(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0171322
(43) 공개일자 2024년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 57/00 (2006.01) *C09B 67/00* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G02B 5/20* (2022.01)
G02B 5/22 (2006.01) *H04N 25/00* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C09B 57/007 (2013.01)
C09B 67/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0069061
(22) 출원일자 2023년05월30일
심사청구일자 2023년05월30일

(71) 출원인
주식회사 힘테크
부산광역시 남구 용소로 45 ,512호(대연동,부경대학교대연캠퍼스비이관)
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
박성흠
부산광역시 기장군 일광면 이동1길 2
손세모
부산광역시 남구 분포로 113, LG메트로시티 아파트 209동 301호 (용호동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조정환

전체 청구항 수 : 총 7 항

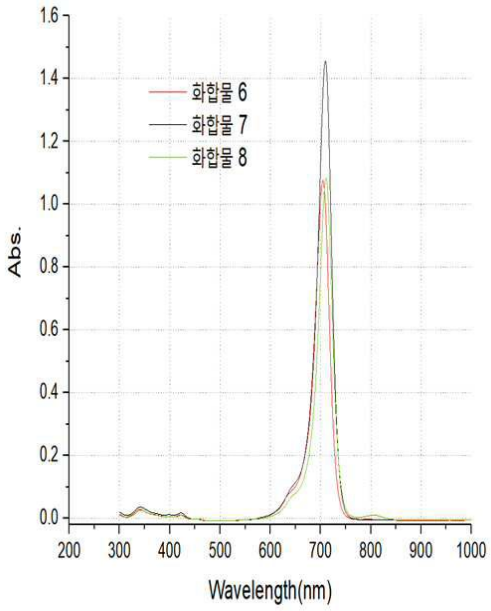
(54) 발명의 명칭 **구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 고내광성 근적외선 차단필터**

(57) 요 약

본 발명은 하기와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소를 형성함에 있어서, 하기 화학식 1의 구조를 가지면서 화학식의 구조 안정화를 취하여 구조의 안정화에 따른 내광성이 향상됨과 함께 파장변화는 전혀 없고 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어

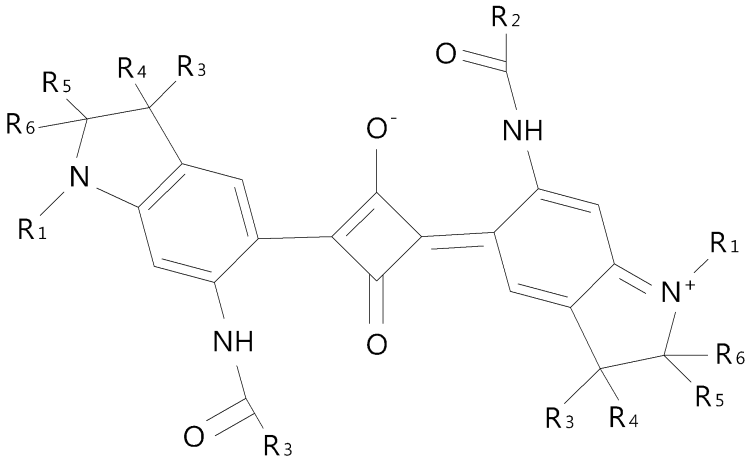
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고내광성 근적외선 차단필터를 관하여 제안한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_5는 아릴 또는 알킬기이고, R_6은 C_1~C_6로 구성되어 있으며; R_1 와 R_2는 서로 독립적으로 (C_1~C_6)알킬이고; R_3 와 R_4는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, (C_1~C_6)알킬, (C_1-C_{20})알콕시(C_1-C_6)알킬, (C_6-C_{20})아릴이며; R_5 와 R_6은 각각 동일한 (C_1~C_6)알킬 또는 서로 다른 (C_1~C_6)알킬;을 가지는 것을 특징으로 한다.

이에 따라 본 발명은, 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함한 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 상기 화학식의 구조 안정화를 취하여 구조의 안정화에 따른 내광성이 향상되면서 파장변화는 전혀 없고, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630㎚ 내지 750㎚의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 높은 인지력과 해상력 및 근적외선 차단 효과가 월등히 뛰어난 동시에 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 우수하여 성능 및 효율성이 향상되는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류
G02B 1/04 (2013.01)
G02B 5/208 (2013.01)
G02B 5/22 (2013.01)
H04N 25/00 (2023.08)

(72) 발명자
김경수
부산광역시 부산진구 백양대로252번길 36-7(개금동)

조현우
부산광역시 부산진구 개금본동로23번길 37-6(개금동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

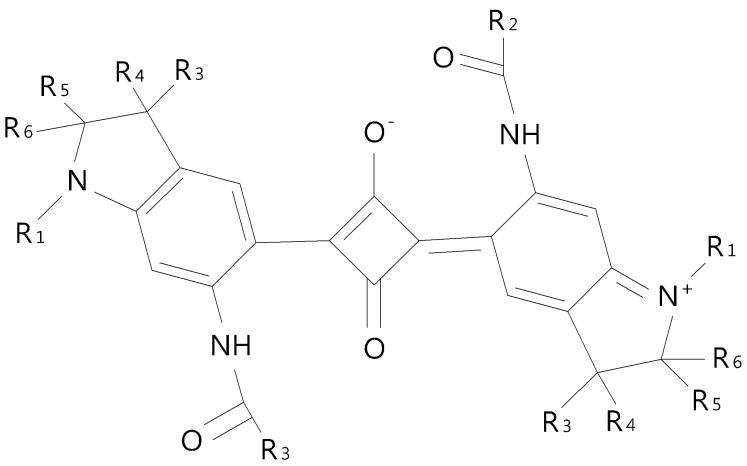
과제고유번호	1425172995
과제번호	S3130944
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	TIPS과제
연구과제명	초고화질 이미지 센서용 고내구성 근적외선 필터소재개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	힘테크
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

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



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_5는 아릴 또는 알킬기이고, R_6은 C_1~C_6로 구성되어 있으며;

R_1 와 R_2는 서로 독립적으로 (C_1~C_6)알킬이고;

R_3 와 R_4는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, (C_1~C_6)알킬, (C_1-C_{20})알콕시(C_1-C_6)알킬, (C_6-C_{20})아릴이며;

R_5 와 R_6은 각각 동일한 (C_1~C_6)알킬 또는 서로 다른 (C_1~C_6)알킬;을 가지는 것을 특징으로 하는 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2는 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 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_3 와 R_4는 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 할로겐기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 하는 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소.

청구항 4

상기 제1항의 화학식 1 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소와, 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물 및 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 것을 특징으로 하는 고내광성 근적외선 차단필터.

청구항 5

제4항에 있어서,

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 하는 고내광성 근적외선 차단필터.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 근적외선 흡수층은 투명 유리기판 또는 투명 수지제 기판의 일면 내지 양면에 형성된 것을 특징으로 하는 고내광성 근적외선 차단필터.

청구항 7

제4항에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 고내광성 근적외선 차단필터에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함한 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 상기 화학식의 구조 안정화를 취하여 구조의 안정화에 따른 내광성이 향상되면서 파장변화는 전혀 없고, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630㎚ 내지 750㎚의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 높은 인지력과 해상력 및 근적외선 차단 효과가 월등히 뛰어난 동시에 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 우수하여 성능 및 효율성이 향상된 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 고내광성 근적외선 차단필터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근에, 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 시감에도 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 시감도에 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 트랜드인 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(Diimmonium)계, 이미다졸(Imidazole)계, 로다민(Rhodamine)계, 아크리딘(Acridine)계, 니켈금속착체(Nickel-Metal complex)계 디시아노비닐페닐(Dicyanovinylphenyl)계, 안트라퀴논(Anthraquinone)계, 쿠마린(Coumarin)계, 나프토퀴논(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] 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] 선행문헌 2는, 최대 흡수파장이 630 ~ 750 nm이고 몰흡광계수 및 용해도가 우수한 근적외선 차단필터용 흡수 소재인 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] 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 단점이 있다.

