



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000236
(43) 공개일자 2017년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 12/32 (2006.01) C07D 311/80 (2006.01)
C08F 12/22 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)

(71) 출원인
(주)경인양행
인천광역시 서구 건지로 199 (석남동, (주)경인양행인천공장2동)

(52) CPC특허분류
C08F 12/32 (2013.01)
C07D 311/80 (2013.01)

(72) 발명자
박순현
경기도 수원시 장안구 장안로359번길 20, 202동 602호 (이복동, 수원장안힐스테이트)

(21) 출원번호 10-2015-0089234
(22) 출원일자 2015년06월23일
심사청구일자 2015년06월23일

김정기
경기도 안산시 상록구 충장로 533, 1127동 308호 (성포동, 주공11단지아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김애라

전체 청구항 수 : 총 14 항

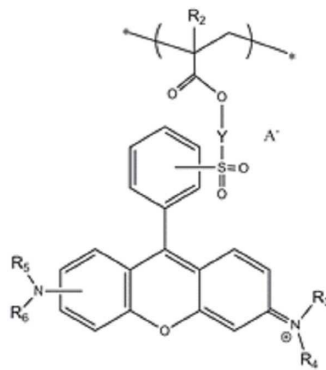
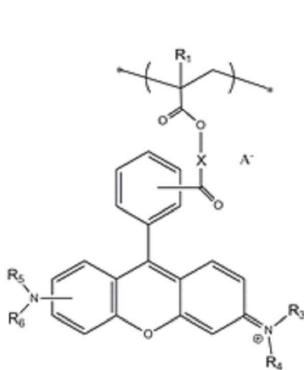
(54) 발명의 명칭 **크산텐계 고분자 화합물, 이를 포함하는 컬러필터용 수지 조성물 및 이를 이용한 컬러필터**

(57) 요약

본 발명은 컬러필터용 착색 수지 조성물로 사용되는 고분자 화합물에 관한 것으로서, 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 구조를 포함하는 고분자 화합물로서 내열성, 내광성이 우수하고, 내화학성이 개선되어 이를 이용하여 다양한 소재에 적용이 가능하며, 특히 디스플레이 소재인 컬러필터용 수지 조성물에 적용이 가능하다.

[화학식 1]

[화학식 2]



상기 화학식에서 치환기는 명세서에 정의된 바와 같다.

- (52) CPC특허분류
C08F 12/22 (2013.01)
C08K 5/0041 (2013.01)
C08L 25/18 (2013.01)
G02B 5/20 (2013.01)
C08L 2201/02 (2013.01)

최동일

서울특별시 중로구 창경궁로 265, 102동 1301호 (명륜2가, 아남아파트)

김정록

경기도 수원시 팔달구 팔달문로75번길 3-6 (지동)

- (72) 발명자

이윤아

서울특별시 도봉구 우이천로4라길 10 (창동)

이도경

인천광역시 남구 미추홀대로632번길 16 (주안동)

이민정

서울특별시 양천구 가로공원로66길 7, 403호 (신월동, 메이플라워)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10050575
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심개발사업
연구과제명	고색재현 박막 컬러필터용 소재 및 제조공정 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	주식회사 경인양행
연구기간	2014.10.01 ~ 2017.09.30

명세서

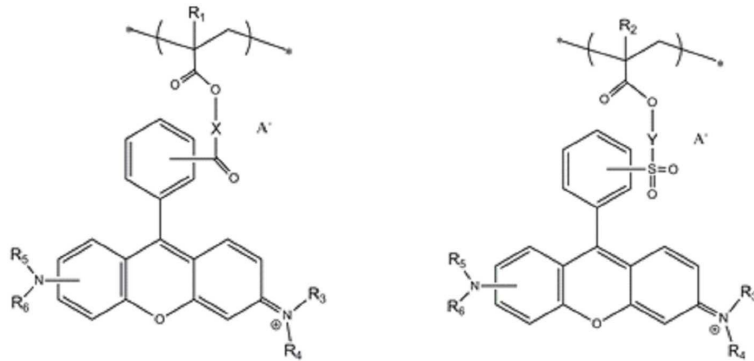
청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 구조를 포함하는 고분자 화합물:

[화학식 1]

[화학식 2]



상기 [화학식 1] 내지 [화학식 2]에서,

R₁, R₂는 각각 수소원자 또는 1 내지 5의 알킬기이고,

A⁻는 할론겐 음이온, 과할로겐산 음이온, 플루오르 착음이온, 알킬설페이트 음이온, 설펜산염 음이온 및 설펜 이미드 음이온 중에서 선택되며,

R₃, R₄, R₅, R₆는 각각 서로 독립적으로, 수소원자, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환 탄소수 7 내지 18의 아랄킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알콕시 알킬기, 또는 원자수 3 내지 18의 헤테로고리치환기이거나,

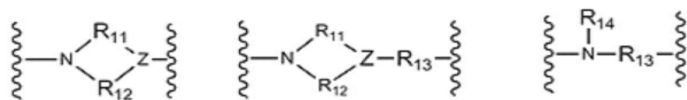
R₃, R₄ 또는 R₅, R₆가 인접한 질소원자와 함께 3 내지 18원 함질소 고리를 형성하고 있어도 되며,

X, Y는 각각 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]로 나타내어지며,

[구조식 1]

[구조식 2]

[구조식 3]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]에서,

R₁₁, R₁₂ 는 서로 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기이고,

Z는 CH 또는 질소원자이며,

R₁₃은 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기, 치환 또는 비치환 페닐렌기이며,

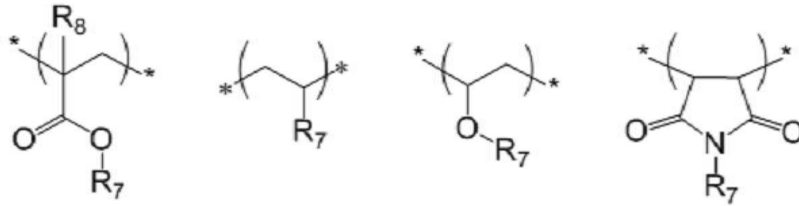
R₁₄는 수소원자, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환 탄소수 7 내지 18의 아랄킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알콕시 알킬기, 또는 3 내지 18원의 헤테로 고리치환기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

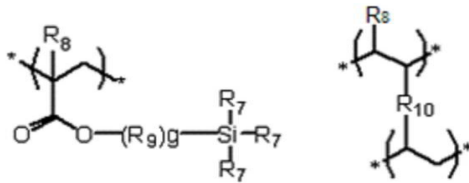
상기 고분자 화합물은 하기 [화학식 3] 내지 [화학식 8] 중에서 선택되는 하나 이상의 구조를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 화합물:

[화학식 3] [화학식 4] [화학식 5] [화학식 6]



[화학식 7]

[화학식 8]



상기 [화학식 3] 내지 [화학식 8]에서,

R₇은 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 헤테로고리를 치환기로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 3 내지 18원의 헤테로고리치환기, 에폭시기를 치환기로 갖는 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환 탄소수 7 내지 18의 아릴킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 18의 아실기, 알릴기, 신나밀기 중에서 선택되고,

R₈은 수소원자 또는 1 내지 5의 알킬기이고,

R₉는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기이고,

g는 0 또는 1이며,

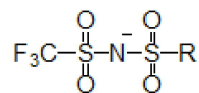
R₁₀은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

A⁻는 플루오르화알킬술폰산 음이온, 테트라플루오르보레이트, 테트라시아노보레이트, 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트, 또는 하기 [구조식 4]로 표시되는 음이온인 고분자 화합물:

[구조식 4]



상기 [구조식 4]에서,

R은 트리플루오르메틸기, 치환 또는 비치환된 페닐기 및 치환 또는 비치환 나프틸기 중에서 선택되는 것이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R₃, R₄가 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이거나,

R₃ 및 R₄가 인접한 질소원자와 함께 3 내지 10원 합질소 고리를 형성하고,

상기 R₅, R₆이 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이거나, R₅ 및 R₆이 인접한 질소원자와 함께 3 내지 10원 합질소 고리를 형성하고,

상기 R₁₁, R₁₂는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬렌이고,

Z는 CH 또는 질소원자이며,

상기 R₁₃은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌이며,

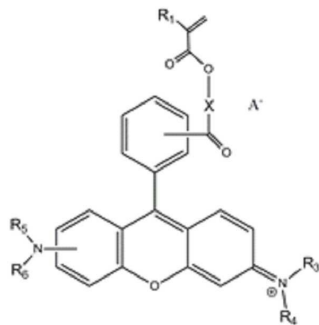
상기 R₁₄는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬인 고분자 화합물.

청구항 5

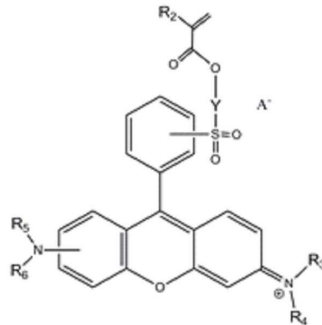
제1항에 있어서,

상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]는 하기 [화학식 9] 또는 [화학식 10]로 표시되는 단량체로부터 합성된 것인 고분자 화합물:

[화학식 9]



[화학식 10]



상기 [화학식 9] 내지 [화학식 10]에서,

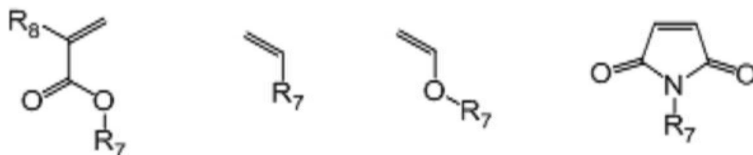
A⁻, X, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆의 정의는 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 2]에서의 정의와 동일하다.

청구항 6

제2항에 있어서,

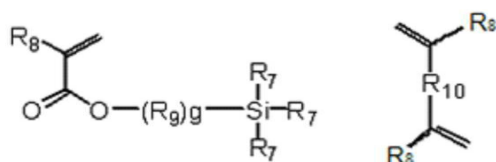
상기 [화학식 3] 내지 [화학식 8]은 각각 하기 [화학식 11] 내지 [화학식 16]로 표시되는 단량체로부터 합성된 것인 고분자 화합물:

[화학식 11] [화학식 12] [화학식 13] [화학식 14]



[화학식 15]

[화학식 16]



상기 [화학식 11] 내지 [화학식 16]에서,

R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} 및 g 의 정의는 [화학식 3] 내지 [화학식 8]의 정의와 동일하다.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 염료 고분자 화합물은 중량평균분자량(Mw)이 2,000 내지 150,000인 것인 고분자 화합물.

청구항 8

착색제, 바인더 수지, 반응성 불포화 화합물, 중합 개시제, 유기용제, 및 첨가제를 포함하며,

상기 착색제는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 고분자 화합물을 포함하는 것인 컬러필터용 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 착색제는 안료 화합물, 염료 화합물 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 컬러필터용 수지 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 착색제는 수지 조성물 총 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 50 중량%인 것인 컬러필터용 수지 조성물.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 반응성 불포화 화합물은 열경화성 단량체나 올리고머, 광경화성 단량체나 올리고머 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것인 컬러필터용 수지 조성물.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 중합 개시제는 열중합 개시제, 광중합 개시제 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인 컬러필터용 수지 조성물.

청구항 13

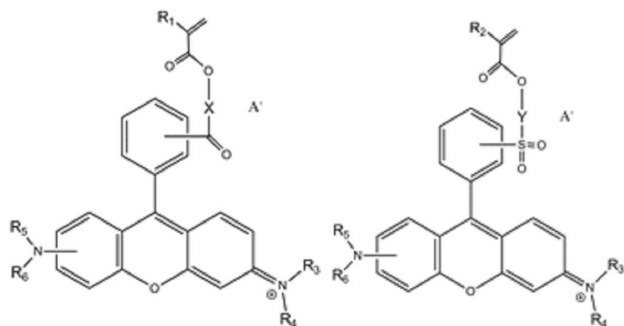
제1항에 따른 염료 고분자 화합물을 착색제로 사용한 컬러필터.

청구항 14

하기 [화학식 9] 또는 [화학식 10]으로 표시되는 크산텐계 화합물.

