



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년06월09일
(11) 등록번호 10-0961412
(24) 등록일자 2010년05월27일

(51) Int. Cl.
C09B 67/00 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7021092
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월26일

심사청구일자 2008년06월05일
(85) 번역문제출일자 2004년12월24일
(65) 공개번호 10-2005-0026932
(43) 공개일자 2005년03월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/008069
(87) 국제공개번호 WO 2004/003085
국제공개일자 2004년01월08일

(30) 우선권주장
JP-P-2002-00186839 2002년06월26일 일본(JP)
JP-P-2002-00186840 2002년06월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2001356210 A
JP2002201381 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
사카타 인쿠스 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메
23반 37고

(72) 발명자
가노마사노리
일본 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 나이
이토가즈노리
일본 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 나이
요도다카아키
일본 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 조호정

(54) 안료 분산 조성물, 그 용도 및 안료 처리용 화합물

(57) 요약

컬러 필터, 블랙 매트릭스나 잉크젯 기록 등과 같이 안료를 보다 미세하게 분산시킬 필요가 있는 분야에 적합하게 적용할 수 있고, 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 안료 분산제의 합계 사용량이 적은 경우라 해도 양호한 분산안정성 및 경시안정성을 갖는 안료 분산 조성물을 제공한다. 또, 고투과율이고 콘트라스트 등이 우수하며 블리드가 발생하지 않는 컬러 필터나, 고차 광성이고 고절연성이며 블리드가 발생하지 않는 블랙 매트릭스를 얻을 수 있는 안료 분산 레지스트 조성물을 제공한다. 본 발명은 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 카르보디이미드기를 적어도 하나 갖는 카르보디이미드 화합물을 사용하여 안료를 분산시킨 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물이다.

특허청구의 범위

청구항 1

카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는, 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상과, 카르보디이미드기를 하나 이상 갖는 카르보디이미드 화합물을 사용하여 안료를 분산시킨 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상과, 상기 카르보디이미드 화합물과의 혼합물을 사용하여 안료를 분산시킨 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상과 상기 카르보디이미드 화합물을 미리 반응시키고, 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 분자 내에 도입한 카르보디이미드계 화합물을 사용하여 안료를 분산시킨 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카르보디이미드 화합물은, 분자 내에 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄, 폴리에테르폴리에스테르 측쇄 및 폴리아크릴 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 측쇄를 갖는 것임을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 카르보디이미드 화합물은 카르보디이미드 당량이 100 ~ 50000 인 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이 갖는 카르보디이미드기와 반응하는 관능기는, 카르복실기, 술폰산기 또는 인산기인 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안료 중간체는 나프토산 및 2-카르복시피라딘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상이고, 상기 색소 중간체는 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 갖는 색소 잔기인 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안료는 염료 레이크 안료, 아조계 안료, 벤즈이미다졸론계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 퀴나크리논계 안료, 안트라퀴논계 안료, 디옥사진계 안료, 인디고계 안료, 티오인디고계 안료, 페릴렌계 안료, 페리논계 안료, 디케토피롤로피롤계 안료, 이소인돌리논계 안료, 니트로계 안료, 니트로소계 안료, 안트라퀴논계 안료, 프라반스론계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 피란스론계 안료 및 인단스론계 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 안료이고, 상기 안료 유도체가 그 안료의 유도체인 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 안료 유도체로서 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 갖는 프탈로시아닌계 안료 유도체를 사용하고, 카본 블랙 및 프탈로시아닌계 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 안료를 분산시킨 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 레지스트 조성물.

청구항 11

카르보다이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상과, 카르보다이미드기를 하나 이상 갖는 카르보다이미드 화합물을 반응시켜 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 분자 내에 도입한 카르보다이미드계 화합물인 것을 특징으로 하는 안료 처리용 화합물.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 안료 분산 조성물 및 그 용도에 관한 것으로, 보다 자세하게는 인쇄잉크, 도료, 컬러 필터용 및 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물, 잉크젯용 잉크 등의 분야에서 이용되며, 안료의 농도가 높은 경우 및 안료를 미세하게 분산시킨 상태에서도 양호한 유동성과 분산안정성을 갖는 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- 또한, 고절연성 블랙 매트릭스 및 고투과율이고 고콘트라스트인 컬러 필터를 얻을 수 있는, 현상 특성이 우수한 안료 분산 레지스트 조성물에 관한 것이다. 또한 본 발명은, 안료의 처리에 적합한 처리용 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 각종 인쇄잉크나 도료는 물론이고, 최근에는 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물이나 잉크젯용 잉크와 같은 보다 선명한 색상이 요구되는 분야에서도 착색제로서 안료가 이용되기 시작하고 있다.
- [0003] 이들 안료의 분산기술은 최근 현저한 진보를 나타내고 있으며, 또한 제조의 합리화를 위해 안료 농도를 가능한 한 높게 하여 분산시키는 방법이 실시되고 있지만, 안료의 농도를 높게 하면 유동성, 분산안정성이 저하한다는 기본적인 문제를 안고 있다.
- [0004] 또한, 컬러 필터나 잉크젯 기록의 분야에서는 고건뢰도가 요구되기 때문에 고급안료를 사용하고, 선명한 색상을 얻기 위해 입자직경을 보다 미세화할 필요가 있다. 그러나 원래 고급안료는 다른 안료와 비교하여 분산안정성이 부족한데다가, 미세화하면 할수록 응집을 일으키기 쉬워 안정적인 분산체를 얻는 것이 곤란해진다.
- [0005] 한편, 카본 블랙은 흑색도가 높은 안료로서 널리 이용되고 있지만, 일차 입자 직경이 미세한데다가 다공질이며 비표면적이 크다는 성상 때문에 역시 고농도화가 곤란하고 분산안정성이 부족하다는 문제가 있다. 또, 최근에는 카본 블랙을 블랙 매트릭스의 차광재료로 이용하려는 시도도 이루어지고 있어, 도전성이 높은 카본 블랙에서 고절연성의 블랙 매트릭스를 얻는 것은 곤란하다는 문제가 있다.
- [0006] 그래서 이러한 문제를 해결하기 위해, 안료 자체의 처리 (표면처리·개질) 나, 안료에 양호한 습윤성 (흡착성) 을 갖는 안료 분산제, 안료 유도체, 계면활성제의 개발 등에 의해 안료의 분산안정성이나 고농도화 방법이 검토되어 현재에도 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0007] 예를 들어, 산-염기의 친화력을 이용하는 방법으로서 일본 공개특허공보 소54-037082호에 산성 안료의 분산에 염기성기를 갖는 안료 분산제를 이용하며, 산-염기의 친화력에 의해 안료 표면에 안료 분산제를 흡착시켜 양호한 안료 분산성, 안료 분산안정성을 얻는 방법이 개시되어 있다.
- [0008] 또, 안료 유도체 등을 사용한, 분자 구조의 유사성에 기인하는 친화력을 이용하는 방법도 검토되고 있어, 예를 들어 일본 공개특허공보 2001-356210호에서는 술폰산기를 도입한 프탈로시아닌 안료 유도체를 사용하여 분자 구조에 유사성이 있는 안료 표면에 안료 유도체를 흡착시켜 양호한 분산안정성을 얻는 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 또한 본원 출원인은 안료 표면에 존재하는 관능기와 분산 처리용 화합물의 공유결합을 이용하는 방법으로서, 일본 공개특허공보 2002-201381호, 일본 특허출원 2002-186838호에서 산기, 아민기, 수산기 등의 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 안료의 분산에 카르보다이미드기를 갖는 화합물을 사용하여 해당 관능기 사이의 공유결합에 의해 강한 결합력을 주어 양호한 안료 분산성을 얻는 방법을 제안하고 있다.

- [0010] 그러나, 이러한 산-염기의 친화력을 이용하는 방법에서는 산기가, 또한 공유결합을 이용하는 방법에서는 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기가 각각 안료 표면에 존재해야 하기 때문에, 이들 관능기를 갖지 않는 안료에 대해서는 이들 방법을 적용할 수 없다는 문제가 있었다.
- [0011] 또한 카르보디이미드기와 반응하는 관능기가 아미노기나 수산기인 경우 반응온도가 고온이기 때문에, 이들 관능기를 갖는 안료에서는 분산 처리시에 가온이 필요해진다는 문제도 있었다.
- [0012] 이에 반하여, 분자 구조의 유사성에 기인하는 친화력을 이용하는 방법으로는, 안료 표면에 특별한 관능기를 가질 필요는 없지만 안료를 분산시키기 위한 재료를 다량으로 사용해야 한다는 문제가 있었다.
- [0013] 예를 들어, 일본 공개특허공보 2001-356210호에 기재된 방법에서는 안료 유도체와 안료 분산제를 병용하여 안료를 분산시키지만, 그 안료 유도체와 안료 분산제의 합계 사용량을 적게 하면 양호한 안료 분산성이나 분산안정성을 얻을 수 없어, 안료의 고농도화에 대응하는 것이 곤란하다는 큰 과제가 있다.
- [0014] 또, 이와 같이 산성기를 갖는 안료 유도체가 조성물 중에 존재하면, 컬러 필터나 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물로서 사용한 경우 알칼리 현상 중에 안료 유도체가 블리드하여 액정 표시 화면을 오손시킨다는 문제를 갖고 있다.

발명의 상세한 설명

- [0015] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 컬러 필터, 블랙 매트릭스나 잉크젯 기록 등과 같이 안료를 보다 미세하게 분산시킬 필요가 있는 분야에 적합하게 적용할 수 있고, 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 안료 분산제의 합계 사용량이 적은 경우라 해도 양호한 분산안정성 및 경시안정성을 갖는 안료 분산 조성물을 제공하는 것이다. 또, 고투과율이고 콘트라스트 등이 우수하며 블리드가 발생하지 않는 컬러 필터나, 고차광성이고 고절연성이며 블리드가 발생하지 않는 블랙 매트릭스를 얻을 수 있는 안료 분산 레지스트 조성물을 제공하는 것이다. 또한 안료의 처리에 적합한 안료 처리용 화합물을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 카르보디이미드 화합물과 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 사용하여 안료를 분산시킨 안료 분산 조성물을 사용함으로써 상기 과제를 모두 해결할 수 있는 것을 알아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 즉 본 발명은, (1) 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 카르보디이미드기를 적어도 하나 갖는 카르보디이미드 화합물을 사용하여 안료를 분산시킨 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- [0018] 또한 본 발명은, (2) 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 상기 카르보디이미드 화합물과의 혼합물을 사용하여 안료를 분산시킨 상기 1 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- [0019] 또한 본 발명은, (3) 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 상기 카르보디이미드 화합물을 미리 반응시키고, 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 분자 내에 도입한 카르보디이미드계 화합물을 사용하여 안료를 분산시킨 상기 1 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- [0020] 또한 본 발명은, (4) 상기 카르보디이미드 화합물은, 분자 내에 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄, 폴리에테르폴리에스테르 측쇄 및 폴리알킬 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 측쇄를 갖는 것인 상기 (1) ~ (3) 항 중 어느 하나에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- [0021] 또한 본 발명은, (5) 상기 카르보디이미드 화합물은 카르보디이미드 당량이 100 ~ 50000 인 상기 (1) ~ (4) 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- [0022] 또한 본 발명은, (6) 상기 안료 유도체, 상기 안료 중간체, 상기 색소 유도체 및 상기 색소 중간체의 카르보디이미드기와 반응하는 관능기는, 카르복실기, 술폰산기 또는 인산기인 상기 (1) ~ (5) 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.
- [0023] 또한 본 발명은, (7) 상기 안료 중간체는 나프토산 및 2-카르복시피라딘으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어

도 1 종이고, 상기 색소 중간체는 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 갖는 색소 잔기인 상기 (1) ~ (6) 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.

