상기와 같은 15 ~ 40 ㎚ 의 범위인 점에서, 디스플레이의 색재현성이 향상되는 경향이 있다. 따라서, 이와 같은 자외 가시 흡수 스펙트럼을 갖는 화합물 또는 착색 조성물은, 특히 샤프한 자외 가시 흡수 스펙트럼을 가지고 있으므로, 광학 필터용 착색제 등에 적합하고, 그 착색제를 사용하는 광학 필터 (디스플레이용 광학 필터 등) 를 제작하는 것에 특히 적합하다.

[0149] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 형광 양자 수율이 0.05 이하인 것이 바람직하고, 0.03 이하인 것이

보다 바람직하고, 0.02 이하인 것이 더욱 바람직하다. 형광 양자 수율이 낮은 디피로메텐붕소 착물 화합물은 형광의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 색조에 영향을 주는 불필요한 광의 발생을 방지할 수 있다. 또, 디스플레이의 콘트라스트비가 저하되는 것도 억제할 수 있다. 형광 양자 수율은 디피로메텐붕소 착물 화합물을 아크릴 수지 용액 등과 혼합하고, 유리 기판 상에 도포함으로써 도막을 제작하고, 얻어진 도막에 대해, 절대 양자 수율 측정 장치로 측정할 수 있다.

[0150] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 광학 필터를 제조하는 공정에 있어서, 용매, 특히 수지 등을 함유하는 유기 용매에 용해시킬 필요가 있기 때문에, 유기 용매에 대한 용해도가 높은 것이 바람직하다. 유기 용제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (PGME) 등의 에테르류 ; 메틸에틸케톤, 아세톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류 ; 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알코올류 ; 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸 등의 에스테르류 ; 디아세톤알코올 (DAA) 등 ; N,N-디메틸포름아미드 (DMF), N-메틸피롤리돈 (NMP) 등의 아미드류 ; 디메틸술폭시드 (DMSO) ; 클로로포름 (트리클로로메탄), 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0151] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 용해성은 용해도로 나타내고, 용해도는, 물질이 특정한 용매 중에 용해될 수 있는 최대량의 비율을 나타내는 것으로, 예를 들어 「질량% (용매명, 온도)」등의 단위로 나타낸다.
용해도는, 예를 들어, 시료를 특정한 용매에 혼합하고, 일정 온도로 일정 시간, 용매를 교반한 후, 불용분의 유무를 육안으로 확인함으로써, 용해도를 평가할 수 있다. 또, 조제한 포화 용액의 농도를 측정하는 것에 의해서도 얻어지고, 용해부의 액체 크로마토그래피 (LC) 나 흡광도 측정 등에 의한 농도 측정에 의해서도 얻어진다.

[0152] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 유기 용매에 대한 용해도는 0.1 질량% 이상 용해되는 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상 용해되는 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상 용해되는 것이 더욱 바람직하다. 특히 PGMEA, PGME, 시클로헥사논 등의 유기 용매에 대해 상기의 용해도를 나타내는 것이 바람직하다.

[0153] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 착색 조성물의 열중량 측정-시차열 분석 (TG-DTA) 을 실시하는 것에 의해, 열분해 온도를 분석할 수 있어, 내열성의 지표로 할 수 있다. 착색 조성물에 있어서, 색소 부분의 화합물의 열분해 온도는, 200 ℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0154] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 수지 등과 혼합함으로써, 착색 조성물로서 사용할 수 있다. 수지는 광학 필터 제조시에 필요한 성질을 갖는 것이면, 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴 수지, 올레핀 수지, 스티렌 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아세탈 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리프로필렌 수지, 에폭시 수지, 비닐에테르 수지, 페놀(노볼락) 수지, 폴리카보네이트 수지, 셀룰로오스 수지, 그 밖의 투명 수지, 광경화성 수지, 열경화성 수지, 열가소성 수지, 및 이들 수지의 복합체를 들 수 있고, 이들 모노머 또는 올리고머 성분을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 또, 이들 수지의 공중합체를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0155] 본 발명의 착색 조성물은, 그 용도에 따라, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물, 용매 또는 수지 이외의 임의 성분을 포함해도 된다. 임의 성분으로는, 예를 들어, 계면 활성제, 분산제, 소포제, 레벨링제, 산화 방지제, 다른 색소 (염료, 안료 등), 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 대전 방지제, 난연제, 중합성 단량체, 중합 개시제, 증감제 등을 들 수 있다. 이들 임의 성분은 공지된 것이어도 된다.