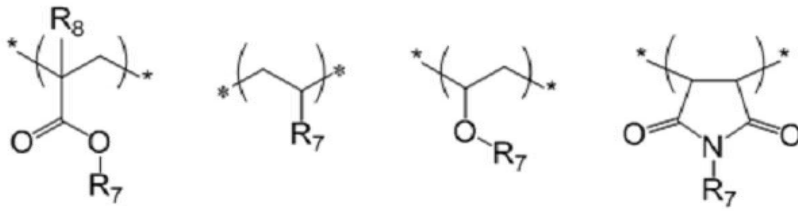
[화학식 9]

[화학식 10]



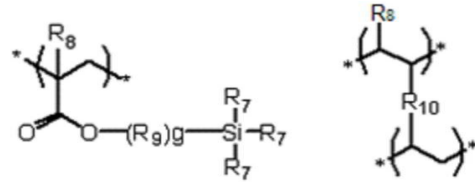
식 3] 내지 [화학식 8] 중에서 선택되는 구조를 더 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 5] [화학식 6]



[0013]

[0014] [화학식 7] [화학식 8]



[0015]

[0016] 또한, 본 발명은 고분자 화합물을 포함하는 착색제, 바인더 수지, 반응성 불포화 화합물, 중합 개시제, 유기용제 및 첨가제를 포함하는 컬러필터용 수지 조성물을 제공하고, 상기 화합물이 본 발명에 따른 고분자 화합물인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 고분자 화합물은 착색제로 내열성과 내광성이 우수한 크산텐계 화합물을 중합하여 합성한 고분자 화합물로서, 종래 크산텐계 화합물의 취약한 내화학성을 개선하여 내열성, 내광성, 내화학성이 우수한 것을 특징으로 하여 컬러필터 수지 조성물의 착색제로 유용하게 사용할 수 있다.

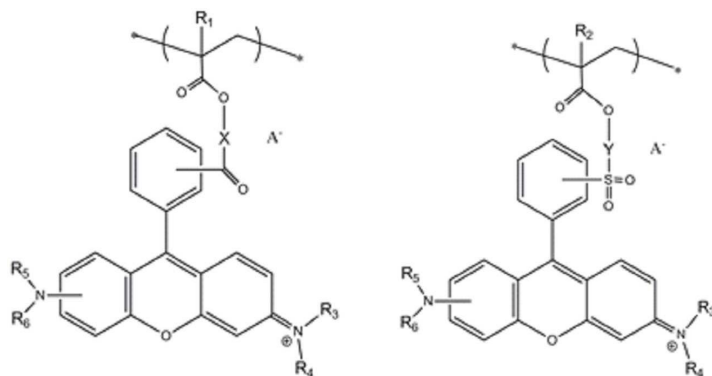
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 측면은 컬러필터용 수지 조성물에 적합한 고분자 화합물에 관한 것으로서, 내열성, 내광성, 내화학성 등이 우수한 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 따른 고분자 화합물은 하기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 크산텐계 화합물 구조를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] [화학식 1] [화학식 2]



[0022]

[0023] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 2]에서,

[0024] A⁻는 할론겐 음이온, 과할로젠산 음이온, 플루오르 착음이온, 알킬설페이트 음이온, 설펜산염 음이온 및 설펜 이미드 음이온 중에서 선택되고,

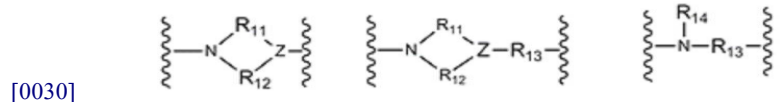
[0025] R₁, R₂는 수소원자 또는 1 내지 5의 알킬기이며,

[0026] R₃, R₄, R₅, R₆는 각각 서로 독립적으로, 수소원자, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 치환 또는 비치환 탄소수 7 내지 18의 아랄킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알콕시 알킬기, 또는 3 내지 18원의 헤테로고리치환기이거나,

[0027] R₃, R₄ 또는 R₅, R₆가 인접한 질소원자와 함께 3 내지 18원 합질소 고리를 형성하고 있어도 되며,

[0028] X, Y는 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]으로 나타내어지고,

[0029] [구조식 1] [구조식 2] [구조식 3]



[0031] 상기 [구조식 1] 내지 [구조식 3]에서

[0032] R₁₁, R₁₂ 는 서로 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기이고,

[0033] Z는 CH 또는 질소원자이며,

[0034] R₁₃은 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환 페닐렌기이고,

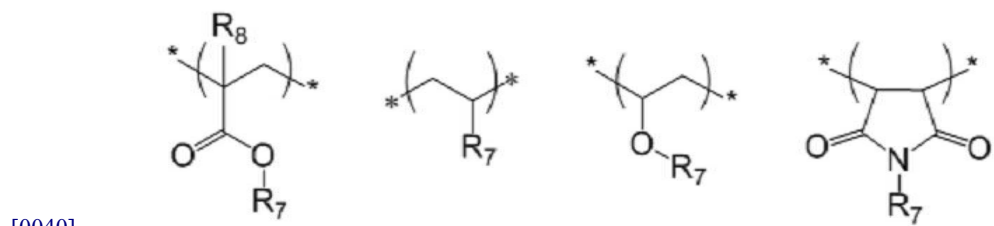
[0035] R₁₄는 수소원자, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며, 치환 또는 비치환 탄소수 7 내지 18의 아랄킬기, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알콕시 알킬기, 또는 3 내지 18원 헤테로고리치환기이다.

[0036] 화학식에 표시된 *는 연결 부위를 나타낸다.

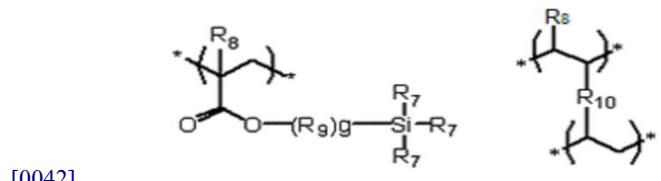
[0037] 본 명세서에서, ‘치환 또는 비치환된’이라는 표현은 해당 치환기가 갖고 있는 수소원자 중 하나 이상이 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 이소시아네이트기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있음을 의미한다.

[0038] 본 발명의 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 크산텐계 화합물 구조를 포함하는 고분자 화합물은 하기 [화학식 3] 내지 [화학식 8] 중에서 선택되는 구조를 더 포함할 수 있다.

[0039] [화학식 3] [화학식 4] [화학식 5] [화학식 6]



[0041] [화학식 7] [화학식 8]



[0043] 상기 [화학식 3] 내지 [화학식 8]에서,

[0044] R₇은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 헤테로고리를 치환기로 갖는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 3 내지 18원의 헤테로고리치환기, 에폭시기를 치환기로 갖는 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의

아릴기, 치환 또는 비치환 탄소수 7 내지 18의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 18의 아실기, 알릴기, 신나밀기 중에서 선택되고,

[0045] R₈는 수소 또는 1 내지 5의 알킬기이고,

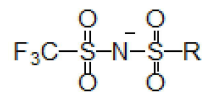
[0046] R₉는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기이고,

[0047] g는 0 또는 1이며,

[0048] R₁₀는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 18의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환 탄소수 1 내지 18의 알킬렌기 또는 치환 또는 비치환 탄소수 6 내지 18의 아릴렌기이다.

