

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07C 311/48 (2006.01)

C09B 53/02 (2006.01)

G11B 7/24 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0111471

(43) 공개일자 2006년10월27일

(21) 출원번호 10-2006-7008444

(22) 출원일자 2006년05월01일

변역문 제출일자 2006년05월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/013347

(87) 국제공개번호 WO 2005/044782

국제출원일자 2004년09월14일

국제공개일자 2005년05월19일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00379983 2003년11월10일 일본(JP)
JP-P-2004-00133018 2004년04월28일 일본(JP)

(71) 출원인 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 지요다쿠 후지미 1쵸메 11반 2고

(72) 발명자 이케다 마사야키
일본국 도쿄도 1150042 키타쿠 시모 3-26-8 니폰 가야꾸가부시끼가이
샤 평서널 케미칼스 리서치 래보라토리즈 내
쿠라타 타카야키
일본국 도쿄도 1150042 키타쿠 시모 3-26-8 니폰 가야꾸가부시끼가이
샤 평서널 케미칼스 리서치 래보라토리즈 내
토리니와 토시타카
일본국 도쿄도 1150042 키타쿠 시모 3-26-8 니폰 가야꾸가부시끼가이
샤 평서널 케미칼스 리서치 래보라토리즈 내

(74) 대리인 백덕열

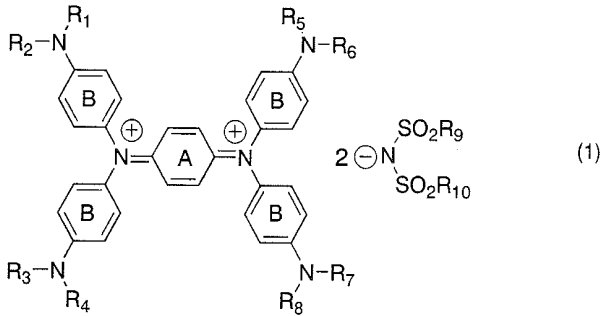
심사청구 : 없음

(54) 디이모늄염 화합물 및 그의 용도

요약

본 발명은 안티몬이나 독물을 포함하지 않고 나아가 우수한 안정성, 특히 내열성, 내광성, 내습열성을 갖는 근적외선 흡수 화합물 및 그 근적외선 흡수 화합물을 이용하여 작제한 내성이 우수한 적외선흡수 필터, 광기록 매체 및 수지 조성물을 제공한다.

또한 하기 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물 및 이를 이용하는 것을 특징으로 하는 조성물에 관련된다.



(상기 식에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 또한 환 A 및 C는 추가로 치환기를 가질 수 있다)

색인어

다이모늄염, 근적외선, 내열성, 내광성, 내습열성

명세서

기술분야

본 발명은 적외선 영역에서 흡수를 갖는 다이모늄염 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 특히 본 발명은 독물(劇物)이 아니고 내열성, 내광성 및 용해도 등이 우수하며 그 용도가 광범위한 다이모늄염 화합물 및 이를 이용한 적외선 흡수 필터, 광정보 기록매체 및 그의 수지 조성물에 관한 것이다.

배경기술

종래, 근적외선 흡수제로서 다이모늄염 화합물이 널리 알려져 있으며(예컨대 일본 특공평 7-51555호 공보 제2쪽, 일본 특개평 10-316633호 공보 제5쪽, 일본 특공소 43-25335호 공보 제7-14쪽 참조), 근적외선 흡수 필터, 단일 필름 및 선글라스 등에 폭 넓게 이용되고 있다. 그러나, 이들 화합물 중에서 대이온(counter ion)으로 육불화안티몬산 이온(hexafluoroantimonate ion), 육불화비소 이온(hexafluoroarsenic ion) 화합물이 주로 사용되고 있다. 이 중에서도 육불화안티몬산 이온 화합물이 주로 사용되고 있다. 그러나 안티몬은 이를 함유하는 것만으로 독물에 해당하기 때문에 최근 중금속 등이 규제되고 있는 산업 분야, 특히 전기재료 분야에서는 이들 금속을 함유하지 않는 화합물이 요구되고 있다. 이를 해결하는 수단으로서 과염소산 이온, 육불화인산 이온(hexafluorophosphate ion), 붕소불화 이온(borofluoride ion) 등을 이용하는 방법이 있지만 내열성이나 내습열성을 고려할때 이들 대이온으로는 불충분하다. 또한 나프탈렌디술폰산 등의 유기 대이온으로 된 화합물도 제안되고 있지만(예컨대 일본 특개평 10-316633호 공보 제5쪽 참조), 몰흡광계수가 작아 약한 녹색을 띠기 때문에 실제 사용할 수 없었다. 또 트리플루오로메탄술폰산 이온 등을 이용한 것도 알려져 있다(일본 특공평 7-51555호 공보 제2쪽 참조).

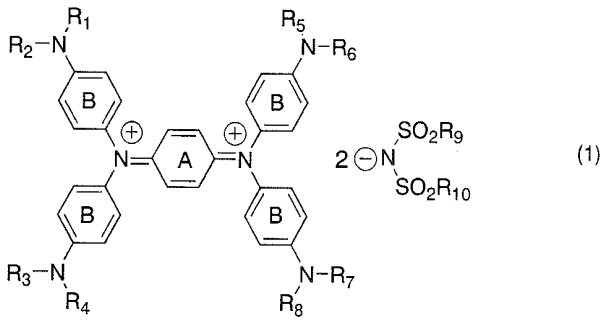
발명의 상세한 설명

본 발명은 이와 같은 실정에 비추어 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 안티몬을 함유하지 않고 나아가 우수한 안정성, 특히 내열성, 내광성, 내습열성을 갖는 근적외선 흡수 화합물, 더하여 용해도 등이 우수하기 때문에 그 용도가 광범위한 근적외선 흡수 화합물을 이용하여 제조된 적외선 흡수 필터(특히, 플라즈마 디스플레이 패널 용)를 제공하는 것 및 내성이 우수한 광정보 기록 매체와 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

본 발명자들은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과 하기 식(1)의 구조를 갖는 근적외선 흡수 화합물이 상기 과제를 해결하는 것을 밝혀내고 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명은

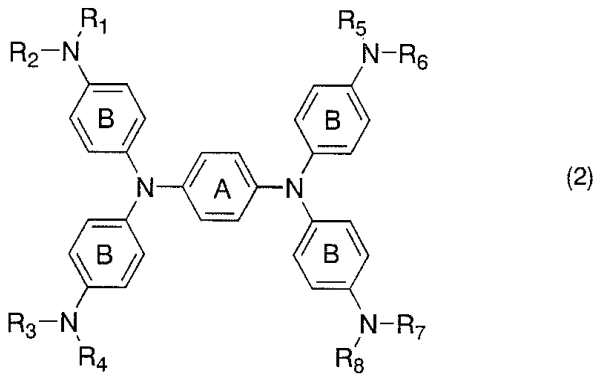
(1) 하기 일반식(1)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물;



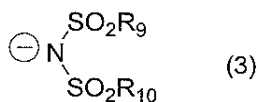
(상기 식에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 할로젠 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 또한 환 A 및 C는 추가로 치환기를 가질 수 있다)

- (2) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈에서 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기의 치환기가 서로 각각 독립적으로 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 카르복시아미도기(carboxyamido group), 알콕시카르보닐기, 아실기, 아릴기 또는 알콕시기인 (1)에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (3) 일반식(1)의 R₉ 및 R₁₀이 불소 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 (1) 또는 (2)에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (4) 일반식(1)의 R₉ 및 R₁₀이 트리플루오로메틸기인 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (5) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 시아노기를 갖는 지방족 탄화수소기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (6) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 시아노기를 갖는 지방족 탄화수소기이고, 또 적어도 하나가 시아노기를 갖지 않는 지방족 탄화수소기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (7) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 할로젠 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (8) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 알콕시기를 갖는 지방족 탄화수소기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (9) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 아릴기를 갖는 지방족 탄화수소기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (10) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 직쇄(C1-C6) 알킬기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (11) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 직쇄(C1-C3) 알킬기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (12) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 분지쇄 알킬기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;

- (13) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈이 전부 말단이 분지되어 있는 알킬기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (14) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈이 이소 부틸기 또는 이소 아밀기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (15) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 불포화 지방족 탄화수소기인 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물;
- (16) (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물;
- (17) (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 층을 갖는 근적외선 흡수 필터;
- (18) (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 층을 갖는 플라즈마 디스플레이용 근적외선 흡수 필터;
- (19) (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물을 기록층에 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체;
- (20) (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물 및 시아닌 계 색소, 스쿠아릴륨(squarylium)계 색소, 인도아닐린계 색소 및 폴리메틴계 색소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기색소를 기록층에 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체;
- (21) (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물;
- (22) 하기 일반식(2)의 화합물을 산화시켜 수득한 양이온 및 상기 양이온을 중화시키는데 필요한 하기 일반식 (3)의 음이온의 염으로 이루어진 근적외선 흡수 화합물;

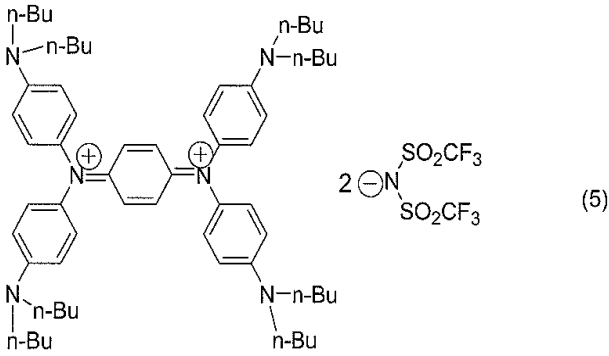


(상기 식에서 R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, 또한 환 A 및 B는 추가로 치환기를 가질 수 있다)



(상기 식에서 R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다)

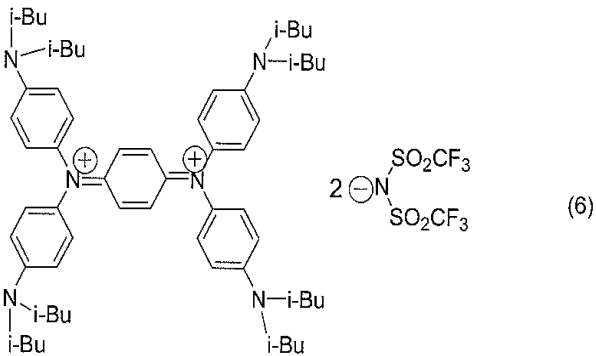
- (23) 하기 식(5)로 표시되는 디이모늄염 화합물;