[0011] 따라서 상기한 선행문헌에서 문제점들이 눈에 속속 드러남에 따라, 본 발명자는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소의 화학식 1에서 R_5 위치의 양성자(Proton)가 잔여한 곳에 R_6의(C_1~C_6)알킬을 도입하여 선등록특허공보 제10-2377756호의 작용효과를 추구하는 동시에 구조의 안정화를 취하면서도 파장변화는 전혀 없고 구조의 안전화에 따른 내광성이 향상됨을 하였기에 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)

(특허문헌 0006) 대한민국 등록특허공보 제10-2377756호 "근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 차단필터"(등록일자: 2022. 03. 18.)

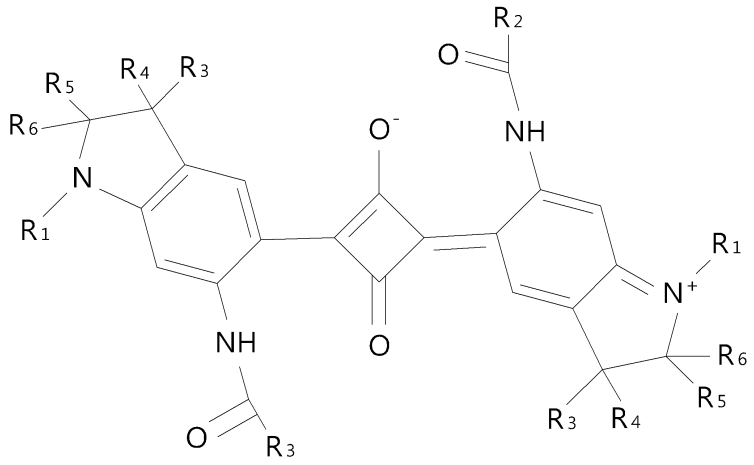
발명의 내용

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 포함한 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 화학식의 구조 안정화를 취하여 구조의 안정화에 따른 내광성이 향상되면서 파장변화는 전혀 없고, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630㎚ 내지 750㎚의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 높은 인지력과 해상력 및 근적외선 차단 효과가 월등히 뛰어난 동시에 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 우수하여 성능 및 효율성이 향상된 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 고내광성 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]

[0016] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_5는 아릴 또는 알킬기이고, R_6은 C_1~C_6로 구성되어 있으며; R_1 와 R_2는 서로 독립적으로 (C_1~C_6)알킬이고; R_3 와 R_4는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, (C_1~C_6)알킬, (C_1-C_{20})알콕시(C_1-C_6)알킬, (C_6-C_{20})아릴이며; R_5 와 R_6은 각각 동일한 (C_1~C_6)알킬 또는 서로 다른 (C_1~C_6)알킬;을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 이때, 본 발명에 의한 상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2는 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.

[0018] 또한, 본 발명에 의한 상기 화학식 1에서 R_3 와 R_4는 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 할로겐기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 일면은, 상기 제1항의 화학식 1 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소와, 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물 및 상기

근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 것을 특징으로 하는 고내광성 근적외선 차단필터를 제공한다.

[0020] 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.

[0021] 또한, 본 발명에 의한 상기 근적외선 흡수층은 투명 유리기판 또는 투명 수지제 기판의 일면 내지 양면에 형성된 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 본 발명에 의한 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고체 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적용될 수도 있음을 특징으로 한다.

[0023] 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

[0024] 이상의 구성 및 작용에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 고내광성 근적외선 차단필터는 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함한 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 상기 화학식의 구조 안정화를 취하여 구조의 안정화에 따른 내광성이 향상되면서 파장변화는 전혀 없고, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630㎚ 내지 750㎚의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 높은 인지력과 해상력 및 근적외선 차단 효과가 월등히 뛰어난 동시에 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 우수하여 성능 및 효율성이 향상된 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 내지 도 4는 본 발명에 따른 화학식 1의 구조를 가진 대표 화합물의 흡수 스펙트럼 곡선을 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

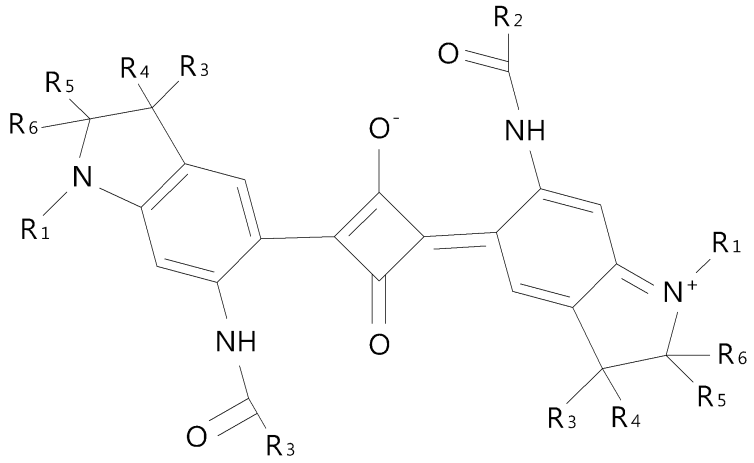
[0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.

[0027] 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.

[0028] 본 발명은 하기(下記)와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소와, 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물 및 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고내광성 근적외선 차단필터에 관하여 제안한다.

[0029] 본 발명의 일면은, 하기와 같은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소를 제공한다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

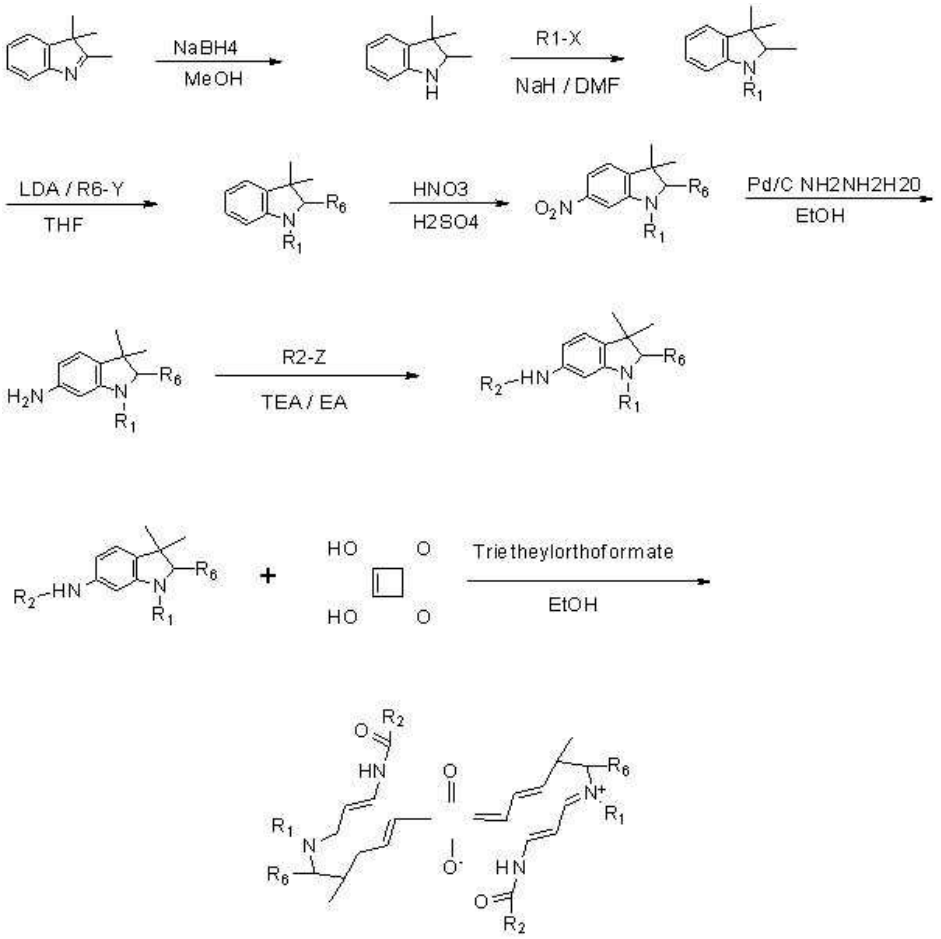
[0032] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_5는 아릴 또는 알킬기이고, R_6은 C_1~C_6로 구성되어 있으며; R_1 와 R_2는 서로 독립적으로 (C_1~C_6)알킬이고; R_3 와 R_4는 각각 독립적으로 치환기를 가지는 탄소수 1~6개로 이뤄지는 사슬화합물 또는 고리화합물로서, (C_1~C_6)알킬, (C_1-C_{20})알콕시(C_1-C_6)알킬, (C_6-C_{20})아릴이며; R_5 와 R_6은 각각 동일한 (C_1~C_6)알킬 내지는 서로 다른 (C_1~C_6)알킬을 가진다.

