

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 2월 25일 (25.02.2016)



(10) 국제공개번호  
**WO 2016/027924 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C09K 11/06 (2006.01) C09K 11/77 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/009560
- (22) 국제출원일: 2014년 10월 13일 (13.10.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2014-0109434 2014년 8월 22일 (22.08.2014) KR
- (71) 출원인: 나노씨엠에스(주) (NANO CMS CO.,LTD.)  
[KR/KR]; 331-814 충청남도 천안시 서북구 직산읍 4  
산단 4로 48, 천안제4지방산업단지 8-5 블록, Chun-  
gcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이인자 (LEE, In Ja); 331-958 충청남도 천안시  
서북구 두정중5길 33, 102동 601호, Chungcheong-  
nam-do (KR). 박제영 (PARK, Je Young); 152-784 서울  
시 구로구 경인로 390 벽산블루밍아파트 206동 1102  
호, Seoul (KR). 김시석 (KIM, Shi Surk); 330-838 충청  
남도 천안시 동남구 성불사길 41 대림 e-편한세상아파  
트 108동 502호, Chungcheongnam-do (KR).
- (74) 대리인: 진천웅 (JIN, Cheon Woong) 등; 06300 서울 강  
남구 논현로 28길 40 덕영빌딩 4층 노벨국제법률사무  
소, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,  
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,  
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: LUMINESCENT RARE EARTH ELEMENT COMPOUND AND DICHROIC PHOSPHOR COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 발광 희토류 화합물 및 이를 포함하는 이색성 형광체 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a luminescent rare earth element compound and a dichroic phosphor composition containing the same and, more specifically, the luminescent rare earth element compound is a luminescent rare earth element compound to be excited by short-wavelength ultraviolet rays. The luminescent rare earth element compound according to the present invention and/or a product to which the compound is applied is non-luminescent under visible rays, and is not excited in the wavelength of the range of 360-380 nm and is excited in the wavelength of the range of 240-330 nm, and thus exhibits strong red and green luminescence. In addition, the compound has high heat resistance and light resistance and high dispersion of medium light, and thus can be variously applied to a printed product or a plastic molded product. Additionally, a composition respectively emitting different colors in different wavelength ranges can be provided by mixing the luminescent rare earth element compound according to the present invention and other excited luminescent compounds.

(57) 요약서: 본 발명은 발광 희토류 화합물 및 이를 포함하는 이색성 형광체 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 상기 발광 희토류 화합물은 단파장 자외선에 의해 여기되는 발광 희토류 화합물이다. 본 발명에 따른 발광 희토류 화합물 및/또는 상기 화합물이 적용된 제품은 가시광선 하에서 무광이고, 360-380 nm 범위의 파장에서 여기 되지 않으면서 240-330 nm 범위의 파장에서 여기되어 강한 적색 및 녹색을 발광을 나타낸다. 또한, 상기 화합물은 높은 내열성과 내광성, 그리고 매질광의 높은 분산성을 보유하고 있어 인쇄물 또는 플라스틱 성형 제품에 다양하게 활용이 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 발광 희토류 화합물과 다른 여기 발광 화합물을 혼합함으로써 서로 다른 파장 범위에서 각각 상이한 색을 발광하는 조성물을 제공할 수 있다.

WO 2016/027924 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 발광 희토류 화합물 및 이를 포함하는 이색성 형광체 조성물

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 발광 희토류 화합물 및 이를 포함하는 이색성 형광체 조성물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 상기 발광 희토류 화합물은 단파장 자외선에 의해 여기되는 발광 희토류 화합물이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 본 발명은 단파장 자외선에 의해 여기되는 발광 희토류 착 화합물에 관한 것이다. 이러한 화합물은 일반적으로 240 nm 내지 330 nm 파장 범위의 자외선 광원에 의해 여기 되어 강한 적색 및 녹색의 가시광선 파장을 방출한다.

- [4] 본 발명에 따른 화합물 및 이들의 혼합물은 주광의 작용하에서 무색이지만, 자외선으로 여기 하면, 금속 이온과 리간드의 결합상태에 따라 다른 색으로 형광성이 나타난다. 이러한 자외선 착 화합물은 발광특성을 이용하는 산업 및 은행권 보안용으로 폭넓게 사용될 수 있다. 종래의 산업 및 은행권용 보안물질에 사용한 발광물질은 360 nm 내지 380 nm 파장 범위의 근자외선 영역에서 여기 되었다. 더 높은 수준의 보안성을 요구하는 은행권 시장의 필요를 충족시키고, 종래의 발광물질과 차별성을 갖기 위하여 본 발명을 하게 되었다. 보안을 필요로 하는 제품에 적용하기 위해서는, 착 화합물의 광효율 뿐만 아니라, 내열성과 내광성 및 분산성이 높아야 코팅 및 플라스틱 성형에서 발광특성을 발휘 할 수 있다. 따라서, 무기형광체는 단파장에서 높은 휘도를 보이지만, 잉크 제조시 결정이 깨져서 휘도 특성이 급격히 떨어진다.

- [5] 란탄계 이온 화합물은 긴 발광 시간과 강한 발광, 긴 스톱스 쉬프트(Strokes' shift), 좁은 발광 밴드로 형광 마크와 형광 분석 OLED등 다양한 분야에 적용된다. 희토류 이온(Ln<sup>3+</sup>)의 전자구조는 바깥궤도함수인 5S<sub>2</sub>과 5P<sub>6</sub>에 의해 비교적 효과적으로 차폐되기 때문에 주위 음이온 및 쌍극자 분자와의 상호작용에서 공유결합성은 없고 정전기적 결합성 만을 띠게 된다. 희토류 금속의 4fn전자껍질의 에너지 준위는 같은 parity를 갖고 있어서 4fn-4fn 간의 전이는 금지되어 있다. 이와는 반대로 odd-parity 파장 함수와의 혼합으로 4fn-4fn-15d1 전이 또는 전하이동 전이 (4fn-4fn-15L1, L=ligand)와 혼합이 일어나서 일부 허용상태로 바뀌게 된다. 따라서 고체상에서는 흡수와 발광의 복사 단면적이 작고, 그에 따른 발광시간은 ms정도로 매우 길고, 선평이 좁은 발광이 일어나게 된다. 또한 이러한 전이는 란탄족 이온 주위에 배위하고 있는 리간드의 환경에 매우 민감하여 일반적으로 단순한 배위환경보다는 복잡한 배위자의 계와 만날 때 매우 강한 흡수전이나 방출전을 나타내는 특징을

보여주고 있다(Rare earth coordination chemistry: Fundamentals and Application, CHUNHUI HUANG, Wiley, 2010, 참조).