[0024] 또한 본 발명은, (8) 상기 안료는 염료 레이크 안료, 아조계 안료, 벤즈이미다졸론계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 안트라퀴논계 안료, 디옥사진계 안료, 인디고계 안료, 티오인디고계 안료, 페틸렌계 안료, 페리논계 안료, 디케토피롤로피롤계 안료, 이소인돌리논계 안료, 니트로계 안료, 니트로소계 안료, 안트라퀴논계 안료, 프라반스론계 안료, 퀴노프탈론계 안료, 피란스론계 안료 및 인단스론계 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 안료이고, 상기 안료 유도체가 그 안료의 유도체인 상기 (1) ~ (6) 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.

[0025] 또한 본 발명은, (9) 상기 안료 유도체로서 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 갖는 프탈로시아닌계 안료 유도체를 사용하고, 카본 블랙 및 프탈로시아닌계 안료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 안료를 분산시킨 상기 (1) ~ (6) 항 중 어느 한 항에 기재된 안료 분산 조성물에 관한 것이다.

[0026] 또한 본 발명은, (10) 상기 (1) ~ (9) 항 중 어느 하나에 기재된 안료 분산 조성물을 함유하는 안료 분산 레지스트 조성물에 관한 것이다.

[0027] 또한 본 발명은, (11) 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 카르보디이미드기를 적어도 하나 갖는 카르보디이미드 화합물을 반응시켜 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 분자 내에 도입한 카르보디이미드계 화합물인 안료 처리용 화합물에 관한 것이다.

[0028] 이하, 본 발명의 안료 분산 조성물 및 그 안료 분산 조성물을 함유하는 안료 분산 레지스트 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명의 안료 분산 조성물은, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과, 카르보디이미드기를 적어도 하나 갖는 카르보디이미드 화합물을 사용하여 안료를 분산시킨 안료 분산 조성물이고, 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이, 안료 표면에 흡착하고 또한 카르보디이미드 화합물이 갖는 카르보디이미드기와 반응함으로써 안료 표면에 두꺼운 흡착층을 형성할 수 있기 때문에, 양호한 유동성과 분산안정성을 얻을 수 있게 된다. 그리고, 상기 안료 유도체, 상기 안료 중간체, 상기 색소 유도체 및 상기 색소 중간체가 갖는, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는, 관능기는 산기라 해도 카르보디이미드 화합물이 갖는 카르보디이미드기와 반응하여 소실되고 있기 때문에, 컬러 필터용 및 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물로서 사용한 경우 알칼리 현상 중에 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 또는 색소 중간체가 블리드되어 액정 표시 화면을 오손시키는 문제를 방지할 수 있다.

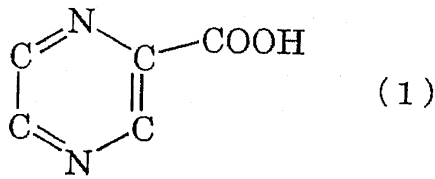
[0030] 또, 본 명세서 중 상기 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체와 색소 유도체를 이하 색제 유도체라 하기도 한다. 또한, 상기 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 중간체와 색소 중간체를 이하 색제 중간체라 하기도 한다.

[0031] 먼저, 본 발명에서 사용할 수 있는 안료에 대하여 설명한다.

[0032] 본 발명에서 사용할 수 있는 안료로는, 예를 들어 카본 블랙 및 염료 레이크 안료, 아조계, 벤즈이미다졸론계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 안트라퀴논계, 디옥사진계, 인디고계, 티오인디고계, 페틸렌계, 페리논계, 디케토피롤로피롤계, 이소인돌리논계, 니트로계, 니트로소계, 안트라퀴논계, 프라반스론계, 퀴노프탈론계, 피란스론계, 인단스론계 등의 유기안료를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

[0033] 본 발명에서 사용할 수 있는 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로는, 사용하는 안료의 종류에 따라 적절하게 알맞은 것이 선택된다. 바람직한 안료 유도체로는, 본 발명에서 사용할 수 있는 상기 안료의 분자의 유도체이고, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 바람직한 안료 중간체로는 안료를 합성할 때 사용하는 화합물이고, 예를 들어 나프토산, 하기 식 (1) 로 나타내는 2-카르복시 피라딘 등의 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 색소 유도체로는 염료 등의 분자의 유도체이고, 예를 들어 β -나프톨오렌지 염료 유도체 등의 카르보디이미드기와 반응할 수

있는 관능기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 색소 중간체로는 염료 등을 합성할 때 사용하는 화합물이고, 일본 공개특허공보 2002-22922호에 기재되어 있는 안트라퀴논 유도체 등의 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기와 안료 흡착부를 갖는 색소 잔기 등을 들 수 있다.



[0034]

[0035]

이들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

[0036]

그리고, 상기 색제 유도체 및 상기 색제 중간체가 갖는 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기가 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 수산기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 카르복실기, 술폰산기 및 인산의 산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 관능기를 갖는 것이다.

[0037]

특히, 상기 색제 유도체 및 상기 색제 중간체에 대하여 효과적인 안료로는, (1) 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖지 않는 안료 (공유결합을 이용하지 않는 경우), (2) 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 안료라 해도 그 안료가 갖는 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기가 예를 들어 아미노기, 수산기 등이며, 카르보다이미드기와 반응하는 온도가 100℃ 이상인 안료 (공유결합을 이용하는 경우) 이다.

[0038]

또, 상기 안료 유도체, 상기 안료 중간체, 상기 색소 유도체 및 상기 색소 중간체는 동일하거나 유사한 분자 구조를 갖는 안료와의 조합이 바람직한 것 이외에, 사용하는 안료와 다른 분자 구조를 갖는 안료의 유도체 등이라 해도 안료의 표면에 충분한 흡착성을 갖는 것이면 이용이 가능하다. 이러한 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체와 안료의 바람직한 조합으로는, 예를 들어 (1) 안료 유도체로서의 프탈로시아닌계 안료 유도체에 대해서는 안료로서의 프탈로시아닌계 안료 이외에도 피그먼트 블랙 7 과의 조합이 있으며, 또한 (2) 색소 유도체로서의 β-나프톨오렌지 염료 유도체에 대해서는, 안료로서의 나프톨계 안료 이외에도 축합 아조 안료와의 조합이 있고, 또한 (3) 색소 중간체로서의 안트라퀴논 유도체에 대해서는, 안료로서의 디안트라퀴논계 안료 이외에도 디케토피롤로피롤계 안료, 축합 아조 안료, 이소인돌리논계 안료, 페리논계 안료, 헤테로고리를 갖는 아조계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 디브로모안탄트론계 안료 및/또는 벤즈이미다졸론계 안료와의 조합이다.

[0039]

다음에, 본 발명에서 사용할 수 있는 카르보다이미드 화합물에 대하여 설명한다.

[0040]

카르보다이미드 화합물이란, 분자 내에 카르보다이미드기, 즉 $-N=C=N-$ 를 적어도 하나 갖는 카르보다이미드 화합물이다. 이러한 카르보다이미드 화합물은 단독으로 사용할 수도 있고, 2 종 이상을 병용할 수도 있다.

[0041]

이러한 카르보다이미드기를 하나 이상 갖는 카르보다이미드 화합물을 얻는 일반적인 방법으로는, 유기용매 중에서 카르보다이미드화 촉매의 존재 하, 이소시아네이트 화합물을 탈탄산 반응에 의해 카르보다이미드화하여 얻는 방법이 있다.

[0042]

상기 이소시아네이트 화합물로는, 메틸이소시아네이트, 에틸이소시아네이트, 프로필이소시아네이트, 부틸이소시아네이트, 옥타데실이소시아네이트, 페닐이소시아네이트 등의 모노이소시아네이트 ; 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸자일릴렌다이소시아네이트 등의 지방족, 지환족, 방향족 및 방향지방족의 디이소시아네이트 화합물을 들 수 있다.

[0043]

또, 이용할 수 있는 유기용매로는, 비등점이 높고 또한 이소시아네이트 화합물이나 생성되는 카르보다이미드기를 갖는 화합물과 반응하는 활성수소를 갖지 않는 것이고, 구체적으로는 톨루엔, 자일렌, 디에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소 ; 디에틸렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜디부틸레이트, 헥실렌글리콜디아세테이트, 글리콜디아세테이트, 메틸글리콜아세테이트, 에틸글리콜아세테이트, 부틸글리콜아세테이트, 에틸디글리콜아세테이트 등의 글리콜에테르에스테르류 ; 에틸부틸케톤, 아세토페논, 프로피오페논, 디이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류 ; 아세트산아밀, 프로피온산프로필, 부티르산에틸 등의 지방족 에스테르 등을 들 수 있다.