[0033] 이때, 본 발명에 따르면 상기 화학식 1에서 R_1 와 R_2는 메틸·에틸·n-프로필·i-프로필·n-부틸·i-부틸·t-부틸·n-펜틸·i-펜틸·n-헥실 또는 i-헥실 중에서 어느 하나를 선택한다.

[0034] 또, 본 발명에 따르면 상기 화학식 1에서 R_3 와 R_4는 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 할로겐기, 페닐 나프틸 또는 이와 동등한 방향성화합물의 치환기를 포함하는 알킬기 중에서 어느 하나를 선택한다.

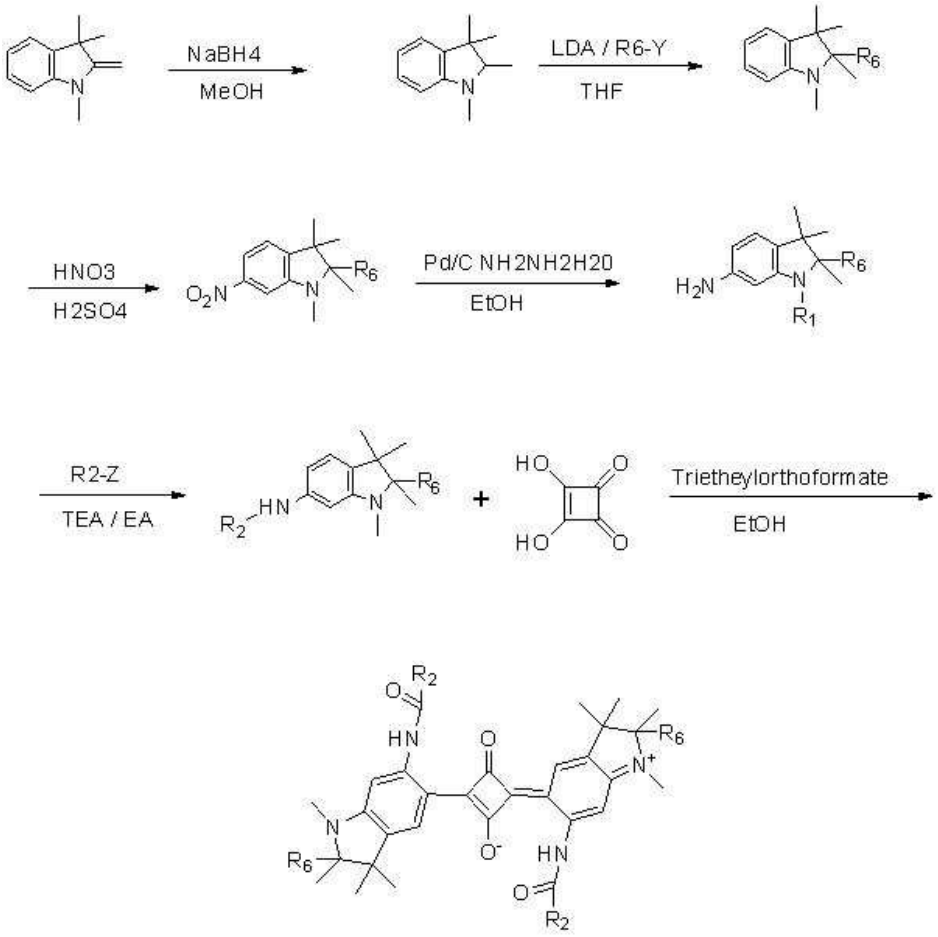
[0035] 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물은 하기(下記) 반응식의 1과 2에 나타낸 것처럼 제조되나, 당업자가 인식할 수 있는 범위 내에서의 유기합성분야에서 가능한 방법이라면 모두 가능한 것은 물론이다.

[0036] [반응식 1]



[0037]

[0038] [반응식 2]



[0039]

[0040] 그리고 본 발명의 다른 일면은, 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소와 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물과, 상기 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고내광성 근적외선 차단필터를 제공한다.

[0041] 이때, 본 발명에 따르면 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.

[0042] 한편, 본 발명에 따르면 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 미립자등의 추가 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0043] 또, 본 발명에 따르면 상기 근적외선 흡수층은 투명 유리기판 또는 투명 수지제 기판의 일면 내지 양면에 형성된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 근적외선 흡수층은 상기 화학식 1로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물을 유기용제에 용해한 용액과 수지를 혼합하여 제조하고, 투명 유리기판 또는 투명 수지제 기판의 일면 내지 양면에 코팅하여 용제를 건조시키는 방법 외에 경화 및 건조시키는 방법으로 형성한다.

[0044] 또한, 본 발명에 따르면 근적외선 흡수용 수지 조성물을 이용하여 형성되면서 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고체 촬상 장치 또는 카메라 모듈에 적용한다.

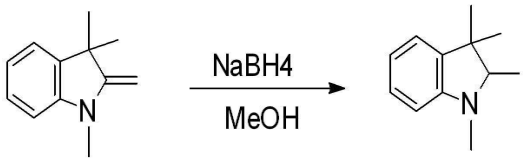
[0045] 한편, 본 발명의 고내광성 근적외선 차단필터는, 투명 유리기판 또는 투명 수지제 기판의 일면 내지 양면에 상기 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소 및 수지를 함유한 근적외선 흡수용 수지 조성물을 공지(公知)의 캐스트법 또는 용융 압출법에 의해, 그리고 필름 또는 패널 상으로 제조하는 것으로, 좀 더 상세히 설명하면 근적외선 흡수색소와 수지를

유기용제에 용해 내지 분산시켜 제조된 코팅액을 유리 또는 투명한 기재필름 상에 도포하여 건조하고, 필름 또는 패널 상으로 근적외선 차단필터를 제조한다. 이러한 고내광성 근적외선 차단필터는 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500nm에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진다.

[0046] 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.

[0047] [실시예 1]

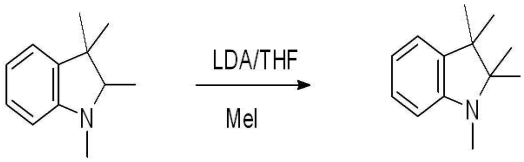
[0048] 반응 1 : 1,2,3,3-테트라메칠인돌린의 합성

[0049] 

[0050] 3구 500㎖ 둥근플라스크에 1,3,3-트리메칠-2-메칠인돌린 17.3g(0.1mol)와 메탄올 150㎖을 넣고 실온에서 1시간 교반을 한 후, 냉각조를 이용하여 -40℃로 냉각시킨다. 이후 소디움보로하이드라이드 11.4g(0.3mol)를 서서히 투입하였다. 촉매로는 염산을 소량 적하하였으며(이때 심한 발열 반응과 수소가 발생하므로 주의가 필요하다), 5시간 반응 후 반응물을 DCM과 물을 이용하여 추출한다. 이후 감압 여과하여 농축시켜 적황색 액상의 2,3,3-트리메칠인돌린 14.8g(수율: 85%)를 얻었다.

[0051] GCMS(m/e) : 175

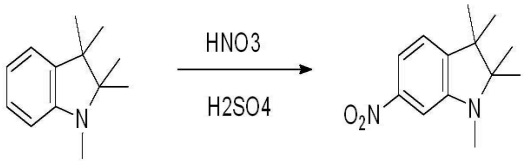
[0052] 반응 2 : 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌린의 합성

[0053] 

[0054] 3구 2500㎖ 둥근플라스크에 1,2,3,3-테트라메칠인돌 17.54g(0.1mol, 1당량)와 드라이테에이치에프 500㎖을 넣고 질소분위기에서 온도를 -78℃ 이하로 교반하면서 유지하고, 리튬디이소프로필아마이드(티에이체 2몰용액) 50㎖를 주사기로 30분에 걸쳐서 적하하여 1시간동안 교반하였다. 이후 아이오드메탄(21g, 1,5당량)을 서서히 투입하여 30분 동안 교반 후 실온으로 승온 후 12시간 교반하였다. 이후 반응액을 포화 염화암모늄 용액에 서서히 투입한 후, 에틸아세테이트로 3회 추출 후 용매를 제거하고 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌린 황색액상 17.6g(수율: 93%)를 얻었다.