- [6] 따라서, 높은 발광 및 내구성 등의 우수한 특성을 갖는 희토류 화합물을 설계하기 위해서는 리간드에 관련한 연구가 가장 중요하다. 주요 리간드는 Cryptands, calixarenes,  $\beta$ -diketones, macrocyclic ligands, carboxylic acid derivatives, heterobiary ligand와 같다(Europium: Compounds, production and Application”, Lucia M., Nova Science Publishers, Inc. New York, 2009, 참조).
- [7] 이러한 화합물은 리간드에서 강하게 흡수하고 효과적으로 리간드에서 중심금속으로 에너지가 이동하는 안테나 효과(antenna effect)로 강한 발광을 하게 된다.
- [8] 이중, 유로퓸- $\beta$ -diketonate 착 화합물은 많은 연구가 되었는데, 여기 파장이나 에너지 전달 효율은  $\beta$ -diketonate의 골격에 첨가되는 치환기에 영향을 받으며, 즉  $\beta$ -diketonate 착 화합물의 감응된 발광세기는 메틸, 트리플루오르메틸, 페닐, 치오페닐, 폴리 방향족 단위체 등과 같은 여러 가지 치환체에 크게 영향을 받는다. 유로퓸-디케토네이트 화합물을 적용한 적색의 형광 잉크 화합물이 US 6,486,350 B2와 US 7,108,742 B2로부터 공지되어 있다. 이러한 화합물은 고상과 액상에서 모두 강한 적색을 발광하지만, 용제에 대한 용해도가 높으며, 낮은 광안정성과 낮은 열 안정성의 결점이 있다. 이들 대부분이 360 nm 내지 380 nm의 근자외선 파장 범위에서 조사할 때 발광 특성을 나타내었고, 240 nm 내지 330 nm 파장을 조사할 때 발광특성을 나타내지 않았다.

[9]

### 발명의 상세한 설명 기술적 과제

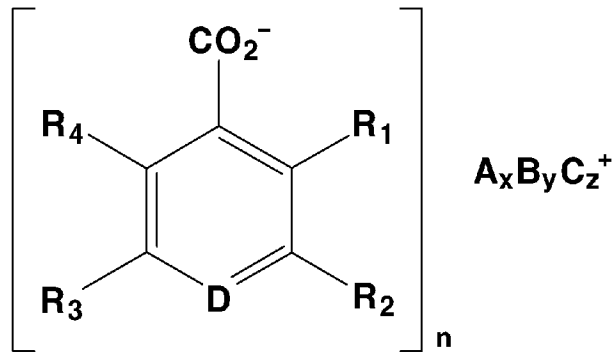
- [10] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 360 nm 내지 380 nm의 근자외선 파장 범위에서 조사할 때 발광 특성을 나타내었고, 240 nm 내지 330 nm 파장을 조사할 때 발광 특성을 나타내지 않되, 높은 내열성과 내광성, 그리고 매질광의 높은 분산성을 보유할 수 있는 발광 희토류 화합물 및 이를 포함하는 이색성 형광체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11]

### 과제 해결 수단

- [12] 상기와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기의 화학식 I로 표시되는 구조를 가지며,
- [13] [화학식 I]

[14]



[15]

[16] 여기서, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er) 및 툴륨(Tm)로부터 선택되는 희토류 금속이며, 상기 C는 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)로부터 선택되는 양쪽성 원소이며, 상기  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 각각 독립적으로 카복실산 음이온(carboxylate anion) 또는 H이며, 상기 D는 질소 또는 탄소인, 발광 희토류 화합물이 제공될 수 있다.

[17] 일 실시예에 있어서, 상기  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_4$ 는 H이며, 상기  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 은 카복실산 음이온(carboxylate anion)이며, 상기 D는 탄소이며, 상기 A 및 B는 유로퓸(Eu) 및 터븀(Tb)로부터 선택될 수 있다.

[18] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 I은,  $n : x+y+z = 3/[\text{화학식 I에서 음전하의 수}] : 1$ 의 화학양론을 만족시킬 수 있다.

[19] 일 실시예에 있어서, 상기 화합물은 360-380 nm 범위의 파장에서 여기되지 않으며, 240-330 nm 범위의 파장에서 여기될 수 있다.

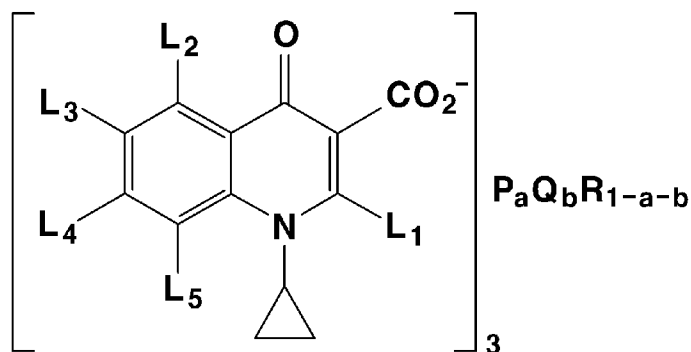
[20] 일 실시예에 있어서, 상기 화합물은 적색 및 녹색을 발광할 수 있다.