(상기 식에서 n-Bu는 n-부틸기를 나타낸다)

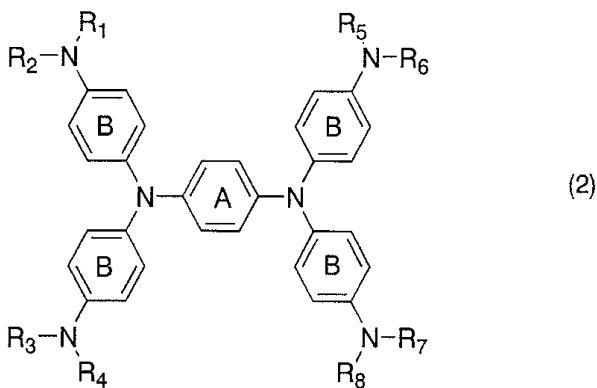
(24) 디클로로메탄 중의 최대 흡수 파장(λ_{max})이 1102nm인 (23)에 기재된 디이모늄염 화합물;

(25) 하기 식(6)으로 표시되는 디이모늄염 화합물;

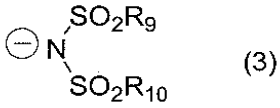


(상기 식에서 i-Bu는 iso-부틸기를 나타낸다)

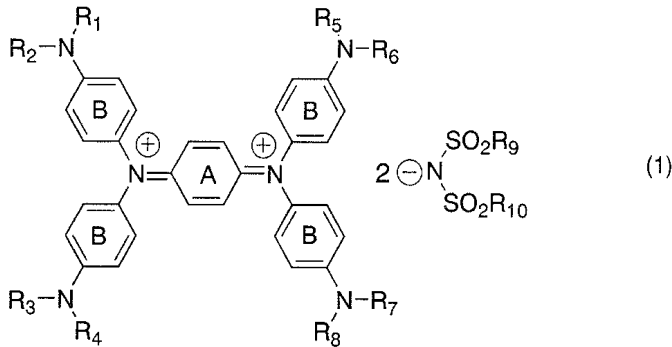
(26) 일반식(2)로 표시되는 페닐렌디아민 화합물에 광산(mineral acid)의 은염(silver salt) 및 일반식(3)으로 표시되는 음이온의 알칼리 금속염을 첨가하여 산화반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 일반식(1)로 표시되는 디이모늄염 화합물의 제조방법;



(상기 식에서 R_1 내지 R_8 은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, 또한 환 A 및 B는 추가로 치환기를 가질 수 있다)



(상기 식에서 R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다)



(상기 식에서, R₁ 내지 R₈은 상기에서 정의한 바와 같다)

(27) 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈이 모두 에틸기, n-부틸기, iso-부틸기, iso-아밀기, 3-시아노-n-프로필기 및 4-시아노-n-부틸기로 이루어진 군에서 선택된 동일기이고, R₉ 및 R₁₀이 트리플루오로메틸기인 (26)에 기재된 디이모늄염 화합물의 제조방법;

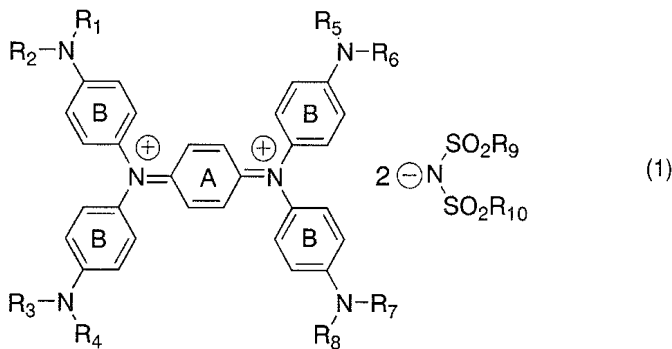
(28) 광산의 은염이 질산염(silver nitrate)이고 음이온의 알칼리 금속염이 칼륨염인 (26) 또는 (27)에 기재된 디이모늄염 화합물의 제조방법;

(29) 수용성 극성 용매 중에서 반응을 수행하는 (26) 내지 (28) 중 어느 하나에 기재된 디이모늄염 화합물의 제조방법;

에 관련된다.

발명을 실시하기 위한 최상의 형태

본 발명의 디이모늄염 화합물은 디이모늄 양이온 및 대이온으로서 디(알킬술포닐)이미도 음이온의 염을 2개 갖는 것으로, 일반식(1)로 표시된다.



일반식(1)에서 R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소를 나타낸다. 지방족 탄화수소로서는 포화 및 불포화 직쇄, 분지쇄 및 환형 알킬기를 예로 들 수 있고, 탄소수는 1 내지 36이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 포화 직쇄 알킬기이고, 탄소수는 1 내지 20인 것을 예로 들 수 있으며, 탄소수 1 내지 3이 가장

바람직하다. 할로젠 원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드 원자가 바람직하고, 나아가 불소, 염소, 브롬 원자가 바람직하며 불소 원자가 가장 바람직하다. 구체적인 예를 들면 R_9 및 R_{10} 이 각각 독립적으로 메틸기, 트리플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 모노플루오로메틸기, 디클로로메틸기, 모노클로로메틸기, 디브로모메틸기, 디플루오로클로로메틸기, 에틸기, 펜타플루오로에틸기, 테트라플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 트리플루오로클로로에틸기, 디플루오로에틸기, 모노플루오로에틸기, 트리플루오로요오드에틸기, 프로필기, 헵타플루오로프로필기, 헥사플루오로프로필기, 펜타플루오로프로필기, 테트라플루오로프로필기, 트리플루오로프로필기, 디플루오로프로필기, 모노플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로옥틸에틸기 등의 포화 직쇄 알킬기, 아릴기, 테트라플루오로아릴기, 트리플루오로에틸렌기, 퍼플루오로부틸에틸렌기 등의 불포화 알킬기, 이소프로필기, 펜타플루오로이소프로필기, 펜타플루오로이소프로필기, 퍼플루오로-3-메틸부틸기, 퍼플루오로-3-메틸헥실기 등의 분지쇄 알킬기, 시클로헥실기 등의 환형 알킬기 등을 예로 들 수 있고, 일반적으로는 R_9 및 R_{10} 이 동일한 것이 바람직하다. 나아가 R_9 및 R_{10} 이 결합하여 환형 알킬기를 형성하는 것도 가능하다.

바람직하게는 R_9 및 R_{10} 이 트리플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 모노플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 테트라플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 디플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 헥사플루오로프로필기, 펜타플루오로프로필기, 테트라플루오로프로필기, 트리플루오로프로필기 등을 예로 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 트리플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 테트라플루오로프로필기이고, 가장 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다. 상기 각 기에서 특별한 언급이 없는 한 알킬 부분은 노르말(직쇄)이다.

일반식(1)에서 환 A 및 B에는 각각 1,4-위치 이외에 1 내지 4개의 치환기를 가질 수 있다. 결합할 수 있는 치환기로서는 예컨대 할로젠 원자, 히드록시기, 저급 알콕시기, 시아노기, 저급 알킬기를 들 수 있다. 할로젠 원자로서는 예컨대, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자 등을 들 수 있다. 알콕시기로서는 예컨대 메톡시기, 에톡시기 등의 C1~C5의 알콕시기를 들 수 있고, 저급 알킬기로서는 예컨대 메틸기, 에틸기 등의 C1~C5의 알킬기를 들 수 있다. A 및 B가 치환기를 갖지 않거나 할로젠 원자(특히 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자), 메틸기 또는 시아노기로 치환되는 것이 바람직하다.

또, B에 치환기를 갖는 경우는 4개의 B 환이 모두 동일한 것, 나아가 치환기의 위치는 페닐렌디아민 골격에 결합하는 질소 원자에 대하여 m-위치인 것이 합성상 바람직하다. 나아가 환 A 및 B에는 1,4-위치 이외에 치환기를 갖지 않는 것이 합성상 바람직하다.

R_1 내지 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 지방족 탄화수소기로서는 포화 및 불포화 직쇄, 분지쇄 및 환형 지방족 탄화수소로부터 수소 원자 1개를 제외한 기를 의미한다. 탄소수는 1 내지 36이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 1 내지 20인 것이다. 구체적인 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, iso-아밀기(iso-펜틸기), t-펜틸기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 옥타데실기, 이소프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 비닐기, 아릴기, 프로페닐기, 펜티닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 헥사디에닐기, 이소프로페닐기, 이소헥세닐기, 시클로헥세닐기, 시클로펜타디에닐기, 에틸기, 프로피닐기, 헥시닐기, 이소헥시닐기, 시클로헥시닐기 등을 들 수 있다. 이 중에서 더욱 바람직하게는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, ter-부틸기, n-펜틸기, iso-아밀기(iso-펜틸기), t-펜틸기, 비닐기, 아릴기, 프로페닐기, 펜티닐기 등의 C₁~C₅의 직쇄, 분지쇄 포화 지방족 탄화수소기 또는 불포화 지방족 탄화수소기가 바람직하다. 또 이들은 추가로 치환될 수 있다.

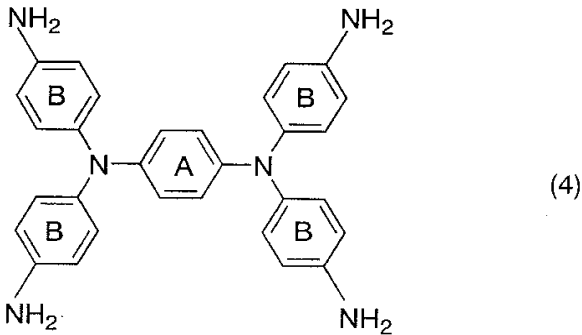
치환기로서는 예컨대 할로젠 원자(예: F, Cl, Br), 히드록시기, 알콕시기(예: 메톡시기, 에톡시기, 이소부톡시기 등), 알콕시알콕시기(예: 메톡시에톡시기 등), 아릴기(예: 페닐기, 나프틸기 등으로 이 아릴기는 추가로 치환기를 가질 수 있다), 아릴옥시기(예: 페녹시기 등), 아실옥시기(예: 아세틸옥시기, 부틸옥시기, 헥실옥시기, 벤조일옥시기 등 이 아릴옥시기는 추가로 치환기를 가질 수 있다), 아미노기, 알킬치환아미노기(예: 메틸아미노기, 디메틸아미노기 등), 시아노기, 니트로기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기(예: 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등), 아미도기(예: 아세트아미도기 등), 술폰아미도기(예: 메탄술폰아미도기 등), 술폰기를 들 수 있다. 이들 치환기 중, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 카르복시아미도기, 알콕시카르보닐기, 아실기, 아릴기 또는 알콕시기 등이 바람직하다.