[0055] GCMS(m/e) : 183

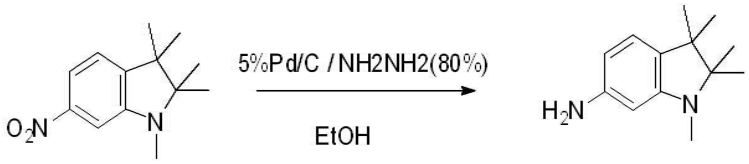
[0056] 반응 3 : 1,2,2,3,3-펜타메칠-6-니트로인돌린

[0057] 

[0058] 얼음 욕조 속에 준비된 4구 둥근플라스크에 황산 150g를 넣고 다음 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌린 18.9g(0.1 mol, 1당량)를 15℃이하에서 서서히 첨가 후 1시간 교반을 한다. 얼음 욕조를 제거하고 드라이아이스욕조에서 -25 ~ -35℃를 유지하면서 60%질산을 1.1당량을 투입하며 30분간 교반한다. 이후 반응종료 후 25% 수산화나트륨 용액을 0℃ 이하로 유지하면서 반응용액을 천천히 투입 중화시켜서 순도 98%의 황색의 결정을 22.3g(수율: 95%)를 얻었다.

[0059] MS(m/e) : 234

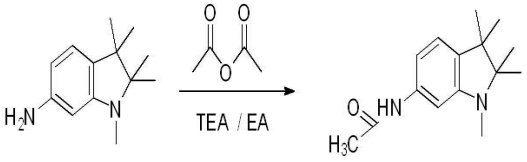
[0060] 반응 4 : 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌린-6-아민

[0061] 

[0062] 3구 500㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠-6-니트로인돌린 23.4g(0.1 mol)와 에칠알콜 250㎖을 투입한, Pd/C(5%) 3을 투입한 다음 70℃로 승온한다. 그 후 하니드라진(80%) 용액 50g를 천천히 적하 후 6시간 환류시켜 반응을 종료시켰다. 이후 반응 종료된 용액을 셀라이트 필터 후 감압 증류하여 투명의 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌린-6-아민 19.4g(수율: 95%)를 얻었다.

[0063] GCMS(m/e) : 204

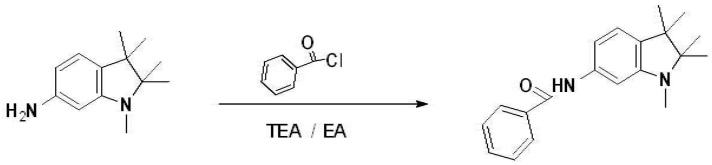
[0064] 반응 5-1 : N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드의 합성

[0065] 

[0066] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌인-6-아민 20.4g(0.1 mol)와 트리에칠아민 12g 및 에틸아세테이트 300㎖를 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 무수초산 10.2g를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조, 감압 증류하여 N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드 22g(수율: 91%)를 얻었다.

[0067] GCMS(m/e) : 246

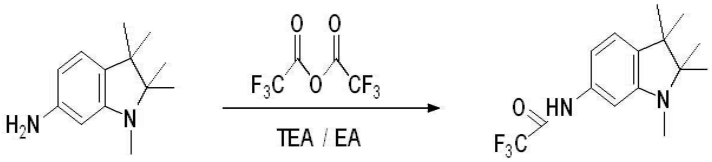
[0068] 반응 5-2 : N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)벤즈아마이드의 합성

[0069] 

[0070] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌인-6-아민 20.4g(0.1 mol), 트리에칠아민 12g, 에틸아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 벤조일클로라이드 15.4g를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조 및 감압 증류하여 N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)벤즈아마이드 99.2g(수율: 95%)를 얻었다.

[0071] GCMS(m/e) : 308

[0072] 반응 5-3 : 2.2.2-트리플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드의 합성

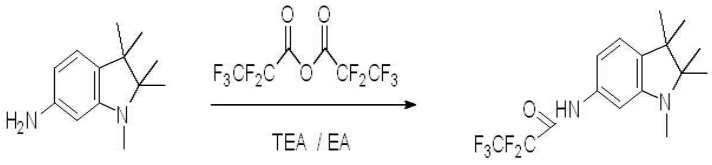
[0073] 

[0074] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌인-6-아민 20.4g(0.1 mol)와 트리에칠아민 12g 및 에틸아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 무수불초산 22g를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조 및 감압 증류하여 N-

(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드 27.9g(수율: 93%)를 얻었다.

[0075] GCMS(m/e) : 300

[0076] 반응 5-4 : 2,2,3,3-펜타플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)프로판아마이드의 합성

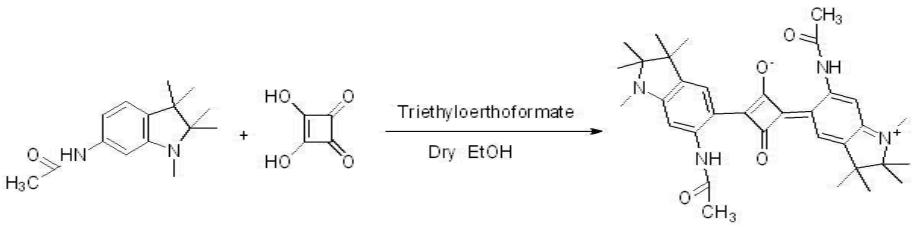
[0077] 

[0078] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌인-6-아민 20.4g(0.1 mol)와 트리에칠아민 12g 및 에틸아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 무수 펜타플로로프로판 산 31.6을 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조 및 감압 증류하여 2,2,3,3-펜타플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)프로판아마이드를 33g(수율: 93%)를 얻었다.

[0079] GCMS(m/e) : 350

[0080] 반응 6-1 : [화합물1]의 제조

[0081] (E)-4-(6-acetamido-1,2,2,3,3-pentamethyl-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(6-acetamido-1,2,2,3,3-pentamethylindolin-5-yl)-3-oxocyclobut-1-enolate

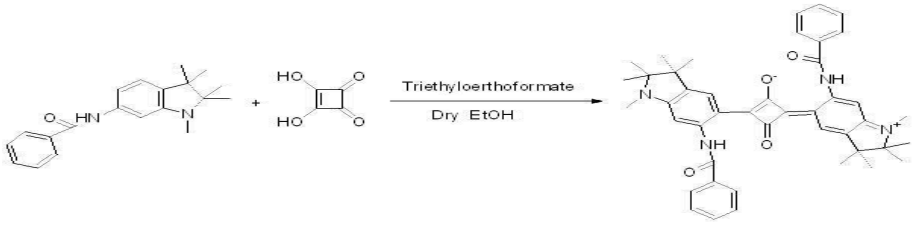
[0082] 

[0083] N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드 2.18g(10mmol)무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 40㎖(60㎖)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.7g(수율: 60%)를 얻었다.

[0084] LCMS(m/e) : 570

[0085] 반응 6-2 : [화합물2]의 제조

[0086] (E)-4-(6-benzamido-1,2,2,3,3-pentamethyl-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(6-benzamido-1,2,2,3,3-pentamethylindolin-5-yl)-3-oxocyclobut-1-enolate

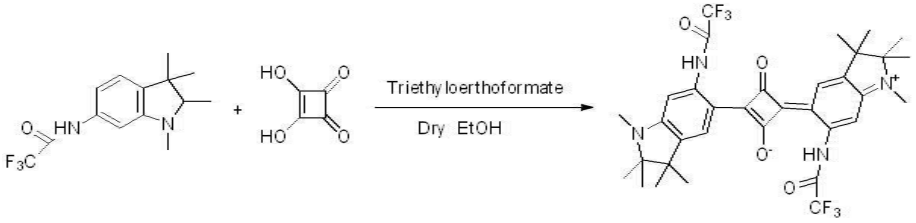
[0087] 

[0088] N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)벤즈아마이드 2.8g(10mmol)무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 40㎖(60㎖)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 1.9g(수율: 55%)를 얻었다.