[0156] 본 발명의 착색 조성물 중의 디피로메텐붕소 착물 화합물의 함유 비율은, 특별히 한정되지 않지만, 전고형분 중에 0.001 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 20 질량% 인 것이 보다 바람직하다.

[0157] 본 발명의 광학 필터용 착색제는, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 착색 조성물을 함유한다. 본 발명의 광학 필터용 착색제를 사용하여 얻어지는 광학 필터는, 예를 들어, 디스플레이 구성 외부에 있어서 밴드 패스 필터로서 사용하는 것이나, 디스플레이 구성 내부에 있어서 색재현이나 색역 확대를 위해서 사용하는 것을 들 수 있다. 구체적으로는, 색보정 필터, 요컨대, 색순도 개선 필터 등의 형태로 디스플레이에 사용된다.

[0158] 본 발명의 광학 필터의 구체적인 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 수지 필름 위에 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물 및 바인더 수지를 포함하는 코팅층이 도포된 필터 (필터 A), 수지 필름의 점착제층에 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물이 포함되는 필터 (필터 B), 수지 필름 중에 본 발명의 디피로메텐붕소

착물 화합물이 포함되는 필터 (필터 C) 등의 형태를 들 수 있다. 또, 필터 A ~ C 중 2 종 이상의 필터 중에 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물이 포함되어 있어도 된다.

[0159] 본 발명의 광학 필터를 색보정 필터로서 사용하는 경우, 색보정 필터의 설치 위치는, 디스플레이의 광원과 시인자 사이에 배치되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 디스플레이의 유리판, 편광판 등에 도포된 색보정 코팅층 또는 색보정 점착제층이어도 되고, 디스플레이의 유리판, 편광판 등의 표면에 첩부된 색보정 필름이어도 된다. 또, 디스플레이 내에 형성되는 판상의 고분자 성형체의 표면에 도포된 색보정 코팅층 또는 색보정 점착제층이어도 되고, 고분자 성형체의 표면에 첩부된 색보정 필름이어도 된다. 또, 판상의 고분자 성형체 자체에 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물이 포함되어 있는 형태여도 된다. 색보정 필터의 위치는, 유리판이나 고분자 성형체의 표리 중, 광원측이어도 되고, 시인자측이어도 된다.

[0160] 본 발명의 광학 필터를 구성하는 상기 바인더 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, (메트)아크릴계 수지 (PMMA 등), 폴리아미드계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트 수지 등의 수지를 들 수 있다. 또, 점착제로는, 특별히 한정되지 않지만, 아크릴계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 폴리우레탄계, 폴리올레핀계, 폴리카보네이트계, 고무계 또는 실리콘 수지계 등의 점착제를 들 수 있고, 아크릴계 또는 실리콘 수지계의 점착제가 바람직하다. 또, 수지 필름으로는, 투명성을 갖는 각종의 플라스틱 재료를 들 수 있다.
예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 아세테이트계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리염화비닐리덴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리아릴레이트계 수지, 폴리페닐렌술파이드계 수지 등을 들 수 있다.

[0161] 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물과 바인더 수지를 혼합하여 색보정 코팅층을 형성하는 경우, 디피로메텐붕소 착물 화합물의 함유 비율은, 바인더 수지 100 질량부에 대해 0.001 ~ 20 질량부인 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물과 점착제를 혼합하여 색보정 점착제층을 형성하는 경우, 디피로메텐붕소 착물 화합물의 함유 비율은, 점착제 100 질량부에 대해 0.001 ~ 20 질량부인 것이 바람직하다.

