(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월11일
(11) 등록번호 10-1543933
(24) 등록일자 2015년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/56 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7012408
(22) 출원일자(국제) 2011년10월12일
심사청구일자 2013년05월14일
(85) 번역문제출일자 2013년05월14일
(65) 공개번호 10-2013-0102079
(43) 공개일자 2013년09월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/055919
(87) 국제공개번호 WO 2012/051264
국제공개일자 2012년04월19일
(30) 우선권주장
61/393,398 2010년10월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06336965 B1
US20090095200 A1
US07416601 B2

(73) 특허권자
캐보트 코포레이션
미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴, 스위트 1300, 투 씨포트 레인
(72) 발명자
키를리디스, 아가타겔로스
미국 02141 매사추세츠주 캠브릿지 유닛 521 세컨드 스트리트 20
샤크노비치, 알렉산더, 아이.
미국 02474 매사추세츠주 알링턴 브래들리 로드 43
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 33 항 심사관 : 이지민

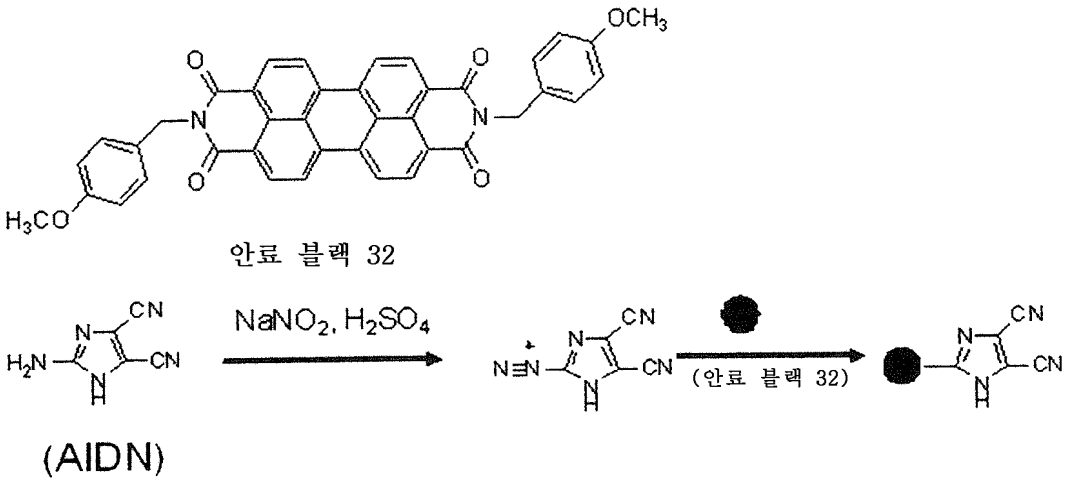
(54) 발명의 명칭 **표면 개질된 유기 블랙 안료, 표면 개질된 카본 블랙, 이들을 사용한 안료 혼합물, 및 이들을 함유하는 저유전율의 블랙 분산액, 코팅, 필름, 블랙 매트릭스 및 장치**

(57) 요 약

본 발명은, 표면 개질된 유기 블랙 안료, 표면 개질된 카본 블랙, 이러한 안료를 사용하여 형성된 안료 혼합물 및 분산액, 경화성 조성물, 블랙 매트릭스, 및 이들이 혼입되어 있는 제품에 관한 것이다. 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료에는 화학식 -X-Z의 하나 이상의 유기 기가 부착될 수 있는데, 상기 식에서, 안료에 직접적으로 부

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



착되는 X는, 아릴렌 기, 헤테로아릴렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기 또는 알크아릴렌 기를 나타내고, Z는 하나 이상의 이온성 기, 하나 이상의 이온화가능한 기, 하나 이상의 비이온성 기, 하나 이상의 중합체성 기 또는 그의 임의의 조합물을 나타낸다. 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료와 카본 블랙 안료 조합물, 저유전율의 블랙 분산액, 필름, 및 이들을 함유하는 블랙 매트릭스가 또한 개시된다. 이러한 블랙 매트릭스를 갖는 컬러 필터 온 어레이, 및 이러한 컬러 필터 온 어레이를 포함하는 액정 장치가 또한 개시된다. 이러한 다양한 물질의 준비 및 제조 방법이 또한 제시된다.

(72) 발명자

장, 칭링

미국 01821 매사추세츠주 빌러리카 아파트먼트 15 켄마르 드라이브 21

캐롤, 조셉, 비.