- [0044] 또, 이용할 수 있는 카르보디이미드화 촉매로는, 포스포렌류나 포스포렌옥사이드류 등을 들 수 있고, 구체적으로는 1-에틸-3-메틸-3-포스포렌옥사이드, 1-페닐-3-메틸-3-포스포렌옥사이드, 1-페닐-3-메틸-2-포스포렌옥사이드 등을 예시할 수 있다.
- [0045] 이들 재료를 사용하여 이소시아네이트기의 탈탄산 반응을 실시하는 방법으로는 이미 알고 있는 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어 질소분위기 하에서 100 ~ 200℃ 의 반응온도로 실시할 수 있다.
- [0046] 상기 카르보디이미드 화합물을 얻는 다른 방법으로는, 예를 들어 미국특허 제2941956호, 일본 특허공보 소47-33279호, 일본 공개특허공보 평5-178954호, 일본 공개특허공보 평6-56950호 등의 방법이 있다.
- [0047] 이상의 방법을 사용하여 예를 들어 $K(\geq 2)$ 몰의 디이소시아네이트 화합물을 탈탄산하여 얻어지는 화합물은 이하의 일반식 (2-1) 로 나타낼 수 있다.
- [0048]
$$\text{OCN}-(\text{A}-\text{N}=\text{C}=\text{N})_{K-1}-\text{A}-\text{NCO} \quad (2-1)$$
- [0049] 또, 예를 들어 2 몰의 모노이소시아네이트 화합물과 $L(\geq 0)$ 몰의 디이소시아네이트 화합물을 탈탄산하여 얻어지는 화합물은 이하의 일반식 (2-2) 로 나타낼 수 있다 ($L=0$ 몰일 때는 모노이소시아네이트 화합물만의 반응이다).
- [0050]
$$\text{B}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-(\text{A}-\text{N}=\text{C}=\text{N})_L-\text{B} \quad (2-2)$$
- [0051] 또, 일반식 (2-1) 및 (2-2) 에서, A 는 카르보디이미드 화합물의 합성에 사용한 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 제외한 잔기, B 는 카르보디이미드 화합물의 합성에 사용한 모노이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이다.
- [0052] 그리고, 이러한 카르보디이미드 화합물은 본 발명의 카르보디이미드 화합물로서 이용할 수 있는 가장 간단한 구조의 하나이다.
- [0053] 상기 서술한 카르보디이미드 화합물의 시판품으로는, 디페닐메탄디이소시아네이트를 원료로 한 모노카르보디이미드 화합물로서 플라네이트 MM-103, XTB-3003 (모두 상품명, BASF사 제조), 스타바크졸 P (상품명, 스미토모바이엘우레탄사 제조), 테트라메틸자일리렌디이소시아네이트를 원료로 한 폴리카르보디이미드로서 카르보디라이트 V-03, V-05 등 (모두 상품명, 닛세이보사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0054] 또, 상기 일반식 (2-1) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물은 분자 내에 이소시아네이트기를 갖지만, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시키는 것도 가능하다.
- [0055] 이러한 카르보디이미드 화합물의 이소시아네이트기에 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시킨 카르보디이미드 화합물도 본 발명의 카르보디이미드 화합물로서 이용할 수 있다.
- [0056] 상기 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물로는, 나머지 카르보디이미드기와와의 반응성이 낮아 먼저 이소시아네이트기와 선택적으로 반응하는 화합물이 바람직하며, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 저분자 모노알콜 화합물, 수산기를 함유하는 폴리에스테르 화합물, 수산기를 함유하는 폴리에테르 화합물, 폴리알킬렌글리콜과 그 모노알킬에스테르 화합물, 폴리메틸메타크릴레이트디올, 폴리부틸메타크릴레이트디올, 폴리 2-에틸헥실메타크릴레이트디올 등의 수산기 함유 폴리아크릴 화합물과 같은 수산기 함유 화합물을 들 수 있다.
- [0057] 그 중에서도 바람직하게는 식량이 500 ~ 5000 인 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리아크릴 사슬을 형성할 수 있는 것이다.
- [0058] 본 발명에서의 카르보디이미드 화합물로는 분자 내에 측쇄를 갖는 것이 바람직하고, 또한 카르보디이미드기 당량이 100 ~ 50000 인 것을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 측쇄로는, 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄 및 폴리아크릴 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 측쇄인 것이 바람직하다.
- [0060] 또, 본 발명에 있어서 「측쇄」란 카르보디이미드 화합물을 주쇄로 하였을 때 주쇄로부터 분기된 상태에 있는 쇄를 말한다.
- [0061] 또, 하나의 측쇄 안에 폴리에스테르 사슬과 폴리에테르 사슬이 각각 1 종 이상으로 조합하여 형성되는 것은 「폴리에스테르 측쇄」와 「폴리에테르 측쇄」의 양방에 속하고, 하나의 측쇄 안에 폴리에스테르 사슬과 폴리아크릴 사슬이 각각 1 종 이상으로 조합하여 형성되는 것은 「폴리에스테르 측쇄」와 「폴리아크릴 측쇄」의 양방에

속하며, 하나의 측쇄 안에 폴리에테르 사슬과 폴리아크릴 사슬이 각각 1 종 이상으로 조합하여 형성되는 것은 「폴리에테르 측쇄」와 「폴리아크릴 측쇄」의 양방에 속한다. 그리고, 하나의 측쇄 안에 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 및 폴리아크릴 사슬을 각각 1 종 이상으로 조합하여 형성되는 것은 「폴리에스테르 측쇄」, 「폴리에테르 측쇄」, 「폴리아크릴 측쇄」 어디에도 속한다. 그리고, 이와 같이 하나의 측쇄 안에 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬, 폴리아크릴 사슬이 혼재하는 것도 물론 「폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄 및 폴리아크릴 측쇄로 이루어지는 군으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측쇄」의 조건을 만족하는 측쇄이다.

[0062] 상기 측쇄를 갖는 카르보디이미드 화합물로는, 카르보디이미드 화합물이 갖는 카르보디이미드기와, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기와 반응하여 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 및 폴리아크릴 사슬로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 분자 내에 도입한 카르보디이미드 화합물이 특히 바람직하다.

[0063] 또, 본 발명에서 이러한 카르보디이미드기와 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기와 반응하여 그래프트화 반응이라 부르기도 하며, 그 방법으로 도입된 측쇄를 그래프트화 측쇄, 도입된 폴리에스테르 측쇄를 그래프트화 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄를 그래프트화 폴리에테르 측쇄, 폴리아크릴 측쇄를 그래프트화 폴리아크릴 사슬라 부르기도 한다.

[0064] 또, 본 발명에서 카르보디이미드 당량(카르보디이미드 화합물의 분자량)/(카르보디이미드 화합물 분자 중 카르보디이미드기의 수)로 나타내는 수를 의미하는 것이다.

[0065] 상기 그래프트화 측쇄를 갖는 카르보디이미드 화합물로는, 먼저 분자 내에 카르보디이미드기를 2 개 이상 갖는 카르보디이미드 화합물을 기초로 그래프트화 반응에 의해 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄 및 폴리아크릴 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종의 측쇄를 하나 이상 추가하는 (나머지 카르보디이미드기도 하나 이상으로 한다) 방법으로 얻어지는 카르보디이미드 화합물을 들 수 있다.

[0066] 여기서, 상기 카르보디이미드기를 2 개 이상 갖는 카르보디이미드 화합물로는, 예를 들어 3 몰 이상의 디이소시아네이트 화합물을 탈탄산하여 얻어지는, 상기 일반식 (2-1) (단, $K \geq 3$)로 나타내는 화합물, 2 몰의 모노이소시아네이트 화합물과 1 몰 이상의 디이소시아네이트 화합물을 탈탄산하여 얻어지는, 상기 일반식 (2-2) (단, $L \geq 2$)로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 이들은 폴리카르보디이미드 화합물이라고도 한다.

[0067] 또한, 카르보디이미드기를 2 개 이상 갖는 폴리카르보디이미드 화합물로서 상기 일반식 (2-1) (단, $K \geq 3$)의 화합물의 이소시아네이트기와 상기 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물에서 얻어지는 카르보디이미드 화합물도 사용할 수 있다.

[0068] 상기 방법 등을 사용하여 얻어진, 분자 내에 2 개 이상의 카르보디이미드기를 갖는 화합물에 추가로 그래프트화 반응에 의해 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄 및/또는 폴리아크릴 측쇄를 도입하고, 분자 내에 카르보디이미드기와 그래프트화 폴리에스테르 측쇄, 그래프트화 폴리에테르 측쇄, 그래프트화 폴리아크릴 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 그래프트화 측쇄를 각각 적어도 하나 함유하는 카르보디이미드 화합물로 한다.

[0069] 그리고, 그래프트화 반응에 의해 이들의 측쇄를 분자 내에 도입하는 대표적인 방법으로는, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기, 예를 들어 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 수산기, 아미노기 등을 갖는 폴리에스테르 화합물, 폴리에테르 화합물 또는 폴리아크릴 화합물을 사용하여, 각각 카르보디이미드기를 갖는 폴리카르보디이미드 화합물의 카르보디이미드기와 반응시키는 방법을 이용할 수 있다.

[0070] 상기 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리에스테르 화합물로는, 먼저

[0071] (1) 옥시카르복실산, 모노알코올, 저분자 디올 화합물 등을 개시제로 한 고리형 에스테르 화합물의 개환 중합 화합물 (예를 들어 락트산, 카프론산, 12-히드록시스테아르산, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 모노 또는 폴리 옥시카르복실산을 개시제로서 사용하고, ϵ -카프롤락톤, γ -부티로락톤, 2-메틸카프롤락톤, 4-메틸카프롤락톤, β -프로피오락톤, δ -발레로락톤, β -메틸- δ -발레로락톤 등의 고리형 에스테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 카르복실기와 수산기를 함유하는 폴리에스테르 화합물 ; 메탄올, 에탄올 등의 저분자 모노올 화합물을 개시제로서 사용하고, 상기 고리형 에스테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 수산기를 함유하는 폴리에스테르모노올 화합물 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 저분자 디올 화합물을 개시제로서 사용하고, 상기 고리형 에스테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 수산기를 함유하는 폴리에스테르디올 화합물 등)을 들 수 있다.

- [0072] 또, (2) 옥시카르복실산의 자기 중축합 화합물 (예를 들어 락트산, 카프론산, 12-히드록시스테아르산 등의 모노 옥시카르복실산을 중축합하여 얻어지는 카르복실기와 수산기를 함유하는 폴리에스테르 화합물 등) 을 들 수 있다.
- [0073] 또, (3) 저분자 디올 화합물과 저분자 디카르복실산 화합물을 중축합시켜 얻어지는 화합물 (예를 들어 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 등의 직쇄상 글리콜류, 1,2-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 에틸부틸프로판디올 등의 분기 글리콜류 등의 저분자 디올 화합물 성분과, 숙신산, 아디프산, 아젤라인산, 세바스산, 말레산 등의 포화 및 불포화 지방족 디카르복실산, 프탈산 등의 방향족 디카르복실산 등의 저분자 디카르복실산 화합물 성분을 저분자 디올 화합물의 과잉존재 하에서 반응시켜 얻어지는 수산기를 함유하는 폴리에스테르디올 화합물 등) 을 들 수 있다.
- [0074] 또, (4) 모노알코올을 개시제로 한 고리형 에스테르 화합물의 개환 중합물의 인산 에스테르 화합물 (예를 들어, 상기 폴리에스테르모노올 화합물을 인산과 에스테르화 반응시켜 얻어지는 인산기를 함유하는 폴리에스테르디올 화합물 등), (5) 아미노기 함유 술폰산 화합물을 개시제로 한 고리형 에스테르 화합물의 개환 중합 화합물 (예를 들어 타우린 등의 아미노기 함유 술폰산 화합물을 개시제로 하고, 상기 고리형 에스테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 술폰산을 함유하는 폴리에스테르디올 화합물 등) 을 들 수 있다.
- [0075] 또, (6) 모노알코올을 개시제로 한 고리형 에스테르 화합물의 개환 중합물의 아황산 가스 부가물 (예를 들어 상기 폴리에스테르모노올 화합물에 아황산 가스를 부가하여 얻어지는 술폰산을 함유하는 폴리에스테르디올 화합물 등) 을 들 수 있다.
- [0076] 이러한 폴리에스테르 화합물로는, 폴리카프롤락톤의 개환 중합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 화합물이 바람직하다.
- [0077] 상기 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리에테르 화합물로는, 먼저
- [0078] (1) 옥시카르복실산, 모노알코올, 저분자 디올 화합물 등을 개시제로 한 고리형 에테르 화합물의 개환 중합 화합물 (예를 들어 락트산, 카프론산, 12-히드록시스테아르산, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 등의 모노 또는 폴리 옥시카르복실산을 개시제로서 사용하고, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 트리메틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 등의 고리형 에테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 카르복실기와 수산기를 함유하는 폴리에테르 화합물 ; 메탄올, 에탄올 등의 저분자 모노올 화합물을 개시제로서 사용하고, 상기 고리형 에테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 수산기를 함유하는 폴리에테르모노올 화합물 ; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 저분자 디올 화합물을 개시제로서 사용하고, 상기 고리형 에테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 수산기를 함유하는 폴리에테르디올 화합물 등) 을 들 수 있다.
- [0079] 또, (2) 모노알코올을 개시제로 한 고리형 에테르 화합물의 개환 중합물의 인산 에스테르 화합물 (예를 들어 상기 폴리에테르모노올 화합물을 인산과 에스테르화 반응시켜 얻어지는 인산기를 함유하는 폴리에테르 화합물) 을 들 수 있다.
- [0080] 또한, (3) 아미노기 함유 술폰산 화합물을 개시제로 한 고리형 에테르 화합물의 개환 중합 화합물 (예를 들어 타우린 등의 아미노기 함유 술폰산 화합물을 개환제로 하여, 상기 고리형 에테르 화합물을 개환 중합하여 얻어지는 술폰산기를 함유하는 폴리에테르 화합물) 을 들 수 있다.
- [0081] 또한, (4) 모노알코올을 개시제로 한 고리형 에테르 화합물의 개환 중합물의 아황산 가스 부가물 (예를 들어 상기 폴리에테르모노올 화합물에 아황산 가스를 부가하여 얻어지는 술폰산기를 함유하는 폴리에테르 화합물) 을 들 수 있다.
- [0082] 상기 카르보다이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리아크릴 화합물로는, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 수산기 및 아미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 (메트)아크릴 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 단량체 성분을 중합하여 이루어지는 (메트)아크릴계 중합체 (예를 들어, 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴계 모노머 : (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 시트코란산, 이타콘산 등 ; 술폰산기를 갖는 (메트)아크릴계 모노머 : (메트)아크릴산술포에틸, (메트)아크릴산술포프로필 등 ; 인산기를 갖는 (메트)아크릴계 모노머 : 2-메타크릴로일옥시에틸아이스도스페이트, 트리스아크릴로일옥시에틸포스페이트 등 ; 수산기를 갖는 (메트)아크릴계 모노머 : 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시펜틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산히드록시알킬에스테르 ; 아미노기를 갖는 (메트)아크릴 모노머 : (메트)아크릴아미드, N-메틸(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드,