[0162] 색보정 코팅층 및 색보정 점착제층을 수지 필름 등 (유리판, 편광판, 고분자 성형체 등도 포함한다) 에 도포하는 경우, 디피로메텐붕소 착물 화합물과 바인더 수지 및/또는 점착제, 그리고, 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 포함하는 조성물을 용제에 용해 및/또는 분산시켜 도공액을 조제하고, 스핀 코트, 스프레이, 바 코트, 플로 코트, 그라비아 코트, 롤 코트, 블레이드 코트, 다이 코터 등의 공지된 도포 방법을 이용할 수 있다.

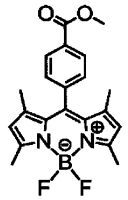
[0163] 실시예

[0164] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 하기 합성 실시예에 있어서의 화합물의 동정은, ^{1}H-NMR 분석 (브루커사 제조 핵자기 공명 장치, 형식 : Ascend™ 400 ㎒) 에 의해 실시했다.

[0165] [합성 실시예 1] 화합물 (G-1) 의 합성

[0166] 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 2,4-디메틸피롤 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 9.27 g, 4-포르밀벤조산메틸 (Alfa Aesar 사 제조) 8.00 g, 디클로로메탄 400 mL 를 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 교반하였다. 이 용액에 트리플루오로아세트산 0.07 mL 를 첨가하고, 동온에서 14 시간 교반하였다. 이 반응액에 p-클로라닐 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 12.0 g 과 디클로로메탄 240 mL 의 현탁액을 첨가하고, 실온에서 추가로 1 시간 교반하였다. 이 반응 용액에 트리에틸아민 33.8 mL 를 적하한 후, 반응액을 10 ℃ 까지 냉각시켜, 삼불화붕소디에틸에테르 착물 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 42.8 mL 를 적하하였다. 적하 후, 실온까지 승온하여 2.5 시간 교반한 후, 반응액에 물을 주입하고, 유기층을 추출하였다. 추출액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 6/4 (체적비)) 함으로써 하기 중간체 (100) 를 얻었다 (4.34 g, 수율 23 %).

[0167] [화학식 10]



중간체(100)

[0168]

[0169] 계속해서, 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 상기 중간체 (100) 1.20 g, 디클로로메탄 120 mL, 염화알루미늄 (Acros Organics 사 제조) 1.05 g 을 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 30 분간 교반하였다. 이 반응액에 카테콜 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 1.04 g 을 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 여과한 후, 여과액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 7/3 (체적비)) 함으로써 화합물 (G-1) (1.09 g, 수율 77 %) 을 등색 고체로서 얻었다.

[0170] 얻어진 등색 고체의 NMR 측정을 실시하고, 이하의 25 개의 수소의 시그널을 검출하여, 화합물 (G-1) 로 나타내는 화합물의 구조와 동정하였다.

[0171] ^{1}H-NMR (400 ㎒, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 8.19 (2H), 7.41 (2H), 6.78 (4H), 5.95 (2H), 3.98 (3H), 2.08 (6H), 1.35 (6H).

[0172] [합성 실시예 2] 화합물 (G-2) 의 합성

[0173] 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 상기 중간체 (100) 2.00 g, 디클로로메탄 200 mL, 염화알루미늄 1.74 g 을 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 45 분간 교반하였다. 이 반응액에 4-t-부틸피로카테콜 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 2.61 g 을 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하였다. 반응액을 여과한 후, 여과액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 6/4 (체적비)) 함으로써 화합물 (G-2) (2.10 g, 수율 79 %) 를 등색 고체로서 얻었다.

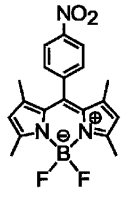
[0174] 얻어진 등색 고체의 NMR 측정을 실시하고, 이하의 33 개의 수소의 시그널을 검출하여, 화합물 (G-2) 로 나타내는 화합물의 구조와 동정하였다.

[0175] ^{1}H-NMR (400 ㎒, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 8.18 (2H), 7.41 (2H), 6.82 (1H), 6.75 (1H), 6.65 (1H), 5.94 (2H), 3.97 (3H), 2.08 (6H), 1.34 (6H), 1.30 (9H).