[0089] LCMS(m/e) : 694

[0090] 반응 6-3 : [화합물3]의 제조

[0091] (E)-3-oxo-4-(1,2,2,3,3-pentamethyl-6-(2,2,2-trifluoroacetamido)-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(1,2,2,3,3-pentamethyl-6-(2,2,2-trifluoroacetamido)indolin-5-yl)cyclobut-1-enolate



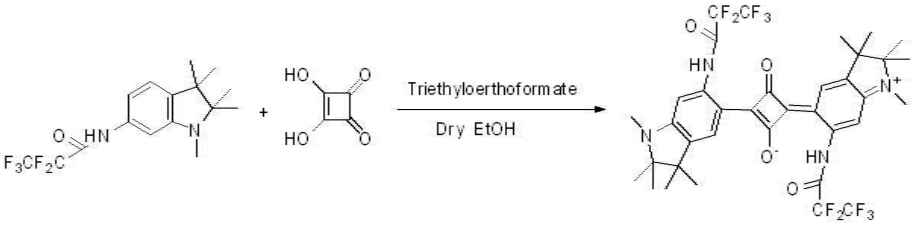
[0092]

[0093] 2.2.2-트리플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드2.7g(10mmol) 무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 2.5㎖(0.015mol)를 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 2.2g(수율: 65%)를 얻었다.

[0094] LCMS(m/e) : 678

[0095] 반응 6-4 : [화합물4]의 제조

[0096] (E)-3-oxo-4-(1,2,2,3,3-pentamethyl-6-(2,2,3,3,3-pentafluoropropanamido)-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(1,2,2,3,3-pentamethyl-6-(2,2,3,3,3-pentafluoropropanamido)indolin-5-yl)cyclobut-1-enolate



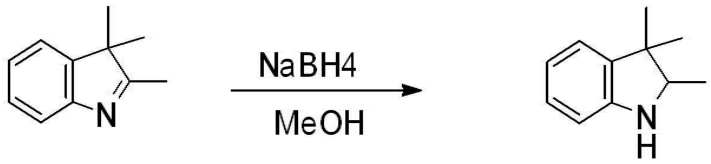
[0097]

[0098] 2,2,3,3-펜타플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)프로판아마이드 3.22g(10mmol) 무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 2.5㎖(0.015mol)를 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 2.6g(수율: 68%)를 얻었다.

[0099] LCMS(m/e) : 778

[0100] [실시예 2]

[0101] 반응 7 : 2,3,3-트리메칠메칠인돌린의 합성

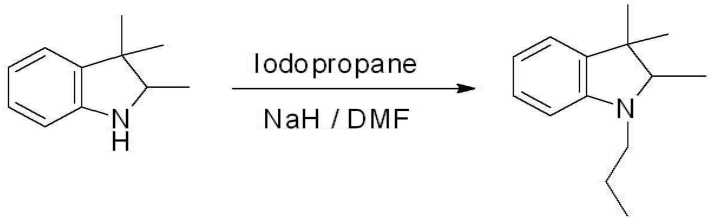


[0102]

[0103] 3구 500㎖ 둥근플라스크에 2,3,3-트리메칠-3H-인돌 15.9g(0.1mol)와 메탄올 150㎖을 넣고 실온에서 1시간 교반을 한 후 냉각조를 이용하여 -40℃로 냉각시킨다. 이후 소디움보로하이드라이드 11.4g(0.3mol)를 서서히 투입하였다. 촉매로는 염산을 소량 적하하였으며(이때 심한 발열 반응과 수소가 발생하므로 주의가 필요하다), 5시간 반응 후 반응물을 DCM과 물을 이용하여 추출한다. 이후 감압 여과하여 농축시켜 적황색 액상의 2,3,3-트리메칠인돌린을 14.5g(수율: 90%)를 얻었다.

[0104] GCMS(m/e) : 161

[0105] 반응 8 : 2,3,3-트리메칠-1-프로필인돌린의 합성

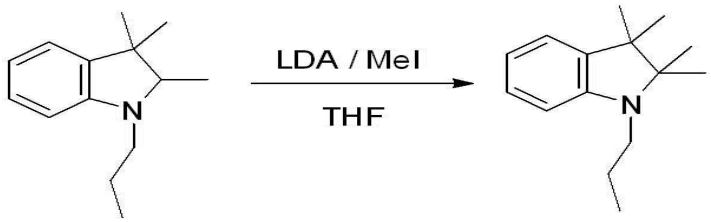


[0106]

[0107] 3구 250㎖ 둥근플라스크에 2,3,3-트리메칠인돌린을 16.1g(0.1mol)와 디메틸포름아미드 100g를 넣고 질소분위기에서 온도를 0℃ 이하로 30분 교반한다. 이후 수소화나트륨 9.3g(60% in 미네랄 오일, 0.23mol)를 반응물에 천천히 가해주고 60분 동안 교반한 다음, 아이오드프로판 25.4g(0.15mol)를 차례로 가해주고 반응용액을 실온으로 올려 6시간 동안 교반하여 반응을 완결하였다. 이후 반응 용액을 얼음에 붓고 30분 동안 교반 후 염산을 천천히 가해주어 중화하였다. 그 다음 EA를 통해 추출한 후 회수한 유기층을 황산마그네슘으로 건조하고 감압 여과하여 적황색 액상 상태인 2,2,3,3-트리메칠-1-프로필인돌린 19.3g(수율: 95%)를 얻었다

[0108] GCMS(m/e) : 203

[0109] 반응 9 : 2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린의 합성

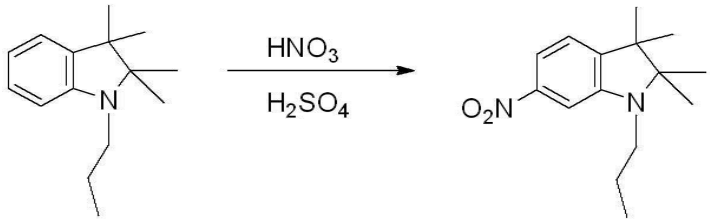


[0110]

[0111] 3구 2500㎖ 둥근플라스크에 2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린 20.3g(0.1mol, 1당량)와 드라이테에이치에프 500㎖을 넣고 질소분위기에서 온도를 -78℃ 이하로 교반하면서 유지하고, 리튬디이소프로필아마이드(티에이에프 2몰용액) 50㎖를 주사기를 이용하여 30분에 걸쳐서 적하하여 1시간동안 교반하였다. 이후 아이오드메탄(21g, 1,5당량)을 서서히 투입하여 30분 동안 교반 후 실온으로 승온 후 12시간 교반하였다. 이후 반응액을 포화 염화암모늄 용액에 서서히 투입한 후, 에틸아세테이트로 3회 추출 후 용매 제거하고 2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린 황색액상 20.1g(수율: 93%) 얻었다.

[0112] GCMS(m/e) : 217

[0113] 반응 10 : 2,2,3,3-테트라메칠-6-니트로-1-프로필인돌린의 합성

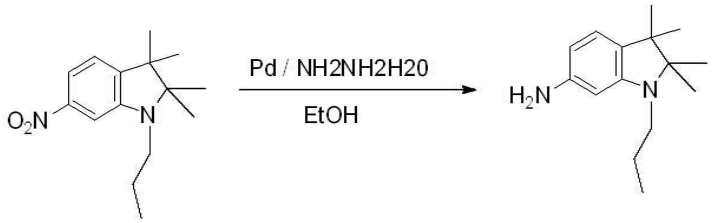


[0114]

[0115] 얼음 욕조 속에 준비된 4구 둥근플라스크에 황산을 150g 넣고 다음 2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린 27g(0.1mol, 1당량)를 10℃ 이하에서 서서히 첨가 후 1시간 교반을 한다. 얼음 욕조를 제거하고 드라이아이스욕조에서 -25 ~ -35℃를 유지하면서 60%질산을 1.1당량을 투입하며 30분간 교반한다. 이후 반응종료 후 25% 수산화나트륨 용액 0℃ 이하로 유지하면서 반응용액을 천천히 투입 중화시켜서 순도 98%의 황색의 결정을 21.5g(수율: 85%)를 얻었다.