N-프로필(메트)아크릴아미드, N-부틸(메트)아크릴아미드, N-헥실(메트)아크릴아미드, N-옥틸(메트)아크릴아미드 등의 단량체로 이루어지는 군으로 이루어지는 적어도 1 종의 모노머 성분과 필요에 따라 상기 이외의 일반적으로 아크릴계 수지에 단량체 성분으로서 사용되는 알킬에스테르나 스티렌계 모노머 등, 이미 알고 있는 모노머를 중합하여 얻어지는 (메트)아크릴 중합체 등) 을 들 수 있다.

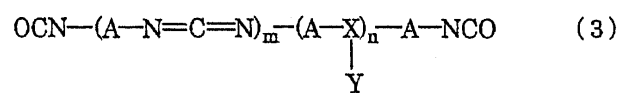
[0083] 또, 추가로 상기 관능기를 가지며, 폴리에스테르 사슬과 폴리에테르 사슬의 양쪽을 포함하고 있는 화합물, 폴리에스테르 사슬을 갖는 폴리아크릴 화합물, 폴리에테르 사슬을 갖는 폴리아크릴 화합물을 사용할 수도 있고, 예를 들어 폴리알킬렌글리콜이나 그 모노알킬에테르 화합물을 개시제로 하여, 고리형 에스테르 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물, 수산기 함유 폴리에스테르 화합물에 고리형 에테르 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물, 폴리에스테르 사슬을 분자 내에 포함하는 (메트)아크릴계 모노머나 폴리에테르 사슬을 분자 내에 포함하는 (메트)아크릴계 모노머를 사용하여 얻어지는 폴리아크릴 사슬 화합물을 들 수 있다.

[0084] 이들 폴리에스테르 화합물, 폴리에테르 화합물, 폴리아크릴 화합물 중에서도 카르보디이미드기와의 반응성 면에서는 카르복실기, 술폰산기, 인산기를 갖는 것이 유리하다.

[0085] 또, 원료가 되는 폴리카르보디이미드 화합물이 추가로 이소시아네이트기를 갖는 경우, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물로서 수산기를 갖는 화합물을 사용하면, 카르보디이미드기보다 먼저 이소시아네이트기와의 반응이 일어나 반응의 제어가 곤란해지고, 또한 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물로서 수산기를 2 개 이상 갖는 화합물을 사용하면, 그래프트화 반응하는 동안에 가교하여 겔화를 일으킬 가능성이 있다.

[0086] 그래서, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기가 수산기만인 화합물에 대해서는, 무수프탈산, 무수말레산, 무수숙신산 등의 산무수물을 반응시켜 카르복실기를 하나 함유하는 화합물을 얻고 나서 그래프트화 반응시키는 것이 바람직하다.

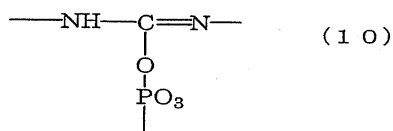
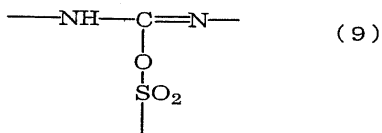
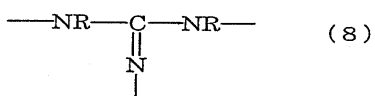
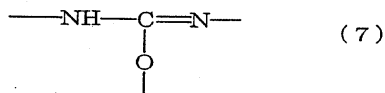
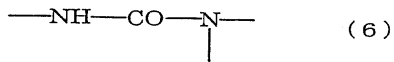
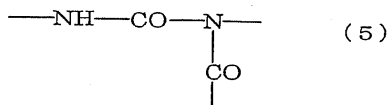
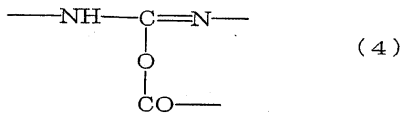
[0087] 상기에서 예시한 폴리에스테르 화합물, 폴리에테르 화합물 또는 폴리아크릴 화합물을 그래프트화에 의해 분자 내에 적어도 하나 도입한 화합물은, 추가로 카르보디이미드기를 적어도 하나 가질 필요가 있으며, 예를 들어 상기 일반식 (2-1) (단, $K \geq 3$) 로 나타내는 폴리카르보디이미드 화합물에 그래프트화 반응에 의해 측쇄를 도입한 경우, 하기 일반식 (3) 으로 나타내는 카르보디이미드 화합물을 얻을 수 있다 (단, $K-1 = m + n$ 으로 한다).



[0088]

[0089] 여기에서, A 는 폴리카르보디이미드 화합물의 합성에 사용한 다이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이다. X 는 동일하거나 다르며, 카르보디이미드기와 그것에 반응할 수 있는 관능기를 반응시켜 얻어지는 3 개의 연결기, Y 는 동일하거나 또는 다르며, 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리아크릴 사슬이고, m 및 n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0090] 또, 상기 X 로 나타내는 3 개의 연결기로서, 예를 들어 카르보디이미드기와 카르복실기와의 반응으로 형성되는 연결기는 이하의 일반식 (4), (5), 카르보디이미드기와 수산기와의 반응으로 형성되는 연결기는 이하의 일반식 (6), (7), 카르보디이미드기와 아미노기와의 반응으로 형성되는 연결기는 이하의 일반식 (8), 카르보디이미드기와 술폰산기와의 반응으로 형성되는 연결기는 이하의 일반식 (9), 카르보디이미드기와 인산기와의 반응으로 형성되는 연결기는 이하의 일반식 (10) 으로 나타낸다.



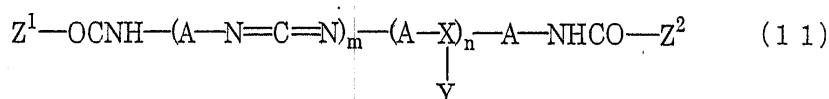
[0091]

[0092]

상기 일반식 중, R 은 수소원자 또는 탄소수 1 이상의 탄화수소기를 나타낸다.

[0093]

또한 일반식 (3) 으로 나타내는 카르보다이미드 화합물은, 분자 내에 이소시아네이트기를 갖지만, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물을 반응시키는 것도 가능하고, 이렇게 하여 얻어지는 하기 일반식 (11) 로 나타내는 카르보다이미드 화합물도 본 발명에서의 카르보다이미드기를 갖는 카르보다이미드 화합물로서 이용할 수 있다.



[0094]

[0095]

상기 일반식 중 Z^1 및 Z^2 는 각각 독립하여 다른 구조를 가질 수도 있으며, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물의 해당 관능기를 제외한 잔기를 나타낸다. A 는 폴리카르보다이미드 화합물의 합성에 사용한 디이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기를 제외한 잔기이다. X 는 동일하거나 다르며, 카르보다이미드기와 그것에 반응할 수 있는 관능기를 반응시켜 얻어지는 3 개의 연결기, Y 는 동일하거나 다르며, 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리아크릴 사슬이고, m 및 n 은 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0096]

이러한 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 화합물로는, 일반식 (2-1) 의 화합물에 대하여 설명한 것과 같이, 나머지 카르보다이미드기와 반응성이 낮아, 먼저 이소시아네이트기와 선택적으로 반응하는 화합물이 바람직하고, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 저분자 모노알콜 화합물, 수산기를 함유하는 폴리에스테르 화합물, 수산기를 함유하는 폴리에테르 화합물, 폴리알킬렌글리콜과 그 모노알킬에스테르 화합물, 폴리메틸메타크릴레이트디올, 폴리부틸메타크릴레이트디올, 폴리 2-에틸헥실메타크릴레이트디올 등의 수산기 함유 폴리아크릴 화합물과 같은 수산기 함유 화합물을 들 수 있다.

[0097]

그 중에서도 바람직하게는 식량이 500 ~ 5000 인 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리아크릴 사슬을 형성하는 것이다.

[0098] 또, 이상에서 든 반응, 즉 상기 수산기 함유 화합물을 개시제로 한 고리형 에스테르 화합물의 개환 반응, 옥시 카르복실산의 중축합 반응, 저분자 디올 화합물과 저분자 디카르복실산 화합물과의 중축합 반응, 수산기 함유 에스테르 화합물과 산무수물의 개환 반응, 고리형 에테르 화합물의 개환 반응, 수산기 함유 에테르 화합물과 산 무수물과의 개환 반응, 카르보디이미드기와, 카르복실기나 수산기 등과의 반응, 또한 이소시아네이트기와 수산 기 등과의 반응은 통상적인 방법을 이용할 수 있다.

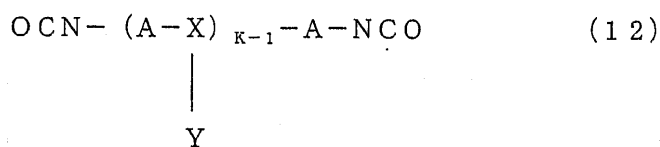
[0099] 상기 측쇄를 갖는 카르보디이미드 화합물은, 카르보디이미드기와, 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프트화 폴리아크릴 사슬을, 각각 적어도 하나 함유하는 카르보디이미드 화합물이면 되고, 각 반응재료를 반응시키는 순서가 다르더라도 최종적으로 얻어지는 카르보디이미드 화합물이 동일한 분자 구조를 갖는다면, 얻어지는 성능도 다르지 않다.