미국 23059 버지니아주 글렌 알렌 새들러릿지코트 4920

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 -X-Z의 하나 이상의 유기 기가 부착된 유기 블랙 안료를 포함하는 표면 개질된 유기 블랙 안료이며, 여기서 안료에 직접적으로 부착되는 X는 헤테로아릴렌 기를 나타내고, Z는 하나 이상의 이온성 기, 하나 이상의 이온화가능한 기, 하나 이상의 비이온성 기, 하나 이상의 중합체성 기 또는 그의 임의의 조합물을 나타내는 것인 표면 개질된 유기 블랙 안료.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 블랙 안료가 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 또는 그의 조합물인 표면 개질된 유기 블랙 안료.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, X가 치환 또는 비치환된 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 이속사졸릴렌, 티에닐렌, 푸릴렌 기, 플루오레닐렌, 피라닐렌, 피롤릴렌, 피리딜렌, 피리미딜렌, 인돌릴렌, 이소인돌릴렌, 퀴놀리닐렌, 이소퀴놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 카르바졸릴렌, 퓨리닐렌, 크산테닐렌, 디벤조푸릴렌, 2H-크로메닐렌 또는 그의 임의의 조합물이고,

상기 X가 치환될 경우, 하나 이상의 관능기로 치환되고, 상기 관능기는 R, OR, COR, COOR, OCOR, 카르복실레이트, 할로겐, CN, NR_2, SO_3H, 술포네이트, 술페이트, NR(COR), $CONR_2$, NO_2, PO_3H_2, 포스포네이트, 포스페이트, N-NR, SOR, NSO_2R을 포함하고, 상기 식에서 동일하거나 상이할 수 있는 R은 독립적으로, 수소, 분지형 또는 비분지형 C1-C20의 포화 또는 불포화된 탄화수소인,

표면 개질된 유기 블랙 안료.

청구항 5

유기 블랙 안료를 액체 반응 매질 중에서 하나 이상의 헤테로시클릭-아민으로부터 생성된 디아조늄 염과 반응시켜 하나 이상의 유기 기를 유기 블랙 안료의 표면에 부착시키는 것을 포함하는, 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료의 제조 방법.

청구항 6

제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물.

청구항 7

비히클, 임의적인 분산제 및 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 안료 분산액.

청구항 8

제7항에 있어서, 분산제가 존재하고, 페닐술포에틸아미노 기로써 유기 블랙 안료 표면에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 또는 폴리옥시알킬렌을 포함하는 것인 안료 분산액.

청구항 9

제7항에 있어서, 분산제가 존재하고, 유기 블랙 안료 표면에 직접적으로 부착된 -페닐-폴리옥시알킬렌을 포함하는 것인 안료 분산액.

청구항 10

제7항에 있어서, 분산제가 존재하고, 처리된 안료 표면에 대해 친화도를 갖는 다수개의 앵커링 부위를 갖는 중합체를 포함하는 것인 안료 분산액.

청구항 11

제10항에 있어서, 분산제 상의 앵커링 부위가 아미노 기, 카르복실산 기, 포스페이트 기, 4급 암모늄, 우레아, 우레탄 또는 아릴 기, 또는 그의 임의의 조합물을 포함하는 것인 안료 분산액.

청구항 12

용매 및 부착된 -페닐-폴리옥시알킬렌을 갖는 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 비-수성 안료 분산액.

청구항 13

비히클, 경화성 수지 및 제1항, 제2항, 및 제4항 중 어느 한 항의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 경화성 코팅 조성물.

청구항 14

비-수성 비히클, 경화성 수지 및 부착된 -페닐-폴리옥시알킬렌을 갖는 유기 블랙 안료를 포함하는 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 경화성 코팅 조성물.

청구항 15

비-수성 비히클, 경화성 수지, 및 부착된 -페닐술포에틸아미노-폴리옥시알킬렌을 갖는 유기 블랙 안료를 포함하는 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 경화성 코팅 조성물.

청구항 16

제13항에 있어서, 경화성 수지가 감광성 수지인 경화성 코팅 조성물.

청구항 17

제14항에 있어서, 경화성 수지가 감광성 수지인 경화성 코팅 조성물.

청구항 18

제15항에 있어서, 경화성 수지가 감광성 수지인 경화성 코팅 조성물.

