



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월05일

(11) 등록번호 10-2449992

(24) 등록일자 2022년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 233/54 (2006.01) C07F 9/50 (2006.01)(52) CPC특허분류
C07D 233/54 (2013.01)
C07F 9/5022 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0163472

(22) 출원일자 2019년12월10일

심사청구일자 2019년12월10일

(65) 공개번호 10-2020-0071039

(43) 공개일자 2020년06월18일

(30) 우선권주장
1020180158000 2018년12월10일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120074947 A*

KR1020090051250 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김은경

서울특별시 용산구 독서당로 70, 1804호(한남동)

한민수

서울특별시 서대문구 연희로 32-20(창천동)

김동환

서울특별시 영등포구 신봉로 77(신길동, 래미안에스티움)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

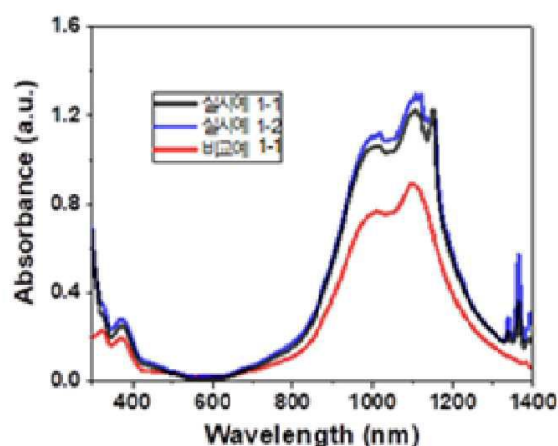
심사관 : 김상인

(54) 발명의 명칭 퀴노이드계 이온화합물, 이의 제조방법, 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 투명한 근적외선 차단막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 퀴노이드계 이온화합물, 이의 제조방법 및 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막에 관한 것으로, 본 발명에 따른 퀴노이드계 이온화합물은 가시광 영역에서 높은 투과도와 근적외선 영역에서 높은 흡광도를 가져 효율적인 근적외선 차단이 가능하며, 유기 용매에 높은 용해도를 가져 박막으로 제조하기가 용이할 뿐만 아니라, 고분자와의 친화성이 우수하여 박막 상태에서 장시간 고내열, 고내습 특성을 유지할 수 있다. 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막은 전자기기를 보호하기 위한 보호 필름에 적용되기 적합하며, 단열 필름이나 빛에너지 흡수층으로도 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016K1A1A2912753
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌연구실
연구과제명	저에너지 구동 전자 소자용 프로그램 가능한 공액 소재
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.05.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018M3D1A1058918
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	인공 공감각 유기 일렉트로닉스 소재 디스커버리
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.16 ~ 2019.01.15

명세서

청구범위

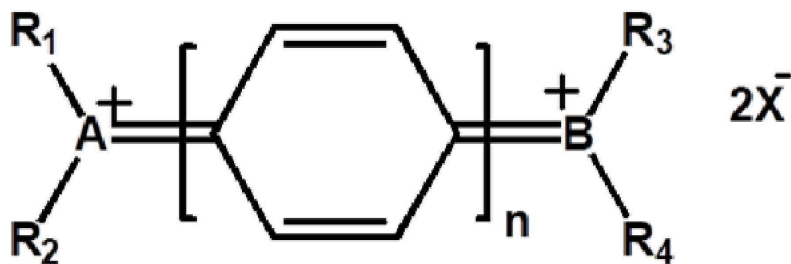
청구항 1

삭제

청구항 2

하기 화학식 1로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물:

[화학식 1]



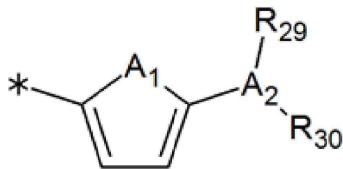
상기 화학식 1에 있어서,

n은 1 내지 4의 정수이고,

A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 질소 또는 인이고,

R1 내지 R4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물이며,

[화학식 2]

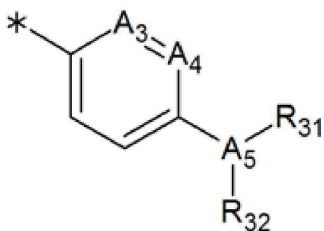


상기 화학식 2에서, A1은 질소, 인, 산소 또는 황이고,

A2는 질소 또는 인이고,

R29 및 R30은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이며,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서 A3 및 A4는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소, 질소 또는 인이고,

A₅는 질소 또는 인이고,

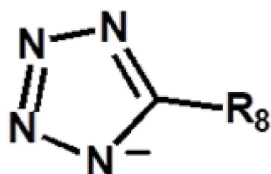
R₃₁ 및 R₃₂은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이며, 상기 화학식 1의 X는 하기 화학식 7 내지 9 중에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 화합물이고,

[화학식 7]



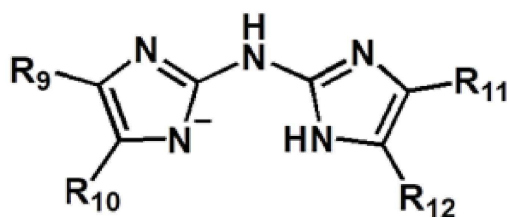
상기 화학식 7에서 R₅ 내지 R₇는 서로 동일하거나 상이하고, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데하이드기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 수소가 플루오르로 치환되거나 비치환된 알콕시기이고,

[화학식 8]



상기 화학식 8에서 R₈는 서로 동일하거나 상이하고, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데하이드기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 수소가 플루오르로 치환되거나 비치환된 알콕시기이고,

[화학식 9]

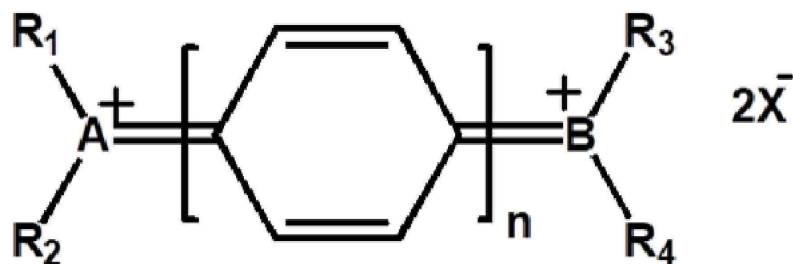


상기 화학식 9에서 R₉ 내지 R₁₂는 서로 동일하거나 상이하고, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데하이드기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 수소가 플루오르로 치환되거나 비치환된 알콕시기이다.

청구항 3

하기 화학식 1로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물:

[화학식 1]



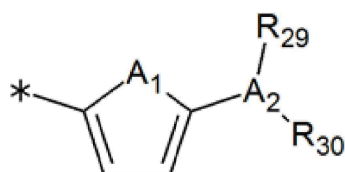
상기 화학식 1에 있어서,

n은 1 내지 4의 정수이고,

A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 질소 또는 인이고,

R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물이며,

[화학식 2]

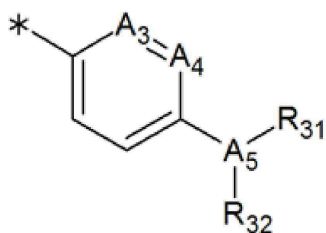


상기 화학식 2에서, A₁은 질소, 인, 산소 또는 황이고,

A₂는 질소 또는 인이고,

R₂₉ 및 R₃₀은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이며,

[화학식 3]



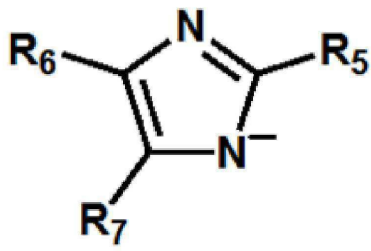
상기 화학식 3에서 A₃ 및 A₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소, 질소 또는 인이고,

A₅는 질소 또는 인이고,

R₃₁ 및 R₃₂은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이며,

상기 화학식 1에서 X는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물이고,

[화학식 7]



상기 화학식 7에서 R₅는 CF₃이고,

R₆ 및 R₇은 서로 동일하고, 나이트로기 또는 사이아노기이다.

청구항 4

삭제

청구항 5

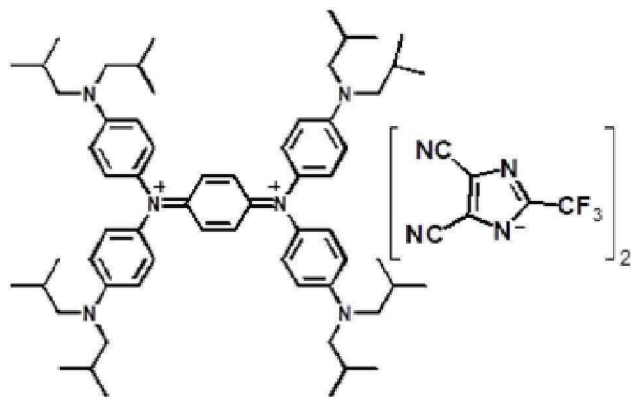
삭제

청구항 6

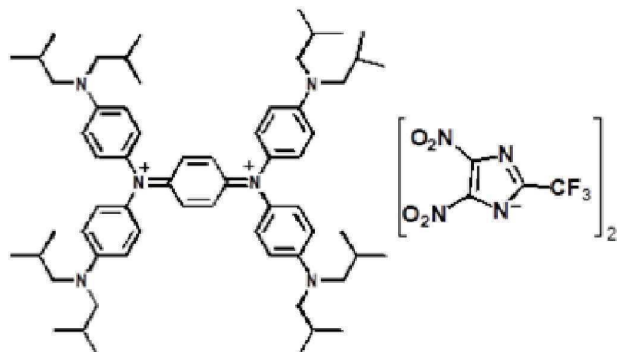
제2항에 있어서,

상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 12 또는 13으로 표시되는 화합물인 퀴노이드계 이온화합물:

[화학식 12]



[화학식 13]

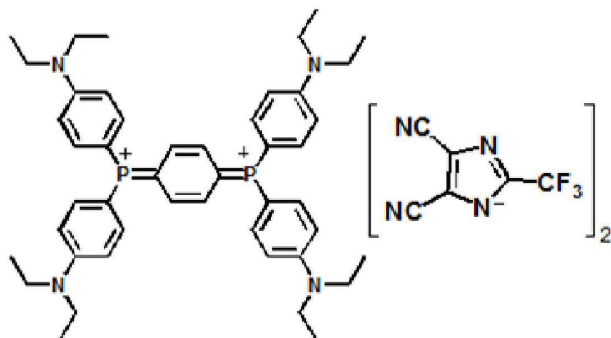


청구항 7

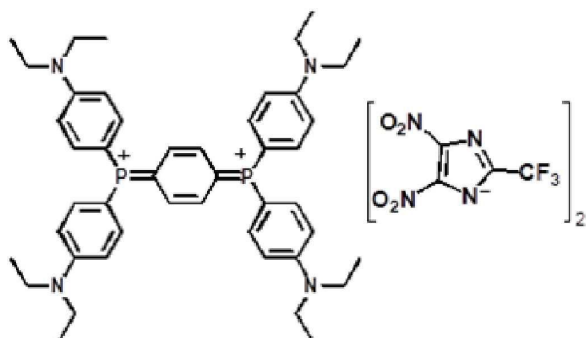
제2항에 있어서,

상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 화합물인 퀴노이드계 이온화합물:

[화학식 14]



[화학식 15]



청구항 8

제2항, 제3항, 제6항, 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막

청구항 9

제2항, 제3항, 제6항, 및 제7항 중 어느 한 항에 따른 퀴노이드계 이온화합물 및 바인더를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 이용하여 근적외선 차단막을 제조하는 단계;를 포함하는 근적외선 차단막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 바인더는 폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리펩타이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리락티드그라이콜릭산로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 근적외선 차단막의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 바인더는 실리카, 타이타니아 및 보론옥시드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 근적외선 차단막의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 혼합용액의 용매는 아세톤, 디클로로메탄, 클로로포름, 톨루엔, 디에틸에테르, 페트롤리움에테르, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 아세토나이트릴, 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 메탄올, 에탄올, 헥산, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메톡시실록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 근적외선 차단막의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 혼합용액에서 상기 퀴노이드계 이온화합물의 농도는 0.001 mg/ml 내지 100 mg/ml인 근적외선 차단막의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 퀴노이드계 이온화합물은 상기 혼합용액 중량 대비 0.1 내지 20 중량%로 포함되는 근적외선 차단막의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 혼합용액을 이용하여 근적외선 차단막을 제조하는 단계는 딥 코팅법, 회전 도포법, 닥터 블레이드법 또는 스프레이 분사법에 의해 수행되는 근적외선 차단막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 퀴노이드계 이온화합물, 이의 제조방법, 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 적외선은 지구에 도달하는 태양에너지의 약 40%를 차지하는 큰 에너지원으로써 특히 열에너지와 관련이 깊다. 800 nm 이상의 긴 파장으로 되어 있는 적외선은 일반적인 가시광선 차단막에 대한 투과도가 높아, 특정한 차단막을 설치하지 않으면 자동차, 건물 내부, 전자 기기 등에 과도한 열을 발생시킬 수 있다.

[0004] 또한, 대부분의 전자기기에서 신호 전달에 적외선을 쓰기 때문에 기기에서 발생한 부산-근적외선을 차단해 주지 않으면 신호 오작동의 우려가 있어 효율적인 차단막이 필수적이다.

[0005] 상기 근적외선 차단막이 실생활 전반에 걸쳐 활용되기 위해서는 가시광에 대한 투과도가 높으면서 적외선만을 선택적으로 흡수해야 하는데, 이는 가시광을 흡광할 경우 시야에 방해가 될 수 있고, 미관이나 활용성이 떨어질

수 있기 때문이다.

[0006] 한편, 디이모늄계 물질은 가시광 영역에서의 투과 특성이 매우 우수하고, 800 nm 이상의 영역에서의 적외선 흡수 특성이 우수한 소재로 다른 물질에 비해서 매우 높은 물 흡광 계수를 갖는다고 알려져 있다.

[0007] 그러나 현재까지 알려진 디이모늄계 소재는 음이온에 중금속이 포함된 육플루오르화 안티몬산을 사용하여 독성으로 인한 활용에 제한이 있거나, 염소, 브롬 등 할로젠 이온을 사용하여 유기 용매에 대한 용해도에서 문제가 있다. 뿐만 아니라, 고분자와의 친화도가 좋지 않아 차단막 형성 후에 열에 의해서 쉽게 용출되어 차단막의 변색 현상이 있으며, 그로 인해 장기간 사용에 어렵다는 문제가 있다. 따라서, 기존의 근적외선 물질들의 단점을 보완하기 위하여 양이온과 음이온에 새로운 구조를 도입할 필요성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2018-0117213호

발명의 내용

해결하려는 과제

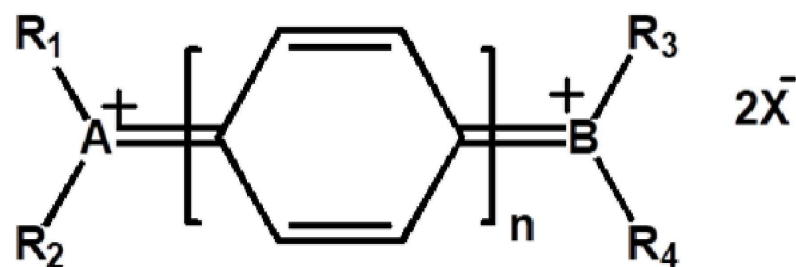
[0010] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 근적외선 영역(특히 900 내지 1100 nm의 파장)에서 높은 물 흡광 계수를 가지며, 가시광 영역(특히 350 내지 700 nm의 파장)에서는 낮은 흡광 계수를 가지고, 내열성 및 내습성이 높은 퀴노이드계 이온화합물 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 고내열과 고내습성 근적외선 차단막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물을 제공한다.

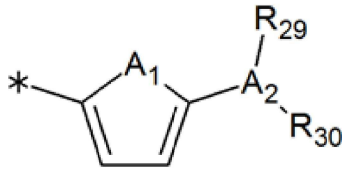
[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 상기 화학식 1에 있어서, n은 1 내지 4의 정수이고, A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 질소 또는 인이고, X^- 는 유기계 음이온으로, 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 이미다졸, 치환 또는 비치환된 트리아졸, 치환 또는 비치환된 테트라졸, 탄소수 1 내지 4의 알킬기의 수소가 플루오르로 치환된 술폰이미드 또는 옥살레이트기 사이에 탄소수 0 내지 4의 알킬기를 포함한 옥살라토보레이트이고, R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물이다.

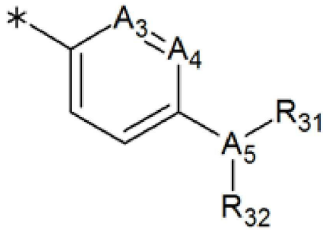
[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 상기 화학식 2에서, A₁은 질소, 인, 산소 또는 황이고, A₂는 질소 또는 인이고, R₂₉ 및 R₃₀은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이다.

[0020] [화학식 3]



[0021]

[0022] 상기 화학식 3에서 A₃ 및 A₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소, 질소 또는 인이고, A₅는 질소 또는 인이고, R₃₁ 및 R₃₂은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이다.

[0023] 본 발명의 다른 측면은 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막을 제공한다.

[0024] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 퀴노이드계 이온화합물 및 바인더를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 이용하여 근적외선 차단막을 제조하는 단계;를 포함하는 근적외선 차단막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 퀴노이드계 이온화합물은 가시광 영역에서 높은 투과도와 근적외선 영역에서 높은 흡광도를 가져 효율적인 근적외선 차단이 가능하며, 유기 용매에 높은 용해도를 가져 박막으로 제조하기가 용이할 뿐만 아니라, 고분자와의 친화성이 우수하여 박막 상태에서 장시간 고내열, 고내습 특성을 유지할 수 있다.

[0027] 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막은 전자기기를 보호하기 위한 보호 필름에 적용되기 적합하며, 단열 필름이나 빛에너지 흡수층으로도 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 퀴노이드계 이온화합물의 용액상 UV-VIS-NIR 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2-2에 따른 근적외선 차단막 유무에 따른 광열 필름의 열상승 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2-2에 따른 근적외선 차단막 유무에 따른 열생성을 확인한 열화상 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

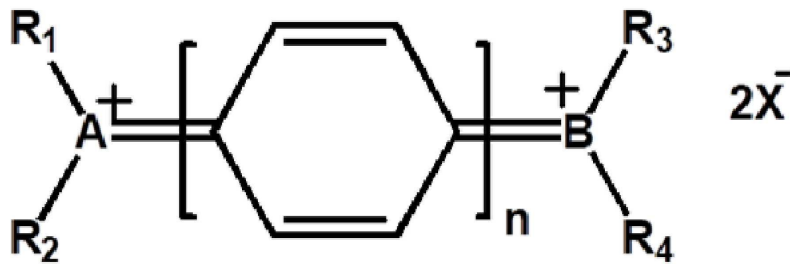
[0030] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0032] 본 발명에 따른 퀴노이드계 이온화합물은 우수한 내열, 내습성을 가지며 근적외선 영역에서만 선택적으로 높은 몰 흡광 계수를 가진다. 또한, 유기 용매에 대해 높은 용해도를 가져 활용이 용이하며, 상기 화합물을 그 자체로, 혹은 바인더 유기 혹은 무기물, 혹은 바인더 없이 유기용매 상에서 혼합하여 근적외선 흡수 또는 차단막을 형성할 수 있다. 상기한 근적외선 차단막은 열과 빛에 취약한 전자기기나 생체 재료들을 보호하기 위한 보호 필름으로 활용될 수 있으며, 혹은 태양에서 오는 다량의 에너지를 효율적으로 흡수하여 에너지 저장 및 전달체로

도 활용될 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물을 제공한다.

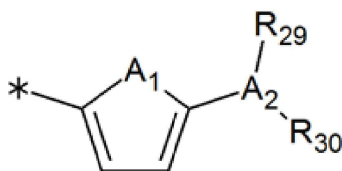
[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에 있어서, n은 1 내지 4의 정수이고, A 및 B는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 질소 또는 인이고, X^- 는 유기계 음이온으로, 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 이미다졸, 치환 또는 비치환된 트리아졸, 치환 또는 비치환된 테트라졸, 탄소수 1 내지 4의 알킬기의 수소가 플루오르로 치환된 술폰이미드 또는 옥살레이트기 사이에 탄소수 0 내지 4의 알킬기를 포함한 옥살라토보레이트이고, R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물이다.

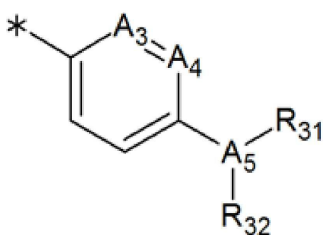
[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] 상기 화학식 2에서, A_1 은 질소, 인, 산소 또는 황이고, A_2 는 질소 또는 인이고, R_{29} 및 R_{30} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이다.

[0041] [화학식 3]



[0042]

[0043] 상기 화학식 3에서 A_3 및 A_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 탄소, 질소 또는 인이고, A_5 는 질소 또는 인이고, R_{31} 및 R_{32} 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 선형 또는 가지형 알킬기이다.

[0044] 상기 화학식 2, 3 및 3-1에서 *은 이웃한 원자와의 결합 위치를 나타낸다.

[0045] 구체적으로 상기 화학식 2 및 3은 치환 혹은 비치환된 티오펜, 피롤, 및 벤젠(예; nitrobenzene, dialkybenzene 등), 기타 방향족 그룹 하나 이상을 포함한 화합물일 수 있다.