바람직한 R_1 ~ R_8 은 비치환된 직쇄 알킬기(탄소수 1 내지 6, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기), 비치환된 분지쇄 알킬기(특히 탄소수 1 내지 8의 분지쇄 알킬기), 비치환된 불포화 지방족 탄화수소기(특히 탄소수 1 내지 8의 불포화 지방족 탄화수소기), 시아노 치환된 알킬기(특히 탄소수 1 내지 8의 시아노알킬기), 알콕시 치환된 알킬기(특히 탄소수 1 내지 3의 알콕시 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기), 할로젠 원자 치환된 알킬기(특히 불소 원자 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기), 아릴기 치환된 알킬기(특히 페닐 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기)이다.

특히 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, iso-아밀기(이소펜틸기), 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 (C1~C8)알킬기, 시아노메틸기, 2-시아노에틸기, 3-시아노프로필기, 2-시아노프로필기, 4-시아노부틸기, 3-시아노부틸기, 2-시아노부틸기, 5-시아노펜틸기, 4-시아노펜틸기, 3-시아노펜틸기, 2-시아노펜틸기, 3,4-디시아노부틸기 등의 시아노 치환(C1~C6)알킬기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 3-메톡시프로필기, 3-에톡시프로필기, 4-메톡시부틸기, 4-에톡시부틸기, 5-에톡시부틸기, 5-메톡시펜틸기 등의 알콕시 치환(C1~C6) 알킬기, 트리플루오로메틸기, 모노플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 테트라플루오로에틸기, 트리플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로부틸에틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로헥실에틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로옥틸에틸기 등의 불화(C1~C8)알킬기이다.

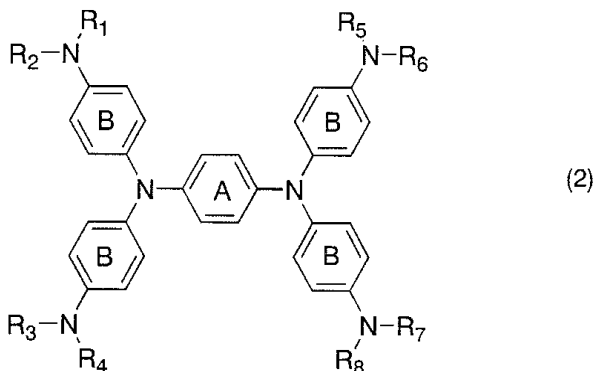
이들은 혼합하여 사용해도 좋고, 예컨대 비치환된 직쇄 알킬기 및 시아노 치환된 알킬기를 혼합한 것 또는 비치환된 분지쇄 알킬기 및 시아노 치환된 알킬기를 혼합한 것 또는 비치환된 직쇄 알킬기 및 비치환된 분지쇄 알킬기를 혼합한 것 등이 바람직하다.

본 발명의 일반식(1)로 표시되는 화합물은 예컨대 일본 특공소 제43-25335호에 기재된 방법으로 취득할 수 있다. 즉, p-페닐렌디아민 및 1-클로로-4-니트로벤젠을 울만 반응(Ullmann reaction) 시켜 취득한 생성물을 환원함으로써 취득되는 하기 일반식(4)

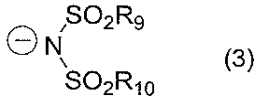


(상기 식(4)에서 환 A 및 B는 상기에서 정의한 바와 같다)

로 표시되는 화합물을 유기용매 중, 바람직하게는 DMF(디메틸포름아미드), DMI(디메틸이미다졸리돈) 또는 NMP(N-메틸피롤리돈) 등의 수용성 극성 용매 중, 30~160℃, 바람직하게는 50~140℃에서, 소정의 R₁~R₈에 대응하는 할로젠화 화합물(예컨대, R₁~R₈이 n-C₄H₉인 경우는 n-C₄H₉Br)과 반응시켜서 모든 치환기(R₁~R₈)가 동일한 화합물(이하, 전치환체로 칭한다)(일반식(2))를 취득할 수 있다. 또한, R₁ 내지 R₈ 모두가 동일 치환기인 화합물 이외의 하기 일반식(2)를 합성하는 경우(예컨대 하기 화합물 예 No.34의 화합물의 전구체)에는 먼저 소정의 몰수(상기 일반식(4) 1몰 당 4몰)의 시약(n-C₄H₉Br)과 반응시켜 R₁~R₈ 중 4개에 n-부틸기를 도입한 후, 나머지 치환기(iso-부틸기)를 도입하는데 필요한 몰수(상기식(4)의 야민체 1몰 당 4몰)에 대응하는 시약(iso-C₄H₉Br)을 반응시킴으로써 일반식(2)의 화합물을 합성할 수 있다. 예시한 No.34의 화합물의 제조방법과 동일한 방법에 의해 전치환체 이외의 임의의 화합물을 취득할 수 있다.



그 후, 상기에서 합성한 일반식(2)의 화합물을 유기용매 중, 바람직하게는 DMF, DMI, NMP 등의 수용성 극성 용매 중, 0~100℃, 바람직하게는 5~70℃에서 하기 일반식(3)에 대응하는 산화제(예컨대 은염)을 2당량 첨가하여 산화반응을 수행한다. 또는 상기에서 합성한 일반식(2)의 화합물을 질산은, 과염소산은, 염화제2구리 등의 산화제로 산화한 후, 그 반응액에 일반식(3)의 음이온 산 또는 염을 첨가한다. 또는 상기에서 합성한 일반식(2)의 화합물에 상기 질산은, 과염소산은 등의 광산의 은염과 일반식(3)의 음이온 산 또는 리튬염, 나트륨염, 칼륨염 등의 알칼리염을 첨가하여 산화반응을 수행하는 방법에 의해서도 일반식(1)로 표시되는 화합물을 합성할 수 있다.



이어서, 본 발명의 일반식(1)로 표시되는 근적외선 흡수 화합물의 구체예를 표 1에 나타내었다. 표 중, R₁~R₈에 관하여 i-는 「iso-」와 같이 분지쇄 형태를 나타내고, PH는 페닐기를 나타낸다. A 및 B에 관하여 1,4-위치 이외가 비치환인 경우는 「4H」로 표기하고, 치환 위치는 페닐렌디아민 골격에 결합하는 질소 원자에 대한 치환 위치이다. 또한 R₁~R₈에 관하여 R₁~R₈가 모두 부틸기인 경우에는 「4(n-C₄H₉,n-C₄H₉)」로 칭하고, 또 예컨대 1개가 iso-부틸기이고 나머지가 n-부틸기인 경우 즉, 4조 치환기의 조합의 하나가 iso-펜틸기가 포함되고 나머지 3조가 모두 n-부틸기인 경우에는 「3(n-C₄H₉,n-C₄H₉) 「n-C₄H₉,i-C₅H₁₁)」로 칭한다. 또한 질소 원자와 인접하는 2개의 R이 결합하여 피페리딘 환을 형성한 것을 「(피페리딘환)」으로 칭한다. 나아가 cy는 시클로를 의미한다. 또 R₉ 및 R₁₀에서 탄소 원자수 2 이상의 알킬기 부분은 모두 노르말(직쇄)이다.

표 1

NO.	(R1,R2)(R3,R4)(R5,R6)(R7,R8)	A	B	R9	R10
1	4(n-C4H9,n-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
2	4(i-C4H9,i-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
3	4(CH2CH2CH2CN,CH2CH2CH2CN)	4H	4H	CF3	CF3
4	4(i-C5H11,i-C5H11)	4H	4H	CF3	CF3
5	4(n-C5H11,n-C5H11)	4H	4H	CF3	CF3
6	4(i-C5H11,n-C5H11)	4H	4H	CF3	CF3
7	4(C2H4OCH3,C2H4OCH3)	4H	4H	CF3	CF3
8	4(CH2CH=CH2,CH2CH=CH2)	4H	4H	CF3	CF3
9	4(CH2CH2CH2CH2CN,CH2CH2CH2CH2CN)	4H	4H	CF3	CF3
10	4(n-C3H7,n-C3H7)	4H	4H	CF3	CF3
11	4(i-C3H7,i-C3H7)	4H	4H	CF3	CF3
12	4(C2H5,C2H5)	4H	4H	CF3	CF3
13	4(CH3,CH3)	4H	4H	CF3	CF3
14	4(n-C3H6COOH,n-C3H6COOH)	4H	4H	CF3	CF3
15	4(CH2PH,CH2PH)	4H	4H	CF3	CF3
16	4(CF3,CF3)	4H	4H	CF3	CF3
17	4(CF2CF3,CF2CF3)	4H	4H	CF3	CF3
18	4(n-C3F7,n-C3F7)	4H	4H	CF3	CF3
19	4(i-C3F7,i-C3F7)	4H	4H	CF3	CF3
20	4(n-C4F9,n-C4F9)	4H	4H	CF3	CF3
21	4(i-C4F9,i-C4F9)	4H	4H	CF3	CF3
22	4(t-C4F9,t-C4F9)	4H	4H	CF3	CF3
23	4(t-C4H9,t-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
24	4(n-C6H13,n-C6H13)	4H	4H	CF3	CF3
25	4(cy-C6H11,cy-C6H11)	4H	4H	CF3	CF3
26	4(cy-C6H10)	4H	4H	CF3	CF3