청구항 19

염기성 pH 하에서 아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 디아조늄 염-처리된 안료를 아민-종결된 폴리알킬렌옥시드와 반응시켜 하나 이상의 중합체를 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료에 부착시키는 것을 포함하는, 중합체를 유기 블랙 안료를 포함하는 안료 상으로 공유적으로 부착시키는 방법.

청구항 20

제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙을 포함하는 과립.

청구항 21

제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물을 함유하는 수성 분산액을 제조한 다음, 혼합물을 건조시켜 과립을 형성시키는 것을 포함하는, 과립의 제조 방법.

청구항 22

경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하여 경화성 코팅을 형성시키고, 경화성 코팅을 상에 따라(imagewise) 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키고, 경화된 코팅을 현상 및 건조시킴으로써 형성된 블랙 매트릭스이며, 여기서

경화성 코팅 조성물은

a) 비히클,

b) 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료, 및 임의적으로

c) 카본 블랙

을 포함하는 것인 블랙 매트릭스.

청구항 23

제22항에 있어서, 하기 식을 만족시키는 1 MHz에서의 유전 상수(K) 및 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛)를 갖는 블랙 매트릭스.

$$\frac{K}{(\mathrm{OD}/\mu\mathrm{m})} \leq 10$$

청구항 24

제22항에 있어서, 10^{12} Ohm/sq 이상의 표면 저항률을 갖는 블랙 매트릭스.

청구항 25

제22항에 있어서, 1 마이크론의 두께에서 2의 광학 밀도를 갖는 블랙 매트릭스.

청구항 26

제22항에 있어서, 경화된 조성물이, 30 중량% 내지 100 중량%의 유기 블랙 안료 및 0 중량% 내지 70 중량%의 카본 블랙을 포함하는 블랙 안료를 포함하는 것인 블랙 매트릭스.

청구항 27

제22항에 있어서, 부착된 -페닐술포에틸아미노-폴리옥시알킬렌을 갖는 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 부착된 -페닐-폴리옥시알킬렌을 갖는 표면 개질된 유기 블랙 안료 중 적어도 하나를 포함하는 블랙 매트릭스.

청구항 28

제22항에 있어서, 카본 블랙이 20 cc/100 g 내지 50 cc/100 g의 DBP를 갖는 저구조(low structure)를 갖는 것인 블랙 매트릭스.

청구항 29

제22항에 있어서, 단독 블랙 안료로서의 카본 블랙으로써 제조된 필름과 비교시 감소된 IR 흡수를 갖는 블랙 매트릭스.

청구항 30

경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하여 경화성 코팅을 형성시키고, 경화성 코팅을 상에 따라 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키고, 경화된 코팅을 현상 및 건조시킴으로써 형성된 블랙 매트릭스이며, 여기서 경화성 코팅 조성물은

a) 비히클, 및

b) 부착된 -페닐술포에틸아미노-폴리옥시알킬렌 및 부착된 -페닐-폴리옥시알킬렌, 또는 그의 조합물 중 적어도 하나를 갖는 유기 블랙 안료를 포함하는 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료

를 포함하는 것인 블랙 매트릭스.

청구항 31

기판 상에 형성된 하나 이상의 박막 트랜지스터(TFT) 어레이, 및

상기 어레이 상에 직접적으로 위치한 적외 또는 근-적외 복사선-투명 층

을 포함하며,

상기 복사선-투명 층은 제22항의 블랙 매트릭스를 포함하는 것인

컬러 필터 온 어레이(COA) 구조.

청구항 32

제31항의 컬러 필터 온 어레이 구조를 포함하는 액정 디스플레이 장치.

청구항 33

제22항에 있어서, 하기 식을 만족시키는 1 MHz에서의 유전 상수(K) 및 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛)를 갖는 블랙 매트릭스.

$$\frac{K}{(\mathrm{OD}/\mu\mathrm{m})} \leq 7$$

청구항 34

제22항에 있어서, 하기 식을 만족시키는 1 MHz에서의 유전 상수(K) 및 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛)를 갖는 블랙 매트릭스.

$$\frac{K}{(\mathrm{OD}/\mu\mathrm{m})} \leq 5$$

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 35 U.S.C §119(e) 하에서, 2010년 10월 15일 출원된 선행하는 미국 가 특허 출원 번호 61/393,398을 우선권 주장하며, 상기 미국 가 출원의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