[21] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 발광 희토류 화합물; 및 하기의 화학식 II로 표시되는 구조를 가지며,

[22]

[23] [화학식 II]

[24]



[25]

- [26] 여기서, 상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및 이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며, 상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리 희토류 금속이며, 상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 및 L<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>1-8</sub> 아릴기, 할로젠기 및 C<sub>1-8</sub> 알콕시기로부터 선택되며, 상기 a와 b는 각각 0보다 큰 실수이며,  $0 < a+b \leq 1$ 인, 근자외선 여기 희토류 화합물;을 포함하는 이색성 형광체 조성물이 제공될 수 있다.
- [27] 일 실시예에 있어서, 상기 조성물은 360-380 nm 범위의 파장에서 적색을 발광하며, 240-330 nm 범위의 파장에서 적색 및 녹색을 발광할 수 있다.
- [28] 일 실시예에 있어서, 상기 조성물은 Red 620 (CAS No. 1417311-00-2), Yellow 565 (CAS No. 28683-92-3), Green 555 (CAS No. 1466444-84-7), Green 550 (CAS No. 1151-84-4) 및 Blue-green 510 (CAS No. 1461703-41-2)로부터 선택되는 적어도 하나의 형광체를 더 포함할 수 있다.

[29]

### 발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 발광 희토류 화합물 및/또는 상기 화합물이 적용된 제품은 가시광선 하에서 무광이고, 360-380 nm 범위의 파장에서 여기 되지 않으면서 240-330 nm 범위의 파장에서 여기되어 강한 적색 및 녹색을 발광을 나타낸다.
- [31] 또한, 상기 화합물은 높은 내열성과 내광성, 그리고 매질광의 높은 분산성을 보유하고 있어 인쇄물 또는 플라스틱 성형 제품에 다양하게 활용이 가능하다.
- [32] 또한, 본 발명에 따른 발광 희토류 화합물과 다른 여기 발광 화합물을 혼합함으로써 서로 다른 파장 범위에서 각각 상이한 색을 발광하는 조성물을 제공할 수 있다.

[33]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 본 발명을 더 쉽게 이해하기 위해 편의상 특정 용어를 본원에 정의한다. 본원에서 달리 정의하지 않는 한, 본 발명에 사용된 과학 용어 및 기술 용어들은 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 특별히 지정하지 않는 한, 단수 형태의 용어는 그것의 복수 형태도 포함하는 것이며, 복수 형태의 용어는 그것의 단수 형태도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

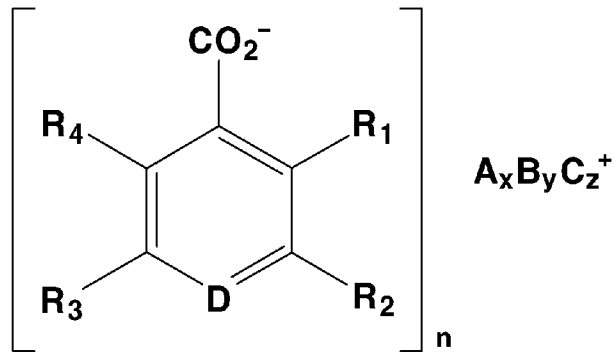
[35]

- [36] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기의 화학식 I로 표시되는 구조를 가지며,

[37]

- [38] [화학식 I]

[39]



[40]

[41]

여기서, 상기 A 및 B는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er) 및 툴륨(Tm)로부터 선택되는 희토류 금속이며, 상기 C는 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)로부터 선택되는 양쪽성 원소이며, 상기  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  및  $\text{R}_4$ 는 각각 독립적으로 카복실산 음이온(carboxylate anion) 또는 H이며, 상기 D는 질소 또는 탄소인, 발광 희토류 화합물이 제공될 수 있다.

[42]

일 실시예에 있어서, 상기  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_4$ 는 H이며, 상기  $\text{R}_2$  및  $\text{R}_3$ 는 카복실산 음이온(carboxylate anion)이며, 상기 D는 탄소이며, 상기 A 및 B는 유로퓸(Eu) 및 터븀(Tb)로부터 선택될 수 있다.

[43]

상기 화학식 I에서 방향족성 고리에 해당하는 리간드의 반복 단위의 수는  $n$ 으로 정의되며, 이 때 상기 반복 단위의 수는  $n : x+y+z = 3/[\text{화학식 I에서 음전하의 수}] : 1$ 의 화학양론을 만족시키는 것으로서 정의된다.

[44]

일 실시예에 있어서, 상기 화합물은 360-380 nm 범위의 파장에서 여기되지 않으며, 240-330 nm 범위의 파장에서 여기될 수 있다.

[45]

여기서, 상기 360-380 nm 범위의 파장은 근자외선 영역에 해당하는 것으로 의도되며, 상기 240-330 nm 범위의 파장은 자외선 영역에 해당하는 것으로 의도된다.

[46]

상기 화합물은 360-380 nm 범위의 파장에서 여기되지 않으며, 240-330 nm 범위의 파장에서 여기됨으로써 강한 적색 및 녹색의 가시광선 파장을 방출할 수 있다.

[47]

또한, 상기 화합물은 동일한 화학식을 가지는 단일의 화합물일 수 있으나, 화학식 I로 표시되는 구조를 가지되, 서로 상이한 화학식을 가지는 복수의 화합물들의 혼합물일 수 있다.