27	4(C2H4C2F5, C2H4C2F5)	4H	4H	CF3	CF3
28	4(C2H4C6F13, C2H4C6F13)	4H	4H	CF3	CF3
29	4(C2H4C8F17, C10H21)	4H	4H	CF3	CF3
30	4(C2H4OC2H4OCH3, C2H4OC2H4OCH3)	4H	4H	CF3	CF3
31	4(C2H3(CH3)C2H5, C2H3(CH3)C2H5)	4H	4H	CF3	CF3
32	4(s-C4H9, s-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
33	4(C2H3(C2H5)2, C2H3(C2H5)2)	4H	4H	CF3	CF3
34	4(n-C4H9, i-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
35	4(n-C4H9, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	CF3	CF3
36	4(i-C4H9, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	CF3	CF3
37	4(i-C5H11, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	CF3	CF3
38	4(CH2PH, CH3)	4H	4H	CF3	CF3
39	3(i-C4H9, i-C4H9)(i-C4H9, n-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
40	3(n-C3H7, n-C3H7)(i-C4H9, n-C3H7)	4H	4H	CF3	CF3
41	3(i-C5H11, i-C5H11)(i-C5H11, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	CF3	CF3
42	2(n-C4H9, CH2CH2CH2CN)2(n-C4H9, i-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
43	3(n-C3H6CN, n-C3H6CN)(n-C3H6CN, n-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
44	4(n-C3H6CN, C2H4OCH3)	4H	4H	CF3	CF3
45	4(n-C4H9, C2H4OCH3)	4H	4H	CF3	CF3
46	4(n-C3F7, n-C4H9)	4H	4H	CF3	CF3
47	4(n-C3H6CN, CH2CH=CH2)	4H	4H	CF3	CF3
48	4(n-C4H9, C3H6COOH)	4H	4H	CF3	CF3
49	4(n-C3H6I, C3H6I)	4H	4H	CF3	CF3
50	4(n-C3H6NO2, n-C3H6NO2)	4H	4H	CF3	CF3
51	4(n-C4H8OH, n-C4H8OH)	4H	4H	CF3	CF3
52	4(n-C3H6COOCH3, n-C3H6COOCH3)	4H	4H	CF3	CF3
53	4(n-C3H6CONH2, n-C3H6CONH2)	4H	4H	CF3	CF3
54	4(n-C3H6CONHCH3, n-C3H6CONHCH3)	4H	4H	CF3	CF3
55	4(n-C3H6CONHPh, n-C3H6CONHPh)	4H	4H	CF3	CF3

56	4(n-C3H6COPH, n-C3H6COPH)	4H	4H	CF3	CF3
57	4(n-C3H6COCH3, n-C3H6COCH3)	4H	4H	CF3	CF3
58	4(C2H4PH, C2H4PH)	4H	4H	CF3	CF3
59	4(CH2PHCH3, CH2PHCH3)	4H	4H	CF3	CF3
60	4(n-C3H6COOK, n-C3H6COOK)	4H	4H	CF3	CF3
61	4(n-C4H9, n-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
62	4(i-C4H9, i-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
63	4(CH2CH2CH3CN, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	C2F5	C2F5
64	4(i-C5H11, i-C5H11)	4H	4H	C2F5	C2F5
65	4(n-C5H11, n-C5H11)	4H	4H	C2F5	C2F5
66	4(i-C5H11, n-C5H11)	4H	4H	CF3	C2F5
67	4(C2H4OCH3, C2H4OCH3)	4H	4H	C2F5	C2F5
68	4(CH2CH=CH2, CH2CH=CH2)	4H	4H	C2F5	C2F5
69	4(CH2CH2CH2CH2CN, CH2CH2CH2CH2CN)	4H	4H	C2F5	C2F5
70	4(n-C3H7, n-C3H7)	4H	4H	C2F5	C2F5
71	4(i-C3H7, i-C3H7)	4H	4H	C2F5	C2F5
72	4(C2H5, C2H5)	4H	4H	C2F5	C2F5
73	4(CH3, CH3)	4H	4H	C2F5	C2F5
74	4(n-C3H6COOH, n-C3H6COOH)	4H	4H	C3F7	C3F7
75	4(CH2PH, CH2PH)	4H	4H	C2F5	C2F5
76	4(CF3, CF3)	4H	4H	C2F5	C2F5
77	4(CF2CF3, CF2CF3)	4H	4H	CH3	CH3
78	4(n-C3F7, n-C3F7)	4H	4H	C2F5	C2F5
79	4(i-C3F7, i-C3F7)	4H	4H	C2F5	C2F5
80	4(n-C4F9, n-C4F9)	4H	4H	C4F9	C4F9
81	4(i-C4F9, i-C4F9)	4H	4H	C2F5	C2F5
82	4(t-C4F9, t-C4F9)	4H	4H	C3F7	C3F7
83	4(t-C4H9, t-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
84	4(n-C6H13, n-C6H13)	4H	4H	C2F5	C2F5

85	4(cy-C6H11, cy-C6H11)	4H	4H	C2F5	C2F5
86	4(피페리딘環)	4H	4H	C2H5	C2H5
87	4(C2H4C2F5, C2H4C2F5)	4H	4H	C2F5	C2F5
88	4(C2H4C6F13, C2H4C6F13)	4H	4H	C2F5	C2F5
89	4(C2H4C8F17, C2H4C8H17)	4H	4H	C2F5	C2F5
90	4(C2H4OC2H4OCH3, C2H4OC2H4OCH3)	4H	4H	C2F5	C2F5
91	4(C2H3(CH3)C2H5, C2H3(CH3)C2H5)	4H	4H	C3F7	C3F7
92	4(s-C4H9, s-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
93	4(C2H3(C2H5)2, C2H3(C2H5)2)	4H	4H	(피페리딘環)	
94	4(n-C4H9, i-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
95	4(n-C4H9, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	C3F7	C3F7
96	4(i-C4H9, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	C2F5	C2F5
97	4(i-C5H11, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	C2F5	C2F5
98	4(CH2PH, CH3)	4H	4H	C2F5	C2F5
99	3(i-C4H9, i-C4H9)(i-C4H9, n-C4H9)	4H	4H	C2H4C6F13	C2F5
100	3(n-C3H7, n-C3H7)(i-C4H9, n-C3H7)	4H	4H	C2F5	C2F5
101	3(i-C5H11, i-C5H11)(i-C5H11, CH2CH2CH2CN)	4H	4H	C3F7	C3F7
102	2(n-C4H9, CH2CH2CH2CN)2(n-C4H9, i-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
103	3(n-C3H6CN, n-C3H6CN)(n-C3H6CN, n-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
104	4(n-C3H6CN, C2H4OCH3)	4H	4H	C3F7	C3F7
105	4(n-C4H9, C2H4OCH3)	4H	4H	C8F17	C8F17
106	4(n-C3F7, n-C4H9)	4H	4H	C2F5	C2F5
107	4(n-C3H6CN, CH2CH=CH2)	4H	4H	C3F7	C3F7
108	4(n-C4H9, C3H6COOH)	4H	4H	C2F5	C2F5
109	4(n-C3H6I, C3H6I)	4H	4H	C3F7	CF3
110	4(n-C3H6NO2, n-C3H6NO2)	4H	4H	C3F7	C3F7
111	4(n-C4H8OH, n-C4H8OH)	4H	4H	C2F5	C2F5
112	4(n-C3H6COOCH3, n-C3H6COOCH3)	4H	4H	C2HF4	C2HF4
113	4(n-C3H6CONH2, n-C3H6CONH2)	4H	4H	C2F5	C2F5

114	4(n-C3H6CONHCH3, n-C3H6CONHCH3)	4H	4H	C3F7	C3F7
115	4(n-C3H6CONHPh, n-C3H6CONHPh)	4H	4H	C4F9	C4F9
116	4(n-C3H6COPH, n-C3H6COPH)	4H	4H	C2F5	C2F5
117	4(n-C3H6COCH3, n-C3H6COCH3)	4H	4H	CH3	CH3
118	4(C2H4PH, C2H4PH)	4H	4H	C2F5	C2F5
119	4(CH2PHCH3, CH2PHCH3)	4H	4H	C2F5	C2F5
120	4(n-C3H6COOK, n-C3H6COOK)	4H	4H	C2F5	C2F5
121	4(n-C4H9, n-C4H9)	o-C1	4H	CF3	CF3
122	4(i-C4H9, i-C4H9)	m-CH3	4H	CF3	CF3
123	4(CH2CH2CH3CN, CH2CH2CH2CN)	4H	2-C1	CF3	CF3
124	4(i-C5H11, i-C5H11)	4H	2-CH3	CF3	CF3
125	4(n-C5H11, n-C5H11)	o-C1	4H	CF3	CF3
126	4(i-C5H11, n-C5H11)	o-Br	4H	CF3	CF3
127	4(C2H4OCH3, C2H4OCH3)	4H	2-CN	CF3	CF3
128	4(CH2CH=CH2, CH2CH=CH2)	o-C2H5	4H	CF3	CF3
129	4(CH2CH2CH2CH2CN, CH2CH2CH2CH2CN)	o-CH3	4H	CF3	CF3
130	4(n-C3H7, n-C3H7)	4H	2-CH3	CF3	CF3
131	4(i-C3H7, i-C3H7)	4H	2-CN	CF3	CF3
132	4(C2H5, C2H5)	m-CH3	4H	CF3	CF3
133	4(CH3, CH3)	o,m-2C1	4H	CF3	CF3
134	4(n-C3H6COOH, n-C3H6COOH)	m-OCH3	4H	CF3	CF3
135	4(CH2PH, CH2PH)	4F	4H	CF3	CF3
136	4(CF3, CF3)	4F	4H	CF3	CF3
137	4(CF2CF3, CF2CF3)	4H	3-CN	CF3	CF3
138	4(n-C3F7, n-C3F7)	4H	3-CH3	CF3	CF3
139	4(i-C3F7, i-C3F7)	o-I	4H	CF3	CF3
140	4(n-C4F9, n-C4F9)	o-Br	4H	CF3	CF3
141	4(i-C4F9, i-C4F9)	o-OH	4H	CF3	CF3
142	4(t-C4F9, t-C4F9)	4H	2-OH	CF3	CF3
143	4(t-C4H9, t-C4H9)	o-NO2	4H	CF3	CF3
144	4(n-C6H13, n-C6H13)	o-OCH3	4H	CF3	CF3
145	4(cy-C6H11, cy-C6H11)	o-F	4H	CF3	CF3
146	4(비베리진環)	o,m-2F	4H	CF3	CF3
147	4(C2H4C2F5, C2H4C2F5)	o-C2H5	4H	CF3	CF3
148	4(C2H4C6F13, C2H4C6F13)	o-C2H5	4H	CF3	CF3
149	4(C2H4C8F17, C2H4C8F17)	4H	2,5-2CN	CF3	CF3
150	4(C2H4OC2H4OCH3, C2H4OC2H4OCH3)	4H	2,4-2CH3	CF3	CF3

본 발명의 수지 조성물은 수지 중에 본 발명의 디이모늄염 화합물을 함유하는 것이다.