[0002] 1. 본 발명의 분야

[0003] 본 발명은, 표면 개질된 유기 블랙 안료, 표면 개질된 카본 블랙, 이들을 사용한 안료 혼합물, 및 이들을 함유하는 저유전율의 블랙 분산액, 코팅, 필름 및 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 블랙 매트릭스를 갖는 컬러 필터 온 어레이(color filter on array), 및 이러한 컬러 필터 온 어레이를 포함하는 액정 장치에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 다양한 물질의 제조 및 제작 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 2. 관련 기술의 설명

[0005] 전기 디스플레이 장치는 전기 정보를 화상으로 전환시킨다. 디스플레이 장치, 예컨대 액정 디스플레이(LCD) 장치, 전기영동 화상 디스플레이(EPID) 장치 등은 광학 특성, 예컨대 반사, 산란, 간섭 등을 사용하여 화상을 표시한다. 하나의 통상적인 LCD 장치는 박막 트랜지스터 액정 디스플레이(TFT-LCD)이다. 통상적인 TFT-LCD에는, 박막 트랜지스터(TFT) 어레이 기판, 컬러 필터 기판, 및 그 사이에 끼워진 액정 층이 포함되었다. 이러한 선행 TFT-LCD 장치에서, 통상적인 컬러 필터는 컬러 필터 유리(즉, 화소가 형성되는 박막 트랜지스터(TFT) 유리의 반대 전극)로부터 분리되어 있다. 이러한 선행하는 TFT-LCD 구성에서, TFT 유리로부터의 원래의 그리고 의도된 화소와 컬러 필터 RGB 화소의 완벽한 정렬은, 이러한 정렬에 의해 개구 또는 유효 화소 크기가 현저히 감소될 수 있고 그에 따라 빛이 누설될 수 있고 더욱 낮은 휘도가 얻어지기 때문에, 문제될 수 있다. 개구비 및 또한 해상도를 향상시키기 위해 LCD 장치의 COA-TFT 기판이 제공되는 컬러 필터 온 어레이(COA) 기술이 개발되었다. 컬러 필터 온 어레이 기술에서의 몇몇의 개발은, 예를 들어 미국 특허 번호 7,439,090 B2; 7,436,462 B2; 및

6,692,983 B1에 나타나 있다.

[0006] 블랙 매트릭스는, 개별 컬러 화소를 분리시켜서 상의 콘트라스트를 개선시키도록 컬러 디스플레이에 사용된 물질에 대한 일반명이다. 블랙 매트릭스는 예를 들어, TFT 어레이 기판 상에 컬러 필터가 제공되도록 적색, 녹색 및 청색 필터 층이 형성되는 영역을 형성시키기 위해 COA-TFT 구조의 TFT 어레이 기판 상에 패턴화되었다. LCD에서의 상기 블랙 매트릭스 층은 Cr/CrO의 증기 침착에 의해 제작되었다. 크로뮴 기재의 필름이 우수한 광 차폐 능력을 지니고 있다 하더라도, 금속 증기 침착 공정은 고가이다. 또한, 크로뮴의 사용 및 폐기에는 점점 더 제한적인 환경 규제가 가해지고 있다. 크로뮴 필름은 또한 낮은 저항률을 갖는데, 이는 LCD의 전기적 설계를, 가능한 설계 구성의 하위집합으로 제한시킨다. 잉크 젯 공정이 또한 LCD의 컬러 필터의 제작에 사용되었다. 한 형태의 잉크 젯 공정에서, 블랙 매트릭스와 같은 광 차폐 층이 컬러 필터 기판의 유리 기판 구성요소 상에 형성되고, 상기 블랙 매트릭스에 노광 및 현상 공정이 실시되어 블랙 매트릭스 상에 화소 영역이 형성된다. 블랙 매트릭스 조성물은 또한, 광경화성 조성물, 예컨대 포토레지스트 조성물로 제공되어 왔다.

[0007] 블랙 안료, 예컨대 카본 블랙은 저항성 블랙 매트릭스를 제조하기 위해 중합체 조성물에 사용되었다. 그러나, 전형적인 시스템은 전체 특성의 목적하는 균형을 제공할 수 없었다. 예를 들어, 카본 블랙 안료를 함유하는 블랙 매트릭스가 요구된 광 차폐 능력(즉, 1 마이크론 두께에서 3 초과의 광학 밀도(OD))을 제공할 수 있었다고는 하지만, 전형적으로 상기 필름은 단지 적절한 저항률만을 지닐 것이다. 대안적으로, 높은 저항성의 필름이 제조되면 OD는 전형적으로 낮아질 것이다.