[0100] 따라서, 상기 일반식 (11) 의 화합물에 있어서, 그래프트화 측쇄를 도입하기 위해 카르복실기 등의 관능기 함유 폴리에스테르 화합물, 카르복실기 등의 관능기 함유 폴리에테르 화합물 또는 카르복실기 등의 관능기 함유 폴리 아크릴 화합물을 먼저 합성한 후 카르보디이미드기에 반응시켜 상기 측쇄로 하는 방법을 설명하였지만, 그래프 트화 측쇄를 도입하는 별도의 방법으로는 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기와 폴리머쇄를 연결하는 기 를 갖는 화합물을 카르보디이미드기에 반응시킨 후, 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 및 폴리아크릴 사슬로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 형성하는 화합물을 분자 내에 도입시킴으로써 측쇄를 도입할 수 있 다.

[0101] 예를 들어, 그래프트화 폴리에스테르 측쇄 또는 그래프트화 폴리에테르 측쇄를 도입하는 경우라면, 옥시카르복 실산을 카르보디이미드기에 먼저 반응시켜 수산기를 폴리카르보디이미드 화합물의 분자 내에 도입한 후, 고리형 폴리에스테르 화합물 또는 고리형 폴리에테르 화합물을 개환 중합시켜 폴리에스테르 사슬 또는 폴리에테르 사슬 을 그래프트 결합하는 방법일 수도 있다. 또, 그래프트화 폴리아크릴 사슬을 도입하는 경우라면, 먼저 옥시 카르복실산을 카르보디이미드기에 반응시켜 수산기를 폴리카르보디이미드 화합물의 분자 내에 도입한 후, 폴리 아크릴 사슬을 그래프트 결합하는 방법일 수도 있다.

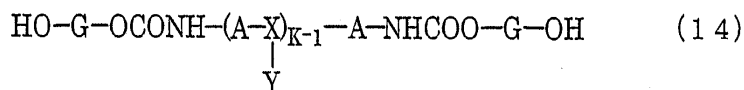
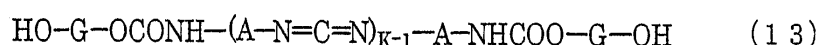
[0102] 또, 폴리카르보디이미드 화합물의 분자 내에 갖는 이소시아네이트기와 상기 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 관능기를 먼저 반응시킨 후 그래프트화할 수도 있고, 그리고 이들의 반응 순서에 대해서는 바람직하지 못한 부 반응 생성물이 가장 적어지는 조건으로 합성하는 것이 바람직하다.

[0103] 상기 분자 내에 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 및/또는 그래프트화 폴리아크릴 사 슬을 갖는 카르보디이미드 화합물의 기타 예로는, 상기 일반식 (2-1) (단, $K \geq 2$) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물과, 카르보디이미드기의 모두를 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프 트화 폴리아크릴 사슬로 한 하기 일반식 (12) 로 나타내는 화합물을 기초로 다음 방법으로부터 얻어지는 카르보 디이미드 화합물을 들 수 있다.



[0104] 상기 일반식 중 X, Y, Z, A 및 K 는 모두 상기와 동일한 정의이다.

[0106] 먼저, 일반식 (2-1) (단, $K \geq 2$) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물, 또는 일반식 (12) 로 나타내는 화합물 중 어느 일방을 사용하여 양 말단의 이소시아네이트기에 디올 화합물을 반응시켜 양 말단이 수산기의 화합물을 얻 는다. 예를 들어, 일반식 (2-1) (단, $K \geq 2$) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물 1 몰과 디올 화합물 2 몰 을 반응시켜 얻어지는 화합물은 하기 일반식 (13) 으로 나타내며, 한편 일반식 (12) 로 나타내는 화합물 1 몰과 디올 화합물 2 몰을 반응시켜 얻어지는 화합물은 하기 일반식 (14) 로 나타낸다.



[0107] 상기 일반식 중 G 는 디올 화합물의 수산기를 제외한 잔기를 나타낸다.

- [0109] 그리고, 상기 카르보디이미드기를 갖는 디올 화합물 (일반식 (13) 으로 나타내는 화합물) 에 대하여 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프트화 폴리알킬 사슬을 갖는 디이소시아네이트 화합물 (일반식 (12) 로 나타내는 화합물) 을 반응시켜 얻어지는 화합물, 그 반대로 이러한 그래프트 측쇄를 갖는 디올 화합물 (일반식 (14) 로 나타내는 화합물) 에 대하여 카르보디이미드기를 갖는 디이소시아네이트 화합물 (일반식 (2-1) (단, $K \geq 2$) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물) 을 반응시켜 얻어지는 카르보디이미드 화합물은, 본 발명에서의 카르보디이미드 화합물로서 이용 가능하다.
- [0110] 또, 일반식 (3) 이나 (11) 로 나타내는 화합물은 비교적 간단한 합성조건으로 얻어진다는 이점이 있다. 그러나, 분자 중에 갖는 카르보디이미드기가 적은 화합물, 예를 들어 1 분자 중에 2 개의 카르보디이미드기를 갖는 폴리카르보디이미드 화합물에 하나의 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리알킬 사슬을 그래프트화 반응시키고자 하면, 분자 내에 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프트화 폴리알킬 사슬이 없는 것 (카르보디이미드기를 2 개 함유), 분자 내에 이들의 그래프트 측쇄를 2 개 갖는 것 (카르보디이미드기 비함유) 의 양방의 부생성물이 각각의 반응확률에 따라 생성된다.
- [0111] 이러한 경우, 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프트화 폴리알킬 사슬을 2 개 갖는 화합물이 많이 생성되면 본 발명의 효과를 얻기 어렵기 때문에, 예를 들어 분자 내에 평균 0.7 개 정도의 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프트화 폴리알킬 사슬이 얻어지는 조건으로 본 발명에서 사용하는 카르보디이미드 화합물을 합성하여, 분자 내에 이러한 그래프트 측쇄를 하나 함유하는 것과 함유하지 않는 것의 혼합물을 많이 생성시키는 것이 바람직하다.
- [0112] 한편, 일반식 (12) 로 나타내는 화합물, 일반식 (13) 으로 나타내는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물, 일반식 (2-1) (단, $K \geq 2$) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물과 측쇄로서 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리알킬 사슬을 갖는 일반식 (14) 로 나타내는 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물 등은, 분자 내에 이러한 측쇄와 카르보디이미드기를 각각 적어도 하나 갖는 카르보디이미드 화합물이 얻어진다는 이점이 있는 반면, 이소시아네이트기-수산기의 반응온도 등 충분한 합성조건을 줌한 후에 실시할 필요가 있다.
- [0113] 또한, 폴리카르보디이미드 화합물 대신이나 병용 성분으로서, 모노카르보디이미드 화합물이나 모노카르보디이미드 화합물에 그래프트화 폴리에스테르 사슬, 그래프트화 폴리에테르 사슬 또는 그래프트화 폴리알킬 사슬을 도입한 화합물 등을 이용하는 등의 다른 조합으로도 이러한 측쇄를 갖는 카르보디이미드 화합물을 얻는 것이 가능하다.
- [0114] 상기 카르보디이미드 화합물은 그래프트화 반응을 이용하여 측쇄를 도입하는 방법에 의해 얻어지는 것이지만, 그래프트화 반응 이외의 방법으로 카르보디이미드 화합물의 측쇄를 도입하는 방법으로는, 예를 들어 상기 일반식 (2-1) (단, $K \geq 2$) 로 나타내는 카르보디이미드 화합물을 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리알킬 사슬을 갖는 쇠신장제를 사용하여 쇠를 신장시키는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0115] 이러한 쇠신장제로는, 폴리에스테르 사슬을 갖는 것으로서, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨 등의 수산기를 3 개 이상 갖는 폴리올 화합물에 상기 고리형 폴리에스테르 화합물을 개환 중합시켜 얻어지는 화합물, 상기 저분자 디올 화합물에 일부 트리올 화합물을 병용하고 상기 저분자 디카르복실산과 중축합시켜 얻어지는 화합물, 디메틸올프로피온산 등의 디올모노카르복실산에 폴리에스테르 사슬을 분자 내에 갖는 에폭시 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에테르 사슬을 갖는 것으로서, 상기 폴리올 화합물에 상기 고리형 폴리에테르 화합물을 개환 중합시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 폴리알킬 사슬을 갖는 것으로서, 상기 폴리올 화합물에 카르복실기를 갖는 (메트)알킬계 중합체를 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0116] 상기 카르보디이미드 화합물에 있어서, 측쇄로서 도입하는 폴리에스테르 사슬, 폴리에테르 사슬 또는 폴리알킬 사슬은 분산매체 내에서의 안료의 분산안정성을 향상시키는 작용을 갖는 것이라면 특별히 제한은 없지만, 식량 (수평균 분자량) 이 200 이상, 또한 10000 이하가 바람직하다. 보다 바람직하게는 300 이상, 또한 5000 이하이다.
- [0117] 본 발명에서의 카르보디이미드 화합물의 카르보디이미드 당량으로는 100 ~ 50000 이 바람직하다. 보다 바람직하게는 200 이상, 또한 10000 이하이다. 카르보디이미드 당량이 너무 높으면 카르보디이미드 화합물의 분자 내에 도입되는 안료 흡착성을 갖는 측쇄의 양이 적어져, 분산매체 내에서의 안료의 분산안정성이 저하될 우려가 있다. 한편, 카르보디이미드 당량이 낮은 화합물은 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 많게 하여 안료 표면과의 흡착력을 높일 수 있다는 점에서 유리하지만, 분산매체 내에서의 안료의 분산안정성이 저하될 우려가 있다.