[0049] 또한, 상기 A⁻ 음이온은 플루오르화알킬술폰산 음이온, 테트라플루오르보레이트, 테트라시아노보레이트, 테트라키스(펜타플루오르페닐)보레이트, 또는 하기 [구조식 4]로 표시되는 음이온일 수 있다.

[0050] [구조식 4]



[0051]

[0052] 상기 [구조식 4]에서,

[0053] R은 트리플루오르메틸기, 치환 또는 비치환된 페닐기 및 치환 또는 비치환 나프틸기 중에서 선택될 수 있다.

[0054] 또한 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 2]에서, 상기 R₃, R₄가 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이거나, R₃ 및 R₄가 인접한 질소원자와 함께 3 내지 10원 함질소 고리를 형성하고,

[0055] 상기 R₅, R₆이 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이거나, R₅ 및 R₆이 인접한 질소원자와 함께 3 내지 10원 함질소 고리를 형성하고,

[0056] 상기 R₁₁, R₁₂는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,

[0057] Z는 CH 또는 질소원자이며,

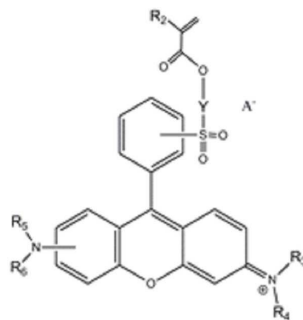
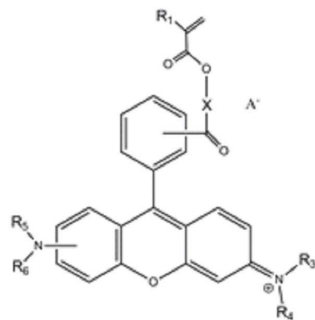
[0058] 상기 R₁₃은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌이며,

[0059] 상기 R₁₄는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬 인 것일 수 있다.

[0060] 또한, 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]는 하기 [화학식 9] 또는 [화학식 10]로 표시되는 화합물을 단량체로 이용하여 중합반응을 통해 합성된 것을 특징으로 한다.

[0061] [화학식 9]

[화학식 10]



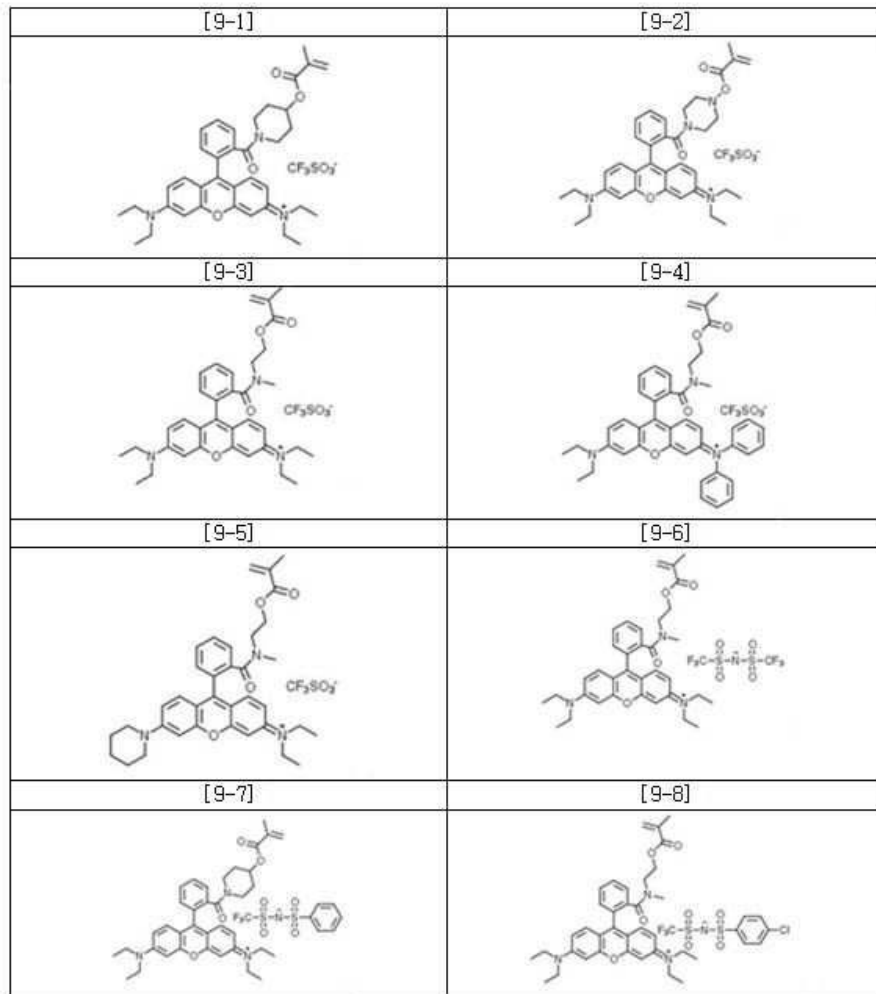
[0062]

[0063] 상기 [화학식 9] 내지 [화학식 10]에서,

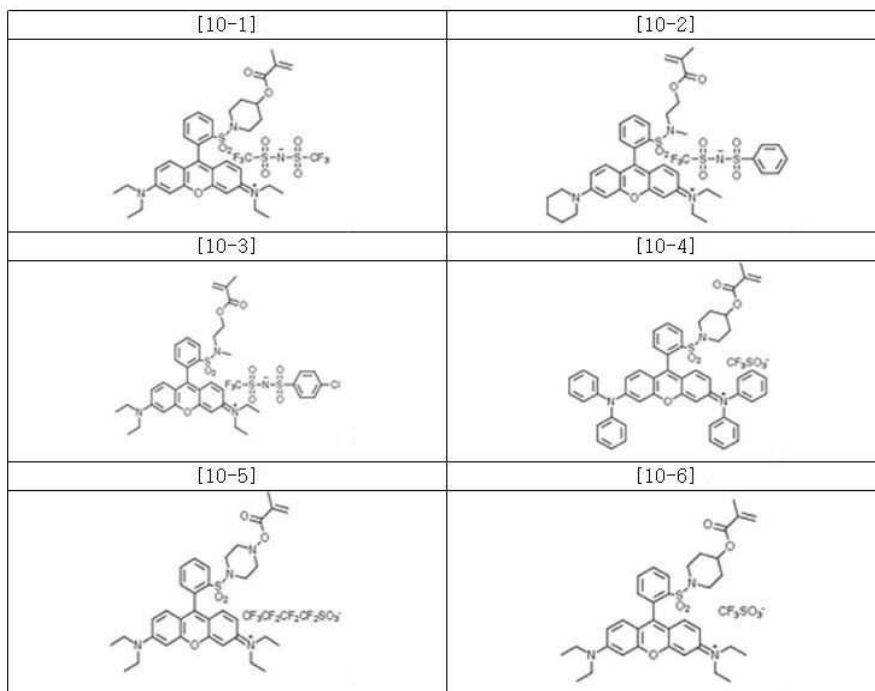
[0064] A⁻, X, Y, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆의 정의는 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 2]에서의 정의와 동일하다.