[0008] 유기 기가 부착된 개질 안료가, 컬러 필터에 대한 블랙 매트릭스에 사용되도록 또한 개시되었다. 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 번호 2003-0129529 A1은 부분적으로, 하나 이상의 광중합가능 기 및 하나 이상의 이온 또는 이온가능 기를 포함하는 하나 이상의 중합체성 기가 부착된 안료를 사용하여 제조된 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 또한, 미국 특허 출원 공보 번호 2002-0020318 A1은 부분적으로, 하나 이상의 유기 이온성 기 및 하나 이상의 양쪽성 반대이온이 부착된 안료를 사용하여 제조된 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 또한, 미국 특허 출원 공보 번호 2002-0011185 A1은 부분적으로, 50 내지 200개의 탄소를 갖는 하나 이상의 알킬렌 또는 알킬 기가 부착된 안료의 사용에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 블랙 매트릭스 및 다른 용도에 대한 안료의 설계는, 선행하는 인식을 벗어나는 발전에 대한 기회를 갖는 영역인 것으로 본 발명자들에 의해 확인되었다. 본 발명자들은, 낮은 유전 상수, 높은 저항률, 높은 광학 밀도 및/또는 높은 IR 투명도 특성의 조합을 나타낼 수 있는, 우수한 전반적인 성능을 갖는 블랙 매트릭스 및 분산액을 제공하는 물질에 대한 필요를 예를 들어 인식하고, 적어도 부분적으로 해소하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 발명의 개요

[0011] 본 발명의 특성은, 표면 개질된 유기 블랙 안료를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 추가의 특성은, 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 특성은, 액체 비히클(vehicle), 및 표면 개질된 유기 블랙 안료를 자체적으로, 또는 카본 블랙 또는 다른 안료와 함께 함유하는 블랙 안료 분산액을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 추가의 특성은, 용매, 및 아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 연결을 통해 유기 블랙 안료에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 유기 블랙 안료에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두를 함유하는 비-수성 블랙 안료 분산액을 제공하는 것이며, 상기 안료는 적어도 어느 정도로는 자가 분산될 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 특징은, 용매, 및 APSES 연결을 통해 카본 블랙에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 카본 블랙에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두를 함유하는 비-수성 블랙 안료 분산액을 제공하는 것으로, 이에 의해 분산 보조제에 대한 필요가 감소되거나 배제될 수 있다.

[0016] 본 발명의 추가 특성은, 표면 개질된 유기 블랙 안료를 단독으로 또는 카본 블랙과 함께 사용하여 형성된 경화성 코팅 및 경화된 필름을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 특성은, APSES 연결을 통해 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 및 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌 중 하나 이상이 부착된 유기 블랙 안료, 또는 APSES 연결을 통해 아민 종결된 폴리옥시알킬렌 및 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두의 조합물 중 하나 이상이 부착된 카본 블랙을 사용하여 형성된, 경화성 코팅 및 경화된 필름을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 추가 특성은, 표면 개질된 유기 블랙 안료, 표면 개질되거나 개질되지 않은 카본 블랙, 또는 이둘 모두의 조합물을 함유하는 경화성 코팅을 사용하여 형성된 블랙 매트릭스를 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 특성은, 박막 트랜지스터 어레이 기판 상에, 표면 개질된 유기 블랙 안료를 단독으로 또는 표면 개질되고/되거나 개질되지 않은 카본 블랙과 함께 함유하는 경화성 코팅을 사용하여 형성된 블랙 매트릭스를 갖는 컬러 필터 온 어레이 구조를 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 추가 특성은, 박막 트랜지스터 어레이 기판 상에, 표면 개질된 유기 블랙 안료를 단독으로 또는 표면 개질되거나 개질되지 않은 카본 블랙과 함께 함유하는 경화성 코팅을 사용하여 형성된 블랙 매트릭스를 갖는 컬러 필터 온 어레이 구조를 갖는 액정 장치를 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 또 다른 특성은, 이러한 다양한 물질을 준비하고 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 추가 특성 및 이점은 후속하는 설명에서 부분적으로 설명될 것이고, 부분적으로는 그 설명으로부터 자명해질 것이거나, 또는 본 발명의 실시에 의해 습득될 수 있다. 본 발명의 목적 및 기타 이점들은, 하기 설명 및 첨부되는 청구범위에서 구체적으로 지시된 요소 및 조합에 의해 실현되고 달성될 것이다.