- [0118] 카르보디이미드 화합물 또는 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 도입한 카르보디이미드계 화합물의 수평균 분자량은, 1000 이상, 또한 100000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000 이상, 또한 50000 이하이다. 수평균 분자량이 너무 높아지면, 분산매체 내에 안료를 분산시켰을 때 및 안료 분산 조성물로 하였을 때 적절한 점도인 것을 얻기 어려우며, 특히 고농도의 안료 분산 조성물이 필요할 때는 바람직하지 못하다. 한편, 수평균 분자량이 너무 낮아지면 분산매체 내에서의 안료의 분산안정성이 저하하여 바람직하지 못하다.
- [0119] 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 상기 카르보디이미드 화합물을 사용하여 안료를 분산하는 방법으로는,
- [0120] (1) 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 상기 카르보디이미드 화합물과의 혼합물을 사용하는 방법,
- [0121] (2) 상기 카르보디이미드 화합물에 미리 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 갖는 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 반응시켜, 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 분자 내에 도입한 카르보디이미드계 화합물을 사용하는 방법
- [0122] 이 바람직하다.
- [0123] 상기 (1)의 방법을 사용하여 안료를 분산매체 내에 분산시킨 안료 분산 조성물은, 상기 색제 유도체 및 상기 색제 중간체가 비교적 저분자량이기 때문에 안료를 분산시키는 단계에서 안료 표면에 빠르게 흡착되고, 또한 카르보디이미드 화합물의 분자 내에 존재하는 카르보디이미드기와 반응하기 때문에 안료 표면에 두꺼운 흡착층을 형성할 수 있는 점에서, 양호한 유동성과 분산안정성을 얻을 수 있다고 생각된다. 단, 사용하는 색제 유도체 및 색제 중간체는 카르보디이미드기와 반응할 필요가 있고 저온에서 반응이 일어나는 점에서, 색제 유도체 및 색제 중간체가 갖는 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기는 카르복실기, 술폰산기 또는 인산기 중 어느 하나를 갖는 것이 바람직하다.
- [0124] 또한, 상기 (2)의 방법으로 안료를 분산매체 내에 분산시킨 안료 분산 조성물에서는, 상기 카르보디이미드계 화합물의 분자 내에 존재하는 안료 흡착성을 갖는 측쇄가 안료와 흡착하고, 또 카르보디이미드계 화합물의 분자량 효과에 의해 안료 표면에 두꺼운 흡착층을 형성할 수 있는 점에서, 양호한 유동성과 분산안정성을 얻을 수 있다고 생각된다.
- [0125] 또, 본 명세서에 있어서, 「카르보디이미드계 화합물」은, 카르보디이미드기를 갖는 화합물을 기초로 상기 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 도입하여 얻어지는 화합물이고, 최종적으로 얻어진 화합물의 분자 내에 카르보디이미드기를 갖고 있는 것은 물론, 갖고 있지 않은 것도 포함한다.
- [0126] 그리고 카르보디이미드 화합물이 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄 및 폴리알킬 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측쇄를 갖는 것이면, 안료를 분산매체 내에 분산시켰을 때 그 측쇄가 분산매체 내에서 도메인을 형성하여 입체장애 등의 작용을 하는 점에서, 안료를 분산매체 내에 안정적으로 분산시킬 수 있는 것으로 생각된다.
- [0127] 또, 상기 바람직한 양태 중 (2)의 방법에서 사용하는 카르보디이미드계 화합물로는, 카르보디이미드 화합물의 카르보디이미드기에 미리 카르보디이미드기와 반응하는 관능기를 갖는 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 반응시킨 후, 다시 폴리에스테르 측쇄, 폴리에테르 측쇄, 폴리알킬 측쇄로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 측쇄를 도입하여 얻어지는 카르보디이미드계 화합물을 이용해도 된다.
- [0128] 상기 (1) 및 (2) 어떤 방법에서도 최종적으로 얻어지는 안료 분산 조성물에서 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종은 카르보디이미드 화합물과 반응한 것이기 때문에, 이 안료 분산 조성물을 액정 컬러 필터용 레지스트 등에 이용하더라도 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체, 색소 중간체가 액정 표시 화면에 블리드되는 것을 방지할 수 있다.
- [0129] 또, 본 발명에 있어서, 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 카르보디이미드 화합물의 사용비율로는, 카르보디이미드기와 반응할 수 있는 관능기와 카르보디이미드기와의 반응에 의해 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 모두 카르보디이미드 화합물의 분자 내에 도입할 수 있다는 조건을 만족시키는 범위가 바람직하고, 주로 상기 안료의 종류나 양, 사용하는 분산매체의 종류, 이용하는 분야 각각의 요구성능에 따라 적절히 선택, 조정하여 사용한다.

- [0130] 본 발명에서의 분산매체로는, 안료 분산 조성물의 용도나 바라는 물성 등에 따라 적절히 선택하게 되지만, 여기서 잉크나 도료의 분야에서 바람직하게 이용되는 분산매체를 예시하면, 유기계 분산매체로서 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류 ; 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류 ; 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸 등의 락트산알킬에스테르류 ; 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에스테르, 아세트산에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산이소부틸, 프로피온산 n-부틸, 아세트아세트산메틸, 포름산 n-아밀, 피루브산에틸 등의 에스테르류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; n-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류를 들 수 있다. 또, 이들의 분산매체는 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0131] 또한, 수성 용매로는 물만일 수도 있고 수혼화성의 유기계 분산매체와의 병용일 수도 있다.
- [0132] 상기 안료, 카르보디이미드 화합물과 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과의 혼합물 및/또는 그 반응물, 그리고 분산매체를 사용하여 안료 분산 조성물을 제조하기 위해서는, 상기 필수성분과, 필요에 따라 보색용 유기안료, 그 밖의 첨가제 등의 혼합물로 이루어지는 혼합물을 롤 밀, 니더, 고속 교반장치, 비드 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 초음파 분산기, 고압 분산장치 등을 사용해 혼련하여 분산 처리함으로써 실시할 수 있다.
- [0133] 본 발명의 안료 분산 조성물에서의 상기 안료 유도체, 안료 중간체, 색소 유도체 및 색소 중간체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종과 카르보디이미드 화합물과의 합계 함유량으로는, 바람직하게는 안료 100질량%에 대하여 10질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 또한 50질량% 이하이다. 또, 이들 화합물의 함유량은 안료의 종류나 분산성능, 유동성, 절연성 등의 요구성능 등에 의해 적절히 조정하는 것이 바람직하다.
- [0134] 이렇게 하여 얻어진 안료 분산 조성물은 유동성, 분산안정성이 양호한 것으로, 필요에 따라 각종 바인더 수지, 용제, 계면활성제, 그 밖의 각종 첨가제를 함유시켜 인쇄잉크, 도료, 액정 컬러 필터용 또는 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물, 잉크젯용 잉크, 필기도구용 잉크, 리본잉크, 액체 현상제 등의 분야에서 바람직하게 이용되게 된다.
- [0135] 본 발명에서는, 본 발명의 안료 분산 조성물의 바람직한 용도의 일례로서 블랙 매트릭스용 및 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물에 대해 더욱 상세하게 설명한다.
- [0136] 상기 안료 분산 레지스트 조성물은 활성 에너지선 경화성을 가지며, 알칼리 현상 가능한 레지스트 조성물이고, 본 발명의 안료 분산 조성물에 더하여 피막형성 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 용제로 주로 구성되며, 필요에 따라 중합금지제 등의 각종 첨가제를 적절히 함유시켜 얻어지는 것이다.
- [0137] 본 발명의 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물을 구성하는 카본 블랙으로는, 평균 일차입경이 0.15 μ m 이하인 카본 블랙을 사용하는 것이 바람직하지만, 이러한 카본 블랙을 분산시킨 경우는 필요에 따라 보색용 안료를 혼합시켜 색상을 뉴트럴 블랙으로 하는 것이 바람직하다.
- [0138] 본 발명의 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물을 구성하는 유기안료로는, 선명한 색상을 갖는 피막을 형성하기 위해 고급 유기안료를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0139] 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 구성하는 피막형성 수지로는, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 무수말레산, 말레산모노알킬에스테르, 시트코란산, 무수시트코란산, 시트코란산모노알킬에스테르 등의 카르복실기 함유 불포화 단량체와, 스티렌, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 글리세롤모노아크릴레이트, 글리세롤메타크릴레이트, N-페닐말레이미드, 폴리스티렌매크로 모노머 및 폴리메틸메타크릴레이트매크로 모노머로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 반응시켜 얻어지는 공중합체인 카르복실기를 갖는 알칼리 가용성 수지를 예시할 수 있고, 이들은 단독으로 또는 병용하여 사용할 수 있다.
- [0140] 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 구성하는 광중합성 화합물로는, 광중합성 불포화 결합을 갖는 모노머, 올리고머 등이다.

- [0141] 광중합성 불포화 결합을 분자 내에 하나 갖는 모노머로는, 메틸메타아크릴레이트, 부틸메타아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 알킬메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 ; 벤질메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등의 아르알킬메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 ; 부톡시에틸메타크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트 등의 알콕시알킬메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 ; N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트 등의 아미노알킬메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 ; 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 폴리알킬렌글리콜모노알킬에테르의 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르 ; 헥사에틸렌글리콜모노페닐에테르 등의 폴리알킬렌글리콜모노아릴에테르의 메타크릴산에스테르 또는 아크릴산에스테르 ; 이소보닐메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 ; 글리세롤메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 ; 2-히드록시에틸메타크릴레이트 또는 아크릴레이트 등을 예시할 수 있다.
- [0142] 광중합성 불포화 결합을 분자 내에 2 개 이상 갖는 모노머로는, 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타메타크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 글리세롤디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트 등을 예시할 수 있다. 이들의 광중합성 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 광중합성 불포화 결합을 갖는 올리고머로는, 상기 모노머를 적절히 중합시켜 얻어진 것을 사용할 수 있다.
- [0143] 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 구성하는 광중합 개시제로는 특별히 제한은 없고, 예를 들어 벤조페논, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 벤질, 2,2-디에톡시아세토펜, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤질디메틸케탈, α-히드록시이소부틸페논, 디옥산톤, 2-클로로디옥산톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, t-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2,3-디클로로안트라퀴논, 3-클로르-2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 1,4-나프토크논, 1,2-벤조안트라퀴논, 1,4-디메틸안트라퀴논, 2-페닐안트라퀴논, 트리아진계 광중합 개시제 등을 들 수 있다. 이들의 광중합 개시제는 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0144] 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 구성하는 용제로는 상기에 든 분산매체와 동일한 것이며, 바람직하게는 상압 (1.013 × 10² kPa) 에서의 비등점이 100 ~ 220℃ 인 에스테르계 유기용제, 에테르계 유기용제, 에테르에스테르계 유기용제, 케톤계 유기용제, 방향족 탄화수소 용제 및 함질소계 유기용제 등이다.
- [0145] 구체적으로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 등의 에테르계 유기용제 ; 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에테르에스테르계 유기용제 ; 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, δ-부틸락톤 등의 케톤계 유기용제 ; 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 포름산 n-아밀 등의 에스테르계 유기용제 ; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 질소함유계 유기용제 등을 예시할 수 있고, 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0146] 이들 유기용제 중에서도 용해성, 분산성, 도포성 등의 점에서 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, 2-헵타논, 2-히드록시프로피온산에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 포름산 n-아밀 등이 바람직하고, 보다 바람직하게는

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트이다.

- [0147] 또한, 이들 유기용제는 상기 알칼리 가용성 수지의 용해성, 안료 분산성, 도포성 등에서 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물에 사용되는 전체 유기용매 중 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 70질량% 이상 함유시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0148] 또, 비등점이 220℃ 이상인 유기용제를 다량으로 함유하고 있으면, 도포 형성된 도막을 프리베이크할 때 유기용제가 충분히 증발하지 않고 건조도막 내에 잔존하여 건조 도막의 내열성이 저하될 우려가 있다. 또한, 비등점 100℃ 미만의 유기용제를 다량으로 함유하고 있으면 얼룩지지 않고 균일하게 도포하는 것이 곤란해져, 표면 평활성이 우수한 도막을 얻을 수 없게 될 우려가 있다.
- [0149] 또한, 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물에는 필요에 따라 상기 서술한 것 이외의 그 밖의 광중합성 화합물, 열중합 금지제, 자외선 흡수제, 산화 방지제 등의 각종 첨가제를 적절히 사용할 수 있다.
- [0150] 다음에, 이상의 재료를 사용하여 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 제조하는 방법을 설명한다.
- [0151] 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 제조하는 방법은 본 발명의 바람직한 실시형태의 일례이며, 본 발명에서 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0152] 앞서 기재한 구성재료로 본 발명의 안료 분산 레지스트 조성물을 제조하기 위해서는, 안료 분산 조성물에 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 피막형성용 수지, 필요에 따라 유기용제, 기타 첨가제를 더하고 교반장치 등을 사용하여 교반 혼합하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0153] 본 발명의 안료 분산 조성물은, 안료함유량이 높아져도 양호한 분산안정성과 유동성을 가지며, 이로 인해 형성되는 피막은, 안료로서 카본블랙을 사용하는 경우는 박막에서 은폐력이 크고 절연성이 우수한 것, 안료로서 유기안료를 사용한 경우는 높은 투과율과 높은 콘트라스트를 갖는 것이다. 따라서, 예를 들어 본 발명의 안료 분산 조성물은 높은 절연성이 요구되는 블랙 매트릭스의 재료, 높은 투과율 및 고콘트라스트가 요구되는 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물로서 바람직하게 사용할 수 있는 것이다.