[0065]

상기 [화학식 9] 내지 [화학식 10]로 나타내어지는 화합물은 구체적으로 하기 구조로 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.



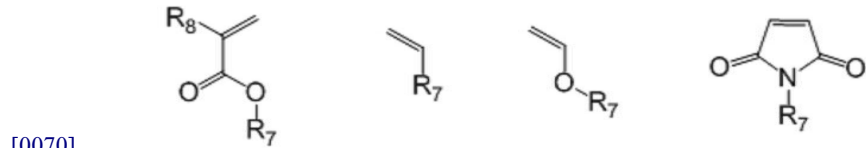
[0066]



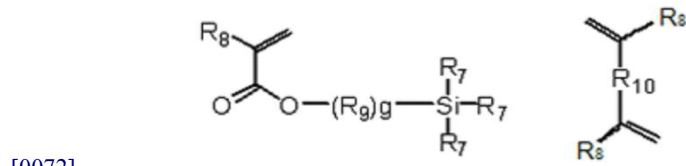
[0067]

[0068] 또한, 상기 [화학식 3] 내지 [화학식 8]은 각각 하기 [화학식 11] 내지 [화학식 16]로 표시되는 단량체로부터 합성된 것을 특징으로 한다.

[0069] [화학식 11] [화학식 12] [화학식 13] [화학식 14]



[0071] [화학식 15] [화학식 16]



[0073] 상기 [화학식 11] 내지 [화학식 16]에서, R₇, R₈, R₉, R₁₀ 및 g의 정의는 [화학식 3] 내지 [화학식 8]의 정의와 동일하다.

[0074] 본 발명에 따른 고분자 화합물은 중량평균분자량(Mw)이 2,000 내지 150,000일 수 있다.

[0075] 본 발명의 다른 과제는 컬러필터용 수지 조성물에 관한 것으로서, 착색제로 상기 [화학식 1] 또는 [화학식 2]로 표시되는 구조를 반드시 포함하는 크산텐계 고분자 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하고, 바인더 수지, 반응성 불포화 화합물, 중합 개시제, 유기용제 및 첨가제를 포함할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 착색제는 컬러필터의 색좌표 및 색보정 등을 고려하여 본 발명에 따른 [화학식 1] 또는 [화학식 2]의 고분자 화합물과 함께 선택적으로 1종 이상의 염료 화합물 또는 안료 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0077] 상기 염료 화합물로는 트리아릴메탄 염료 등이 있으며, 상기 안료 화합물로는 청색안료에 해당하는 것이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있는 것이지만, 바람직하게는 컬러 인덱스(The Society of Dyers and Colourists 출판)에서 피그먼트로 분류되어 있는 화합물을 들 수 있다. 구체적인 예로는 C.I. 청색안료(Color Index Pigment Blue) 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 60 등을 들 수 있다.

[0078] 또한, 상기 착색제는 컬러필터용 수지 조성물 총중량에 대하여 0.01% 내지 50중량%로 포함할 수 있다.

[0079] 상기 바인더 수지는 결합력을 나타낼 수 있는 수지이면 특별히 제한되지 않으며, 특히 공지되어 있는 필름형성 수지일 수 있으며, 바람직하게는 광중합성 불포화 결합을 갖는 수지일 수 있다.

[0080] 구체적으로는, 셀룰로오스 수지, 특히 카르복시메틸히드록시에틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 셀룰로오스, 아크릴산 수지, 알키드 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리아미드, 폴리아미드-이민, 폴리이미드 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나이상일 수 있으며, 바람직하게는, 아크릴산 수지일 수 있다.

[0081] 보다 구체적으로, 중합성 단량체의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어 메틸메타아크릴레이트, 에틸메타아크릴레이트, 프로필메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 스티렌 및 스티렌 유도체, 메타아크릴산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 모노알킬 말레이트와 같은 카르복시기를 함유한 중합성 단량체, 및 메타아크릴산, 스티렌 및 스티렌 유도체와 같은 중합성 단량체들 간의 공중합체가 유용하며, 또한 옥시란 고리와 에틸렌계 불포화 화합물을 각각 함유하는 화합물, 예를 들어, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 아크릴로일 글리시딜 에테르 및 모노알킬글리시딜 이타코네이트 등과 카르복실-함유 중합 화합물의 반응 생성물, 또한 히드록실기와 에틸렌계 불포화 화합물(불포화 알코올)을 각각 함유하는 화합물 예를 들어, 알릴 알코올, 2-부텐-4-올, 올레일 알코올, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드 등과 카르복시-함유 중합 화합물의 반응 생성물이 있으며, 이러한 바인더는 이소시아네이트기가 없는 불포화 화합물을 함유할 수도 있다.

[0082] 상기 바인더의 불포화도의 당량(불포화 화합물 당 바인더의 분자량)은 적당한 광중합성뿐만 아니라 필름 경도를

제공하기 위해 일반적으로 200 내지 3,000이고, 특히 230 내지 1,000 범위일 수 있다. 필름 노광 후 충분한 알칼리 현상성을 제공하기 위해 산가는 일반적으로 20 내지 300이며, 특히 40 내지 200일 수 있다. 바인더의 평균 분자량은 1,500 내지 200,000 특히 10,000 내지 50,000 g/mol이 바람직하다.

[0083] 상기 반응성 불포화 화합물은 열경화성 단량체나 올리고머, 광경화성 단량체나 올리고머 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고, 바람직하게는 상기 광경화성 단량체일 수 있으며, 분자 내에 하나 이상의 반응성 이중결합 및 추가 반응성기를 함유할 수 있다.

[0084] 이와 관련하여 유용한 광경화성 단량체는 특히 반응성 용매 또는 반응성 희석제, 예를 들어 모노-, 디-, 트리- 및 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 비닐 에테르, 그리시딜 에테르 등이다. 추가 반응성기에는 아릴, 히드록실, 포스페이트, 우레탄, 2차아민, N-알콕시메틸기 등이 포함된다.