[48]

다만, 상기 발광 희토류 화합물이 복수의 화합물들의 혼합물일 경우라도 360-380 nm 범위의 파장에서 여기되지 않으며, 240-330 nm 범위의 파장에서 여기됨으로써 강한 적색 및 녹색의 가시광선 파장을 방출하는 특성은 유지되는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[49]

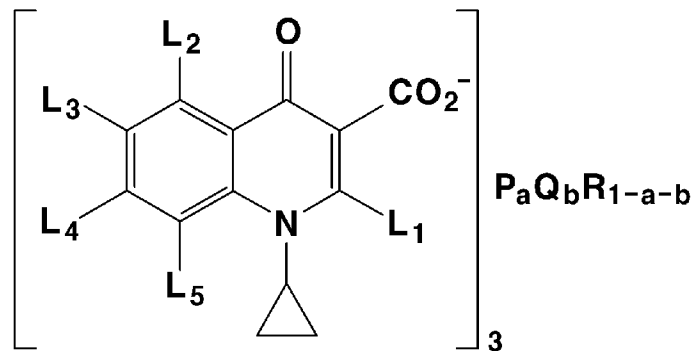
본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 발광 희토류 화합물; 및 하기의 화학식 II로

표시되는 구조를 가지며,

[50]

[51] [화학식 III]

[52]



[53]

[54] 여기서, 상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및 이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며, 상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리 희토류 금속이며, 상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 및 L<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>1-8</sub> 아릴기, 할로젠기 및 C<sub>1-8</sub> 알콕시기로부터 선택되며, 상기 a와 b는 각각 0보다 큰 실수이며, 0 < a+b ≤ 1인, 근자외선 여기 희토류 화합물;을 포함하는 이색성 형광체 조성물이 제공될 수 있다.

[55] 여기서, 상기 발광 희토류 화합물은 상술한 바와 같이 상기 화합물은 360-380 nm 범위의 파장에서 여기되지 않으며, 240-330 nm 범위의 파장에서 여기됨으로써 강한 적색 및 녹색의 가시광선 파장을 방출할 수 있다.

[56] 반면, 상기 근자외선 여기 희토류 화합물은 240-330 nm 범위의 파장에서 여기되지 않고, 360-380 nm 범위의 파장에서 여기됨으로써 강한 적색의 가시광선 파장을 방출할 수 있다.

[57] 즉, 상기 이색성 형광체 조성물은 장파장 및 단파장에서 각각 상이한 색을 발광하도록 구성될 수 있다.

[58] 일 실시예에 있어서, 상기 조성물은 Red 620 (CAS No. 1417311-00-2), Yellow 565 (CAS No. 28683-92-3), Green 555 (CAS No. 1466444-84-7), Green 550 (CAS No. 1151-84-4) 및 Blue-green 510 (CAS No. 1461703-41-2)로부터 선택되는 적어도 하나의 형광체를 더 포함할 수 있다.

[59] 상술한 발광 희토류 화합물 및 근자외선 여기 희토류 화합물은 각각 적어도 하나의 희토류 금속염과 상기 화학식 I과 화학식 II에 표시된 반복 단위를 수중에서 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 발광 희토류 화합물 및 근자외선 여기 희토류 화합물은 상기 반응 후 일반적으로 침전물로서 형성되는 생성물로 본 발명이 속하는 기술 분야에 잘 알려진 방식으로 분리되고 건조된 다음 사용될 수 있다.

- [60] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 발광 희토류 화합물 및/또는 상기 이색성 형광체 조성물에는 플라스틱 또는 고분자 합성수지가 혼합된 조성물일 수 있다. 이러한 조성물은 물품을 코팅하는 코팅용 수지 조성물일 수 있다.
- [61] 상기 코팅용 수지 조성물은 본 발명에 따른 화합물에 아크릴 중합체, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리카르보네이트 및 폴리프로필렌으로부터 선택되는 적어도 하나의 바인더 수지와 용매 및 경화제를 혼합하여 제조할 수 있다.
- [62] 여기서 상기 용매는 상기 화합물 및/또는 조성물의 용해도 등을 고려하여 예를 들어, 디클로로메탄, 클로로포름, 카본테트라클로라이드, 트리클로로에탄, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄 및 디클로로디플루오로에탄 등과 같은 할로젠화 탄화수소; 예를 들어, 에틸에테르, 프로필에테르, 부틸에테르 및 시클로헥실에테르 등 과 같은 에테르; 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 테트라플루오로프로판올 및 부탄올 등과 같은 알코올; 예를 들어, 아세톤, 트리플루오로아세톤, 헥사플루오로아세톤 및 시클로헥사논 등과 같은 케톤; 및 예를 들어, 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 옥탄 및 시클로옥탄 등과 같은 탄화수소;들로부터 선택될 수 있다.
- [63] 상기 코팅용 수지 조성물은 자외선을 조사하여 적색발광을 목적으로 하는 제품의 표면에 코팅함으로써 다양하게 활용 가능하다. 상기 코팅용 수지 조성물에서 본 발명에 따른 혼합물은 용도에 따라 다양한 함량으로 함유되게 할 수 있으나, 바람직하게는 코팅용 수지 조성물 100 중량부에 대하여 1~10 중량부로 포함된다.
- [64] 상기 조성물의 양이 1 중량부다 적을 경우, 여기에 따른 발광 효과가 미비하며, 10 중량부보다 많을 경우, 발광 화합물에 의한 투과도 저하 문제가 발생할 수 있다.
- [65] 또한, 본 발명은 상기한 희토류 금속 착 화합물이 포함된 필름일 수 있다. 예를 들어, 상기한 희토류 금속 착 화합물이 포함된 조성물을 고온에서 폴리머 필름에 라미네이팅을 해서 필름 형태로 제조가능하다. 이와 함께, 본 발명에 따른 화합물이 포함된 필름은 공지된 방법으로 다양하게 제조할 수 있다.
- [66] 예를 들어 수지를 용융시킨 후 압출 성형하여 마스터 배치를 만드는 과정에서 상기 수지에 본 발명에 따른 화합물을 혼합한 후, 이와 같이 혼합된 수지를 용융시켜 압출 성형하여 마스터 배치를 만들고, 이를 통상의 방법으로 용융하여 성형하면 필름뿐만 아니라 다양한 형상의 물품으로 제조할 수 있다.
- [67]
- [68] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.
- [69]
- [70] 실시예 1  $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}(\text{Benzoic acid})_3$ 의 합성