실시예

- [0154] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또 특별히 기재하지 않는 한 본 실시예에서 「부」는 중량부를 나타낸다.
- [0155] <카르보디이미드 화합물의 조제>
- [0156] (조제예 1)
- [0157] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 262의 폴리카르보디이미드 화합물 76.3부, 분자량 2000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 113.7부, 메틸 디에탄올아민 4.5부를 넣고 약 100℃ 에서 8시간 반응시켰다. 이어서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (이하, PMAC 이라 함) 291.7부를 넣고 평균분자량 약 10000의 카르보디이미드 화합물 1 (고형분 40질량%) 을 얻었다.
- [0158] (조제예 2)
- [0159] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 316의 폴리카르보디이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 폴리카프롤락톤의 개환 중합물 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보디이미드 기와 카르복실기를 반응시킨 후, PMAC 375.5부를 넣고 수평균 분자량 약 4200, 카르보디이미드 당량 2053의 카르보디이미드 화합물 2 (고형분 40질량%) 를 얻었다.
- [0160] (조제예 3)
- [0161] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 316의 폴리카르보디이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 프로필렌옥사이드의 개환 중합물 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보디이미드 기와 카르복실기를 반응시킨 후, PMAC 375.5부를 넣고 수평균 분자량 약 4200, 카르보디이미드 당량 2053의

카르보디이미드 화합물 3 (고형분 40질량%) 을 얻었다.

[0162] (조제예 4)

[0163] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 316의 폴리카르보디이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 (메트)아크릴계 중합체 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보디이미드기와 카르복실기를 반응시킨 후, PMAC 375.5부를 넣고 수평균 분자량 약 4200, 카르보디이미드 당량 2053의 카르보디이미드 화합물 4 (고형분 40질량%) 를 얻었다.

[0164] (조제예 5)

[0165] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 322의 폴리카르보디이미드 화합물 (상품명 「카르보디아이드 V-01」, 닛신보사 제조, 톨루엔 50% 희석물 128.7부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 151.5부, 테트라부틸타타네이트 0.84부를 넣고 약 100℃ 에서 3시간 반응시켰다. 이어서, β -나프토산 17.7부를 넣고 약 100℃ 에서 3시간 유지하여 카르보디이미드기와 카르복실기를 반응시킨 후 PMAC 169.2부를 넣고, 그 후 250메쉬 의 망으로 걸러 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보디이미드계 화합물 1, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.

[0166] (조제예 6)

[0167] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 322의 폴리카르보디이미드 화합물 (상품명 「카르보디아이드 V-01」, 닛신보사 제조, 톨루엔 50% 희석물 128.7부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 151.5부, 테트라부틸타타네이트 0.84부를 넣고 약 100℃ 에서 3시간 반응시켰다. 이어서, 2-카르복시피라딘 13.0부를 넣고 약 100℃ 에서 3시간 유지하여 카르보디이미드기와 카르복실기를 반응시킨 후 PMAC 159.8부를 넣고, 그 후 250메쉬 의 망으로 걸러 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보디이미드계 화합물 2, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.

[0168] (조제예 7)

[0169] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 316의 폴리카르보디이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 폴리카프롤락톤의 개환 중합물 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보디이미드기와 카르복실기를 완전히 반응시켰다. 또한, 프탈로시아닌 블루의 술폰화물 75.5g 을 넣고 약 100℃ 에서 카르보디이미드기와 술폰산이 완전히 반응할 때까지 반응시킨 후, PMAC 325.8부를 넣어 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄와 폴리에스테르 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보디이미드계 화합물 3, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.

[0170] (조제예 8)

[0171] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 316의 폴리카르보디이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 폴리카프롤락톤의 개환 중합물 84.6부를 넣고 약 100℃ 2시간 유지하여 카르보디이미드기와 카르복실기를 완전히 반응시켰다. 그리고, β -나프토산 19.9g 을 넣고 약 100℃ 에서 카르보디이미드기와 카르복실기를 완전히 반응할 때까지 반응시킨 후 PMAC 270.2부를 넣어 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄와 폴리에스테르 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보디이미드계 화합물 4, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.

[0172] (조제예 9)

[0173] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 당량 316의 폴리카르보디이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시키고, 이어서 말단에 카르복실기를 갖는 분

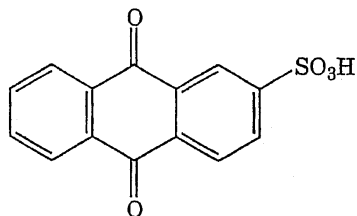
자량 2000의 프로필렌옥사이드의 개환 중합물 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보다이미드기와 카르복실기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 프로필렌옥사이드의 개환 중합물 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보다이미드기와 카르복실기를 완전히 반응시켰다. 그리고, β-나프토산 19.9g 을 넣고 약 100℃ 에서 카르보다이미드기와 카르복실기를 완전히 반응할 때까지 반응시킨 후, PMAC 270.2부를 넣어 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄와 폴리에테르 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보다이미드계 화합물 5, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.

[0174] (조제예 10)

[0175] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보다이미드 당량 316의 폴리카르보다이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 (메트)아크릴계 중합체 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보다이미드기와 카르복실기를 완전히 반응시켰다. 그리고, β-나프토산 19.9g 을 넣고 약 100℃ 에서 카르보다이미드기와 카르복실기를 완전히 반응할 때까지 반응시킨 후, PMAC 270.2부를 넣고 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄와 폴리아크릴 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보다이미드계 화합물 6, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.

[0176] (조제예 11)

[0177] 환류냉각관, 질소도입관, 교반막대, 온도계를 구비한 4구 플라스크에, 이소시아네이트기를 갖는 카르보다이미드 당량 316의 폴리카르보다이미드 화합물 50.0부, 분자량 1000의 폴리(3-메틸펜틸아디페이트)디올 115.7부를 넣고 약 100℃ 에서 5시간 유지하여 이소시아네이트기와 수산기를 반응시켰다. 이어서, 말단에 카르복실기를 갖는 분자량 2000의 (메트)아크릴계 중합체 84.6부를 넣고 약 100℃ 에서 2시간 유지하여 카르보다이미드기와 카르복실기를 완전히 반응시켰다. 그리고, 하기 식으로 나타내는 안트라퀴논 유도체 32.5g 을 넣고 약 100℃ 에서 카르보다이미드기와 카르복실기를 완전히 반응할 때까지 반응시킨 후, PMAC 282.8부를 넣어 분자 내에 안료 흡착성을 갖는 측쇄와 폴리아크릴 측쇄를 갖는 화합물 (안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보다이미드계 화합물 7, 고형분 50질량% 용액) 을 얻었다.



[0178]

<안료 분산 조성물의 조제>

[0179]

실시예 1 ~ 20

[0180]

[0181] 안료로서 C.I. 피그먼트 레드 242 (비표면적 90m²/g), 피그먼트 블랙 7, 피그먼트 그린 36, 피그먼트 레드 254, 카르보다이미드기를 갖는 카르보다이미드 화합물로서 카르보다이미드 화합물 1 ~ 4, 안료 흡착성을 갖는 측쇄 함유 카르보다이미드계 화합물 1 ~ 7, 카르보다이미드기와 반응하는 관능기를 가지며 또한 안료 표면에 흡착성을 갖는 색제 유도체 및 색제 중간체로서 β-나프토산, 2-카르복시피라딘, 술폰산기를 하나 갖는 프탈로시아닌 유도체, 술폰산기를 하나 갖는 안트라퀴논 유도체, 분산매체로서 PMAC 를 사용하여 표 1, 표 2 의 조성의 구성이 되도록 비드 밀로 하루밤낮, 온도 60℃ 로 혼련하여 실시예 1 ~ 20 의 안료 분산 조성물을 얻었다.

[0182] 비교예 1 ~ 8

[0183]

안료로서 C.I. 피그먼트 레드 242 (비표면적 90m²/g), 피그먼트 블랙 7, 피그먼트 그린 36, 피그먼트 레드 254, 안료 분산제로서 솔스파스 S24000 (상품명, 제네카사 제조), 색제 유도체 및 색제 중간체로서 술폰산기를 하나 갖는 프탈로시아닌 유도체, 술폰산기를 하나 갖는 안트라퀴논 유도체, 분산매체로서 PMAC 를 사용하여 표 1, 표 2 의 조성의 구성이 되도록 비드 밀로 하루밤낮, 온도 60℃ 로 혼련하여 비교예 1 ~ 8 의 안료 분산 조성물을 얻었다.

[0184] <평가시험>

- [0185] (안료 분산성)
- [0186] 실시예 1 ~ 5, 실시예 11, 실시예 12, 비교예 1, 비교예 8 의 각 안료 분산 조성물에 대하여, B 형 점도계를 사용하여 25℃ 에서의 점도 (초기점도) 를 측정하여 안료 분산성을 평가하였다. 평가결과는 표 1, 표 2 에 나타낸다.
- [0187] (분산안정성 1)
- [0188] 실시예 1 ~ 5, 실시예 11, 실시예 12, 비교예 1, 비교예 8 의 각 안료 분산 조성물에 대하여, 40℃ 의 항온실에 7일간 보존한 후 B 형 점도계를 사용하여 25℃ 에서의 점도 (경시 점도) 를 측정하여 분산안정성을 평가하였다. 평가결과는 표 1, 표 2 에 나타낸다.
- [0189] (분산안정성 2)
- [0190] 실시예 1 ~ 20, 비교예 1 ~ 8 의 각 안료 분산 조성물을 각각 유리병에 담아 뚜껑을 닫고 실온에서 7일 보존한 후의 상태를 하기 평가기준에 따라 평가하였다. 이 결과는 표 1, 표 2 에 나타낸다.
- [0191] 평가기준
- [0192] A : 증점, 침강물이 모두 인정되지 않는다.
- [0193] B : 가볍게 흔들면 원 상태로 돌아갈 정도의 증점이나 침강물이 인정된다.
- [0194] C : 강하게 흔들어도 원 상태로 돌아가지 않는 정도의 증점이나 침강물이 인정된다.
- [0195] (블리드성)
- [0196] 안료 유도체, 색소 유도체를 사용하고 있는 실시예 6 ~ 10, 비교예 3 ~ 7 의 각 안료 분산 조성물에 물을 넣어 혼합한 후 물을 추출하여, 물이 착색되었는지 아닌지 하기 평가기준에 따라 평가하였다. 이 결과는 표 1, 표 2 에 나타낸다.
- [0197] 평가기준
- [0198] A : 착색이 없다.
- [0199] B : 거의 착색이 없다.
- [0200] C : 착색이 있다.