[0046] 상기한 바와 같이, 상기 X^- 는 유기계 음이온으로, 헤테로원소가 있거나 없는 방향족 고리이며, 치환 또는 비치환된 벤젠, 치환 또는 비치환된 이미다졸, 치환 또는 비치환된 트리아졸, 치환 또는 비치환된 테트라졸, 탄소수 1 내지 4의 알킬기의 수소가 플루오르로 치환된 술폰이미드 또는 옥살레이트기 사이에 탄소수 0 내지 4의 알킬기를 포함한 옥살라토보레이트이고, 상기 치환기로는 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데히드기, 혹은 탄소수 1 내지 10의 알킬기나 알콕시기에 수소가 플루오르로 치환되거나 되지 않은 경우를 포함한다. 상기 벤젠, 이미다졸, 트리아졸, 테트라졸은 탄소, 질소, 산소, 혹은 직

접 반복되어 연결될 수 있다.

- [0047] 본 명세서에서 “알킬기” 혹은 “알콕시기”는 별도의 지칭이 없는 한, 분지형, 시클로형, 직쇄형과 그 복합형을 모두 포함한다.
- [0048] 「치환 또는 비치환된」이라고 하는 경우에 있어서의 치환기로서는, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알키닐기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴에테르기, 아릴티오에테르기, 아릴기, 헤테로아릴기, 할로젠 원자, 시아노기, 아미노기, 카르보닐기, 카르복시기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기가 바람직하고, 나아가, 각 치환기의 설명에 있어서 바람직한 것으로 하는, 구체적인 치환기가 바람직하다. 또한, 이들 치환기는, 추가로 상술한 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.
- [0049] 이하에 설명하는, 화합물 또는 그의 부분 구조에 있어서, 「치환 또는 비치환된」이라고 하는 경우에 대해서도 상기와 마찬가지로이다.
- [0050] 알킬기란, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등의, 포화 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 알킬기가 치환되어 있는 경우의 추가 치환기에는 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이 점은, 이하의 기재에도 공통된다. 또한, 알킬기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 입수의 용이성이나 비용의 점에서, 바람직하게는 1 이상 20 이하, 보다 바람직하게는 1 이상 8 이하의 범위이다.
- [0051] 시클로알킬기란, 예를 들어, 시클로프로필기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의, 포화 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 시클로알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 시클로알킬기에 있어서의 알킬기 부분의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 3 이상 20 이하의 범위이다.
- [0052] 복소환기란, 예를 들어, 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의, 탄소 이외의 원자를 환 내에 갖는 지방족환을 나타낸다. 복소환기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 복소환은, 방향족성을 갖지 않는 환에 있어서, 환 내에 이중 결합을 1개 이상 갖고 있어도 된다. 복소환기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 이상 20 이하의 범위이다.
- [0053] 알케닐기란, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의, 이중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 알케닐기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 알케닐기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 이상 20 이하의 범위이다.
- [0054] 시클로알케닐기란, 예를 들어, 시클로펜테닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의, 이중 결합을 포함하는 불포화 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 시클로알케닐기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 시클로알케닐기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 4 이상 20 이하의 범위이다.
- [0055] 알키닐기란, 예를 들어, 에티닐기 등의, 삼중 결합을 포함하는 불포화 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 알키닐기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 알키닐기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 이상 20 이하의 범위이다.
- [0056] 알콕시기란, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의, 에테르 결합을 통하여 지방족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타낸다. 이 지방족 탄화수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 알콕시기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다.
- [0057] 알킬티오기란, 알콕시기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 알킬티오기의 탄화수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 알킬티오기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1 이상 20 이하의 범위이다.
- [0058] 아릴에테르기란, 예를 들어, 페녹시기 등, 에테르 결합을 개재한 방향족 탄화수소기가 결합한 관능기를 나타낸다. 이 방향족 탄화수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 아릴에테르기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6 이상 40 이하의 범위이다.
- [0059] 아릴티오에테르기란, 아릴에테르기의 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 치환된 것이다. 아릴티오에테르기에 있어서의 방향족 탄화수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 아릴티오에테르기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6 이상 40 이하의 범위이다.
- [0060] 아릴기란, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 터페닐기, 페난트릴기, 안트라세닐기, 피레닐기, 플루오란테닐기 등의, 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

아릴기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6 이상 40 이하의 범위이며, 보다 바람직하게는 6 이상 24 이하의 범위이다. 아릴기의 구체예로서는, 바람직하게는 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기이다.

[0061] 헤테로아릴기란, 푸라닐기, 티오펜닐기, 피리딜기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 피라지닐기, 피리미딜기, 나프티리딜기, 벤조푸라닐기, 벤조티오펜닐기, 인돌릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기, 카르바졸릴기 등의, 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개, 환 내에 갖는 환상 방향족기를 나타낸다. 헤테로아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 헤테로아릴기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 이상 30 이하의 범위이다. 헤테로아릴기의 구체예로서는, 바람직하게는 피리딜기, 퀴놀릴기, 카르바졸릴기, 디벤조푸라닐기, 디벤조티오펜닐기이다.

[0062] 아미노기란, 치환 또는 비치환된 아미노기이다. 치환되는 경우의 치환기로서는, 예를 들어, 아릴기, 헤테로아릴기, 직쇄 알킬기, 분지 알킬기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 피리딜기, 메틸기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어도 된다. 치환기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 6 이상 40 이하의 범위이다.

[0063] 할로젠 원자란, 불소, 염소, 브롬 및 요오드에서 선택되는 원자를 나타낸다.

[0064] 카르보닐기, 카르복시기, 옥시카르보닐기, 카르바모일기 및 포스핀옥사이드 기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 여기서, 치환기로서는, 예를 들어, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이들 치환기는 더 치환되어도 된다.

[0065] 아릴렌기란, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 플루오렌, 페난트렌 등의 방향족 탄화수소기로부터 유도되는 2가 이상의 기를 나타낸다. 아릴렌기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 바람직한 아릴렌기는, 2가 또는 3가의 아릴렌기이다. 아릴렌기로서는, 구체적으로는, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 플루오레닐렌기 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 1,2-페닐렌기, 4,4'-비페닐렌기, 4,3'-비페닐렌기, 3,3'-비페닐렌기, 1,4-나프탈레닐렌기, 1,5-나프탈레닐렌기, 2,5-나프탈레닐렌기, 2,6-나프탈레닐렌기, 2,7-나프탈레닐렌기, 1,3,5-페닐렌기 등을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 1,4-페닐렌기, 1,3-페닐렌기, 4,4'-비페닐렌기, 4,3'-비페닐렌기이다.

[0066] 헤테로아릴렌기란, 피리딘, 퀴놀린, 피리미딘, 피라진, 트리아진, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 디벤조푸란, 디벤조티오펜 등의, 탄소 이외의 원자를 1개 또는 복수개, 환 내에 갖는 방향족기로부터 유도되는 2가 이상의 기를 나타낸다. 헤테로아릴렌기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 바람직한 헤테로아릴렌기는, 2가 또는 3가의 헤테로아릴렌기이다. 헤테로아릴렌기의 탄소수는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 2 이상 30 이하의 범위이다. 헤테로아릴렌기로서는, 구체적으로는, 2,6-피리딜렌기, 2,5-피리딜렌기, 2,4-피리딜렌기, 3,5-피리딜렌기, 3,6-피리딜렌기, 2,4,6-피리딜렌기, 2,4-피리미디닐렌기, 2,5-피리미디닐렌기, 4,6-피리미디닐렌기, 2,4,6-피리미디닐렌기, 2,4,6-트리아디닐렌기, 4,6-디벤조푸라닐렌기, 2,6-디벤조푸라닐렌기, 2,8-디벤조푸라닐렌기, 3,7-디벤조푸라닐렌기 등을 들 수 있다.

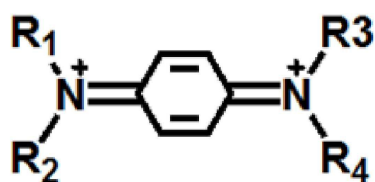
[0067] 「치환 또는 비치환된」이라고 하는 경우에 있어서의 보다 바람직한 치환기로서는, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데히드기, 혹은 탄소수 1 내지 10의 알킬기나 알콕시기에 수소가 플루오르로 치환되거나 되지 않은 경우를 포함한다.

[0068] 상기 화학식 1에서 질소나 인으로 반복적으로 연결되는 고리는 동일하거나 동일하지 않는 물질 모두 가능하다.

[0069] 상기 화학식 X에서 탄소, 질소, 산소 혹은 직접 반복적으로 연결되는 구조는 동일하거나 동일하지 않는 물질 모두를 포함한다.

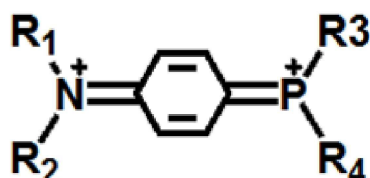
[0070] 구체적으로 예를 들면, 상기 화학식 1의 양이온은 하기 화학식 4 내지 화학식 6로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0071] [화학식 4]



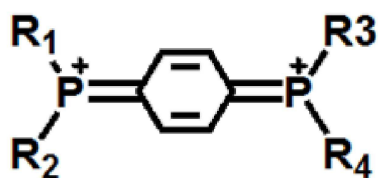
[0072]

[0073] [화학식 5]



[0074]

[0075] [화학식 6]

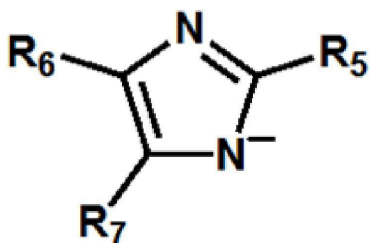


[0076]

[0077] 상기 식에서 R₁ 내지 R₄는 상기 화학식 1 내지 화학식 3 및 화학식 3-1에서 정의된 바와 같다.

[0078] 일 구현예에 따르면, 상기 화학식 1의 X는 하기 화학식 7 내지 9 중에서 선택되는 어느 하나로 표시될 수 있다.

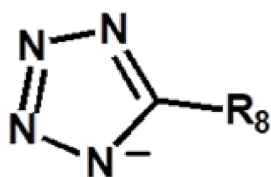
[0079] [화학식 7]



[0080]

[0081] 상기 화학식 7에서 R₅ 내지 R₇는 서로 동일하거나 상이하고, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데하이드기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 수소가 플루오르로 치환되거나 비치환된 알콕시기이다.

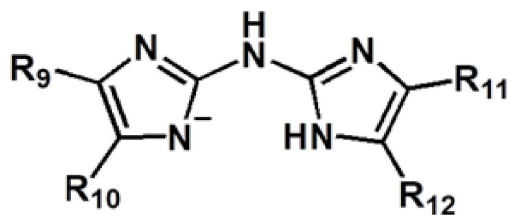
[0082] [화학식 8]



[0083]

[0085] 상기 화학식 8에서 R₈는 서로 동일하거나 상이하고, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데하이드기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 수소가 플루오르로 치환되거나 비치환된 알콕시기이다.