[0176] [합성 실시예 3] 화합물 (G-7) 의 합성

[0177] 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 2,4-디메틸피롤 4.41 g, 4-니트로벤즈알데히드 (Alfa Aesar 사 제조) 3.50 g, 디클로로메탄 175 mL 를 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 교반하였다. 이 용액에 트리플루오로아세트산 0.04 mL 를 첨가하고, 동온에서 13 시간 교반하였다. 이 반응액에 p-클로라닐 5.12 g 과 디클로로메탄 100 mL 의 현탁액을 첨가하고, 실온에서 추가로 1 시간 교반하였다. 이 반응액에 트리에틸아민 12.8 mL 를 적하한 후, 반응액을 5 ℃ 까지 냉각시켜, 삼불화붕소디에틸에테르 착물 17.5 mL 를 적하하였다. 적하 후, 실온까지 승온하여 5 시간 교반한 후, 반응액에 물 150 mL 를 주입하고, 여과하였다. 여과액의 유기층을 추출하고, 추출액을 감압 농축한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 1/1 (체적비)) 함으로써 하기 중간체 (101) 를 얻었다 (1.17 g, 수율 14 %).

[0178] [화학식 11]



중간체(101)

[0179]

[0180] 계속해서, 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 상기 중간체 (101) 1.00 g, 디클로로메탄 100 mL, 염화알루미늄 0.90 g 을 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 30 분간 교반하였다. 이 반응 용액에 4-t-부틸피로카테콜 1.35 g 을 첨가하고, 실온에서 1.5 시간 교반하였다.
반응액을 여과한 후, 여과액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 1/1 (체적비)) 함으로써 화합물 (G-7) (1.07 g, 수율 80 %) 을 등색 고체로서 얻었다.

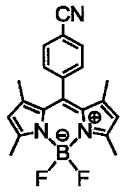
[0181] 얻어진 등색 고체의 NMR 측정을 실시하고, 이하의 30 개의 수소의 시그널을 검출하여, 화합물 (G-7) 로 나타내는 화합물의 구조와 동정하였다.

[0182] ^{1}H-NMR (400 ㎒, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 8.39 (2H), 7.55 (2H), 6.83 (1H), 6.76 (1H), 6.66 (1H), 5.97 (2H), 2.09 (6H), 1.36 (6H), 1.31 (9H).

[0183] [합성 실시예 4] 화합물 (G-10) 의 합성

[0184] 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 2,4-디메틸피롤 5.80 g, 4-시아노벤즈알데히드 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 4.00 g, 디클로로메탄 200 mL 를 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 교반하였다. 이 용액에 트리플루오로아세트산 0.05 mL 를 첨가하고, 동온에서 5 시간 교반하였다. 이 반응액에 p-클로라닐 7.50 g 과 디클로로메탄 150 mL 의 현탁액을 첨가하고, 실온에서 추가로 1 시간 교반하였다. 이 반응액에 트리에틸아민 16.9 mL 를 적하한 후, 반응액을 5 ℃ 까지 냉각시켜, 삼불화붕소디에틸에테르 착물 23.0 mL 를 적하하였다. 적하 후, 실온까지 승온하여 2.5 시간 교반한 후, 반응액에 물 150 mL 를 주입했다. 유기층을 추출하고, 감압 농축한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 1/1 (체적비)) 함으로써 하기 중간체 (102) 를 얻었다 (1.60 g, 수율 15 %).

[0185] [화학식 12]

[0186] 

중간체(102)

[0187] 계속해서, 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 상기 중간체 (102) 1.00 g, 디클로로메탄 100 mL, 염화알루미늄 0.95 g 을 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 30 분간 교반하였다. 이 반응 용액에 4-t-부틸피로카테콜 1.43 g 을 첨가하여, 실온에서 1 시간 교반하였다.
반응액을 여과한 후, 여과액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 6/4 (체적비)) 함으로써 화합물 (G-10) (1.22 g, 수율 90 %) 을 등색 고체로서 얻었다.

[0188] 얻어진 등색 고체의 NMR 측정을 실시하고, 이하의 30 개의 수소의 시그널을 검출하여, 화합물 (G-10) 로 나타내는 화합물의 구조와 동정하였다.