[0023] 본원에서 구현되고 광범위하게 설명된 바와 같이 본 발명의 목적에 따라 이러한 및 기타 이점을 얻기 위해, 본 발명은, 화학식 -X-Z의 하나 이상의 유기 기가 부착된 유기 블랙 안료를 갖는 표면 개질된 유기 블랙 안료이며, 여기서 안료에 직접적으로 부착되는 X는 아릴렌 기, 헤테로아릴렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기 또는 알크아릴렌 기를 나타내고, Z는 하나 이상의 이온성 기, 하나 이상의 이온화가능한 기, 하나 이상의 비이온성 기, 하나 이상의 중합체성 기 또는 그의 임의의 조합물을 나타내는 것인 표면 개질된 유기 블랙 안료에 관한 것이다. 상기 유기 블랙 안료는 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 또는 그의 조합물, 또는 다른 유기 블랙 안료일 수 있다. Z가 헤테로아릴렌 기인 경우에 유기 기의 안료로의 향상된 부착이 제공될 수 있다.

[0024] 본 발명은 또한, 유기 블랙 안료를 액체 반응 매질 중에서 하나 이상의 방향족-아민으로부터 생성된 디아조늄 염과 반응시켜 하나 이상의 유기 기를 안료의 표면에 부착시키는, 상기 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료 생성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방향족 아민은 예를 들어, 헤테로시클릭-아민일 수 있다.

[0025] 본 발명은 또한 상기 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료와, 표면 개질되고/되거나 개질되지 않은 카본 블랙의 혼합물에 관한 것이다.

[0026] 본 발명은 또한, 수성 또는 비수성 비히클, 임의적인 분산제, 상기 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료, 및 임의적으로 카본 블랙을 포함하는 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 상기 블랙 안료 분산액은, 비수성 비히클 또는 용매, 및 APSES 연결을 통해 유기 블랙 안료에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 대안적으로 유기 블랙 안료에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두를 함유할 수 있다. 분산 보조제에 대한 필요를 감소시키거나 배제할 수 있는 자가 분산 안료가 제공될 수 있다.

[0027] 본 발명은 또한, 용매, 및 APSES 연결을 통해 카본 블랙에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 카본 블랙에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두를 포함하는 표면 개질된 카본 블랙을 함유하는, 비-수성 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 이러한 비-수성 블랙 안료 분산액은 분산 보조제에 대한 필요를 감소시키거나 배제할 수 있다.

[0028] 본 발명은 또한, 상기 설명된 표면 개질된 카본 블랙을 포함할 수 있는 카본 블랙과 함께 또는 이러한 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료 자체만으로 형성된, 경화성 코팅 및 경화된 필름에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 설명된 표면 개질된 카본 블랙은 포함하지만 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료는 반드시 포함하지는 않는, 경화성 코팅에 관한 것이다.

[0029] 본 발명은 또한, 중합체가, 염기성 pH 하에서 APSES 디아조늄 염-처리된 안료와 아민-종결된 폴리알킬렌 옥시드와의 반응을 통하여 유기 블랙 안료, 카본 블랙, 또는 이둘 모두로부터 선택된 안료에 부착되는 것인 중합체를 상기 안료 상으로 공유적으로 부착시키는 방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명은 또한, 상기 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙을 포함하는 과립에 관한 것이다. 본

발명은 또한, 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물을 함유하는 수성 분산액을 제조한 다음, 상기 혼합물을 건조, 예컨대 분무 건조시켜서 과립을 형성시키는 것을 포함하는, 과립 제조 방법에 관한 것이다.