[0086] [화학식 9]



[0087]

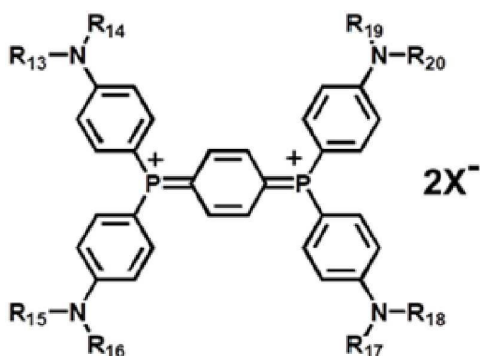
[0088] 상기 화학식 9에서 R_9 내지 R_{12} 는 서로 동일하거나 상이하고, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데하이드기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 수소가 플루오르로 치환되거나 비치환된 알콕시기이다.

[0089] 상기 화학식 7 내지 9는 이미다졸레이트 혹은 테트라졸레이트 구조를 갖는 화합물로, 종래의 소재에서 중금속이 포함된 음이온을 사용함에 따른 독성으로 사용이 제한되는 문제를 해결할 수 있었다. 또한 상기 이미다졸레이트 혹은 테트라졸레이트 구조를 갖는 화합물을 음이온으로 포함하는 퀴노이드계 이온화합물은 상기 퀴노이드계 이온화합물을 도입한 근적외선 차단막의 제조에서 높은 유기용매 용해도를 바탕으로 용이한 제조가 가능하였다.

[0090] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 X는 상기 화학식 7로 표시되는 화합물이고, 상기 화학식 7에서 R_5 는 CF_3 이고, R_6 및 R_7 는 서로 동일하고, 나이트로기 또는 사이아노기이다. 상기한 조건을 만족하는 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함하는 퀴노이드계 이온 화합물은 유기용매 용해도가 우수함과 동시에 바인더 고분자와의 친화성이 우수하여 근적외선 차단막 형성 이후 열에 의한 음이온의 용출이 관찰되지 않았다.

[0091] 다른 구현예에 따르면, 상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 10 또는 11로 표시되는 화합물일 수 있다.

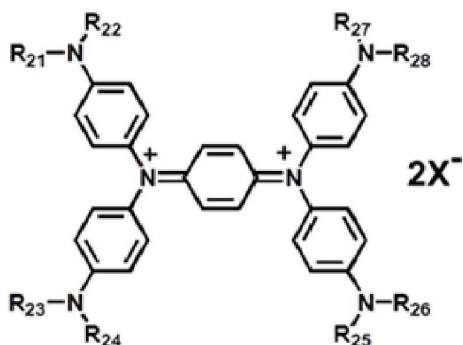
[0092] [화학식 10]



[0093]

[0094] 상기 화학식 10에서 R_{13} 내지 R_{20} 는 서로 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0095] [화학식 11]



[0096]

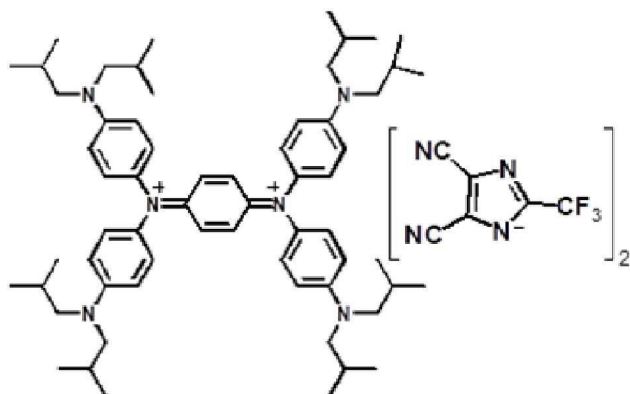
[0097] 상기 화학식 11에서 R_{21} 내지 R_{28} 는 서로 동일하거나 상이하고, 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다. 상기 화학식 10 또는 11로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물은 가시광 영역에서 우수한 투과 특성을 가졌으며 근적외선 전 영역

(750 내지 1300 nm의 파장)에서 넓고 고른 흡광 효율을 가지는 것을 확인하였다.

[0098] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서 A 및 B는 인이고, n은 1일 수 있다. 상기 화학식 1의 이온화합물에서 퀴노이드계 양이온에 인이 포함될 경우, 근적외선 영역에서의 선택적인 높은 물 흡광 계수를 가질 뿐만 아니라, 우수한 내열, 내습성이 확보되어 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하여 제조된 근적외선 차단막은 박막 상태에서도 장시간 고내열, 고내습 특성을 유지할 수 있음을 확인하였다.

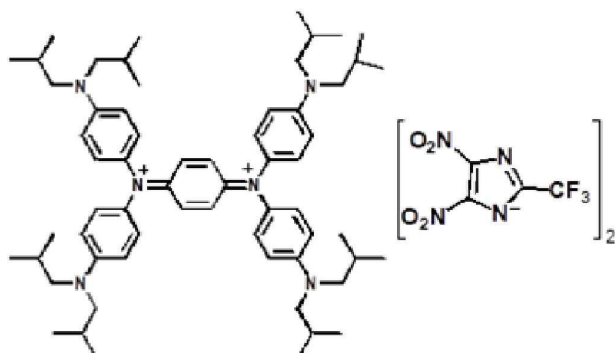
[0099] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 12 또는 13으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0100] [화학식 12]



[0101]

[0102] [화학식 13]

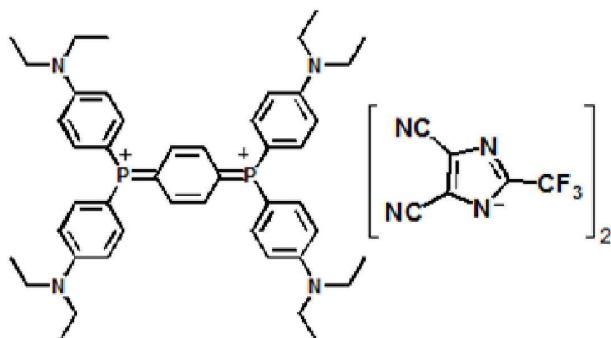


[0103]

[0104] 상기 화학식 12 또는 13으로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물은 유기계 음이온을 포함하여 인체에 무해하며, 유기용매에 높은 용해도를 가졌고, 가시광선 영역에서 높은 투과도 및 적외선 영역에서 높은 흡광도를 갖는 등 근적외선 차단막 제조에 도입되기에 매우 적합함을 확인하였다.

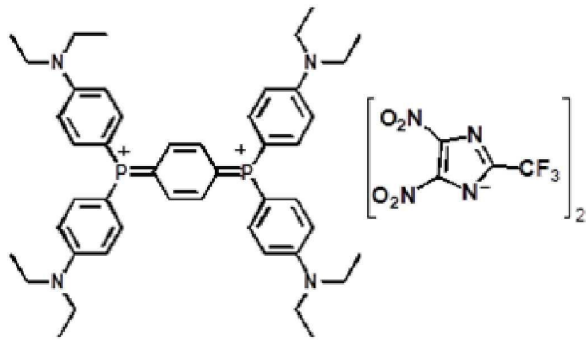
[0105] 가장 바람직한 구현예에 따르면, 상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0106] [화학식 14]



[0107]

[0108] [화학식 15]



[0109]

[0110] 상기 화학식 14 또는 15으로 표시되는 퀴노이드계 이온화합물은 근적외선 영역의 물 흡광 계수는 $150,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 이상이고, 250°C 이상의 온도에서 열분해되어 가장 우수한 근적외선 차단 성능 및 내열성을 가졌다. 게다가 다른 조건의 퀴노이드계 이온화합물에 비하여 적은 양을 포함하더라도 동등한 근적외선 차단 성능을 가지며 가시광선 투과도는 높았고, 유기용매에 비교적 적은 양이 포함됨을 바탕으로 가공성이 향상되어 두께 $1 \mu\text{m}$ 이하 박막의 제조가 가능함을 확인하였다.

[0112] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막을 제공한다.

[0113] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 퀴노이드계 이온화합물 및 바인더를 포함하는 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 이용하여 근적외선 차단막을 제조하는 단계;를 포함하는 근적외선 차단막의 제조방법을 제공한다.

[0114] 상기 바인더는 폴리에틸렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리펩타이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 폴리락티드그라이콜릭산로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 고분자일 수 있다.

[0115] 상기 고분자의 분자량은 4,000 내지 400,000일 수 있으며, 바람직하게는 10,000 내지 100,000, 보다 바람직하게는 10,000 내지 50,000일 수 있다.

[0116] 또한 상기 바인더는 실리카, 타이타니아 및 보론옥시드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 무기물일 수 있다.

[0117] 상기 혼합용액의 용매는 아세톤, 디클로로메탄, 클로로포름, 톨루엔, 디에틸에테르, 페트롤리움에테르, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 아세토나이트릴, 1,4-디옥산, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 메탄올, 에탄올, 헥산, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 디메톡시설폭사이드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0118] 상기 혼합용액에서 상기 퀴노이드계 이온화합물의 농도는 0.001 mg/ml 내지 100 mg/ml 일 수 있으며,

[0119] 상기 퀴노이드계 이온화합물은 상기 혼합용액 중량 대비 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 1.0 내지 5.0 중량% 포함될 수 있다.

[0120] 상기 바인더는 상기 혼합용액 중량 대비 3 내지 97 중량%로 포함될 수 있다.

[0121] 상기 혼합용액을 이용하여 근적외선 차단막을 제조하는 단계는 딥 코팅법, 회전 도포법, 닥터 블레이드법 또는 스프레이 분사법에 의해 수행될 수 있다.

[0123] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0125] 하기 실시예에서 사용되는 시약 및 용매는 특별히 언급하지 않는 한 시그마 알드리치사(미국)와 TCI(일본)에서 구매하여 사용하였다.