[0116] GCMS : 262

[0117] 반응 11 : 2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린-6-아민

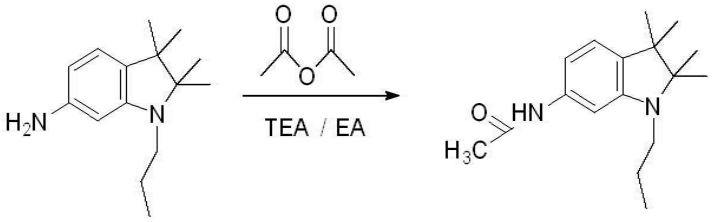


[0118]

[0119] 3구 500㎖ 둥근플라스크에 2,2,3,3-테트라메칠-1프로필인돌린 23.4g(0.1 mol), 에칠알콜 250㎖, Pd/C(5%) 3g를 투입한 다음 70℃로 승온한다. 이후 하니드라진(80%) 용액 50g를 천천히 적하 후 6시간 환류시켜 반응을 종료시켰다. 이후 반응 종료된 용액을 셀라이트 필터 후 감압 증류하여 투명의 2,2,3,3-테트라메칠인돌린-6-아민 24.4g(수율: 95%)를 얻었다.

[0120] GCMS(m/e) : 232

[0121] 반응 12-1 : 2,2,3,3-펜타플루오로-N-(2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린-6-일)프로판아마이드

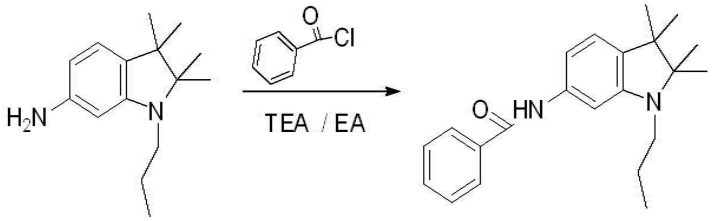


[0122]

[0123] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌인-6-아민 20.4g(0.1 mol), 트리에칠아민 12g, 에칠아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 무수초산 10.2g를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조, 감압 증류하여 N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드 22g(수율: 91%)를 얻었다.

[0124] GCMS(m/e) : 274

[0125] 반응 12-2 : N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)벤즈아마이드의 합성

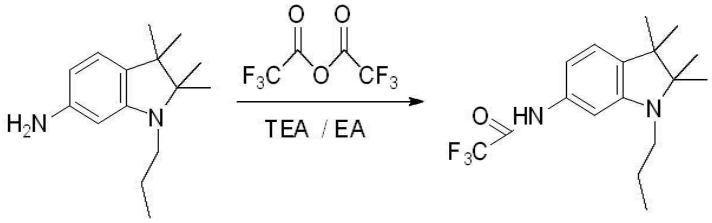


[0126]

[0127] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 1,2,2,3,3-펜타메칠인돌인-6-아민 20.4g(0.1 mol), 트리에칠아민 12g, 에틸아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 벤조일클로라이드 15.4g를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조, 감압 증류하여 N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)벤즈아마이드 99.2g(수율: 95%)를 얻었다.

[0128] GCMS(m/e) : 336

[0129] 반응 12-3 : N-(2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인도린-6-일)아세트아마이드의 합성

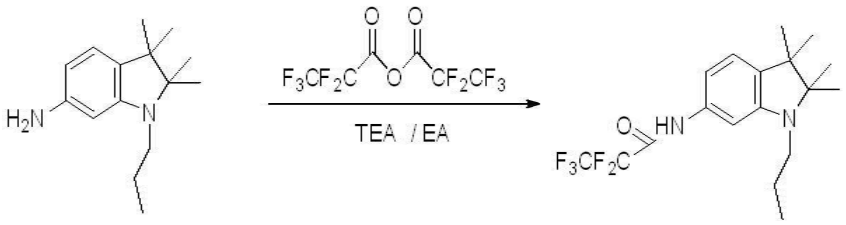


[0130]

[0131] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인돌린-6-아민 23.2g(0.1 mol), 트리에칠아민 12g, 에칠아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 무수불초산 23g(0.11mol)를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조, 감압 증류하여 N-(2,2,3,3-테트라메칠-1-프로필인도린-6-일)아세트아마이드 31g(수율: 90%)를 얻었다.

[0132] GCMS(m/e) : 350

[0133] 반응 12-4 : 2,2,3,3-펜타플로로-N-(2,2,3,3-테트라메칠인돌린-1-프로필인돌린-6-일-프로판 아마이드의 합성



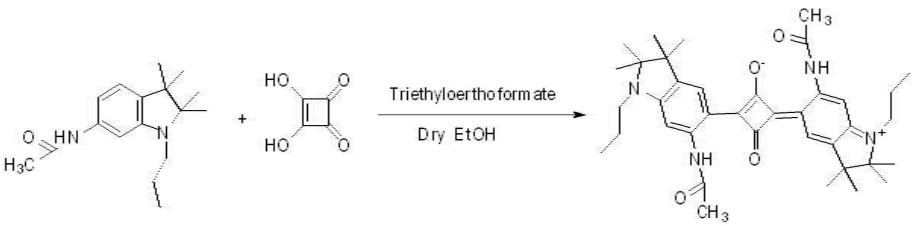
[0134]

[0135] 3구 1000㎖ 둥근플라스크에 2,2,3,3-테트라메칠-1-프포필인돌린-6-아민 23.2g(0.1 mol), 트리에칠아민 12g, 에틸아세테이트 300㎖ 각각 투입한 후 온도를 -30 ~ -40℃를 유지하면서 무수 펜타플로로프로판 산 35g(0.11mol)를 아주 서서히 적하하였다. 적하가 끝나 후 반응액을 실온으로 승온하여 2시간 교반하였다. 이후 반응 종료 후 증류수 300g를 투입하였고 10% 중탄산나트륨으로 중화 후 에틸아세테이트로 3회 추출 황산마그네슘으로 건조, 감압 증류하여 2,2,3,3-펜타플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)프로판아마이드를 32.5g(수율: 93%)를 얻었다.

[0136] GCMS(m/e) : 350

[0137] 반응 13-1 : [화합물5]의 제조

[0138] (E)-4-(6-acetamido-2,2,3,3-tetramethyl-1-propyl-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(6-acetamido-2,2,3,3-tetramethyl-1-propylindolin-5-yl)-3-oxocyclobut-1-enolate



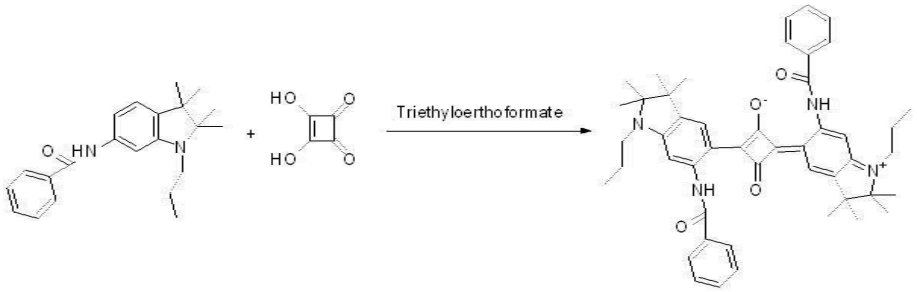
[0139]

[0140] N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드 2.18g(10mmol)무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 40㎖(60㎖)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 녹색고체2.0g(수율: 65%)를 얻었다.

[0141] LCMS(m/e) : 626

[0142] 반응 13-2 : [화합물6]의 제조

[0143] (E)-4-(6-benzamido-2,2,3,3-tetramethyl-1-propyl-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(6-benzamido-2,2,3,3-tetramethyl-1-propylindolin-5-yl)-3-oxocyclobut-1-enolate



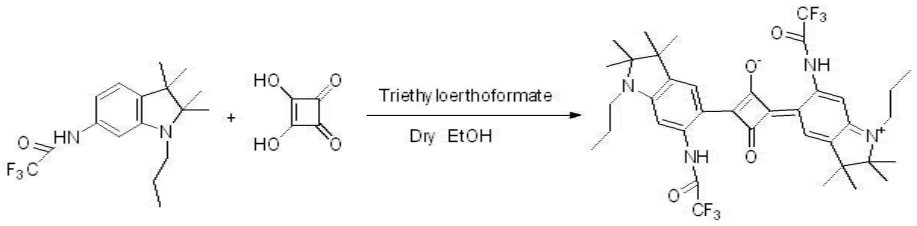
[0144]

[0145] N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)벤즈아마이드 2.8g(10mmol)무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 40㎖(60㎖)을 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 녹색고체 2.5g(수율: 68%)를 얻었다.