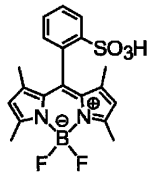
[0189] ^{1}H-NMR (400 ㎒, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 7.82 (2H), 7.48 (2H), 6.82 (1H), 6.76 (1H), 6.65 (1H), 5.96 (2H), 2.09 (6H), 1.35 (6H), 1.30 (9H).

[0190] [합성 실시예 5] 화합물 (G-22) 의 합성

[0191] 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 2,4-디메틸피롤 42.8 g, 2-포르밀벤젠술폰산나트륨 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 37.5 g, DMF 360 mL 를 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 교반하였다. 이 용액에 트리플루오로아세트산 1.49 mL 를 첨가하고, 동온에서 18 시간 교반하였다. 이 반응액에 2,3-디클로로-5,6-디시아노-p-벤조퀴논 (Alfa Aesar 사 제조) 40.9 g 을 첨가하고, 실온에서 5 분간 교반한 후, 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/메탄올 = 95/5 (체적비)) 하였다. 질소 기류 하에서, 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 칼럼 크로마토그래피의 정제로 얻어진 고체와 디클로로메탄 360 mL, N,N-디이소프로필에틸아민 (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 220 mL 를 넣은 후, 삼불화붕소디에틸에테르 착물 273 mL 를 적하하였다. 적하 후, 실온에서 16 시간 교반한 후, 이소프로판올 10.0 mL 를 첨가하였다. 이 반응액을 여과하고, 여과액에

물 400 mL 를 첨가하였다. 유기층을 추출하고, 감압 농축한 후, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 아세트산에틸/헵탄 = 8/2 (체적비)) 함으로써 하기 중간체 (103) 를 얻었다 (17.5 g, 수율 18 %).

[0192] [화학식 13]



중간체(103)

[0193]

[0194] 계속해서, 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 상기 중간체 (103) 8.00 g, 디클로로메탄 150 mL, 염화알루미늄 5.00 g 을 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 30 분간 교반하였다. 이 반응 용액에 카테콜 4.95 g 을 첨가하고, 실온에서 2 시간 교반하였다. 반응액에 디클로로메탄 180 mL 와 메탄올 20 mL 를 첨가한 후, 여과하였다. 여과액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 아세트산에틸/아세톤 = 75/25 (체적비)) 함으로써 화합물 (G-22) (6.10 g, 수율 67 %) 를 등색 고체로서 얻었다.

[0195] 얻어진 등색 고체의 NMR 측정을 실시하고, 이하의 22 개의 수소의 시그널을 검출하여, 화합물 (G-22) 로 나타내는 화합물의 구조와 동정하였다.

[0196] ^{1}H-NMR (400 ㎒, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 8.23 (1H), 7.52 (2H), 7.18 (1H), 6.76-6.66 (4H), 5.87 (2H), 1.99 (6H), 1.48 (6H).

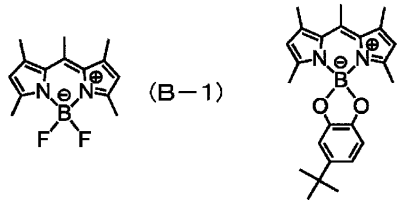
[0197] [비교예 화합물 (B-2) 의 합성]

[0198] 이하의 반응을 질소 기류 하에서 실시하였다. 냉각관, 교반 장치, 온도계를 구비한 반응 용기에 하기 식 (B-1) (도쿄 화성 공업 주식회사 제조) 로 나타내는 화합물 1.00 g, 디클로로메탄 70 mL, 염화알루미늄 1.02 g 을 넣고, 실온 (23 ~ 28 ℃) 에서 30 분간 교반하였다. 이 반응액에 4-t-부틸피로카테콜 3.17 g 을 첨가하여, 실온에서 1 시간 교반하였다. 이 반응액을 물에 주입한 후, 감압 여과하고, 여과액의 유기층을 추출하였다. 추출액을 감압 농축하고, 칼럼 크로마토그래피로 정제 (담체 : 실리카 겔, 용매 : 디클로로메탄/헵탄 = 1/1 (체적비)) 함으로써 화합물 (B-2) (0.76 g, 수율 52 %) 를 등색 고체로서 얻었다.