[0127] 실시예 1-1. 퀴노이드계 이온화합물 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

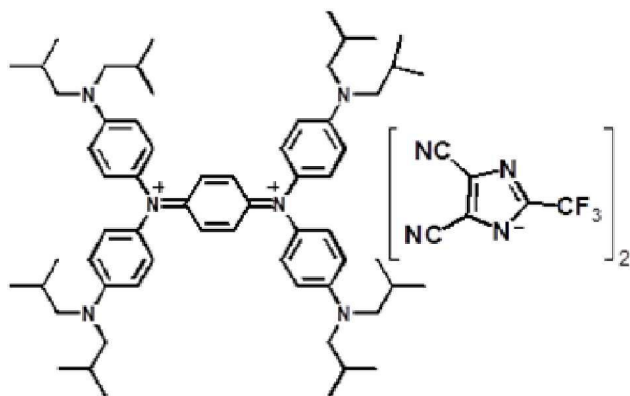
[0128] 유기계음이온 소듐 디사이아노 트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

[0129] 환류기가 설치된 3구 플라스크에 디아미노말레오나이트릴 5.0 g을 1,4-디옥산 50 ml에 녹인 후, 트리플루오로아세트산 무수물 7.84 g을 가했다. 아르곤 환경 하에서 60℃에서 12시간 교반하였다. 반응 종결 여부를 얇은막 크로마토그래피로 확인한 후, 혼합물을 진공 증류기로 증류하였다. 점성이 있는 액체를 디에틸에테르 60 ml에 녹이고, 15% 탄산 나트륨 수용액 60 ml로 추출했다. 추출해 낸 물층을 디에틸에테르로 두 번 추출해준 뒤, 활성탄소를 넣고 50℃에서 5시간 교반하였다. 혼합액을 필터로 걸러준 뒤, 증류기로 용매를 완전히 제거했다. 용매를 제거하고 난 혼합물을 아세트나이트릴 50 ml에 녹인 뒤, 필터로 걸러 고체 석출물을 제거했다. 걸러진 용액을 중성 산화 알루미늄에 통과시킨 뒤, 용매를 제거해주면 소듐 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트 7.6 g을 수득하였다.

[0130] ^{13}C NMR (300 MHz; DMSO- d_6)/ppm:114.4, 117.2, 118.8, 120.9, 147.4.

[0131] N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

[0132] 아르곤 상태 하에서, 상기 소듐 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸이미다졸레이트 3.0 g와 N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이아민 5.0 g을 디클로로메탄 100 ml에 녹인 뒤, 이소부탄올 50 ml을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 1.8 g, 물 100 ml을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트 5.0 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0133]

[0136] 실시예 1-2. 퀴노이드계 이온화합물 N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조.

[0137] 소듐 4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

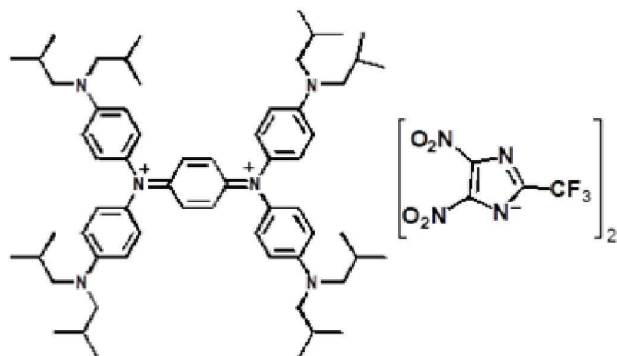
[0138] 2-(트리플루오로메틸) 이미다졸 5.4 g을 발연 질산 20 g와 진한 황산 20 g을 혼합한 용액에 녹인 후 10 분간 환류 하에 가열하였다. 이 용액을 냉각시킨 후, 차가운 물에 붓고, 20 % 수산화나트륨으로 pH가 5 내지 6이 될 때까지 중화시키고 에틸 아세테이트로 추출하였다. 추출한 물질들은 모아서 황산나트륨을 이용하여 수분을 제거하고, 용매를 증류시켰다. 남은 물질을 에테르를 용리액으로 실리카 겔 1000ml를 통과시키고 분리하여, 소듐 4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트 4.5 g을 수득하였다.

[0139] ^{13}C NMR (300 MHz; Acetone- d_6)/ppm:121.0(q), 138.2(q), 140.5(s);

[0140] N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

[0141] 아르곤 상태 하에서, 상기 제조한 소듐 4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트 3.1 g와 N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이아민 5.0 g을 디클로로메탄 100 ml에 녹인 뒤, 이소부탄올 50 ml을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 1.8 g, 물 100 ml을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N,N-테트라키스(4-다이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트

5.4 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0142]

[0144]

실시예 1-3. 퀴노이드계 이온화합물 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

[0145]

4-브로모-N,N-디에틸벤젠아민의 제조

[0146]

N,N-디에틸아닐린 15 g과 테트라부틸암모늄 브로마이드 65 g을 아세토나이트릴 500 ml에 녹였다. 과염소산구리 육수화물 75 g을 아세토나이트릴 300 ml에 녹인 뒤 위 혼합물에 넣고, 상온에서 1시간 교반하고, 탄산칼륨 100 g을 넣고 10분 더 교반하였다. 교반이 끝난 혼합물을 필터해준 후, 황산나트륨으로 물을 제거하고, 용매를 증류시켰다. 증류가 끝난 물질을 디에틸에테르에 녹여 중성 산화 알루미늄에 통과시킨 뒤 용매를 제거하여 4-브로모-N,N-디에틸벤젠아민 18 g을 수득하였다.

[0147]

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 7.1(d), 6.5(d), 3.4(q), 1.2(t).

[0148]

4,4-(비스(N,N-디에틸벤젠아민)포스포핀 옥사이드의 제조

[0149]

상기 4-브로모-N,N-디에틸벤젠아민 10 g (43.8 mmol, 3.3 eq)을 THF 200 ml에 녹인 후, 마그네슘 1.1 g이 함유된 현탁액과 천천히 섞는다. 상온에서 4시간 섞어준 뒤, 온도를 0 °C로 내리고, 디에틸포스파이트 1.83 g을 THF 10 ml에 녹여 넣었다. 혼합물을 0 °C에서 20분간 교반하고, 상온에서 2시간 교반하였다. 온도를 0 °C로 내리고, 0.1 M 염화수소 40 ml를 5분에 걸쳐 천천히 가해준 뒤, 메틸 t-부틸에테르 40 ml를 넣고 10 분간 교반했다. 위에 뜬 유기 부유층을 따라내고, 디클로로메탄 50 ml를 가하고 흔들어 주었다. 혼합물을 필터해준 후, 디클로로메탄 50 ml에 녹여 젤라이트를 통과시켰다. 용매를 제거한 후에 에틸아세테이트와 헵탄 혼합용매로 재결정을 해주어 무색의 고체 4,4-비스(N,N-디에틸벤젠아민)포스포핀 옥사이드 9.0 g을 수득하였다.

[0150]

4,4-비스(N,N-디에틸벤젠아민) 포스포핀의 제조

[0151]

상기 4,4-비스(N,N-디에틸벤젠아민)포스포핀 옥사이드 9.0 g을 THF 200 ml에 녹인 뒤, 그 용액을 1.0 M DIBAL-H 헥산 용액 80 ml에 천천히 섞어주고 30분간 상온에서 저어주었다. 그 후, 메틸 t-부틸에테르 100 ml를 10분에 걸쳐 천천히 넣어주었다. 그 혼합액을 0°C로 내린 후, 2.0 M 수산화 나트륨 용액을 30 mL를 15분에 걸쳐 천천히 넣어주고, 10 ml의 포화 염화나트륨 용액을 넣어주었다. 그 혼합액을 10분간 0°C에서 교반한 뒤 상온에서 층이 분리될 때까지 교반을 지속하였다. 유기층을 추출하여 용매를 제거하면 무색의 오일 4,4-(비스N,N-디에틸벤젠아민) 포스포핀 6.5 g을 얻을 수 있었다.

[0152]

4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민의 제조

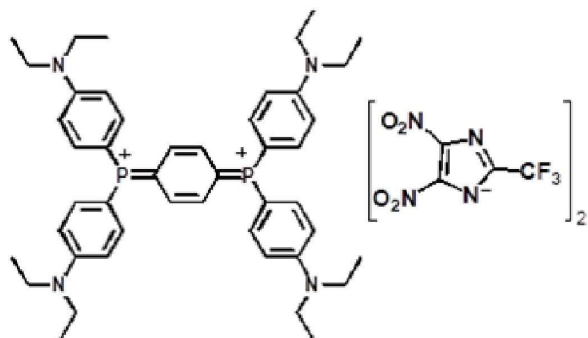
[0153]

플라스크에 탄산 세슘 7.5 g과 요오드화 구리 0.37 g을 혼합하였다. 그 후, 톨루엔 50 mL에 1,4-디요오드 벤젠 6 g과 4,4-(비스N,N-디에틸벤젠아민) 5 g을 녹인 용액을 첨가했다. 110 °C에서 24 시간 동안 가열한 후, 혼합물을 젤라이트를 통해 여과하고 디클로로메탄 (3 × 150 mL)으로 헹궈주었다. 그 후 용액을 물 (3 × 500 mL)로 세척하고 황산나트륨으로 건조했다. 용매를 제거한 후, 용리제로서 헥산 : 디클로로메탄 (2 : 1, v : v)을 사용하는 크로마토그래피로 정제하여 백색 분말의 물질 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 4.8 g을 얻을 수 있었다.

[0155]

아르곤 상태 하에서, 소듐 4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트 3.1 g과 상기 제조한 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 4.0 g을 디클로로메탄 100 ml에 녹인 뒤, 에탄올 50 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 1.8 g, 물 100 ml

을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트 3.2 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



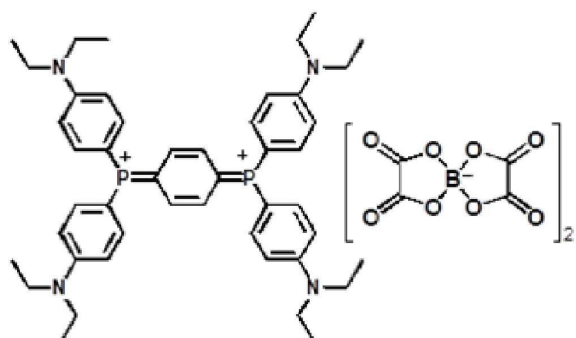
[0156]

[0158]

실시예 1-4. 퀴노이드계 이온화합물 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스(비스옥살라토보레이트)의 제조

[0159]

아르곤 상태 하에서, 리튬 비스옥살라토보레이트 2.52 g와 상기 제조한 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 4.0 g을 디클로로메탄 100 ml에 녹인 뒤, 에탄올 50 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 1.8 g, 물 100 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스(비스옥살라토보레이트) 4.8 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



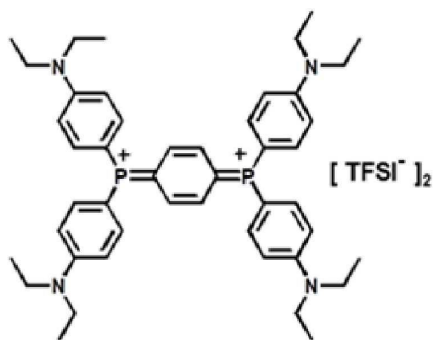
[0160]

[0162]

실시예 1-5. 퀴노이드계 이온화합물 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스(트리플로로메탄술폰이미드)의 제조

[0163]

아르곤 상태 하에서, 리튬 트리플로로메탄술폰이미드 4.0 g와 상기 제조한 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 4.0 g을 디클로로메탄 100 ml에 녹인 뒤, 에탄올 50 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 1.8 g, 물 100 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스(트리플로로메탄술폰이미드) 6.3 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0164]

[0166]

실시예 1-6. 퀴노이드계 이온화합물 N,N,N,N-테트라키스(5-디부틸아미노싸이오페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

[0167]

N,N-디부틸싸이오펜-2-아민의 제조

[0168]

마그네슘 0.3 g을 테트라하이드로퓨란 25 ml에 넣은 후 무수 염화리튬 0.43 g을 첨가하였다. 2-클로로프로판 0.8 g을 THF 25 ml에 넣은 용액을 상온에서 천천히 앞의 용액에 넣고 12 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 잔여 마그네슘과 분리하기 위해서 주사기로 뽑아 아르곤으로 채워진 새로운 플라스크에 옮겼다. 플라스크의 온도를 -15 °C로 낮춘 후, 2-브로모싸이오펜 1.6 g을 천천히 섞었다. 용액을 3 시간 동안 섞어주었다. 상기 용액에 티타늄 이소프로폭사이드 3 g을 넣고 온도를 -40 °C로 낮췄다. 새로운 플라스크를 준비하고 디부틸아민 0.4 g과 N-클로로숙신이미드 0.52 g을 테트라하이드로퓨란 10 ml에서 1 시간 섞고, 천천히 상기 용액에 넣었다. 천천히 온도를 상온으로 올린 후 3 시간 동안 반응시켰다. 탄산 칼륨 포화용액으로 반응을 종결시킨 후, 에틸아세테이트를 부으면서 필터했다. 증류수로 여러 번 씻어주고, 용매를 제거하여 N,N-디부틸싸이오펜-2-아민 1.2g을 얻었다.