- [71] 벤조산( $C_6H_5COOH$  Mw. 122.12, 삼전순약) 13.7g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물 150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $NaOH$  Mw. 40, 삼전순약) 4.5g을 첨가하여 용해하였다.
- [72] 35% 염산 12g과 물 80ml내 유로퓸 옥시드( $Eu_2O_3$  Mw. 351.926) 3.95g과 이트륨 옥시드( $Y_2O_3$  Mw. 225.81) 1.69g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.
- [73] 그 다음 침전 제거된 유로퓸-이트륨 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.
- [74]
- [75] 실시예 2  $Eu_{0.6}Y_{0.4}(\text{Isophthalic acid})_{1.5}$ 의 합성
- [76] 이소프탈산( $C_6H_4(COOH)_2$  Mw. 166.14, TCI) 10g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물 150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $NaOH$  Mw. 40, 삼전순약) 4.8g을 첨가하여 용해하였다.
- [77] 35% 염산 12.5g과 물 80ml내 유로퓸 옥시드( $Eu_2O_3$  Mw. 351.926) 2.82g과 이트륨 옥시드( $Y_2O_3$  Mw. 225.81) 2.71g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.
- [78] 그 다음 침전 제거된 유로퓸-이트륨 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.
- [79]
- [80] 실시예 3  $Eu_{0.2}Y_{0.8}(1,3,5\text{-Benzene-tricarboxylic acid})_1$ 의 합성
- [81] 1,3,5,-벤젠-트리카르복실산( $C_6H_3(COOH)_3$  Mw. 210.14, TCI) 10.5g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물 150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $NaOH$  Mw. 40, 삼전순약) 6g을 첨가하여 용해하였다.
- [82] 35% 염산 15.5g과 물 80ml내 유로퓸 옥시드( $Eu_2O_3$  Mw. 351.926) 1.76g과 이트륨 옥시드( $Y_2O_3$  Mw. 225.81) 4.52g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.
- [83] 그 다음 침전 제거된 유로퓸-이트륨 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.
- [84]
- [85] 실시예 4  $Tb_{0.2}Y_{0.8}(1,3,5\text{-Benzene-tricarboxylic acid})_1$ 의 합성
- [86] 1,3,5,-벤젠-트리카르복실산( $C_6H_3(COOH)_3$  Mw. 210.14, TCI) 14.2g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물 150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $NaOH$  Mw. 40, 삼전순약) 8.2g을 첨가하여 용해하였다.
- [87] 35% 염산 15.7g과 물 80ml내 터븀클로라이드헥사하이드라이트( $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  Mw. 373.38) 4.8g과 이트륨 옥시드( $Y_2O_3$  Mw. 225.81) 5.7g을 용해하여, 상기 얻어진

용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.

- [88] 그 다음 침전 제거된 터븀-이트륨 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.

[89]

- [90] 실시예 5  $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}(\text{1,2,4,5-Benzene-tetracarboxylic acid})_{0.75}$ 의 합성

- [91] 1,2,4,5-벤젠-테트라카르복실산( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$  Mw. 254.15, TCI)9.5g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $\text{NaOH}$  Mw.40, 삼전순약) 6g을 첨가하여 용해하였다.

- [92] 35% 염산 15.5g과 물80ml내 유로퓸 옥시드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  Mw. 351.926) 4.4g과 이트륨 옥시드( $\text{Y}_2\text{O}_3$  Mw. 225.81) 2.8g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.

- [93] 그 다음 침전 제거된 유로퓸-이트륨 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.

[94]

- [95] 실시예 6  $\text{Eu}(\text{Pyridine-2-carboxylic acid})_3$ 의 합성

- [96] 피리딘-2-카르복실산( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  Mw. 123.11, Alfa aesar)13.8g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $\text{NaOH}$  Mw.40, 삼전순약) 4.5g을 첨가하여 용해하였다.

- [97] 35% 염산 11.3g과 물80ml내 유로퓸 옥시드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  Mw. 351.926) 6.6g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.

- [98] 그 다음 침전 제거된 유로퓸 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.

[99]

- [100] 실시예 7  $\text{Eu}(\text{Pyridine-4-carboxylic acid})_3$ 의 합성

- [101] 피리딘-4-카르복실산( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  Mw. 123.11, Alfa aesar)13.8g을 500ml 사구경 둥근 바닥 플라스크 내 물150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드( $\text{NaOH}$  Mw.40, 삼전순약) 4.5g을 첨가하여 용해하였다.

- [102] 35% 염산 11.3g과 물80ml내 유로퓸 옥시드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  Mw. 351.926) 6.6g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.

- [103] 그 다음 침전 제거된 유로퓸 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.

[104]

- [105] 실시예 8  $\text{Eu}_{0.6}\text{Y}_{0.4}(\text{2,5-Pyridinedicarboxylic acid})_{1.5}$ 의 합성

- [106] 2,5-피리딘 디카르복실산( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$  Mw. 167.12, TCI)12.5g을 500ml 사구경 둥근

바닥 플라스크 내 물 150ml에 부유시키고 소듐 히드록시드(NaOH Mw.40, 삼전순약) 6g을 첨가하여 용해하였다.

[107] 35% 염산 15.6g과 물 80ml내 유로퓸 옥시드( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  Mw. 351.926) 5.25g과 이트륨 옥시드( $\text{Y}_2\text{O}_3$  Mw. 225.81) 2.25g을 용해하여, 상기 얻어진 용액에 30분 동안 교반하면서 10-100도 에서 적하하였다.

[108] 그 다음 침전 제거된 유로퓸-이트륨 착화합물이 분리되고 건조되었다. 이는 360-380 nm영역에서는 여기 되지 않고, 240 nm 내지 330 nm파장에서 강한 적색 형광을 나타내었다.