사용할 수 있는 수지의 구체예로서, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산에스테르, 폴리초산비닐, 폴리아크릴로니트릴, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐 등의 비닐 화합물, 및 그 비닐 화합물의 부가 중합체, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴산에스테르, 폴리염화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴, 폴리시안화비닐리덴, 불화비닐리덴/트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 시안화비닐리덴/초산비닐 공중합체 등의 비닐 화합물 또는 불소계 화합물의 공중합체, 폴리트리플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌 등의 불소를 함유하는 수지, 나일론 6, 나일론 66 등의 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리펩티드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리옥시메틸렌 등의 폴리에테르, 에폭시 수지, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄 등을 예로 들 수 있다.

본 발명의 수지 조성물을 작제하는 방법으로는 특별히 한정되는 것은 아니지만 예컨대 하기와 같이 그 자체 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, (1) 수지에 본 발명의 디이모늄염 화합물을 혼련하고, 가열성형하여 수지판 또는 필름을 제조하는 방법, (2) 본 발명의 디이모늄염 화합물 및 수지 단량체 또는 수지 단량체의 예비 중합체를 중합촉매 존재하에 캐스트 중합하고 수지판 또는 필름을 제조하는 방법, (3) 본 발명의 디이모늄염 화합물을 함유하는 도료를 제조하고, 투명 수지판, 투명 필름 또는 투명 유리판에 코팅하는 방법, 및 (4) 본 발명의 디이모늄염 화합물을 접착제에 함유시켜 라미네이티드 (laminated) 수지판, 라미네이티드 수지 필름 또는 라미네이티드 유리 기판을 제조하는 방법 등이다.

상기 (1)의 제조방법은 사용하는 수지에 따라 가공 온도, 필름화(수지판화) 조건 등이 다소 다르지만, 통상 본 발명의 디이모늄염 화합물을 기재 수지의 분말체 또는 펠렛에 첨가하고, 150~350℃로 가열, 용해시킨 후, 성형하여 수지판을 제조하는 방법, 압출기에 의해 필름화(수지판화)하는 방법 등을 들 수 있다. 본 발명의 디이모늄염 화합물의 첨가량은 제조하는 수지판 또는 필름의 두께, 흡수 강도, 가시광 투과율에 따라 달라지지만, 일반적으로 바인더 수지의 중량에 대하여 0.01~30중량%, 바람직하게는 0.03~15중량%의 양으로 사용된다.

상기 화합물과 수지 단량체 또는 수지 단량체의 예비 중합체를 중합 촉매 존재하에서 캐스트 중합하여 제조하는 상기 (2)의 방법에서, 이들 혼합물을 몰드(mold) 내로 주입하여 반응시켜 경화시키거나 또는 금형으로 유입하여 몰드 내에서 경화 제품이 될 때까지 고화시켜 성형한다. 많은 수지가 이 과정으로 성형가능하며 이와 같은 수지의 구체예로서 아크릴 수지, 디에틸렌글리콜비스(아릴카보네이트) 수지, 에폭시 수지, 페놀 포름알데히드 수지, 폴리스티렌 수지, 실리콘 수지 등을 예로 들 수 있다. 이 중에서도 경도, 내열성, 내약품성 등이 우수한 아크릴시트가 수득되는 메타크리산메틸의 벌크(bulk) 중합에 의한 캐스팅법이 바람직하다.

중합 촉매로서는 공지의 라디칼 열중합 개시제를 이용할 수 있고, 예컨대 벤조일퍼옥시드, p-클로로벤조일퍼옥시드, 디이소프로필퍼옥시카보네이트 등의 과산화물, 아조비스이소부틸로니트릴 등의 아조 화합물을 예로 들 수 있다. 그 사용량은 혼합물의 총량에 대하여 일반적으로 0.01~5중량%이다. 열중합에서 가열 온도는 일반적으로 40~200℃이고, 중합 시간은 일반적으로 30분~8시간 정도이다. 또한 열중합 이외에 광중합 개시제나 증감제를 첨가하여 광중합하는 방법도 이용할 수 있다.

상기 (3)의 방법으로는 본 발명의 디이모늄염 화합물을 바인더 수지 및 유기 용매에 용해시켜 도료화하는 방법, 상기 화합물을 미립자화하여 분산시켜 수계 도료로 만드는 방법이 있다. 전자의 방법으로는 예컨대 지방족 에스테르 수지, 아크릴계 수지, 멜라민 수지, 우레탄 수지, 방향족 에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리비닐계 수지, 지방족 폴리올레핀 수지, 방향족 폴리올레핀 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리비닐 변성 수지 등 또는 이들의 공중합 수지를 바인더로서 이용할 수 있다.

용매로는 할로젠계, 알코올계, 케톤계, 에스테르계, 지방족탄화수소계, 방향족탄화수소계, 에테르계 용매, 또는 이들의 혼합물 용매를 이용할 수 있다. 본 발명의 디이모늄염 화합물의 농도는 제조하는 코팅의 두께, 흡수 강도, 가시광 투과율에 따라 다르지만 바인더 수지에 대하여 일반적으로 0.1~30중량%이다.

이와 같이 제조한 도료를 이용하여 투명 수지 필름, 투명 수지 판, 투명 유리 등 상에 스핀코터, 바코터, 롤코터, 스프레이 등으로 코팅하여 근적외선 흡수 필터를 수득할 수 있다.

상기 (4)의 방법에서 접착제로는 일반적인 실리콘계, 우레탄계, 아크릴계 등의 수지용, 또는 라미네이티드 유리용의 폴리비닐부티랄 접착제, 에틸렌초산비닐계 접착제 등의 라미네이티드 유리용의 공지 투명 접착제를 사용할 수 있다. 본 발명의 디이모늄염 화합물을 0.1~30중량% 첨가한 접착제를 이용하여 2개의 투명한 수지판, 수지판과 수지판 필름, 수지판과 유리, 2개의 수지 필름, 수지 필름과 유리, 2개의 유리를 접착하여 필터를 제조한다.

또 각각의 방법에서 혼련, 혼합시, 자외선 흡수제, 가소제 등 수지 성형에 이용되는 통상의 첨가제를 부가해도 좋다.

본 발명의 근적외선 흡수 필터에 대하여 설명한다. 이것은 본 발명의 디이모늄염 화합물을 함유하는 층을 기재상에 구비한 것이어도 좋고 또 기재 자체가 근적외선 흡수 화합물을 함유하는 수지 조성물(또는 경화물)로 이루어진 층이어도 좋다. 기재로는 일반적으로 근적외선 흡수 필터에 사용할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만 통상 수지계의 기재가 사용된다. 근적외선 흡수 화합물 함유층의 두께는 일반적으로 0.1 μ m~10mm 정도이지만 근적외선 컷트(또는 감소) 수율의 목적에 따라 적의 결정된다. 또한 근적외선 흡수 화합물의 함유량도 목적하는 근적외선 컷트율에 따라 적의 결정된다. 사용할 수 있는 수지로는 상기 수지 조성물과 같은 수지를 예로 들 수 있고, 수지판 또는 수지 필름으로 형성한 경우 될 수 있는 한 투명성이 높은 것이 바람직하다. 근적외선 흡수 필터를 작제하는 방법으로는 상기 수지 조성물의 작제와 같은 방법을 예로 들 수 있다.

본 발명의 적외선 흡수 필터는 적외선 흡수 화합물로서 본 발명의 디이모늄염 화합물의 1종만을 함유해도 좋지만 본 발명에 포함되는 2종 이상의 디이모늄염 화합물을 병용하는 것, 나아가 이들 화합물 및 다른 종류의 근적외선 흡수 화합물을 병용하여 작제하는 것도 좋다. 병용할 수 있는 다른 근적외선 흡수 화합물로서는 예컨대 프탈로시아닌계 색소, 시아닌계 색소, 디티올니켈 착물 등을 예로 들 수 있다. 또한 사용할 수 있는 무기 금속의 근적외선 흡수 화합물로서는 예컨대 금속 구리 또는 황산 구리, 산화 구리 등의 구리 화합물, 산화 아연을 주성분으로 하는 금속 혼합물, 텅스텐, ITO, ATO 등을 예로 들 수 있다.

또한, 필터의 색조를 변경하기 위하여 가시 영역에서 흡수를 갖는 색소(조색용 색소)를 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 가해도 좋다. 또한 조색용 색소만을 함유하는 필터를 작제하고 이어서 본 발명의 근적외선 흡수 필터를 부착하는 것도 가능하다.

이와 같은 근적외선 흡수 필터가 플라즈마 디스플레이의 전면판에 사용되는 경우에는 가시광의 투과율은 높을수록 좋고, 적어도 40% 이상, 바람직하게는 50% 이상의 투과율이 필요하다. 근적외선의 컷트 영역은 바람직하게는 750~1200nm, 보다 바람직하게는 800~1000nm이고, 그 영역의 근적외선 평균 투과율이 50% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하, 특히 바람직하게는 10% 이하로 되는 것이 바람직하다.

본 발명의 근적외선 흡수 필터는 디스플레이의 전면판과 같은 용도에 한정되지 않고 근적외선을 컷트할 필요가 있는 필터나 필름 예컨대 단열 필름, 광학제품, 선글라스 등에도 사용할 수 있다.