[0169]

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 6.75(t), 6.41(d), 5.84(d), 3.19(t), 1.63-1.55(m), 1.40-1.31(m), 0.95(t).

[0170]

N,N,N,N-테트라키스-2-(5-디부틸아미노싸이오페닐)-1,4-페닐렌디아민의 제조

[0171]

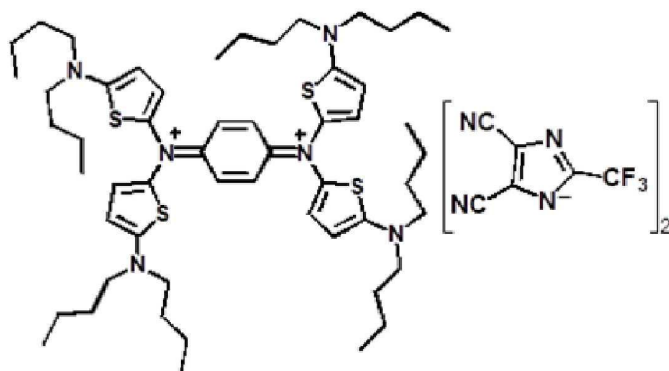
N,N-디부틸싸이오펜-2-아민 1.2 g을 무수 클로로폼 15 ml에 넣고, N-브로모숙신이미드 1 g을 THF 10 ml에 녹여 천천히 넣고 상온에서 빛을 차단한 채로 3 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 물로 여러 번 씻어주고, 용매를 제거하여 5-브로모-N,N-디부틸싸이오펜-2-아민 1.4 g을 얻었다. 마그네슘 0.15 g을 테트라하이드로퓨란 15 ml에 넣은 후 무수 염화리튬 0.22 g을 첨가했다. 2-클로로프로판 0.4 g을 THF 15 ml에 넣은 용액을 상온에서 천천히 앞의 용액에 넣고 12 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 잔여 마그네슘과 분리하기 위해서 주사기로 뽑아 아르곤으로 채워진 새로운 플라스크에 옮겼다. 플라스크의 온도를 -15 °C로 낮춘 후, 5-브로모-N,N-디부틸싸이오펜-2-아민 1.4 g을 천천히 섞었다. 용액을 3 시간 동안 섞었다. 상기 용액에 티타늄 이소프로폭사이드 1.5 g을 넣고 온도를 -40 °C로 낮췄다. 새로운 플라스크를 준비하고 p-페닐렌디아민 0.13 g과 N-클로로숙신이미드 0.25 g을 테트라하이드로퓨란 10 ml에서 1 시간 동안 섞고, 천천히 상기 용액에 넣었다. 천천히 온도를 상온으로 올린 후 3 시간 동안 반응시켰다. 탄산 칼륨 포화용액으로 반응을 종결시킨 후, 에틸아세테이트를 부으면서 필터해줬다. 증류수로 여러 번 씻어주고, 용매를 제거하여 N,N,N,N-테트라키스-(2-(5-디부틸아미노싸이오페닐))-1,4-페닐렌디아민 0.7 g을 얻었다.

[0172]

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 6.61(s), 5.66(s), 2.93(t), 1.60-1.27(m), 0.91(t).

[0174]

아르곤 상태 하에서, 상기 소듐 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸이미다졸레이트 0.4 g과 N,N,N,N-테트라키스-(2-(5-디부틸아미노싸이오페닐))-1,4-페닐렌디아민 0.7 g을 디클로로메탄 50 ml에 녹인 뒤, 이소부탄올 15 ml을 가하고 2 시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 0.23 g, 물 50 ml을 가하고 2 시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N,N-테트라키스-2-(5-디부틸아미노싸이오페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 0.9g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0175]

[0177]

실시예 1-7. 퀴노이드계 이온화합물 N,N,N,N-테트라키스-2-(5-디부틸아미노피리디닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트의 제조

[0178]

5-브로모-N,N-디부틸피리딘-2-아민의 제조

[0179]

무수 테트라하이드로퓨란 20 ml에 소듐하이드라이드 0.53 g을 첨가한 후, 테트라하이드로퓨란 10 ml에 녹인 2-아미노-5-브로모피리딘 1.73 g을 천천히 가했다. 온도를 50 °C까지 올리고 반응시키며 수소 기체가 발생하지 않을 때까지 저었다. 1-브로모부탄 2.1 g을 가해주고 환류시키며 12 시간 동안 반응시켰다. 메탄올을 가해 반응을 종결시키고, 디에틸에테르로 추출했다. 용매를 제거하여 5-브로모-N,N-디부틸피리딘-2-아민 2.3 g을 얻었다.

[0180]

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 8.11(s), 7.49(d), 7.01(d), 3.56(t), 1.56-1.28(m), 0.91(t).

[0181]

N,N,N,N-테트라키스-2-(5-디부틸아미노피리디닐)-1,4-페닐렌다이아민의 제조

[0182]

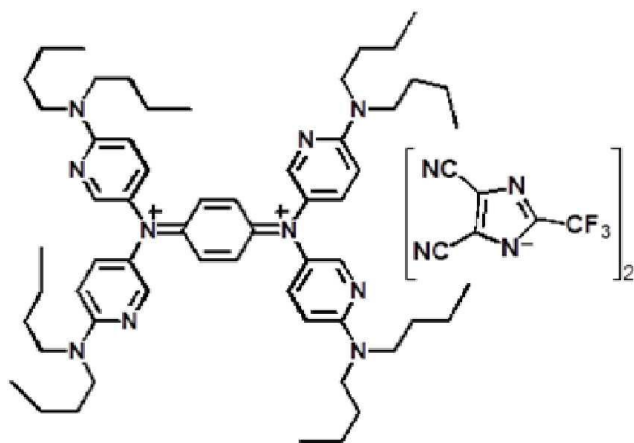
마그네슘 0.15 g을 테트라하이드로퓨란 15 ml에 넣은 후 무수 염화리튬 0.22 g을 첨가했다. 2-클로로프로판 0.4 g을 THF 15 ml에 넣은 용액을 상온에서 천천히 앞의 용액에 넣고 12 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 잔여 마그네슘과 분리하기 위해서 주사기로 뽑아 아르곤으로 채워진 새로운 플라스크에 옮겼다. 플라스크의 온도를 -15 °C로 낮춘 후, 5-브로모-N,N-디부틸피리딘-2-아민 1.4 g을 천천히 섞었다. 용액을 3 시간 동안 섞었다. 상기 용액에 티타늄 이소프로폭사이드 1.5 g을 넣고 온도를 -40 °C로 낮추었다. 새로운 플라스크를 준비하고 p-페닐렌다이아민 0.13 g과 N-클로로숙신이미드 0.25 g을 테트라하이드로퓨란 10 ml에서 1시간 동안 섞고, 천천히 상기 용액에 넣었다. 천천히 온도를 상온으로 올린 후 3 시간 동안 반응시켰다. 탄산칼륨 포화용액으로 반응을 종결시킨 후, 에틸아세테이트를 부으면서 필터했다. 증류수로 여러 번 씻어주고, 용매를 제거하여 N,N,N,N-테트라키스-(2-(5-디부틸아미노)피리디닐)-1,4-페닐렌다이아민 0.85 g을 얻었다.

[0183]

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ 7.95(s), 7.11(d), 6.83(d), 6.50(s), 3.51(t), 1.58-1.33(m), 0.94(t).

[0185]

아르곤 상태 하에서, 소듐 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸이미다졸레이트 0.4 g와 N,N,N,N-테트라키스-(2-(5-디부틸아미노)피리디닐)-1,4-페닐렌다이아민 0.8 g을 디클로로메탄 50 ml에 녹인 뒤, 이소부탄올 15 ml을 가하고 2 시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 0.23 g, 물 50 ml을 가하고 2 시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N,N-테트라키스-2-(5-디부틸아미노)피리디닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스 4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 0.9 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0186]

[0187]

실시예 1-8. 퀴노이드계 이온화합물 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스5-트리플로로메틸 테트라졸레이트의 제조

[0188]

소듐 5-트리플로로메틸 테트라졸레이트의 제조

[0189]

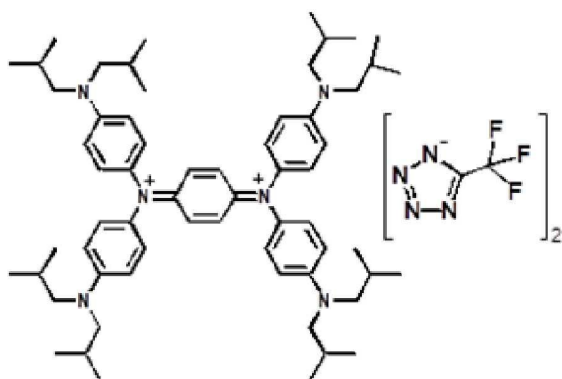
소듐 아자이드 3.2 g을 무수 아세트나이트릴 50 ml에 녹인 후, 반응 플라스크를 냉각기에 넣어 온도를 -80 ℃로 낮추고 강하게 저어주었다. 상기 플라스크와 관으로 연결된 새로운 플라스크에서 트리플로로아세트아마이드 10.5 g과 피리딘 8.3 g을 천천히 섞어주었다. 반응 시 기체가 발생하는 것을 확인하면서 천천히 저어주었다. 기체 발생이 멈추면 아세트나이트릴 용액이 포함된 플라스크의 온도를 상온으로 올리고 2일간 반응시켰다. 증류기로 용매를 제거하여 소듐 5-트리플로로메틸 테트라졸레이트 5.2 g을 수득하였다.