표 1

	실시예										비교예						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
C.I 페그먼트 레드 242	16	16	16	16	16	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—
페그먼트 블랙 7 (중성)	—	—	—	—	—	20	20	—	—	—	—	20	20	20	—	—	—
페그먼트 그린 36	—	—	—	—	—	—	—	16	16	—	—	—	—	—	16	16	—
페그먼트 레드 254	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—	16
카르보다이미드 화합물 1 (고형분 40질량%)	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
카르보다이미드 화합물 2 (폴리아크릴레이트, 고형분 40질량%)	—	16	—	—	—	11.3	7.5	9.0	6.0	7.0	—	—	—	—	—	—	—
카르보다이미드 화합물 3 (폴리아크릴레이트, 고형분 40질량%)	—	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
카르보다이미드 화합물 4 (폴리아크릴레이트, 고형분 40질량%)	—	—	—	16	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β-나프토에산	0.8	0.8	0.8	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-카르복시페라진	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
분자중에 1개의 술폰산기를 갖는 프탈로시아닌 유도체	—	—	—	—	—	1.44	0.95	1.14	0.76	—	—	—	1.44	0.95	1.14	0.76	—
분자중에 1개의 술폰산기를 갖는 안트라퀴논 유도체	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39	—	—	—	—	—	—	0.39
술폰페스 24000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.4	6.0	4.5	3.0	3.6	2.4	2.8
PMAC	67.2	67.2	67.2	67.2	67.2	67.26	71.55	73.86	77.24	76.61	77.6	82.0	74.06	76.05	79.26	80.84	80.81
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
평균	20.0cp	23.0cp	25.0cp	15.0cp	14.0cp	—	—	—	—	—	>50poise	—	—	—	—	—	—
가	50.0cp	35.0cp	37.5cp	21.2cp	20.0cp	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
시	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	C	A	C	C
시험	—	—	—	—	—	A	A	A	A	A	—	—	C	C	C	C	C

[0201]

표 2

	실시에										비교예
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
C.I. 피그먼트 레드 242	16.0	16.0	—	—	—	—	—	16.0	16.0	16.0	8
피그먼트 블랙 7 (중성)	—	—	20.0	20.0	—	—	—	—	—	—	16.0
피그먼트 그린 36	—	—	—	—	16.0	16.0	—	—	—	—	—
피그먼트 레드 254	—	—	—	—	—	—	16.0	—	—	—	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 1 (고형분 50 질량부)	9.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 2 (고형분 50 질량부)	—	9.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 3 (고형분 50 질량부)	—	—	12.0	8.0	9.6	6.4	—	—	—	—	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 4 (고형분 50 질량부)	—	—	—	—	—	—	—	9.6	—	—	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 5 (고형분 50 질량부)	—	—	—	—	—	—	—	—	9.6	—	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 6 (고형분 50 질량부)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.6	—
안료혼작부 측색 염료 화합물 7 (고형분 50 질량부)	—	—	—	—	—	—	6.4	—	—	—	—
솔스펙스 24000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.8
PMAC	74.4	74.4	68.0	72.0	74.4	78.6	78.6	74.4	74.4	74.4	79.2
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
평가시점	20cp	15cp	—	—	—	—	—	—	—	—	50poise
40°C, 7 일 후의 점도	50cp	30cp	—	—	—	—	—	—	—	—	—
분산안정성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
블리드성	—	—	A	A	A	A	A	—	—	—	C

또, 표 1 및 표 2 에 있어서 조성을 나타내는 수치의 단위는 「부」이다.

<실시에 1 ~ 5, 8 ~ 12, 15 ~ 20, 비교예 1, 5 ~ 8 의 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물>

고속교반기를 사용하여 실시에 1 ~ 5, 8 ~ 12, 15 ~ 20, 비교예 1, 5 ~ 8 의 안료 분산 조성물과 다른 재료를 표 3 의 조성이 되도록 균일하게 혼합한 후, 구멍 직경이 3 μ m 인 필터로 여과하여 실시에 1 ~ 5, 8 ~ 12, 15 ~ 20, 비교예 1, 5 ~ 8 의 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물을 얻었다.

<평가시험>

(분산안정성)

실시에 1 ~ 5, 8 ~ 12, 15 ~ 20, 비교예 1, 5 ~ 8 의 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물을 각각 유리병에 담아 뚜껑을 닫고 실온에서 7일 보존한 후의 상태를 하기 평가기준에 따라 평가하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

평가기준

- [0210] A : 증점, 침강물이 모두 인정되지 않는다.
- [0211] B : 가볍게 흔들면 원 상태로 돌아갈 정도의 증점이나 침강물이 인정된다.
- [0212] C : 강하게 흔들어도 원 상태로 돌아가지 않는 정도의 증점이나 침강물이 인정된다.
- [0213] (레지스트 패턴의 현상성)
- [0214] 상기 분산안정성에서 A 또는 B 의 평가가 얻어진 컬러 필터용 안료 분산 레지스트 조성물을 스핀코터로 막두께 $1\mu\text{m}$ 가 되도록 유리기판 상에 도포하여 100°C 에서 3분간 프리베이크하였다. 얻어진 도막을 0.15% Na_2CO_3 수용액을 사용하여 현상하고, 미경화 부분의 레지스트 조성물을 완전히 제거할 수 있을 때까지의 시간으로 현상성을 평가하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0215] A : 30초 이내에 완전히 제거할 수 있다.
- [0216] B : 30초 초과 60초 이내에 완전히 제거할 수 있다.
- [0217] C : 60초를 초과해도 완전히 제거할 수 없다.
- [0218] <블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물의 조제>
- [0219] 고속교반기를 사용하여 실시예 6, 7, 13, 14, 비교예 2 ~ 4 의 안료 분산 조성물과 다른 재료를 표 4 의 조성이 되도록 균일하게 혼합한 후, 구멍 직경이 $3\mu\text{m}$ 인 필터로 여과하여 실시예 6, 7, 13, 14, 비교예 2 ~ 4 의 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물을 얻었다.
- [0220] <평가시험>
- [0221] (분산안정성)
- [0222] 실시예 6, 7, 13, 14, 비교예 2 ~ 4 의 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물을 각각 유리병에 담아 뚜껑을 닫고 실온에서 7일 보존한 후의 상태를 하기 평가기준에 따라 평가하였다. 평가결과는 표 4 에 나타낸다.
- [0223] 평가기준
- [0224] A : 증점, 침강물이 모두 인정되지 않는다.
- [0225] B : 가볍게 흔들면 원 상태로 돌아갈 정도의 증점이나 침강물이 인정된다.
- [0226] C : 강하게 흔들어도 원 상태로 돌아가지 않는 정도의 증점이나 침강물이 인정된다.
- [0227] (레지스트 패턴의 광학농도 (OD 치))
- [0228] 상기 분산안정성에서 A 또는 B 의 평가가 얻어진 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물을 스핀 코터를 사용하여 막두께 $1\mu\text{m}$ 가 되도록 유리기판 상에 도포하여 100°C 에서 3분간 프리베이크한 후 고압수은등으로 노광하고, 다시 230°C 에서 30분간 포스트베이크하여 솔리드부만으로 형성된 레지스트 패턴을 얻었다. 얻어진 각 솔리드부의 레지스트 패턴의 광학농도 (OD 치) 를 맥베스 농도계 (TD-931, 상품명, 맥베스사 제조) 로 측정하였다. 평가결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0229] (레지스트 패턴의 저항치)
- [0230] 상기 방법으로 얻어진 레지스트 패턴의 표면저항치를 저항측정기 (R8340/8340A, 상품명, 어드밴테스트사 제조) 로 측정하였다. 평가결과는 표 4 에 나타낸다.
- [0231] (레지스트 패턴의 현상성)
- [0232] 상기 분산안정성에서 A 또는 B 의 평가가 얻어진 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물을 스핀 코터로 막두께 $1\mu\text{m}$ 가 되도록 유리기판 상에 도포하여 100°C 에서 3분간 프리베이크하였다. 얻어진 도막을 0.15% Na_2CO_3 수용액을 사용하여 현상하고, 미경화 부분의 레지스트 조성물을 완전히 제거할 수 있을 때까지의 시간으로 현상성을 평가하였다. 평가결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0233] A : 30초 이내에 완전히 제거할 수 있다.
- [0234] B : 30초 초과 60초 이내에 완전히 제거할 수 있다.

[0235]

C : 60초를 초과해도 완전히 제거할 수 없다.

표 3

		칼리필터용 안료분산 액지스트 조성물																				비교예								
		실시예																												
		1	2	3	4	5	8	9	10	11	12	15	16	17	18	19	20	1	5	6	7	8								
안료분산조성물	실시예 1	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 2	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 3	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 4	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 5	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 8	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 9	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	실시예 10	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 11	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
촉매	실시예 15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	실시예 20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	비교예 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	비교예 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	비교예 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	비교예 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
합계	비교예 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BMA/MAA	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	
	DPEHA	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	이르가큐어 907	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	PGMEA	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	45.1	
평가	합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	분산안정성	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	C	C	C	C	
	현상성	B	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	—	—	—	—	—	—	—	—	
	가	B	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0236]

표 4

블랙 매트릭스용 인료분산 레지스트 조성물									
	실시에						비교예		
	6	7	13	14	2	3	4		
안 분 조 성 물 료 산 성	실시에 6	40.0	—	—	—	—	—		
	실시에 7	—	40.0	—	—	—	—		
	실시에 13	—	—	40.0	—	—	—		
	실시에 14	—	—	—	40.0	—	—		
	비교예 2	—	—	—	—	40.0	—		
	비교예 3	—	—	—	—	—	40.0		
	비교예 4	—	—	—	—	—	40.0		
	BMA/MAA 공중합체	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
DPEHA	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4		
이르가큐어 907	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9		
PGMEA	51.2	51.2	51.2	51.2	51.1	51.1	51.1		
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
분산안정성	A	A	A	A	C	B	C		
OD	3.9	3.8	3.9	3.8	—	3.8	—		
저항치	$\geq 1 \times 10^{13}$	$\geq 1 \times 10^{13}$	$\geq 1 \times 10^{13}$	$\geq 1 \times 10^{13}$	—	1×10^5	—		
현상성	B	B	B	B	—	C	—		

또, 표 3 및 표 4에 있어서, BMA/MAA 공중합체는 벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체를 나타내고, DPEHA는 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트를 나타내고, 이르가큐어 907은 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모노폴리노프로판-1-온(상품명, 치바 스페셜리티 케미컬즈사 제)를 나타내며, PGMEA는 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트를 나타낸다. 또한, 조성을 나타내는 수치의 단위는 「부」이다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 안료 분산 조성물은 상기 서술한 구성으로 이루어지고, 유동성, 분산안정성이 양호하기 때문에, 인쇄 잉크, 도료, 액정 컬러 필터용 또는 액정 블랙 매트릭스용 안료 분산 레지스트 조성물, 잉크젯용 잉크, 필기도 구용 잉크, 리본잉크, 액체현상제 등에 바람직하게 적용할 수 있는 것이다.