[0085] 이런 종류의 단량체들은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [Roempp, Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thiem Verlag Stuttgart-New York, 1998, p 491/492]에 언급되어 있다. 단량체의 선택은 특히 사용되는 조사의 종류 및 강도, 광개시체에 의한 목적 반응 및 필름 특성에 좌우된다. 이들 광경화성 단량체는 단독으로 또는 단량체의 조합으로 사용하는 것도 가능하다.

[0086] 상기 중합 개시제는 열경화 개시제, 광경화 개시제 또는 이들의 조합일 수 있으며, 바람직하게는 광경화 개시제일 수 있고, 이러한 광경화 개시제는 가시광선 또는 자외선의 흡수결과, 예를 들어 상기 단량체 및/또는 바인더의 중합 반응을 유도할 수 있는 반응 중간체를 형성하는 화합물이다. 광개시제 또는 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [Roempp, Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thiem Verlag Stuttgart-New York, 1998, p 445/446]으로부터 알 수 있다.

[0087] 상기의 유기 용제는 예를 들어, 케톤, 알킬렌 글리콜 에테르, 알코올 및 방향족 화합물이다. 케톤 군에는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논 등이 있고, 알킬렌 글리콜 에테르 군에는 메틸셀로솔브(에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 부틸셀로솔브(에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르), 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 이소프로필 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 t-부틸 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 이소프로필 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 t-부틸 에테르 아세테이트 등이 있고, 알코올 군에는 메틸 알코올, 에틸 알코올, 이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, 3-메틸-3-메톡시 부탄올 등이 있고, 방향족 용매 군에는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, N-메틸-2-피롤리돈, 에틸 N-히드록시메틸피롤리돈-2 아세테이트 등이 있다. 추가의 다른 용매로는 1,2-프로판디올 디아세테이트, 3-메틸-3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로푸란 등이 있다. 이 용매들은 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

[0088] 상기의 추가 첨가제는 각각의 목적에 부합하는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있을 것이다. 바람직한 예로 표면 질감을 향상시키기 위해서, 지방산, 지방아민, 알코올류, 대두유(Bean oil), 왁스, 로진, 레진류, 벤조트리아졸 유도체 등이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 상기 지방산으로는 스테아르산(Stearic acid) 또는 베헨산(Behenic acid) 등이 사용될 수 있고, 지방산아민으로는 스테아릴아민(Stearylamine) 등이 사용될 수 있다.

[0089] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

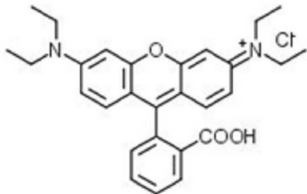
[0090] **합성예**

[0091] **염료 화합물의 합성**

[0092] 상기 [화합식 9] 내지 [화합식 10]으로 표시되는 화합물로서, 고분자 화합물의 합성하기 위해 염료 화합물을 합성하였다.

[0093] **합성에 1. [염료화합물 1]의 합성**

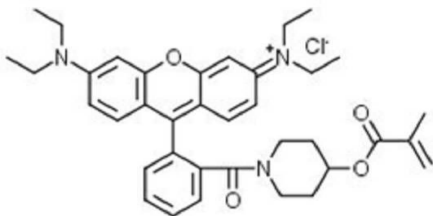
[0094] (1) 반응기에 무수프탈산 15.7 g와 3-(N,N-디메틸아미노)페놀 15 g을 1,2-디클로로벤젠 56.7 g에 첨가한 후, 175 °C로 승온하여 1 시간 동안 교반하였다. 1 시간 후 3-디메틸아미노페놀 10 g을 삼등분해서 투입하였고, 투입 완료 후 175 °C에서 12 시간 반응 교반하였다. 반응 완료 후 25 °C 이하로 냉각 후 3% 수산화나트륨 수용액 100 g을 투입한 후 30 분 동안 교반하였다. 유기층을 분리한 후 4.5% 황산 330 g을 투입한 후 30 분 동안 교반하였다. 물층을 분리한 후 35% 염산 30 g과 염화나트륨 15 g를 투입한 후 60 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각 후 결정체를 여과하였으며, 2% 염산 300 g 을 투입하여 수세한 후 80 °C에서 건조하여 하기 [화학식 A]의 화합물 30g을 얻었다.



[0095] [화학식 A]

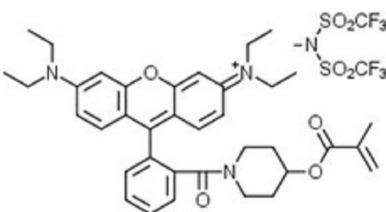
[0097] (2) 상기 1-(1)에서 수득한 [화학식 A] 15.0 g을 디클로로메탄 210.0 g에 투입한 후 25 °C 이하에서 교반하였다. 염화티오닐 12.9 g를 25 °C 이하에서 30 분 동안 적가하였다. 투입 완료 후 N,N-디메틸포름아미드 1.3 g를 25 °C 이하에서 30 분 동안 적가하였다. 적가 완료 후 반응온도를 40 °C로 승온하였다. 같은 온도에서 1 시간 동안 교반 유지하고, 반응 완료 후 25 °C 이하로 냉각한 후 반응액을 빙수 300 g에 투입하였다. 투입 완료 후 유기층을 분리한 후 0 °C이하로 냉각하였다. 2-히드록시피페리딘과 트리에틸아민을 혼합한 후 5 °C 이하에서 천천히 적가하였다. 완료 후 5 °C 이하에서 2 시간 동안 교반한 후 methacrylic anhydride 10 g을 넣고 14 시간 가열환류한다. 그 후 물 200 g과 염산 10 g을 투입하였다. 층분리 후 유기층을 농축한후 건조하여 하기 [화학식 B]의 화합물 10.0 g을 얻었다.

[0098] [화학식 B]



[0099] (3) 상기 1-(2)에서 수득한 [화학식 B] 10.0 g을 디클로로메탄 100 g에 투입하여 25 °C에서 용해시켰다. 별도의 반응기에 리튬 비스(트리플루오르메탄)술포네이트 11.3 g를 물 200 g에 녹인 후 [화학식 B] 용해액에 30 분 동안 적가한 후에 약 1 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후 유기층을 분리한 후 용매를 증류하여 제거한 후, 메탄올 50 g을 투입하여 1 시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 물 200 g에 약 1 시간 동안 적가하여 결정을 석출시켰다. 결정을 여과한 후 물 200g로 세정한 후 30 °C에서 감압 건조하여 하기 [염료화합물 1] 화합물 9.0 g을 얻었다.