[0190]

¹³C NMR (300 MHz; DMSO-d₆)/ppm: 123.6, 154.1.

[0192]

아르곤 상태 하에서, 상기 소듐 5-트리플로로메틸 테트라졸레이트 2.5 g와 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이아민 5.0 g을 디클로로메탄 100 ml에 녹인 뒤, 이소부탄올 50 ml을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 1.8 g, 물 100 ml을 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스5-트리플로로메틸 테트라졸레이트 4.2 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0193]

[0195]

실시예 1-9. 퀴노이드계 이온화합물 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스(2-(1H-이미다조일-2-아미노)-1H-4,5-디사이아노이미다졸레이트)의 제조

[0196]

소듐 (2-(1H-이미다조일-2-아미노)-4,5-디사이아노이미다졸레이트)의 제조

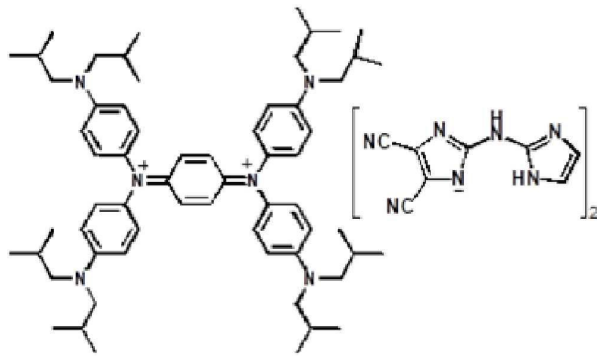
[0197]

아르곤으로 채워진 플라스크에 2-브로모-1H-이미다졸 1.5 g, 2-아미노-4,5-이미다졸디카보나이트릴 1.4 g, 소듐 부톡사이드 1.1 g, 톨루엔 25 ml를 넣고 저어주었다. Pd(dba)₂ 팔라듐 촉매 0.11 g과 트리뷰틸포스페이트 0.05 g을 넣고 용액이 짙은 보라색이 되는 것을 확인하였다. 용액이 보라색이 되면 온도를 100 ℃까지 올리고 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료되면 메탄올에서 석출시켰고, 필터로 걸러진 고체를 메탄올, 헥산, 물로 여러 번 씻어주었다. 얻어진 고체를 디에틸에테르에 녹이고 15% 탄산 나트륨 용액으로 여러 번 추출했다. 증류기로

유기용매 층을 제거하여 소듐 (2-(1H-이미다조일-2-아미노)-4,5-디사이아노이미다졸레이트 0.91 g을 얻었다.

[0198] ^{13}C NMR (300 MHz; DMSO- d_6)/ppm: 112.2, 115.8, 120.2, 127.8, 134.0, 167.7.

[0199] 아르곤 상태 하에서, 상기 소듐 (2-(1H-이미다조일-2-아미노)-4,5-디사이아노이미다졸레이트 0.9 g와 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 1.6 g을 디클로로메탄 20 ml에 녹인 뒤, 이소부탄올 10 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 그 후, 과황산나트륨 0.95 g, 물 20 ml를 가하고 2시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민을 비스((2-(1H-이미다조일-2-아미노)-4,5-디사이아노이미다졸레이트) 1.7 g을 수득하였다. 아래에 생성물의 화학식을 기재하였다.



[0200]

[0202] 실시예 2-1. N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 이용한 근적외선 차단막의 제조

[0203] 클로로포름에 상기 실시예 1-2에서 얻은 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 비스 4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 4.0 질량%로 녹였다. 스프레이 도포법으로 유리에 코팅했다. 코팅 횟수로 두께와 투과도를 조절 하였다.

[0204] Λ_{max} : 1100 nm (두께 ; 20 nm).

[0206] 실시예 2-2. N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 이용한 근적외선 차단막의 제조

[0207] 클로로포름에 상기 실시예 1-2에서 얻은 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 비스 4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 1.0 질량%로 녹이고, 폴리에테르술폰 (물평균 분자량 : 16,000)을 6.0 질량%로 녹인다. 회전 도포법으로 유리에 코팅한다. 회전 속도와 횟수로 두께와 투과도를 조절한다.

[0208] Λ_{max} : 1132 nm (두께 ; 1 - 3 μm).

[0209] 광열 필름 온도 : 119.0 $^{\circ}\text{C}$ (No filter) / 31.4 $^{\circ}\text{C}$ (Filter).

[0210] 필터의 최대 온도 : 40.1 $^{\circ}\text{C}$.

[0212] 실시예 2-3. N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 이용한 근적외선 차단막의 제조

[0213] 톨루엔에 상기 실시예 1-1에서 얻은 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 1.0 질량%로 녹이고, 폴리메틸메타아크릴레이트 (평균 분자량 : 15,000)를 6.0 질량%로 녹였다. 회전 도포법으로 유리에 코팅한다. 회전 속도와 횟수로 두께와 투과도를 조절했다.

[0214] Λ_{max} : 1098 nm (두께 ; 1 - 3 μm)

[0215] 광열 필름 온도 : 118.3 $^{\circ}\text{C}$ (No filter) / 32.4 $^{\circ}\text{C}$ (Filter).

[0216] 필터의 최대 온도 : 40.3 $^{\circ}\text{C}$.

[0218] 실시예 2-4. 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)페닐) (4-(디에틸아미노)페닐)포스피노)-N,N-디에틸벤

젠티민 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 이용한 근적외선 차단막의 제조

- [0219] 클로로포름에 상기 실시예 1-3에서 얻은 4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스4,5-디니트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 1.0 질량%로 녹이고, 폴리에테르술폰 (몰평균 분자량 : 16,000)을 5.0 질량%로 녹였다. 회전 도포법으로 유리에 코팅한다. 회전 속도와 헛수로 두께와 투과도를 조절했다.
- [0220] Λ_{\max} : 1257 nm (두께 ; 1 - 3 μm).
- [0221] 광열 필름 온도 : 117.7 $^{\circ}\text{C}$ (No filter) / 28.8 $^{\circ}\text{C}$ (Filter).
- [0222] 필터의 최대 온도 : 43.0 $^{\circ}\text{C}$.
- [0224] **실시예 2-5. (4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스트리플로로메탄술폰이미드를 이용한 근적외선 차단막의 제조**
- [0225] 톨루엔에 상기 실시예 1-5에서 얻은 (4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스트리플로로메탄술폰이미드를 1.0 질량%로 녹이고, 폴리에테르술폰(평균 분자량 : 16,000)을 5.0 질량%로 녹였다. 회전 도포법으로 유리에 코팅했다. 회전 속도와 헛수로 두께와 투과도를 조절했다.
- [0226] Λ_{\max} : 1243 nm (두께 ; 1 - 3 μm)
- [0227] 광열 필름 온도 : 117.5 $^{\circ}\text{C}$ (No filter) / 29.9 $^{\circ}\text{C}$ (Filter).
- [0228] 필터의 최대 온도 : 41.0 $^{\circ}\text{C}$.
- [0230] **실시예 2-6. N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트와 Sol-gel 층을 이용한 근적외선 차단막 제조**
- [0231] 3-글리시독시프로필 트리메톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란, 테트라에틸오르토실리케이트, 2-프로피닐[3-(트리에톡시실릴)프로필]카바메이트를 각각 2 : 1 : 1 : 0.25 (몰비)로 혼합하고 혼합물을 60 질량%가 되도록 물에 4 시간 이상 잘 섞었다. 그 혼합액에 상기 실시예 1-1에서 얻은 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트를 2.0 질량%만큼 넣고, 염산 수용액과 함께 섞어주었다. 혼합액을 닥터블레이드법으로 30 μm 두께만큼 코팅한 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 열처리하였다.
- [0232] Λ_{\max} : 998 nm
- [0234] **실시예 2-7. (4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스(비스옥살라토보레이트) 와 Sol-gel층을 이용한 근적외선 차단막 제조**
- [0235] 3-글리시독시프로필 트리메톡시 실란, 메틸트리메톡시 실란, 테트라에틸오르토실리케이트, 2-프로피닐[3-(트리에톡시실릴)프로필]카바메이트를 각각 2 : 1 : 1 : 0.25 (몰비)로 혼합하고 혼합물을 60 질량%가 되도록 물에 4시간 이상 잘 섞어주었다. 그 혼합액에 상기 실시예 1-4에서 얻은 (4-((4-(비스(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)페닐)(4-(디에틸아미노)페닐)포스포노)-N,N-디에틸벤젠아민 비스(비스옥살라토보레이트)를 4.0 질량%만큼 넣고, 염산 수용액과 함께 섞어주었다. 혼합액을 닥터블레이드법으로 30 μm 두께만큼 코팅한 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 열처리하였다.
- [0236] Λ_{\max} : 1190 nm
- [0238] **비교예 1-1. 다이모늄계 화합물 N,N,N',N'-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스(비스옥살라토보레이트) 제조**
- [0239] N,N,N',N'-테트라키스(p-디이소부틸아미노페닐)-p-페닐렌다이아민 5.0g과 리튬비스옥살라토보레이트 2.5 g, 디클로로메탄 100 ml 및 에탄올 50 ml을 넣고 2시간 동안 환류시킨 후, 과황산나트륨 2.0 g과 물 100 ml을 가하고 2 시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후, 디클로로메탄 100 ml와 물 100 ml를 추가한 뒤 유기용매 층을 분리하고 진공 증류시켜 N,N,N',N'-테트라키스(p-디이소부틸아미노페닐)-p-페닐렌다이모늄 비스(비스옥살라토보레이트) 5.2 g을 수득하였다.
- [0241] **비교예 2-1. N다이모늄계 화합물 N,N,N',N'-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스(비스**

옥살라토보레이트)를 이용한 근적외선 차단막의 제조

[0242] 클로로포름에 상기 비교예 1-1에서 얻은 N,N,N',N'-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스(비스옥살라토보레이트)를 1.0 질량%로 녹이고, 폴리에테르술폰 (몰평균 분자량 : 16,000)을 6.0 질량%로 녹였다. 회전 도포법으로 유리에 코팅하였다. 회전 속도와 횟수로 두께와 투과도를 조절하였다.

[0243] Λ_{\max} : 1103 nm (두께 ; 1 - 3 μm).

[0244] 광열 필름 온도 : 115.2 $^{\circ}\text{C}$ (No filter) / 32.2 $^{\circ}\text{C}$ (Filter).

[0245] 필터의 최대 온도 : 39.9 $^{\circ}\text{C}$.

실험예 1. UV/VIS 스펙트럼 분석 및 열상층

[0248] 상기 실시예 1-1, 1-2 및 비교예 1-1에서 제조된 퀴노이드계 화합물을 클로로포름에 각각 희석하고, UV/VIS 스펙트럼을 측정하였다.