본 발명의 근적외선 흡수 필터는 가시광 영역은 매우 높은 투과율이고 안티몬이나 비소를 함유하지 않아 환경에 양호하며 근적외선 영역은 폭넓게 흡수하는 우수한 근적외선 흡수 필터이다. 또한 종래의 안티몬을 함유하지 않는 과염소산 이온, 헥사플루오로인산 이온, 붕소불화 이온으로 이루어진 근적외선 흡수 필터에 비해 안정성이 우수하다. 나아가 용해도도 충분하고 가공성도 우수하다. 특히 본 발명의 근적외선 흡수 필터는 내열, 내습열, 내광성이 매우 우수하고, 열에 의한 분해 등의 반응이 일어나기 어렵기 때문에 가시부의 착색이 거의 일어나지 않는 근적외선 흡수 필터를 수득할 수 있다. 나아가 이와 같은 특성을 갖고 있기 때문에 근적외선 흡수 필터나 예컨대 단열 필름 및 선글라스와 같은 근적외선 흡수 필름에 양호하게 사용할 수 있고, 특히 플라즈마 디스플레이용 근적외선 흡수 필터로 사용할 수 있다.

이어서 본 발명의 광정보 기록매체에 대하여 설명한다.

본 발명의 광정보 기록매체는 기관 상에 기록층을 갖는 것으로 그 기록층은 본 발명의 디이모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다. 이 기록층은 디이모늄염 화합물만으로 구성되어도 좋고 또 바인더 등의 각종 첨가제와 혼합하여 함유되어 있어도 좋다. 이 경우 본 발명의 디이모늄염 화합물에 의해 정보가 기록된다.

또한 본 발명의 디이모늄염 화합물의 혼합물을 유기색소에 의해 정보가 기록되는 광정보 기록매체의 기록층에 함유시킴으로써 그 광정보 기록매체의 내광성을 향상시킬 수 있다. 이와 같은 광정보 기록매체도 본 발명의 광정보 기록 매체의 일종이다.

광정보 기록 매체에서 본 발명의 디이모늄염 화합물과 병용할 수 있는 유기색소로는 일반적으로 공지된 색소 예컨대 시아닌계 색소, 스쿠아릴륨계 색소, 인도아닐린계 색소, 프탈로시아닌계 색소, 아조계 색소, 메로시아닌계 색소, 폴리메틴계 색소, 나프토퀴논계 색소, 피릴륨계 색소 등을 예로 들 수 있다. 이러한 병용가능한 유기 색소 중에서 시아닌계 색소, 스쿠아릴륨계 색소, 인도아닐린계 색소, 폴리메틴계 색소가 바람직하다.

이러한 유기 색소 1 몰에 대하여 디이모늄염 화합물의 혼합물은 일반적으로 0.01~10몰, 바람직하게는 0.03~3몰 사용된다.

본 발명의 광정보 기록 매체는 기관 상에 본 발명의 디이모늄염 화합물 및 소망하는 색소를 함유하는 기록층을 구비한 것으로 필요에 따라 반사층, 보호층이 설치된다. 기관으로는 기지의 것을 임의로 사용할 수 있다. 예컨대 유리판, 금속판, 플라스틱판 또는 필름 등을 예로 들 수 있고 이를 제조하기 위한 플라스틱으로는 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지, 메타크릴 수지, 폴리술폰 수지, 폴리이미드 수지, 비결정질 폴리올레핀 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리프로필렌 수지 등을 예로 들 수 있다. 기관의 형성에 대해서는 디스크형, 카드형, 시트형, 롤필름형 등 다양한 것을 예로 들 수 있다.

유리 또는 플라스틱 기관상에 기록시 트랙킹(tracking)을 용이하게 하기 위해서 가이드 그루브(guide groove)를 형성해도 좋다. 또한 유리 또는 플라스틱 기관에는 플라스틱 바인더 또는 무기산화물, 무기황화물 등의 언더코팅을 구비해도 좋고, 언더코팅은 기관 보다 열전도율이 낮은 것이 바람직하다.

본 발명의 광정보 기록 매체에서 기록층은 예컨대 본 발명의 디이모늄염 화합물 및 보다 바람직하게는 본 발명의 디이모늄염 화합물과 다른 유기색소를 공지의 유기용제, 예컨대 테트라플루오로프로판올(TFP), 옥타플루오로펜타놀(OPF), 디아세톤 알코올, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디클로로에탄, 이소프로판 및 시클로헥산은 등에 용해하고 필요에 따라 적당한 바인더를 첨가하여 그 용액을 스핀 코터, 바 코터, 롤 코터 등에 의해 기관상에 도포함으로써 수득할 수 있다. 이외의 방법으로는 진공 증착법, 스퍼터링법, 닥터 블레이드법, 캐스트법 또는 기관을 용액 중에 침지하는 딥 코팅법에 의해서도 수득할 수 있다. 여기서 바인더로는 아크릴계 수지, 우레탄계 수지, 에폭시계 수지 등을 사용할 수 있다.

기록층의 두께는 기록감도나 반사율을 고려하여 바람직하게는 0.01 μm ~5 μm , 보다 바람직하게는 0.02 μm ~3 μm 이다.

본 발명의 광정보 기록매체에는 필요에 따라 기록층하에 언더코팅층을 또한 기록층상에 보호층을 설치할 수 있고, 나아가 기록층과 보호층 사이에 반사층을 구비할 수 있다. 반사층을 구비하는 경우, 반사층은 금, 은, 구리, 알루미늄 등 바람직하게는 금, 은 또는 알루미늄 금속으로 구성되고, 이들 금속은 단독으로 사용해도 좋으며, 2종 이상 합금으로 해도 좋다. 이는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법 등으로 성막된다. 이와 같은 반사층의 두께는 0.02~2 μm 이다. 반사층상에 구비된 보호층은 일반적으로 자외선 경화 수지를 스핀코팅법에 의해 도막한 후 자외선을 조사하여 도막을 경화시켜 형성된 것이다. 기타 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 우레탄 수지 등도 보호막의 형성 재료로 사용된다. 이와 같은 보호막의 두께는 통상 0.01~100 μm 이다.

본 발명의 광정보 기록매체에서 정보의 기록, 또는 화상의 형성은 레이저, 예컨대 반도체 레이저, 헬륨-네온 레이저, He-Cd 레이저, YAG 레이저 및 Ar 레이저 등의 집광 스포트형 고에너지 빔을 기관을 통해 또는 기관과 반사층으로부터 기록층에 조사함으로써 수행되고 정보 또는 화상의 판독은 저출력 레이저 빔을 조사함으로써 피트(pit)부와 피트가 형성되지 않는 부분의 반사광량 또는 투과광량의 차를 검출함으로써 수행된다.

본 발명의 디이모늄염 화합물은 최대 흡수파장이 900nm 이상이고, 몰흡광계수도 수만에서 십수만으로 큰 흡수 피크를 갖고 있다. 또한 내열성, 내광성, 내습열성 등의 안정성 시험의 결과에 의해 종래의 것과 비교하여 변색이 적고, 안정성이 우수하며 또 용해성 시험에 의해 충분한 용제용해성을 갖고 있고 가공성이 양호한 적외선 흡수체로서 사용할 수 있다.

본 발명의 조성물, 특히 적외선 흡수 필터는 종래의 디이모늄염 화합물로 이루어진 근적외선 흡수 필터에 비해 용해도도 높고 가공성이 우수하며 나아가 내열성, 내습열성, 내광성 등의 안정성이 우수하다. 특히 이들 안정성 시험에서 분해 등의 반응이 일어나기 어렵고, 가시부의 착색이 거의 일어나지 않는 내열, 내습열, 내광성이 우수한 근적외선 흡수 필터이다. 이와 같은 특징을 갖고 있기 때문에 근적외선 흡수 필터나 예컨대 단열필름 및 선글라스와 같은 근적외선 흡수 필름으로 유용하게 사용할 수 있고, 특히 플라즈마 디스플레이용 근적외선 흡수 필터에 바람직하다.

본 발명의 광정보 기록매체는 종래의 디이모늄염 화합물로 이루어진 광정보 기록매체에 비해 식(1)의 화합물을 함유시킴으로써 내광 안정성을 큰폭으로 향상시킬 수 있다. 또한 이들 화합물은 용해도도 충분하고 가공성도 우수하다. 또 예컨대 광정보 기록매체의 기록층에 알맞는 유기 색소박막으로 이들 화합물을 광안정화제로서 함유시킨 경우, 반복 재생에 있어서 내구성, 내광 안정성을 매우 향상시킨 광정보 기록 매체를 제공할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또, 실시예 중 「부」, 「%」는 특별한 언급이 없는 한 중량기준이다.

실시예

실시예 1

(합성예 1)

(표 1에서 No.1 화합물의 합성)

DMF 16.5부 중에 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 3부를 부가하고, 60℃로 가열용해한 후, DMF 16.5부에 용해한 질산은 1.16부 및 비스트리플루오로메탄술폰산이미드칼륨염 2.19부를 가하여 30분간 가열 교반하였다. 불용해분을 여과하여 분리한 후 반응액에 물을 부가하고 석출한 결정을 여과, 수세, 건조하여 목적하는 화합물 No.1을 4.3부 수득하였다.

λ_{\max} 1102nm(디클로로메탄)

융점 170℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 280℃ 부근(TG-DTA 측정)

실시예 2

(합성예 2)

(표 1에서 No.2 화합물의 합성)

상기 실시예 1에서 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 대신 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(i-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 No.2의 화합물을 4.3부 수득하였다.

λ_{\max} 1104nm(디클로로메탄)

융점 165℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 282℃ 부근(TG-DTA 측정)

실시예 3

(합성예 3)

(표 1에서 No.3 화합물의 합성)

질산 나트륨 0.58부를 물 3부에 용해한 용액에 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(시아노프로필)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 3.28부 및 DMF 16.5부를 부가하였다. 반응액을 60℃까지 가열한 후 DMF 16.5부에 용해한 질산은 1.16부를 부가하고 30분간 교반하였다. 불용해분을 여과하여 분리한 후 반응액에 비스트리플루오로메탄술폰산이미드칼륨염 2.19부를 부가하고 3시간 교반하고 물을 부가하였다. 석출한 결정을 여과, 수세, 건조하여 목적하는 화합물 No.3을 4.5부를 수득하였다.

λ_{\max} 1064nm(디클로로메탄)

융점 180℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 282℃ 부근(TG-DTA 측정)

실시예 4

(합성예 4)

(표 1에서 No.4 화합물의 합성)

상기 실시예 1에서 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 대신 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(i-아밀)아미노페닐}-p-페닐렌디아민을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 No.4의 화합물을 3.7부 수득하였다.