[109]

[110] 실시예 9

[111] 본 발명에 의해 합성된 실시예 3의 적색 단파장 형광체에 나노씨엠에스(주)의 Yellow 565를 혼합하여 20무게중량%의 옅색잉크로 제조하였다.

[112]

[113] 실시예 10

[114] 본 발명에 의해 합성된 실시예 3의 적색 단파장 형광체에 나노씨엠에스(주)의 Green 550을 혼합하여 20무게중량%의 옅색잉크로 제조하였다.

[115]

[116] 실시예 11

[117] 본 발명에 의해 합성된 실시예 4 녹색 단파장 형광체에 KR 10-12129에 근거한 [구조식 2]의 적색 근자외선 착화합물을 혼합하여 20무게중량%의 옅색잉크로 제조하였다.

[118] 실시예 1-8에서 제조하여 얻어진 분말시료를 PL/PLE Measurement System(PSI 1100.)를 이용하여 여기 및 발광휘도를 측정하였고, 측정한 결과를 표 1에 나타내었다.

[119] 실시예 9-11에서 제조하여 얻어진 옅색잉크를 무형광지에 전색하여 305 nm에서 발광특성을 표 2에, 365 nm에서의 발광특성을 표 3에 나타내었다.

[120] 표 1

[Table 1]

| 구 분   | 최대여기파장(nm) | 색좌표(CIE <sub>x</sub> ) | 색좌표(CIE <sub>y</sub> ) | 최대발광파장(nm) |
|-------|------------|------------------------|------------------------|------------|
| 실시예 1 | 293        | 0.6725                 | 0.3272                 | 620        |
| 실시예 2 | 299        | 0.6795                 | 0.3203                 | 622        |
| 실시예 3 | 310        | 0.6690                 | 0.3308                 | 616        |
| 실시예 4 | 310        | 0.3465                 | 0.6144                 | 554        |
| 실시예 5 | 299        | 0.6746                 | 0.3252                 | 616        |
| 실시예 6 | 285        | 0.6706                 | 0.3292                 | 622        |
| 실시예 7 | 304        | 0.6743                 | 0.3254                 | 622        |
| 실시예 8 | 301        | 0.6789                 | 0.3209                 | 618        |

[121]

[122] 표 2

[Table 2]

| 구 분    | 색좌표(CIE <sub>x</sub> ) | 색좌표(CIE <sub>y</sub> ) | 최대발광파장(nm) |
|--------|------------------------|------------------------|------------|
| 실시예 9  | 0.5059                 | 0.4685                 | 616        |
| 실시예 10 | 0.4518                 | 0.4874                 | 616        |
| 실시예 11 | 0.4048                 | 0.5630                 | 554        |

[123]

[124] 표 3

[Table 3]

| 구 분    | 색좌표(CIE <sub>x</sub> ) | 색좌표(CIE <sub>y</sub> ) | 최대발광파장(nm) |
|--------|------------------------|------------------------|------------|
| 실시예 9  | 0.4229                 | 0.5329                 | 545.6      |
| 실시예 10 | 0.3149                 | 0.5823                 | 515.6      |
| 실시예 11 | 0.4266                 | 0.5396                 | 544.6      |

[125]

[126] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에

포함된다고 할 것이다.

### 산업상 이용가능성

- [127] 본 발명에 따른 발광 희토류 화합물 및/또는 상기 화합물이 적용된 제품은 가시광선 하에서 무광이고, 360-380 nm 범위의 파장에서 여기 되지 않으면서 240-330 nm 범위의 파장에서 여기되어 강한 적색 및 녹색을 발광을 나타낸다. 또한, 상기 화합물은 높은 내열성과 내광성, 그리고 매질광의 높은 분산성을 보유하고 있어 인쇄물 또는 플라스틱 성형 제품에 다양하게 활용이 가능하다.

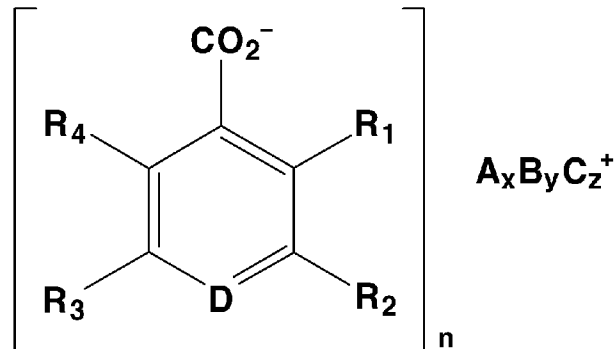
[128]

[129]

## 청구범위

[청구항 1]

하기의 화학식 I로 표시되는 구조를 가지며,  
[화학식 I]



여기서,

상기 A 및 B는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 어븀(Er) 및 툴륨(Tm)로부터 선택되는 희토류 금속이며,

상기 C는 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)로부터 선택되는 양쪽성 원소이며,

상기 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 카복실산 음이온(carboxylate anion) 또는 H이며,

상기 D는 질소 또는 탄소인,  
발광 희토류 화합물.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>4</sub>는 H이며,

상기 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 카복실산 음이온(carboxylate anion)이며,

상기 D는 탄소이며,

상기 A 및 B는 유로퓸(Eu) 및 터븀(Tb)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 발광 희토류 화합물.

[청구항 3]

제1항에 있어서,

상기 화학식 I은,

$n : x+y+z = 3 / [\text{화학식 I에서 음전하의 수}] : 1$

의 화학양론을 만족시키는 것을 특징으로 하는 발광 희토류 화합물.

[청구항 4]

제1항에 있어서,

상기 화합물은 360-380 nm 범위의 파장에서 여기되지 않으며,

240-330 nm 범위의 파장에서 여기되는 것을 특징으로 하는 발광 희토류 화합물.