[0031] 본 발명은 또한, 경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하여 경화성 코팅을 형성시키고, 경화성 코팅을 상에 따라(imagewise) 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키고, 경화된 코팅을 현상 및 건조시킴으로써 형성된 블랙 매트릭스이며, 여기서 경화성 코팅 조성물은 a) 비히클, b) 상기 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료, 및 임의적으로 c) 카본 블랙, 예컨대 상기 설명된 표면 개질된 카본 블랙을 포함하는 것인 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 상기 경화된 조성물은 예를 들어, 약 20 중량% 내지 약 60 중량%의 총 블랙 안료를 포함할 수 있다. 상기 전체 블랙 안료는 예를 들어, 약 30 중량% 미만의 카본 블랙을 포함할 수 있고, 상기 블랙 안료의 나머지는 상기 설명된 표면 개질된 유기 블랙 안료일 수 있다. 상기 블랙 매트릭스는 예컨대 20 미만, 또는 15 미만, 또는 10 미만의 낮은 유전 상수를 지닐 수 있다. 상기 블랙 매트릭스는 10^{12} Ohm/sq 이상, 또는 10^{13} Ohm/sq 이상, 또는 10^{14} Ohm/sq 이상의 표면 저항률을 지닐 수 있고/있거나, 1 마이크론의 두께에서 2 이상, 또는 1 마이크론의 두께에서 3 이상, 또는 1 마이크론의 두께에서 4 이상의 광학 밀도를 지닐 수 있다. 상기 카본 블랙은 예를 들어, 약 20 cc/100 g 내지 약 50 cc/100 g의 DBP를 갖는 저구조(low structure)를 갖는 개질된 카본 블랙 생성물일 수 있다.

[0032] 본 발명은 또한 경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하여 경화성 코팅을 형성시키고, 경화성 코팅을 상에 따라 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키고, 경화된 코팅을 현상 및 건조시킴으로써 형성된 블랙 매트릭스이며, 여기서 경화성 코팅 조성물은 a) 비히클, 및 b) 상기 표면 개질된 카본 블랙 중 하나 이상을 포함하는 것인 블랙 매트릭스에 관한 것이다.

[0033] 본 발명은 또한, 기판 상에 형성된 하나 이상의 박막 트랜지스터(TFT) 어레이, 및 상기 어레이 상에 직접적으로 위치한 적외 또는 근적외 복사선-투명 층을 포함하는 컬러 필터 온 어레이(COA) 구조이며, 상기 복사선-투명 층은 상기 설명된 블랙 매트릭스를 포함할 수 있는 것인 컬러 필터 온 어레이(COA) 구조에 관한 것이다.

[0034] 본 발명은 또한 상기 설명된 컬러 필터 온 어레이 구조를 포함하는 액정 디스플레이 장치에 관한 것이다.

[0035] 지금까지의 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명 둘 모두는 단지 예시 및 설명을 위한 것이고, 청구된 대로 본 발명의 추가 설명을 제공하도록 의도됨이 이해되어야 한다.

[0036] 본원에 포함되고 본원의 일부를 구성하는 첨부되는 도면은 본 발명의 측면을 예시하고, 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하도록 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은, 본 발명의 실시예에 따라 APSES 연결을 통해 표면 개질된 안료에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌기를 갖는 표면 개질된 안료를 제조하기 위한 반응식이다.

도 2는, 본 발명의 실시예에 따라 한 단계 디아조늄 반응으로 안료 표면에 직접적으로 부착될 수 있는 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌의 구조를 도시한다.

도 3은 본 발명에 따른 블랙 매트릭스 층을 포함하는 액정 디스플레이 장치의 개략도이다.

도 4는, 본 발명의 실시예에 따라 이미다졸-관능화 페릴렌 블랙이 얻어지도록 이미다졸 (즉, 2-아미노-4,5-디시아노-1H-이미다졸, AIDN) 기재의 디아조늄 염으로 처리한 페릴렌 블랙(안료 블랙 32)을 포함하는 표면 개질된 안료를 제조하기 위한 반응 개략도이다.

도 5는 필름 내 표면 개질된 카본 블랙의 다양한 중량 분율, 및 유전 상수 및 광학 밀도의 생성되는 측정치를 플롯팅하는 그래프이다.

도 6은 상이한 표면 개질된 페릴렌 블랙/카본 블랙 비를 갖는 필름의 광학 밀도에 대한 유전 상수를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명의 상세한 설명

[0039] 본 발명은 부분적으로, 표면 개질된 유기 블랙 안료, 상기 유기 블랙 안료와 카본 블랙 안료 조합물, 및 이들을 함유하는 저유전율의 블랙 분산액, 필름 및 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이러한 블랙 매트

릭스를 갖는 컬러 필터 온 어레이, 및 이러한 컬러 필터 온 어레이를 포함하는 액정 장치에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 아민 또는 아닐린 관능화 폴리옥시알킬렌 또는 그 유도체의, 표면 개질된 유기 블랙 안료 표면으로의 디아조늄 부착에 기초하여 개선된 분산력을 가질 수 있는, 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙에 관한 것이다.