[0199] 얻어진 등색 고체의 NMR 측정을 실시하고, 이하의 29 개의 수소의 시그널을 검출하고, 하기 식 (B-2) 로 나타내는 화합물의 구조와 동정하였다.

[0200] ^{1}H-NMR (300 ㎒, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 6.78 (1H), 6.71 (1H), 6.62 (1H), 6.00 (2H), 2.60 (3H), 2.41 (6H), 2.05 (6H), 1.29 (9H).

[0201] [화학식 14]



(B-1) (B-2)

[0202]

[0203] [실시예 1]

[0204] (용해성의 평가)

[0205] 합성 실시예 1 에서 얻어진 화합물 (G-1) 의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA) 에 대한 용해도를 다음과 같이 측정하였다. 샘플병에, 색소로서 화합물 (G-1) 20 mg 과 PGMEA 를, 색소 농도가 0.5 질량%, 1 질량%, 2 질량%, 3 질량%, 5 질량% 가 되도록 칭량하여 넣고, 혼합물을 조제하였다. 샘플병을 마개로 꼭 막아, 20 분간 초음파 처리한 후, 실온 (25 ℃) 에서 24 시간 방치하였다. 실온 (25 ℃) 에

있어서의 각 농도의 색소 용액을 육안으로 관찰하고, 불용분이 보이지 않는 최고의 색소 농도 (질량%) 를 용해도로 하였다. 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0206] (극대 흡수 파장 및 반치폭의 측정)

[0207] 극대 흡수 파장 (λ_{max}) 및 극대 흡수를 갖는 흡수띠의 반치폭 (FWHM) 은, 자외 가시 분광 장치 (니혼 분광 주식회사 제조, 형식 : V-650) 를 사용하여, 이하와 같이 측정하였다. 상기 화합물 (G-1) 을 PGME 에 용해시켜, 파장 400 ~ 750 ㎚ 의 범위에서 최대 흡수 파장의 흡광도가 1 이 되도록 농도 조정한 PGME 용액을 조제하고, 측정한 흡수 스펙트럼으로부터 극대 흡수 파장을 판독했다. 또, 반치폭 (FWHM (㎚)) 은, 극대 흡수 파장 (λ_{max} (㎚)) 에 있어서의 흡광도 A 의 반값이 되는 파장 A1 및 파장 A2 를 흡수 스펙트럼으로부터 판독하고, 파장 A1 과 파장 A2 의 차의 절대치를 반치폭으로 하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0208] (형광 양자 수율의 측정)

[0209] 형광 양자 수율은 절대 PL 양자 수율 측정 장치 (하마마츠 허트닉스 주식회사 제조, 형식 : C9920) 를 사용하여, 이하와 같이 측정하였다. 샘플병에 합성 실시예 1 에서 얻어진 화합물 (G-1) 5 mg, 메타크릴산, 아크릴산에스테르 및 스티렌의 공중합체의 25 질량% DMF-PGMEA 혼합 용액 20.0 g 을 넣고, 30 분간 교반하여 혼합하였다. 얻어진 착색 수지 용액을 실린지 필터로 여과하고, 여과액 1 g 을 유리 기판 상에 도포 (스핀 코트법, 1000 rpm-6 초) 하고, 100 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜 박막을 제작하였다. 제작한 박막에 대해, 극대 흡수 파장을 여기 광원의 파장으로서 양자 수율을 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0210] (내광성의 평가)

[0211] 내광성 시험은, 촉진 내광성 시험기 (스가 시험기 주식회사 제조, 형식 : 슈퍼 제논 웨더 미터 SX75) 를 사용하여 이하와 같이 실시했다. 샘플병에 합성 실시예 1 에서 얻어진 화합물 (G-1) 20 mg, 메타크릴산, 아크릴산에스테르 및 스티렌의 공중합체의 25 질량% DMF-PGMEA 혼합 용액 5 g 을 첨가하고, 30 분간 교반하여 혼합하였다. 얻어진 착색 수지 용액을 실린지 필터로 여과하고, 여과액 1 g 을 유리 기판 상에 도포 (스핀 코트법, 1000 rpm-6 초) 하고, 100 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜 박막을 제작하였다. 제작한 박막에, 방사 조도 : 340 ㎚, 1 W/㎡, 시험조 내 온도 : 38 ℃, 습도 : 50 % 의 시험 조건에서 제논 램프를 연속적으로 16 시간 조사하고, 조사 전 (0 시간), 조사 후의 박막의 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정하고, 400 ㎚ ~ 550 ㎚ 의 파장 범위에 극대 흡수를 갖는 흡수띠의 피크의 흡광도를 분광 광도계로 측정하고, 조사 전후의 흡광도의 값을 사용하여, 하기 식 (10) 에 따라서 색소 잔존율을 산출하였다.