[청구항 5]

제4항에 있어서,

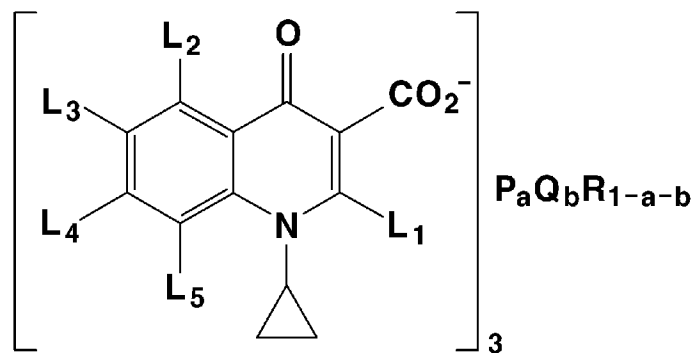
상기 화합물은 적색 및 녹색을 발광하는 것을 특징으로 하는 발광  
희토류 화합물.

[청구항 6]

제1항에 따른 발광 희토류 화합물; 및

하기의 화학식 II로 표시되는 구조를 가지며,

[화학식 II]



여기서,

상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd),

사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및  
이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며,

상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리  
희토류 금속이며,

상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 및 L<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>1-8</sub>  
아릴기, 할로젠기 및 C<sub>1-8</sub> 알콕시기로부터 선택되며,

상기 a와 b는 각각 0보다 큰 실수이며, 0 < a+b ≤ 1인,

근자외선 여기 희토류 화합물;

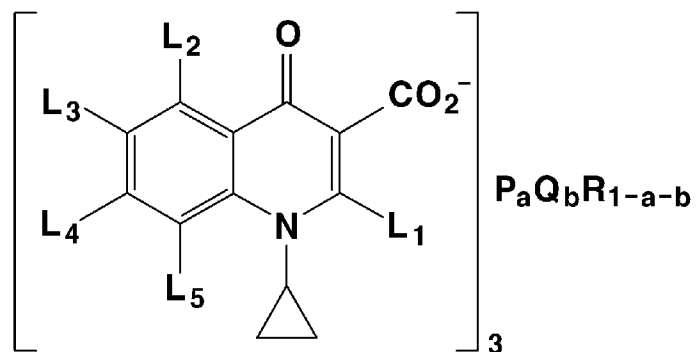
을 포함하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 7]

제2항에 따른 발광 희토류 화합물; 및

하기의 화학식 II로 표시되는 구조를 가지며,

[화학식 II]



여기서,

상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd),  
사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및  
이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며,

상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리  
희토류 금속이며,

상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 및 L<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>1-8</sub>  
아릴기, 할로젠기 및 C<sub>1-8</sub> 알콕시기로부터 선택되며,

상기 a와 b는 각각 0보다 큰 실수이며,  $0 < a+b \leq 1$ 인,

근자외선 여기 희토류 화합물;

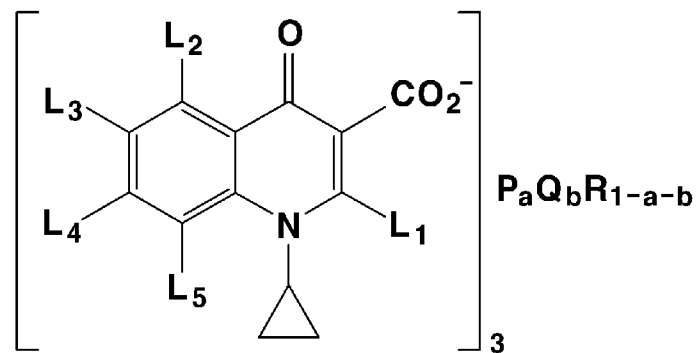
을 포함하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 8]

제3항에 따른 발광 희토류 화합물; 및

하기의 화학식 II로 표시되는 구조를 가지며,

[화학식 II]



여기서,

상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd),  
사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및  
이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며,

상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리  
희토류 금속이며,

상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 및 L<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>1-8</sub>  
아릴기, 할로젠기 및 C<sub>1-8</sub> 알콕시기로부터 선택되며,

상기 a와 b는 각각 0보다 큰 실수이며,  $0 < a+b \leq 1$ 인,

근자외선 여기 희토류 화합물;

을 포함하는 이색성 형광체 조성물.

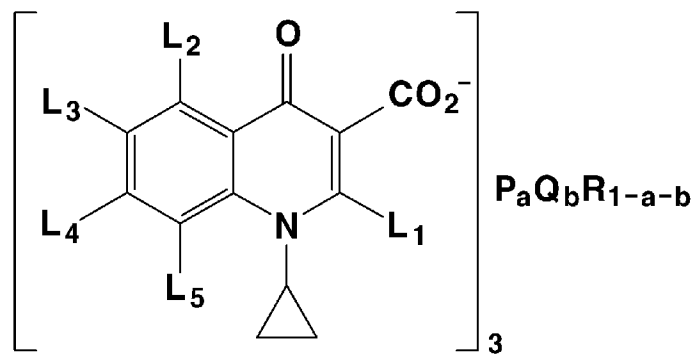
[청구항 9]

제4항에 따른 발광 희토류 화합물; 및

하기의 화학식 II로 표시되는 구조를 가지며,

[화학식 II]





여기서,

상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd),

사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및 이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며,

상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리 희토류 금속이며,

상기 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 및 L<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소, C<sub>1-8</sub> 알킬기, C<sub>1-8</sub> 아릴기, 할로젠기 및 C<sub>1-8</sub> 알콕시기로부터 선택되며,

상기 a와 b는 각각 0보다 큰 실수이며, 0 < a+b ≤ 1인,

근자외선 여기 희토류 화합물;