[0146] LCMS(m/e) : 750

[0147] 반응 13-3 : [화합물7]의 제조

[0148] (E)-3-oxo-4-(2,2,3,3-tetramethyl-1-propyl-6-(2,2,2-trifluoroacetamido)-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(2,2,3,3-tetramethyl-1-propyl-6-(2,2,2-trifluoroacetamido)indolin-5-yl)cyclobut-1-enolate



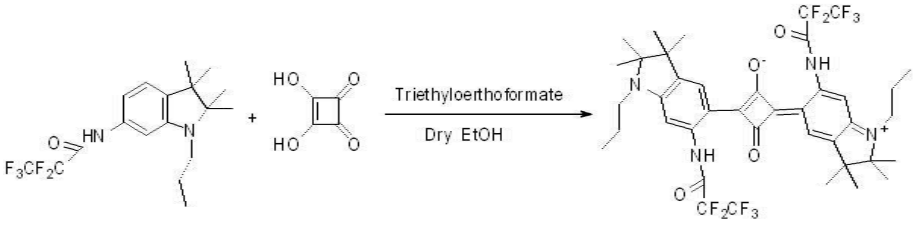
[0149]

[0150] 2.2.2-트리플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)아세트아마이드2.7g(10mmol) 무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 2.5㎖(0.015mol)를 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 녹색고체 2.3g(수율: 65%)를 얻었다.

[0151] LCMS(m/e) : 734

[0152] 반응 13-4 : [화합물7]의 제조

[0153] (E)-3-oxo-4-(2,2,3,3-tetramethyl-6-(2,2,3,3,3-pentafluoropropanamido)-1-propyl-2H-indol-1-ium-5(3H)-ylidene)-2-(2,2,3,3-tetramethyl-6-(2,2,3,3,3-pentafluoropropanamido)-1-propylindolin-5-yl)cyclobut-1-enolate



[0154]

[0155] 2,2,3,3-펜타플로로-N-(1,2,2,3,3-펜타메칠인도린-6-일)프로판아마이드 3.22g(10mmol) 무수에탄올 80㎖에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 스쿠아릭산 0.57g(5mmol)와 오르토포름산트리에틸 2.5㎖(0.015mol)를 차례로 가해주고 반응물을 서서히 4시간 동안 환류 반응하였다. 이후 반응물을 실온으로 냉각 후 얻어진 고체 생성물을 여과하여 메탄올로 씻어 준 후 건조하면 녹색고체 2.4g(수율: 62%)를 얻었다.

[0156] LCMS(m/e) : 834

[0157] 하기 표 1에서는 상기한 실시예 1 및 2에서 합성한 화합물의 녹는점과 최대흡수파장(nm) 및 400~500nm에서 흡수율(%)을 산출하여 분석 자료를 기재하였다.

[표 1] 실시예 1 내지 2에서 화합물의 녹는점과 최대흡수파장(㎚) 및 400~500㎚에서의 흡수율(%)

실시예	화합물	녹는점(℃)	최대흡수파장(㎚)	***400~500㎚에서의 최대흡수율(%)
실시예 1	화합물 1	250	702	0.4
실시예 1	화합물 2	255	702	0.4
실시예 1	화합물 3	251	704	0.5
실시예 1	화합물 4	250	705	0.3
실시예 2	화합물 5	260	704	0.5
실시예 2	화합물 6	250	705	0.4
실시예 2	화합물 7	248	709	0.4
실시예 2	화합물 8	241	711	0.4

(400~500㎚ 사이의 흡수율이 0.5% 미만: 우수)

[0158]

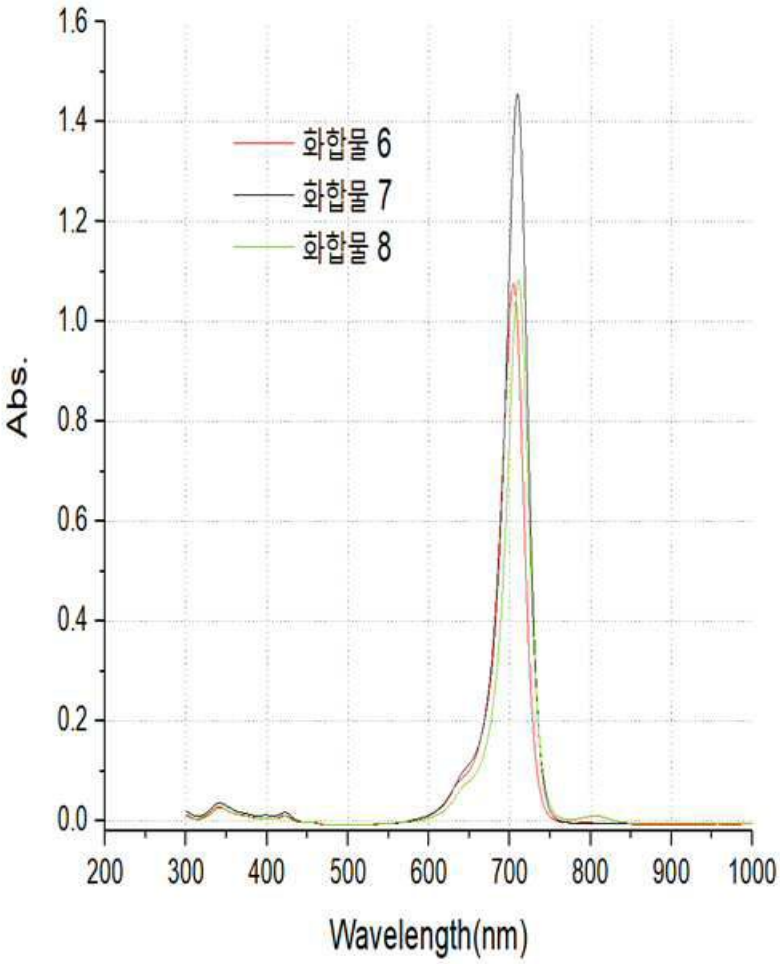
[0159] 상기 표 1의 결과치 및 도 1 내지 도 4에서 보듯이 본 발명에 따른 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 구조의 안정화를 취한 근적외선 흡수색소를 이용하여 형성된 근적외선 흡수층을 포함하는 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 고내광성 근적외선 차단필터의 경우에, 종래의 근적외선 차단필터보다 630㎚ 내지 750㎚의 파장 영역에서 급격한 경사를 가짐으로써 근적외선의 흡수율이 크게 높아짐과 동시에 700㎚ 파장영역에서 근적외선 차단이 우수한 효과를 발휘하고 있음을 알 수 있다.

[0160] 이와 같이, 본 발명은 화학식 1의 구조를 가지면서 대표 화합물로 표시되는 스쿠아릴륨 화합물로 이루어진 근적외선 흡수색소 및 이를 이용한 근적외선 흡수층을 포함한 400~500㎚에서 흡수율이 0.5% 미만의 필터로 이루어진 근적외선 차단필터를 안출함에 따라, 상기 화학식의 구조 안정화를 취하여 구조의 안정화에 따른 내광성이 향상되면서 파장변화는 전혀 없고, 가시광 영역과 근적외선 영역의 경계 부근에서 급격한 경사를 가지면서 630㎚ 내지 750㎚의 파장 범위를 가지는 빛을 선택적 취출 내지 효과적으로 차단하여 높은 인지력과 해상력 및 근적외선 차단 효과가 월등히 뛰어난 동시에 광의 투과율이 우수하면서도 수지에 대한 용해성 또한 높아 우수하여 성능 및 효율성이 향상된다.