[0101] [염료화합물 1]



[0102]

[0103] **합성예 2. [염료화합물 2 내지 8]의 합성**

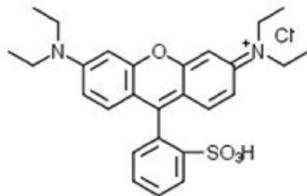
[0104] (2) 상기 1-(1)에서 수득한 [화합식 A]의 화합물을 가지고 1-(2) 내지 (3)에서 합성한 방법과 동일한 방법으로 합성하였다. 다만 사용한 아민과 염은 [표 1]과 같이 대체하여 합성하였다.

표 1

구분	아민	염
염료화합물 2	4-하이드록시피페리딘	리튬 플루오르화알킬술포산
염료화합물 3	페리딘4-하이드록시피	리튬 테트라플루오르보레이트
염료화합물 4	4-하이드록시피페리딘	리튬 테트라시아노보레이트
염료화합물 5	2-메틸아미노에탄올	리튬 비스트리플루오르메탄술포네이드
염료화합물 6	2-메틸아미노에탄올	리튬 플루오르화알킬술포산
염료화합물 7	2-메틸아미노에탄올	리튬 테트라플루오르보레이트

[0106] **합성예 3. [염료화합물 8]의 합성**

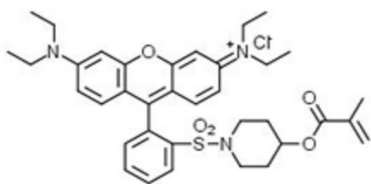
[0107] [화합식 C]



[0108]

[0109] (1) 상기 [화합식 C] 15.0 g을 디클로로메탄 210.0 g에 투입한 후 25 °C 이하에서 교반하였다. 염화티오닐 12.9 g를 25 °C 이하에서 30 분 동안 적가하였다. 투입 완료 후 N,N-디메틸포름아미드 1.3 g를 25 °C 이하에서 30 분 동안 적가하였다. 적가 완료 후 반응온도를 40 °C로 승온하였다. 같은 온도에서 1 시간 동안 교반 유지하고, 반응 완료 후 25 °C 이하로 냉각한 후 반응액을 빙수 300 g에 투입하였다. 투입 완료 후 유기층을 분리한 후 0 °C 이하로 냉각하였다. 2-히드록시피페리딘과 트리에틸아민을 혼합한 후 5 °C 이하에서 천천히 적가하였다. 완료 후 5 °C 이하에서 2 시간 동안 교반한 후 methacrylic anhydride 10 g을 넣고 14 시간 가열환류하였다. 그 후 물 200 g과 염산 10 g을 투입하였다. 층분리 후 유기층을 농축한후 건조하여 하기 [화합식 D]의 화합물 10.0 g을 얻었다.

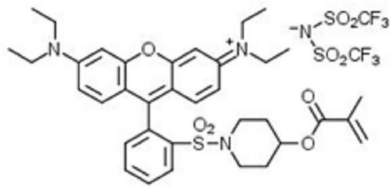
[0110] [화합식 D]



[0111]

[0112] (2) 상기 3-(1)에서 수득한 [화합식 D] 10.0 g을 디클로로메탄 100 g에 투입하여 25 °C에서 용해시켰다. 별도의 반응기에 리튬 비스트리플루오르메탄술포네이드 11.3 g를 물 200 g에 녹인 후 [화합식 D] 용해액에 30 분 동안 적가한 후에 약 1 시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후 유기층을 분리한 후 용매를 증류하여 제거한 후, 메탄올 50 g을 투입하여 1 시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 물 200 g에 약 1 시간 동안 적가하여 결정을 석출시켰다. 결정을 여과한 후 물 200g로 세정한 후 30 °C에서 감압 건조하여 하기 [염료화합물 9] 화합물 8.0 g을 얻었다.

[0113] [염료화합물 8]



[0114]

[0115] **합성예 4. [염료화합물 9 내지 12]의 합성**

[0116] (1) [화학적식 C]을 가지고 3-(1) 내지 (2)에서 합성한 방법과 동일한 방법으로 합성하였다. 다만 사용한 아민과 염은, [표 2]와 같이 대체하여 합성하였다.

표 2

구분	아민	염
염료화합물 9	4-하이드록시피페리딘	리튬 플루오르화알킬술포산
염료화합물 10	2-메틸아미노에탄올	리튬 비스트리플루오르메탄술포네이미드
염료화합물 11	2-메틸아미노에탄올	리튬 플루오르화알킬술포산
염료화합물 12	2-메틸아미노에탄올	리튬 테트라플루오르보레이트

[0118] **고분자 화합물의 합성**

[0119] 상기 [화학적식 9] 내지 [화학적식 10]으로 표시되는 화합물로서, 상기 [염료 화합물 1 내지 12]에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 중합하거나, 이들 화합물과 [화학적식 11] 내지 [화학적식 16]로 나타내어지는 단량체 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 공중합하여 고분자 화합물을 얻었다.

[0120] 이때 [화학적식 11] 내지 [화학적식 16]에 해당하는 단량체 화합물을 하기 [표 3]과 같이 선정하였다(이하, a) 내지 q)는 [표 3]의 화합물을 지칭한다).

표 3

구분	화합물
a)	메틸 메타아크릴레이트
b)	2-에틸헥실 아크릴레이트
c)	2-에틸헥실 메타아크릴레이트
d)	신나밀 메타아크릴레이트
e)	이소보닐 메타아크릴레이트
f)	1-아다만틸 메타아크릴레이트
g)	벤질 메타아크릴레이트
h)	글리시딜 메타아크릴레이트
i)	3-메타아크릴옥시메틸-3-에틸옥세탄
j)	3,4-에폭시 시클로헥실메틸 메타아크릴레이트
k)	메타아크릴산
l)	비닐 아세테이트
m)	시클로헥실 비닐 에테르
n)	다이아이소프로페닐벤젠
o)	3-(트리메톡시실릴)프로필 메타아크릴레이트
p)	N-페닐 말레이미드
q)	2-이소시아네이트에틸 메타아크릴레이트

[0122] **합성예 1 내지 13**

[0123] 50 mL Flask에 염료화합물 ([1] 내지 [12]의 화합물) 3.0 g과 중합성 모노머 화합물(표 1의 화합물 a 내지 q)을 하기 [표 4]의 조성으로, AIBN 0.30 g, MEK 44.00 g과 함께 투입하고 환류장치를 설치한 후, 교반 용해하

였다. 질소 Purge를 진행한 후, 온도를 승온하여 24 시간동안 환류하여, 고분자 화합물을 합성하였다. 상온으로 냉각하고 감압농축 후, 진공 건조하여 각각 합성예의 중량 평균 분자량(Mw), 분산도를 [표 5]에 나타내었다.