[0212] 색소 잔존율(%) = (조사 후의 극대 흡수 흡광도/조사 전의 극대 흡수 흡광도) × 100 식 (10)

[0213] 색소 잔존율이 높을수록, 화합물이 광에 의해 잘 분해되지 않아, 내광성이 높은 것을 나타낸다. 또한, 내광성은, 하기의 3 단계로 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0214] 「A」 : 색소 잔존율 80 % 이상

[0215] 「B」 : 색소 잔존율 50 % 이상, 80 % 미만

[0216] 「C」 : 색소 잔존율 50 % 미만

[0217] [실시예 2 ~ 실시예 4]

[0218] 실시예 1 에 있어서, 화합물 (G-1) 대신에 합성 실시예 2 ~ 4 에서 얻어진 화합물 (G-2), (G-7) 및 (G-10) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 용해성의 평가, 극대 흡수 파장 및 반치폭의 측정, 형광 양자 수율의 측정, 내광성의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0219] [비교예 1 및 비교예 2]

[0220] 실시예 1 에 있어서, 화합물 (G-1) 대신에, 본 발명에 속하지 않는 화합물이고, 상기 화합물 (B-1) 및 상기 비교예 화합물 (B-2) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 용해성의 평가, 극대 흡수 파장 및 반치폭의 측정, 형광 양자 수율의 측정, 내광성의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

[0221]

	화합물	용해도 (질량%) PGMEA	λ max (nm)	FWHM (nm)	형광 양자 수율	내광성
실시예1	G-1	0.5	508	21	0.006	A
실시예2	G-2	1	508	21	0.005	A
실시예3	G-7	1	510	22	0.008	A
실시예4	G-10	2	509	21	0.005	A
비교예1	B-1	<0.5	496	20	0.929	C
비교예2	B-2	1	501	21	0.008	B

[0222] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물은, 극대 흡수 파장이 480 ~ 530 ㎚ 의 파장 범위에 있고, 극대 흡수를 갖는 흡수띠의 반치폭이 15 ~ 40 ㎚ 인 점에서, 이 파장 범위 내에 있는 광을 선택적으로 흡수할 수 있는 것이 확인되었다. 또, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하는 착색 조성물은, 충분한 용해성을 갖고, 형광 발광이 충분히 억제되어 있는 점에서 광학 필터로서 실용상 문제 없이 이용 가능하다. 또한, 본 발명의 디피로메텐붕소 착물 화합물을 사용하여 제작한 박막은 비교예보다 높은 내광성을 가지고 있어 광학 필터로서 우수하다.

[0223] 또한, 비교예 1 이외의, 실시예 1 ~ 4 및 비교예 2 에서 형광 양자 효율이 낮고, 형광이 억제되어 있는 것은 비교예 1 과는 상이하게, 카테콜계 화합물에 의한 배위가 있기 때문인 것으로 생각된다.

산업상 이용가능성

[0224] 본 발명에 관련된 디피로메텐붕소 착물 화합물을 함유하는 착색 조성물은, 청과 녹의 사이 (500 ㎚ 부근) 의 가시광을 선택적으로 흡수하고, 용해성 및 막의 내광성이 우수하고, 형광의 억제가 가능한 점에서, 광학 필터, 컬러 필터 등의 여러 가지의 용도의 색소 재료로서 이용 가능하다. 또, 그 착색 조성물을 광학 필터용 착색제로서 사용함으로써, 색 재현성이 우수한, 디스플레이용 광학 필터를 제공할 수 있다.