[0249] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 퀴노이드계 이온화합물의 용액상 UV-VIS-NIR 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 상기 도 1에 도시된 바와 같이 실시예 1-1 및 비교예 1-1은 가시광 영역에서 투과도가 90%이상이고, 최대 흡수 파장은 1100 nm 부근으로 거의 유사하였다. 상기 도 1에 나타내지는 않았으나, 실시예 1-2 또한 상기 실시예 1-1 및 비교예 1-1과 유사한 스펙트럼을 가졌다.

[0250] 한편, 물흡광계수 측정에서 상기 비교예 1-1의 물질은 $140,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 을 갖는 것에 비하여 실시예 1-1의 퀴노이드계 화합물 N,N,N,N'-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디사이아노-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트는 $200,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, 실시예 1-2의 N,N,N,N'-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌다이모늄 비스4,5-디나이트로-2-트리플루오로메틸 이미다졸레이트는 $210,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 로 월등히 높은 물흡광계수를 보였다.

[0252] 또한 하기 표 1에 상기 실시예 2-1 내지 2-7에 따라 제조한 근적외선 차단막의 최대 흡수 파장(Λ_{\max} , nm)을 측정한 결과를 기재하였다.

표 1

근적외선 차단막	최대 흡수 파장(Λ_{\max} , nm)
실시예 2-1	1100
실시예 2-2	1132
실시예 2-3	1098
실시예 2-4	1257
실시예 2-5	1243
실시예 2-6	998
실시예 2-7	1190

[0254] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1 내지 2-7에 따른 근적외선 차단막은 998 내지 1257 nm 범위의 최대 흡수 파장을 보여 근적외선 차단 효과가 우수함을 확인할 수 있었다.

표 2

근적외선 차단막	최대 흡수 파장(Λ_{\max} , nm)	80 $^{\circ}\text{C}$, 습도>90%, 24시간	120 $^{\circ}\text{C}$, 24시간
실시예 2-2	1132	+ 1.0	+ 7.3
실시예 2-4	1257	+ 0.3	+ 3.1
실시예 2-6	998	+ 0.1	+ 0.7
비교예 2-1	1103	+ 1.2	+ 10.0

[0257] 또한, 제조된 근적외선 차단막의 내습, 내열 성능을 분석하였다. 고온 고습 조건에서 본래의 특성을 유지해야 안정한 차단막이라고 할 수 있다.

[0258] 상기 실시예 2-2, 2-4, 2-6 및 비교예 2-1에 의해 제조된 근적외선 차단막을 고습도 조건(80 $^{\circ}\text{C}$, 습도>90%) 및

고온 조건(120 ℃)에서 24 시간 보관 시 최대 흡수파장에서 투과도 변화를 확인하였으며, 그 결과를 상기 표 2에 나타내었다. 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 퀴노이드계 화합물에 인이 포함된 경우에 열 안정성에 크게 향상되어 120 ℃에서 장시간 동안 투과도가 거의 변화하지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0260] 실험예 2. 근적외선 차단막 유무에 따른 열생성 분석

[0261] 도 2는 상기 실시예 2-2의 근적외선 차단막 유무에 따른 광열 필름의 열상승 그래프이다. 우수한 광열 효과를 갖는 폴리(3,4-에틸렌디옥시싸이오펜) 필름을 레이저 하단에 설치하고, 사이에 근적외선 차단막을 위치시킨 후 레이저를 조사하였다.

[0262] 또한 도 3은 상기 실시예 2-2에 따른 근적외선 차단막 유무에 따른 열생성을 확인한 열화상 사진이다. 상기 도 2 및 도 3에서 나타낸 바와 같이, 상기 근적외선 차단막이 설치되지 않은 경우(도 2의 No filter), 광열 필름은 119 ℃까지 온도가 상승하였으나, 근적외선 차단막이 설치된 경우(도 2의 Filter) 31.4 ℃로 열생성이 감소함을 확인할 수 있었다.

[0263] 하기 표 2에 상기 실시예 2-2, 2-3 및 2-5의 근적외선 차단막 유무에 따른 광열 필름의 온도를 분석한 결과를 나타내었다.

표 3

근적외선 차단막	차단막 없음(℃)	차단막 있음(℃)
실시예 2-2	119.0	31.4
실시예 2-3	118.3	32.4
실시예 2-4	117.7	28.8
실시예 2-5	117.5	29.9
비교예 2-1	115.2	32.2

[0265] 상기 표 2에서 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 2-2, 2-3 및 2-5의 근적외선 차단막을 설치한 경우, 열생성이 현저하게 감소함을 확인할 수 있었다.

[0267] 실험예 3. NMR 스펙트럼 분석

[0268] 상기 실시예 1-1, 1-2와 비교예 1-1에서 제조된 퀴노이드계 화합물들은 이온성 물질로 NMR에서 정확한 피크확인 이 어렵다. 때문에, 합성의 성공여부를 확인하기 위해 환원제로 하이드라진을 가하여 본래의 시작물질로 돌아오는 지 확인하였다.

[0269] 상기 실시예 1-1, 1-2와 비교예 1-1의 물질 10 mg 을 아세트나이트릴 10 ml에 녹인 후, 하이드라진 10 mg을 가하고 10분 동안 섞었다. 석출된 고체를 필터로 걸러 얻은 후, 90 ℃ 진공상태에서 1시간 동안 말려주었다. 얻어진 고체를 듀테륨 치환된 클로로포름에 녹인 후, 하이드라진 1 mg을 섞은 상태로 NMR을 확인한다. 상기 실시예 1-1, 1-2와 비교예 1-1은 모두 시작 물질로 N,N,N,N-테트라키스(4-디이소부틸아미노페닐)-1,4-페닐렌디아민을 사용하였기 때문에 동일한 피크를 나타내었다.

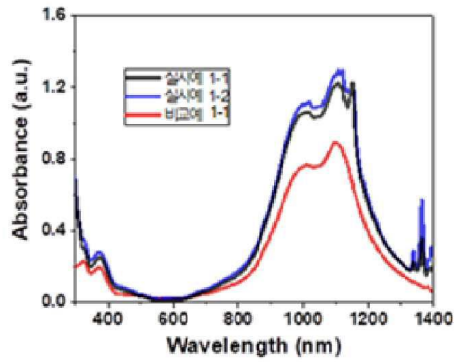
[0270] ¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz): 6.92-6.49 (m, 20H), 3.00 (d, J=7.2 Hz, 16H), 2.03-1.96 (m, 8H), and 0.85 (d, J=6.8 Hz, 48H).

[0272] 따라서, 본 발명에 따른 퀴노이드계 이온화합물은 가시광 영역에서 높은 투과도와 근적외선 영역에서 높은 흡광도를 가져 효율적인 근적외선 차단이 가능하며, 유기 용매에 높은 용해도를 가져 박막으로 제조하기가 용이할 뿐만 아니라, 고분자와의 친화성이 우수하여 박막 상태에서 장시간 고내열, 고내습 특성을 유지할 수 있다. 상기 퀴노이드계 이온화합물을 포함하는 근적외선 차단막은 전자기기를 보호하기 위한 보호 필름에 적용되기 적합하며, 단일 필름이나 빛에너지 흡수층으로도 활용될 수 있다.

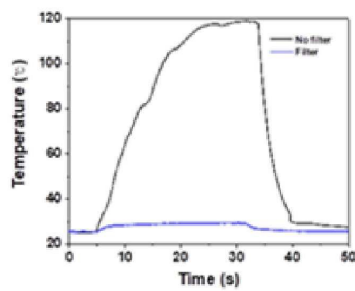
[0274] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

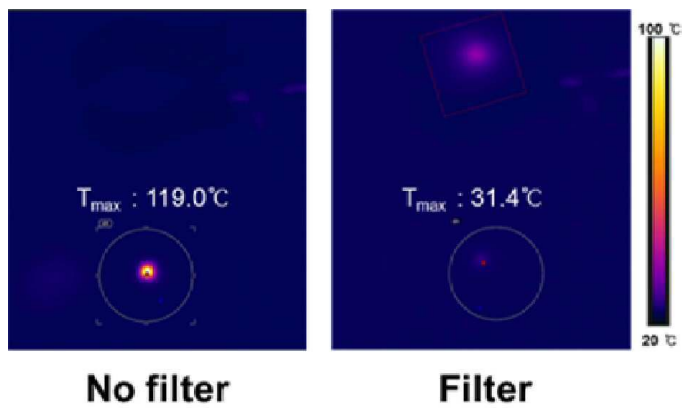
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

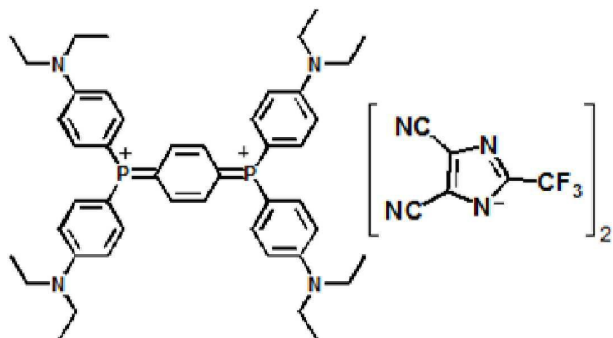
【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

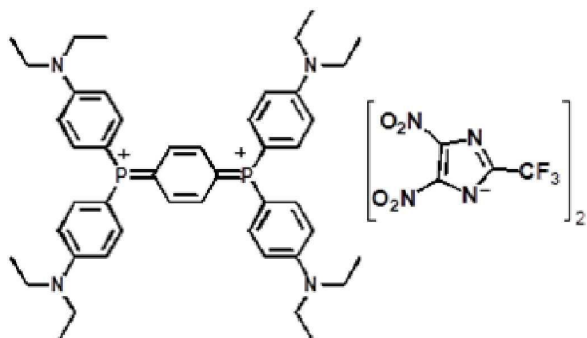
제1항에 있어서,

상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 화합물인 퀴노이드계 이온화합물:

[화학식 14]



[화학식 15]

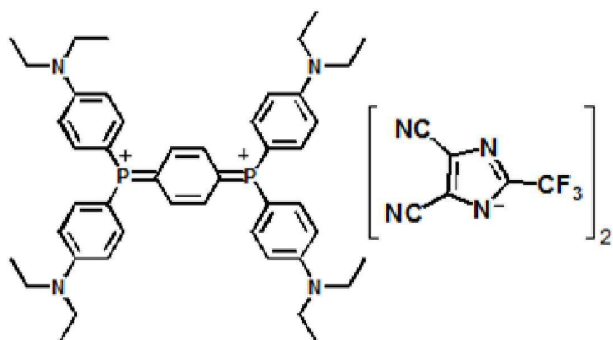


【변경후】

제2항에 있어서,

상기 퀴노이드계 이온화합물은 하기 화학식 14 또는 15로 표시되는 화합물인 퀴노이드계 이온화합물:

[화학식 14]



[화학식 15]