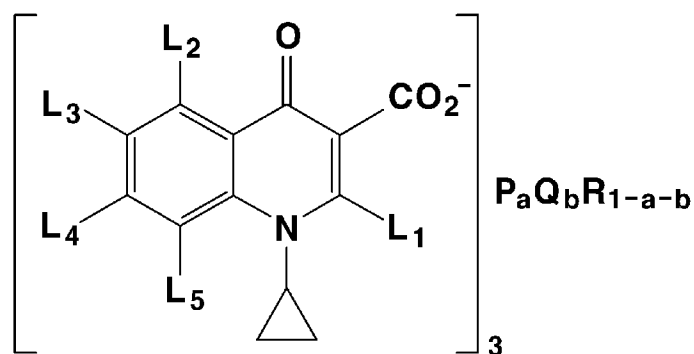
을 포함하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 10]

제5항에 따른 발광 희토류 화합물; 및

하기의 화학식 II로 표시되는 구조를 가지며,

[화학식 II]



여기서,

상기 P 및 Q는 각각 독립적으로 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd),

사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gb), 터븀(Tb), 란타넘(La) 및 이트륨(Yt)로부터 선택되는 희토류 금속이며,

상기 R은 칼슘(Ca), 스트론튬 및 바륨으로부터 선택되는 알칼리 희토류 금속이며,

상기  $L_1, L_2, L_3, L_4$  및  $L_5$ 는 각각 독립적으로 수소,  $C_{1-8}$  알킬기,  $C_{1-8}$  아릴기, 할로젠기 및  $C_{1-8}$  알콕시기로부터 선택되며,  
 상기  $a$ 와  $b$ 는 각각 0보다 큰 실수이며,  $0 < a+b \leq 1$ 인,  
 근자외선 여기 희토류 화합물;  
 을 포함하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 11]

제6항에 있어서,  
 상기 조성물은 360-380 nm 범위의 파장에서 적색을 발광하며,  
 240-330 nm 범위의 파장에서 적색 및 녹색을 발광하는 것을  
 특징으로 하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 12]

제7항에 있어서,  
 상기 조성물은 360-380 nm 범위의 파장에서 적색을 발광하며,  
 240-330 nm 범위의 파장에서 적색 및 녹색을 발광하는 것을  
 특징으로 하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 13]

제8항에 있어서,  
 상기 조성물은 360-380 nm 범위의 파장에서 적색을 발광하며,  
 240-330 nm 범위의 파장에서 적색 및 녹색을 발광하는 것을  
 특징으로 하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 14]

제9항에 있어서,  
 상기 조성물은 360-380 nm 범위의 파장에서 적색을 발광하며,  
 240-330 nm 범위의 파장에서 적색 및 녹색을 발광하는 것을  
 특징으로 하는 이색성 형광체 조성물.

[청구항 15]

제6항에 있어서,  
 Red 620 (CAS No. 1417311-00-2), Yellow 565 (CAS No.  
 28683-92-3), Green 555 (CAS No. 1466444-84-7), Green 550 (CAS  
 No. 1151-84-4) 및 Blue-green 510 (CAS No. 1461703-41-2)로부터  
 선택되는 적어도 하나의 형광체를 더 포함하는 것을 특징으로  
 하는 이색성 형광체 조성물.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/009560

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C09K 11/06(2006.01)i, C09K 11/77(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; C09K 11/77

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

KOMPASS (KIPO internal) &amp; keyword: benzene-1,3,5-tricarboxylate, Fluorescence.

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | Ma, R. et al. Synthesis and Fluorescence properties of ten lanthanide benzene-1, 3, 5-tricarboxylate complexes, <i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> , Vol. 77 (2010), Issue 2, pages 419-423.<br>See the entire document, especially fig. 3 | 1-5<br>6-15           |
| X<br>Y    | Chemical Abstract, Accession Number 158:610922<br>Synthesis of Eu(III) complex with trimesic acid ligand and its fluorescence properties (Entered STN : 16 May 2013)                                                                                                               | 1-3<br>6-8,15         |
| X<br>Y    | Chemical Abstract, Accession Number 153:345394<br>Synthesis and fluorescence characteristics of Eu-Tb complexes with trimesic acid (Entered STN : 16 September 2010)                                                                                                               | 1-3<br>6-8,15         |
| Y         | KR 10-1212944 B1 (NANO CMS CO., LTD.) 18 December 2012<br>See the entire document                                                                                                                                                                                                  | 6-15                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 MAY 2015 (20.05.2015)

Date of mailing of the international search report

20 MAY 2015 (20.05.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2014/009560**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-1212944 B1                          | 18/12/2012          | NONE                    |                     |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C09K 11/06(2006.01)i, C09K 11/77(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/06; C09K 11/77

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

KOMPASS(KIPO internal)& keyword:benzene-1,3,5-tricarboxylate, Fluorescence.

**C. 관련 문헌**

| 카테고리*  | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                                         | 관련 청구항        |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| X<br>Y | Ma, R. et al. Synthesis and Fluorescence properties of ten lanthanide benzene-1, 3, 5-tricarboxylate complexes, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 77 (2010), Issue 2, pages 419-423.<br>문서 전체, 특히 Fig.3 참조 | 1-5<br>6-15   |
| X<br>Y | Chemical Abstract, Accession Number 158:610922<br>Synthesis of Eu(III) complex with trimesic acid ligand and its fluorescence properties (Entered STN : 2013.05.16.)                                                                               | 1-3<br>6-8,15 |
| X<br>Y | Chemical Abstract, Accession Number 153:345394<br>Synthesis and fluorescence characteristics of Eu-Tb complexes with trimesic acid (Entered STN : 2010.09.16.)                                                                                     | 1-3<br>6-8,15 |
| Y      | KR 10-1212944 B1 (나노씨엠에스(주)) 2012.12.18<br>문서 전체 참조                                                                                                                                                                                                | 6-15          |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 05월 20일 (20.05.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 05월 20일 (20.05.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관

오세주

전화번호 +82-42-481-5596



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--------|-----|
| KR 10-1212944 B1      | 2012/12/18 | 없음     |     |