λ_{max} 1102nm(디클로로메탄)

융점 175℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 280℃ 부근(TG-DTA 측정)

실시예 5

(합성예 5)

(표 1에서 No.9 화합물의 합성)

상기 실시예 1에서 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 대신 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(시아노부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 No.9의 화합물을 4.1부 수득하였다.

λ_{max} 1086nm(디클로로메탄)

융점 145℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 277℃ 부근(TG-DTA 측정)

실시예 6

(합성예 6)

(표 1에서 No.12 화합물의 합성)

상기 실시예 1에서 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 대신 N,N,N',N'-테트라키스{p-디에틸아미노페닐}-p-페닐렌디아민을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 No.12의 화합물을 2.1부 수득하였다.

λ_{max} 1084nm(디클로로메탄)

융점 186℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 278℃ 부근(TG-DTA 측정)

실시예 7

(합성예 7)

(표 1에서 No.35 화합물의 합성)

상기 실시예 1에서 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}-p-페닐렌디아민 대신 N,N,N',N'-테트라키스{p-아미노페닐}-p-페닐렌디아민의 n-부틸 유도체 및 3-시아노프로필 유도체의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 No.35의 화합물을 2.6부 수득하였다.

λ_{max} 1090nm(디클로로메탄)

융점 135℃ 부근: 열분해점(중량감소개시온도) 256℃ 부근(TG-DTA 측정)

다른 화합물 예에 대해서도 상기 합성예 1 ~ 합성예 7과 같이 대응하는 페닐렌디아민 유도체를 산화제로 산화한 후 대응하는 음이온과 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

실시예 8

상기 실시예에서 수득한 화합물에 대해서 디클로로메탄 중에서의 몰 흡광계수(ϵ)을 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

(비교예 1, 2)

일본 특개평 10-316633호에 개시되어 있는 화합물인 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}페닐렌다이모늄의 1,5-나프탈렌디술폰산염(일본 특개평 10-316633호, 실시예 1에 기재된 화합물)(비교예 1: 화합물 No.151) 및 1-히드록시-2,5-나프탈렌디술폰산염(비교예 2: 화합물 No.152)를 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 디클로로메탄 중에서의 몰 흡광계수(ϵ)를 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2: 몰흡광계수 비교시험

화합물 No.	몰흡광계수 (ϵ)
No. 1	108,000
No. 2	109,000
No. 3	109,000
No. 4	110,000
No. 9	109,000
No. 12	96,000
No. 151 (비교예 1)	82,000
No. 152 (비교예 2)	24,500

본 발명의 다이모늄염 화합물은 몰 흡광계수가 96,000 이상으로 높은 것으로 밝혀졌다.

실시예 9

(다이모늄염 화합물의 용해도)

상기 실시예에서 수득한 화합물에 대해서 메틸에틸케톤(MEK) 및 톨루엔 중에서 실온에서의 용해도를 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

(비교예 3,4)

비교를 위해 일본 특공소 43-25335호에 기재되어 있는 화합물인 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}페닐렌다이모늄의 육불화안티몬산염(비교예 3: 화합물 No.153) 및 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(3-시아노프로필)아미노페닐}페닐렌다이모늄의 육불화안티몬산염(비교예 4: 화합물 No.154)도 동시에 용해도 측정을 수행하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3: 용해도 비교시험 %

화합물 No	MEK	톨루엔
No. 1	20%	0.2%
No. 2	5%	0.04%
No. 3	2%	불용해
No. 4	10%	0.1%
No. 153 (비교예 3)	4.5%	불용해
No. 154 (비교예 4)	불용해	불용해

결과로부터 알 수 있는 바와 같이 동일한 치환기를 갖는 유도체에 비하여 본 발명의 디이모늄염 화합물은 MEK, 톨루엔 등 범용으로 사용되는 용제에서의 용해도가 향상한 것을 알 수 있다.

실시에 10

(근적외선 흡수 필터 및 내습열안정성 시험)

MEK 18.8부에 상기 각 실시예에서 수득한 각 화합물 1.2부를 각각 용해시켰다. 그 용해액에 MEK 75부 중에 아크릴계 수지(다이아날 BR-80, 미쯔비시 레이온사 제조) 25부를 부가하여 용해시킨 수지액 80부를 혼합하고 도공용 용액을 수득하였다. 이를 폴리에스테르 필름에 두께 2~4 μ m가 되도록 도공하고 80 $^{\circ}$ C에서 건조시켜 본 발명의 근적외선 흡수 필터를 수득하였다.

수득한 근적외선 흡수 필터를 60 $^{\circ}$ C, 95% RH 조건의 항온습기 중에서 14시간, 내습열안정성 시험을 수행하였다. 시험 전후의 필터를 분광광도계로 측색하고 L*, a*, b* 값을 산출하였다. b* 값의 + 값이 높으면 색상은 황색을 띠고 b* 값이 0에 가까우면 황색이 적고 필터로서 양호한 것을 의미하기 때문에 b* 값의 값 및 그 변화로부터 색상 평가 및 안정성 평가를 수행하였다. 수득한 내열 시험 결과를 표 4에 나타내었다.

(비교예 5,6)

비교를 위해 상기 화합물 대신에 일본 특공평 7-51555호에 기재되어 있는 화합물인 N,N,N',N'-테트라키스(p-디(n-부틸)아미노페닐)페닐렌다이모늄의 육불화인산염(비교예 5: 화합물 No.155), N,N,N',N'-테트라키스(p-디(n-부틸)아미노페닐)페닐렌다이모늄의 붕소불화염(비교예 6: 화합물 No.156)을 이용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일하게 실시하여 필터를 제작하고 동일하게 평가하여 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4 : 내습열안정성 시험

화합물 No	b* 값		
	초기	14일후	차이
No. 1	3.5	5.3	1.8
No. 2	2.2	4.1	1.9
No. 3	3.6	6.1	2.5
No. 4	2.2	4.3	2.1
No. 9	2.4	4.3	1.9
No. 155 (비교예 5)	2.9	9.0	6.1
No. 156 (비교예 6)	3.5	14.3	10.8

이들 화합물을 함유하는 본 발명의 근적외선 흡수 필터는 비교 시료에 비해 b* 값의 변화가 작기 때문에 고온고습 조건에서의 안정성이 우수하다. 또 상기 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈이 모두 말단이 분지하고 있는 알킬기인 것이 초기값 ~ 14일 후에 항상 b* 값이 낮기 때문에 황색을 적게 띠고 근적외선 흡수 필터로서 우수하다.

실시에 11

(광정보 기록매체 예)

상기 합성예 1에서 수득한 No.1의 화합물 0.02부 및 시아닌 색소(OM-57, 후지 사진 필름사 제조) 0.10부를 테트라플루오로프로판올 10부에 용해하고 0.2 μ m의 필터를 통과시켜 도포액을 수득하였다. 이 용액 1ml를 그루브부(grooved) 5인치 폴리카보네이트 수지 기판 상에 피펫으로 적하하고 스핀 코터로 도포, 건조하여 유기 박막 기록층을 형성하였다. 도포막의 최대 흡수 파장은 719nm이었다. 수득한 도포막에 금을 스퍼터링법으로 제막하고 반사층으로서 광정보 기록매체를 작제하였다. 수득한 광정보 기록매체를 CD-R용 기록재생기로 평가한 바 기록, 재생이 가능하였다.

이와 같이 가공성도 우수한 광정보 기록매체를 획득할 수 있고 기록 재생에도 문제가 없었다.

실시에 12

(시아닌 색소막의 내광 안정성 시험)

테트라플루오로프로판올 15부에 시아닌 색소(OM-57) 0.3부를 용해하고 이 용액에 No.3의 화합물 0.04부를 첨가하여 용액을 제조하였다. 획득한 도액을 폴리카보네이트 기판에 스핀코팅하고 색소막을 제작하였다. 획득한 색소막을 웨더오미터(weatherometer)(아틀라스사 제조 Ci4000) 중에서 광원 출력: 0.36W/m², 조내 온도: 24℃, 블랙 패널 온도: 40℃, 습도:30% RH의 조건에서 기판측으로부터 광을 조사하여 50시간에서 내광 안정성 시험을 수행하였다. 그 후 시아닌 색소의 잔존율을 분광 광도계로 측정하였다. 결과를 표 5에 나타내었다.

(비교예 7)

비교를 위해 No.1의 화합물 대신 일본 특공소 43-25335호에 기재되어 있는 화합물인 테트라키스{p-디(n-부틸)시아노페닐}페닐렌다이모늄의 육불화안티몬산염(비교예 7:화합물 No.153)을 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 색소막을 제작하고 평가하여 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5 : 시아닌 색소막의 내광 안정성 시험

화합물 No	시아닌 색소의 잔존율 (%)		
	초기	100시간후	150시간후
No. 3	100	47	27
No. 153 (비교예 7)	100	27	0

결과로부터 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 화합물을 함유시킴으로써 시아닌 색소의 내광성을 대폭으로 향상시킬 수 있다.

실시에 13

(다이모늄염 화합물 박막의 내광 안정성 시험)

테트라플루오로프로판올 10부에 No.3의 화합물 0.1부를 첨가하고 도액을 제조하였다. 획득한 도액을 폴리카보네이트 기판에 스핀 코팅하고 다이모늄염 화합물 박막을 제작하였다. 획득한 박막을 웨더오미터(아틀라스사 제조 Ci4000) 중에서 광원 출력: 0.36W/m², 조내 온도: 24℃, 블랙 패널 온도: 40℃, 습도:30% RH의 조건에서 기판측으로부터 광을 조사하여 50시간에서 내광 안정성 시험을 수행하였다. 그 후 시아닌 색소의 잔존율을 분광 광도계로 측정하였다. 결과를 표 6에 나타내었다.

(비교예 8)

비교를 위해 No.1의 화합물 대신 특공소 43-25335호에 기재되어 있는 화합물인 테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}페닐렌다이모늄의 육불화안티몬산염(비교예 8:화합물 No.153)을 이용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 색소막을 제작하고 평가하여 결과를 표 6에 나타내었다.

표 6 : 다이모늄염 박막의 내광 안정성 시험

화합물 No	다이모늄염 화합물의 잔존율 (%)		
	초기	100시간후	150시간후
No. 3	100	88	86
No. 153 (비교예 8)	100	81	76

결과로부터 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 화합물을 박막으로 만들면 내광성이 우수하다.