표 4

(단위 : g)

합성예	염료 화합물	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	r
1	1	0.2					0.6			0.5		0.7			0.8			
2	2						0.4			0.5		0.8			0.7			
3	3					0.4		0.6			0.3	0.5		0.7				
4	4	0.2			0.3				0.4			0.7	0.3					0.8
5	5		0.9							0.5		0.5						0.8
6	6				0.6		0.6					0.8				0.6		
7	7	0.7										0.5		0.8				0.7
8	8				0.3			0.4		1.0		0.9						
9	9			0.7			0.2		0.9			0.7						
10	10					0.6		0.2			0.3	0.7			0.9			
11	11	0.4									1.0	0.4				0.7		
12	12	1.0			0.5								0.5					0.6
13	1																	

표 5

합성예	Mw	분산도	합성예	Mw	분산도
1	10201	1.85	8	7146	1.65
2	8352	1.65	9	9531	2.16
3	9468	1.84	10	10562	1.84
4	7923	1.95	11	9956	1.92
5	8167	1.67	12	8165	1.95
6	9086	1.93	13	6893	1.66
7	8795	1.73			

컬러필터용 수지 조성물의 제조

실시예 1

다음과 같은 조성으로 수지 조성물을 제조하였다.

바인더 수지로서 벤질메타아크릴레이트/메타아크릴산(질량비 60:40)의 공중합체(Mw=20000) 1.4 g, 아크릴 모노머로서 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 5.0 g, 상기 합성예 1에 따라 제조된 염료 고분자 화합물 1.9 g, 광중합 개시제로서 BASF사의 Irgacure OXE-02 1.0 g, 용제로서 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA) 40.7 g을 사용하였으며, 이를 혼합한 후 2시간 교반하여 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 2 내지 13

고분자 화합물을 하기 [표 6]의 고분자 화합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 수지 조성물을 제조하였다.

표 6

구분	염료 고분자화합물	구분	염료 고분자화합물
실시예 2	합성예 2	실시예 3	합성예 3
실시예 4	합성예 4	실시예 5	합성예 5
실시예 6	합성예 6	실시예 7	합성예 7
실시예 8	합성예 8	실시예 9	합성예 9

실시예 10	합성예 10	실시예 11	합성예 11
실시예 12	합성예 12	실시예 13	합성예 13

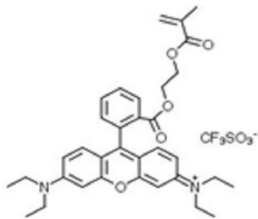
[0133] **비교예 1 내지 비교예 4**

[0134] 상기 실시예 1과 동일한 조성으로 수지 조성물을 제조하였으며, 다만 합성예 1과 같이 본 발명에 따른 고분자 화합물이 아닌 하기 [표 7]와 같은 화합물을 이용하여 비교예 1 내지 비교예 4에 따른 수지 조성물을 제조하였다.

표 7

구분	화합물	구분	화합물
비교예 1	rhodamine B	비교예 2	염료화합물 [A]
비교예 3	염료화합물 4	비교예 4	염료화합물 10

[0136] [염료화합물 A]



[0137]

[0138] **실험예**

[0139] **내열성 측정**

[0140] 내열성 측정을 위해 10 cm × 10 cm의 유리기판 위에 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 수지 조성물을 각각 2 μm 두께로 스핀 코팅하여 90 °C의 핫플레이트에서 3 분 동안 프리베이킹(pre-bake)을 수행한 후, 상온에서 1 분 동안 냉각하였다. 이를 노광기를 이용하여 100 mJ/cm²의 노광량(365 nm 기준)으로 노광하였다.

[0141] 이후, 230 °C의 컨벡션 오븐(convection oven)에서 30 분 동안 포스트베이킹(postbake)을 수행한 후, 분광광도계인 Otsuka electronic사의 MCPD3700을 사용하여 색 특성을 확인하고, 230 °C 컨벡션 오븐에서 1시간 추가로 열처리를 진행한 후, 다시 색 특성을 확인하여 ΔEab*값을 구하여 하기 [표 4]에 나타내었다.

[0142] **내광성 측정**

[0143] 내열성 측정과 동일한 방법으로 스핀코팅, 노광, 포스트베이킹을 진행 한 후, 분광광도계인 Otsuka electronic사의 MCPD3700을 사용하여 색 특성을 확인하고, Q-sun Xenon Chamber에서 1.34W/m²/nm (at 420nm)의 조도로 8 시간 조사한 후, 다시 색 특성을 확인하여 ΔEab*값을 구하여 하기 [표 4]에 나타내었다.

[0144] **내화학적 측정**

[0145] 내열성 측정과 동일한 방법으로 스핀코팅, 노광, 포스트베이킹을 진행 한 후, 분광광도계인 Otsuka electronic사의 MCPD3700을 사용하여 색 특성을 확인하고, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)에 80 °C에서 30분간 침지시켰다. 용매에 침지시키기 전과 후의 시편을 색 특성 변화를 확인하였다. 이의 결과는 하기 [표 8]에 나타냈다.

표 8

구분	내열성 ΔEab*	내광성 ΔEab*	내화학적 ΔEab*	구분	내열성 ΔEab*	내광성 ΔEab*	내화학적 ΔEab*
실시예 1	3.51	4.65	1.28	실시예 2	3.38	3.37	1.53
실시예 3	3.34	3.08	1.67	실시예 4	3.03	4.59	1.18
실시예 5	3.26	4.76	0.65	실시예 6	2.01	3.61	1.84
실시예 7	1.61	3.34	2.48	실시예 8	1.68	3.28	0.89
실시예 9	2.68	4.37	0.73	실시예 10	1.39	3.67	1.95
실시예 11	2.75	3.67	1.61	실시예 12	1.34	3.63	2.67
실시예 13	4.36	4.62	6.07	비교예 1	46.85	17.56	75.85
비교예 2	2.64	3.05	58.28	비교예 3	1.93	3.51	41.58
비교예 4	2.53	4.84	47.25				

[0147] 상기 [표 8]에서 본 발명에 따른 실시예 1 내지 실시예 13의 경우, 비교예 1에 비해 내열성, 내광성, 내화학적 이 매우 우수함을 알 수 있다. 또한 비교예 2 내지 4의 경우, 내열성 및 내광성이 우수하나, 내화학적 이 매우 좋지 않음을 알 수 있다.