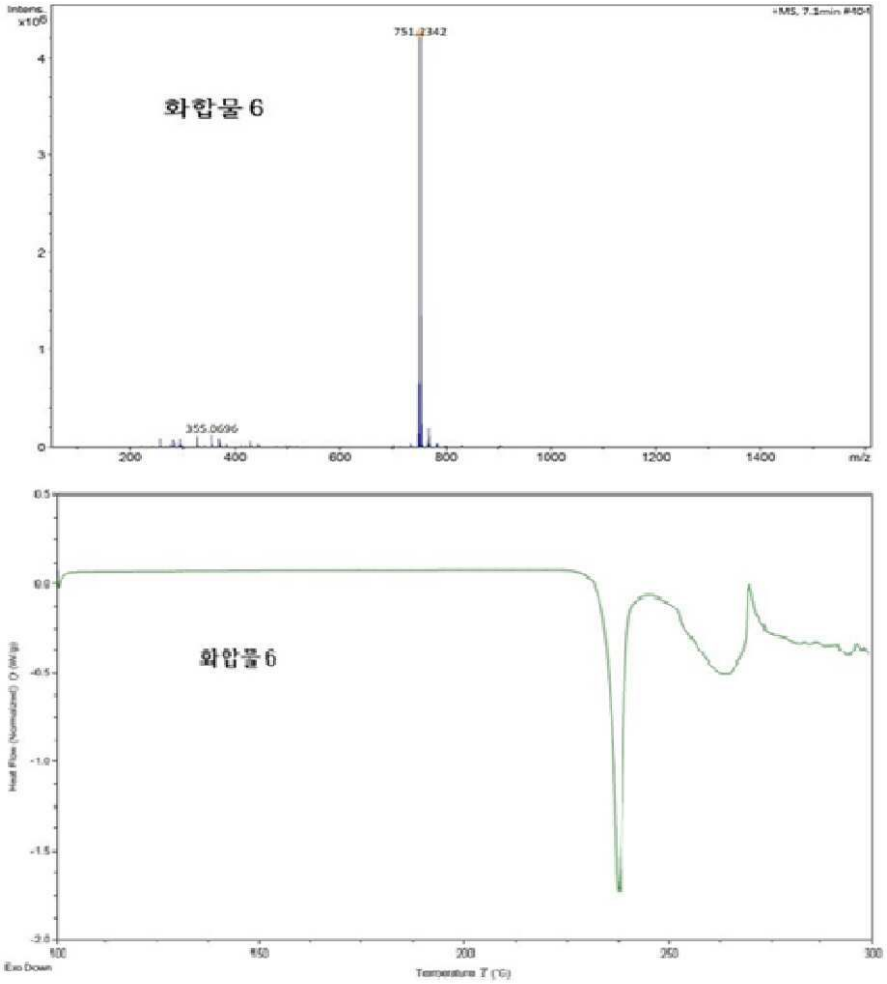
[0161] 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다. 따라서 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 해야 할 것이다.

도면

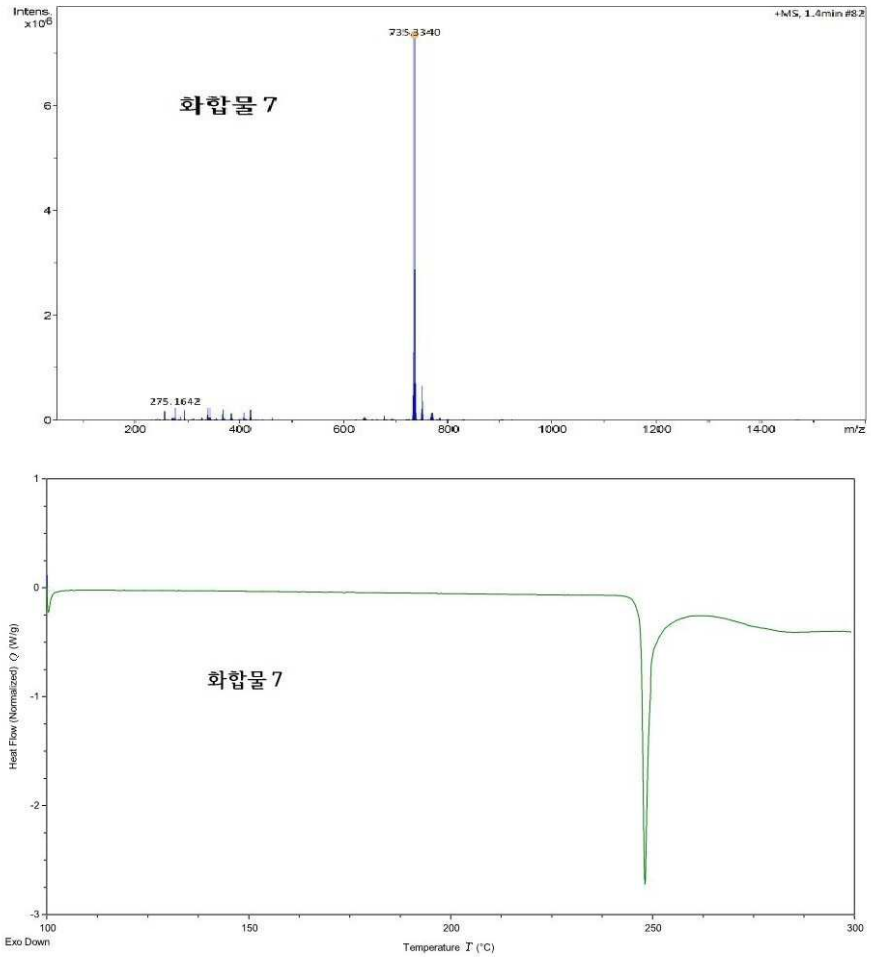
도면1


화합물 6
화합물 7
화합물 8
Abs.
Wavelength(nm)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

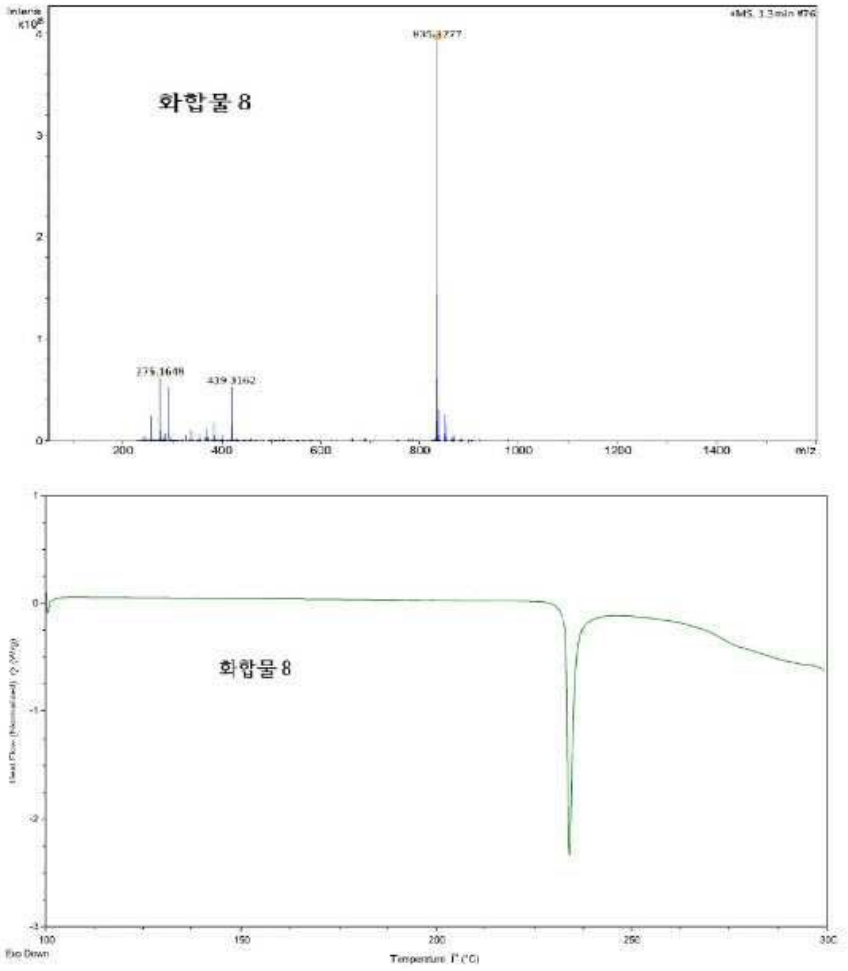
도면2



도면3


Intens.
x10^6
+MS, 1.4min #82
735.3340
화합물 7
275.1642
200
400
600
800
1000
1200
1400
m/z
Heat Flow (Normalized) Q (W/g)
화합물 7
Exo Down
Temperature T (°C)
100
150
200
250
300

도면4


화합물 8
835.4727
276.1648
439.3162
200
400
600
800
1000
1200
1400
m/z
화합물 8
Exo Down
Temperature (°C)