실시에 14

(근적외선 흡수 필터 및 내열 안정성 시험)

실시에 10과 동일하게 실시하여 필터를 작제하고 수득한 근적외선 흡수 필터를 80℃ 조건의 오븐 중에서 21일간 방치하였다. 그 후, 그 필터를 분광 광도계로 측색하고 L*, a*, B* 값을 산출하여 b* 값의 변화로부터 안정성 평가를 수행하였다. b* 값이 낮을수록, 즉 가시부에서 흡수가 낮을수록 근적외선 흡수 필터로서 양호하다. 수득한 내열시험의 결과를 표 7에 나타내었다.

(비교예 9)

비교를 위해 상기 화합물 대신 N,N,N',N'-테트라키스{p-디(n-부틸)아미노페닐}페닐렌디아모늄의 육불화안티몬산염(비교예 9:화합물 No.153)을 이용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하여 필터를 작제하고 동일하게 평가하여 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7 : 내열 안정성 시험

화합물 No.	b* 값		
	초기	14 일후	차이
No. 1	3.5	5.3	1.8
No. 2	2.2	3.7	1.5
No. 4	2.4	3.8	1.6
No. 153 (비교예 9)	2.5	4.4	1.9

본 발명의 근적외선 흡수 필터는 비교예에 비해 b* 값의 변화가 작기 때문에 고온 조건 하에서 안정성이 우수하다. 이 중에서도 본 발명의 디이모늄염 화합물(1)에서 R₁ 내지 R₈이 모두 말단에 분지하고 있는 알킬기인 것이 직쇄 알킬기인 것에 비해 b* 값의 변화가 작고 근적외선 흡수 필터로서 보다 우수하다.

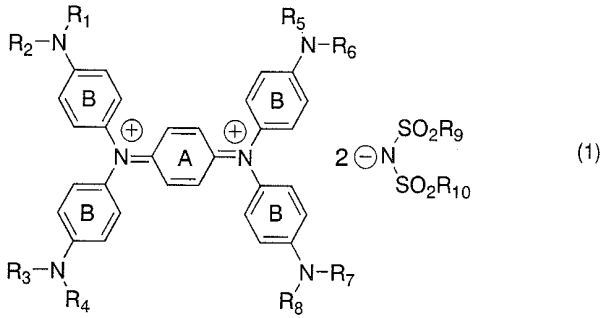
산업상 이용 가능성

본 발명의 근적외선 흡수 화합물은 안티몬 및 비소 등을 함유하지 않고 독물에 해당하지 않으며 물 흡광 계수가 90,000 이상으로 높고 내열성, 내광성 및 용해도 등이 우수한 화합물이다. 또 종래의 안티몬 등을 함유하지 않는 육불화인산 이온, 과염소산 이온, 붕소불화이온을 함유하는 디이모늄염에 비해 특히 내열성, 내습열성이 우수하다. 이를 이용한 근적외선 흡수 필터는 안티몬 등을 함유하지 않고 내열성이 매우 우수한 근적외선 흡수 필터이고, 열에 의한 분해 등의 반응을 일으키기 어려우며 가시부의 착색이 거의 없다. 이와 같은 특징을 갖기 때문에 본 발명의 근적외선 흡수 화합물은 근적외선 흡수 필터나 예컨대 단열 필름 및 선글라스와 같은 근적외선 흡수 필터에 유용하게 사용할 수 있고 특히 플라즈마 디스플레이 용의 근적외선 흡수 필터에 유용하다. 또 본 발명의 광정보 기록매체는 종래의 디이모늄염 화합물로 이루어진 광정보 기록매체에 비해 내광성을 대폭으로 향상시킬 수 있다. 또 이러한 화합물은 용해도도 충분하고 가공성도 우수하다. 또 예컨대 광정보 기록매체의 기록층에 해당하는 유기색소박막에 이 화합물을 함유시키는 경우 반복 재생시 내구성, 내광 안정성을 매우 향상시킨 광정보 기록매체를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식(1)의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.



(상기 식에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다. 또한 환 A 및 C는 추가로 치환기를 가질 수 있다)

청구항 2.

제 1항에 있어서, 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈에서 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기의 치환기가 서로 각각 독립적으로 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 히드록시기, 카르복시기, 카르복시아미도기(carboxyamido group), 알콕시카르보닐기, 아실기, 아릴기 또는 알콕시기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 일반식(1)의 R₉ 및 R₁₀이 불소 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R₉ 및 R₁₀이 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 5.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 시아노기를 갖는 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 6.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R₁ 내지 R₈ 중 적어도 하나가 시아노기를 갖는 지방족 탄화수소기이고, 또 적어도 하나가 시아노기를 갖지 않는 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 7.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 할로겐 원자를 갖는 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 8.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 알콕시기를 갖는 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 9.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 아릴기를 갖는 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 10.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 직쇄(C1-C6) 알킬기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 11.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 직쇄(C1-C3) 알킬기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 12.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 분지쇄 알킬기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 13.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 이 전부 말단이 분지되어 있는 알킬기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 14.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 이 이소 부틸기 또는 이소 아밀기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 15.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식(1)의 R_1 내지 R_8 중 적어도 하나가 불포화 지방족 탄화수소기인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 16.

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 층을 갖는 근적외선 흡수 필터.

청구항 18.

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 층을 갖는 플라즈마 디스플레이용 근적외선 흡수 필터.

청구항 19.

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 기재된 디이모늄염 화합물을 기록층에 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 20.

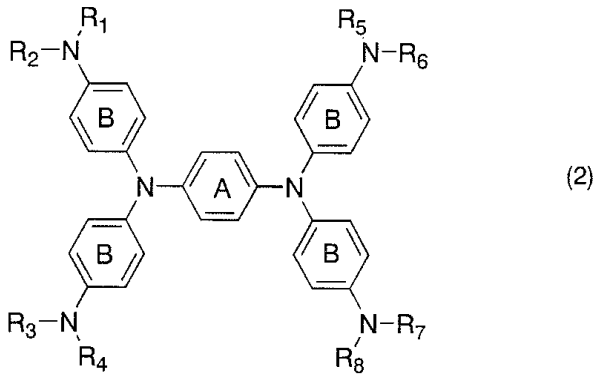
제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 기재된 디이모늄염 화합물 및 시아닌 계 색소, 스쿠아릴륨(squarylium)계 색소, 인도아닐린계 색소 및 폴리메틴계 색소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 유기색소를 기록층에 함유하는 것을 특징으로 하는 광정보 기록매체.

청구항 21.

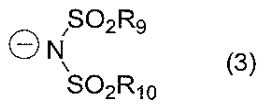
제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 기재된 디이모늄염 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 22.

하기 일반식(2)의 화합물을 산화시켜 수득한 양이온 및 상기 양이온을 중화시키는데 필요한 하기 일반식 (3)의 음이온의 염으로 이루어진 근적외선 흡수 화합물.



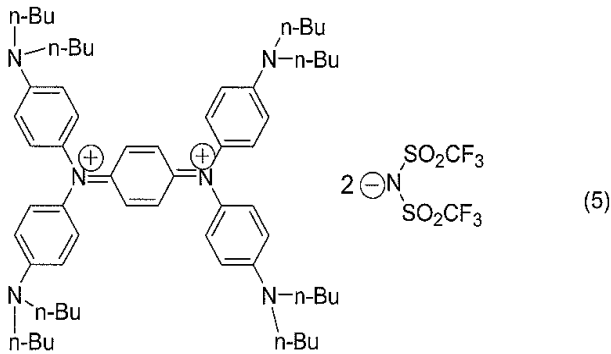
(상기 식에서 R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, 또한 환 A 및 B는 추가로 치환기를 가질 수 있다)



(상기 식에서 R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 할로겐 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다)

청구항 23.

하기 식(5)로 표시되는 디이모늄염 화합물.



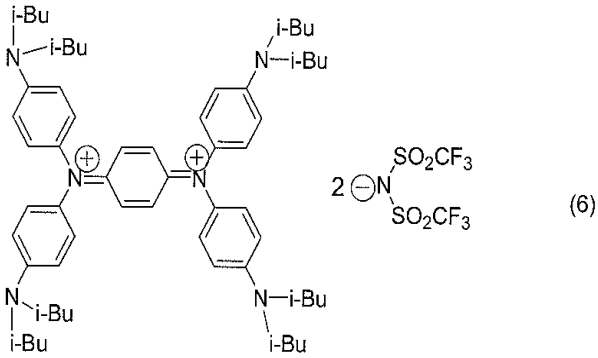
(상기 식에서 n-Bu는 n-부틸기를 나타낸다)

청구항 24.

제 23항에 있어서, 디클로로메탄 중의 최대 흡수 파장(λ_{max})이 1102nm인 것을 특징으로 하는 디이모늄염 화합물.

청구항 25.

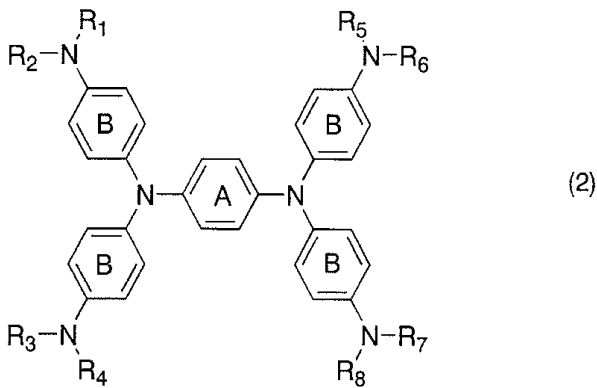
하기 식(6)으로 표시되는 디이모늄염 화합물.



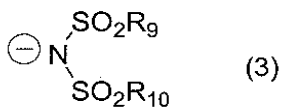
(상기 식에서 i-Bu는 iso-부틸기를 나타낸다)

청구항 26.

일반식(2)로 표시되는 페닐렌디아민 화합물에 광산(mineral acid)의 은염(silver salt) 및 일반식(3)으로 표시되는 음이온의 알칼리 금속염을 첨가하여 산화반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 일반식(1)로 표시되는 디모늄염 화합물의 제조 방법.



(상기 식에서 R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타내고, 또한 환 A 및 B는 추가로 치환기를 가질 수 있다)



(상기 식에서 R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 할로젠 원자를 가질 수 있는 지방족 탄화수소기를 나타낸다)