[0040] 몇몇의 디지털 화상형성 응용예(예를 들어, LCD의 컬러 필터 내 블랙 매트릭스, 전자사진용 토너 등)에서는, 복합체 또는 필름이 광 차단성이면서 또한 전기 저항성인 것이 중요하다. 몇몇의 표면 유도체화된 카본 블랙을 단독으로 사용하면, 그러한 복합체/필름의 광 흡수(흑색도(blackness)) 및 전기 전도성을 균형맞출 수 있다. 설명된 대로, 통상적인 컬러 필터는 컬러 필터 유리, 예를 들어 화소가 형성되는 박막 트랜지스터(TFT) 유리의 반대 전극으로부터 분리되어 있어서, 컬러 필터 RGB 화소를 TFT 유리로부터의 원래의 그리고 의도된 화소와 완벽하게 정렬시키는 문제를 일으키고, 이에 의해 개구 또는 유효 화소 크기가 감소된다. 본 발명은 부분적으로, TFT 화소와 컬러 필터 RGB 화소 사이에서의 정렬 문제를 적어도 부분적으로 또는 본질적으로 완전하게 해소하도록 컬러 필터 온 어레이(COA) 구성의 컬러 필터를 컬러 필터 유리 상으로 직접적으로 위치시키는 것을 용이하게 하는, 독특한 COA 물질에 관한 것이다. 유효 개구 크기는 그러한 COA 방법을 사용하여 50% 이하까지 증가될 수 있고 전력 소비는 감소될 수 있는 것으로 추정된다. 또한, 제작 비용 또한 더욱 낮아질 것으로 예상된다. 그러한 COA 응용예에 대한 블랙 매트릭스의 또 다른 요건은, 블랙 매트릭스 층이 TFT 어레이와 직접적으로 접촉될 수 있기 때문에 부유 용량을 방지하도록 블랙 매트릭스 층의 더욱 낮은 유전 상수가 요구될 수 있다. 반도체 제작에서, 낮은 κ 유전체는 이산화실리콘에 비해 작은 유전 상수를 갖는 물질이다. 실리콘 칩에서 일반적으로 사용된 절연 물질인 SiO_2의 유전 상수는 약 3.9일 수 있다. 카본 블랙 자체는 전형적으로 실리카보다 훨씬 더 높은 유전 상수를 갖는다. 몇몇의 미가공(raw) 유기 블랙 안료는 카본 블랙보다 상당히 더 낮은 유전 상수를 갖는다. 그러나, 비교적 낮을 수 있다 하더라도(예를 들어, 1 마이크론 두께에서 2 이상의 광학 밀도가 허용될 수 있다) 상기 설명된 COA 장치의 광학 밀도(OD) 요건은 미가공 유기 블랙 안료 단독에 의해서는 충족될 수 없다. 또한, 블랙 매트릭스 제조에서 사용하기에 편리한 몇몇의 용매, 예컨대 예를 들어 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 및 다른 분산제(예를 들어, 폴리아민 기재 분산제 또는 카르복실산 분산제) 중에서, 미가공 유기 블랙 안료(예를 들어, 페릴렌 블랙)의 안정적이거나 가공가능한 분산액을 제조하는 것은 어려울 수 있다.

[0041] 본 발명의 발견은 적어도 부분적으로, 예컨대 디아조늄 화학성 또는 다른 부착 기술에 의한 유기 블랙 안료(예를 들어, 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙)의 표면 개질은 유기 블랙 안료(예를 들어, 페릴렌 블랙)의 표면과 그러한 분산제 사이에서의 상호작용을 개선시키고, 그러한 분산액 중에서 유기 블랙 안료(예를 들어, 페릴렌 블랙)의 안전한 분산을 제공하는 것을 확인되었다. 본 발명의 표면 개질된 유기 블랙 안료는 예컨대, 이 블랙 안료가 분산될 수 있는 중합체 매트릭스의 유전 상수와 비교가능한 낮은 유전 상수를 지닐 수 있고, 결과적으로 이러한 매트릭스와 더욱 상용성인 적합한 관능기를 사용하여 이러한 유기 블랙 안료를 표면 개질시킴으로써 현저히 우수한 컬러 특성(토너에 대한 화상 밀도, 또는 블랙 매트릭스에 대한 광학 밀도)이 얻어질 수 있다. 개질된 유기 블랙 안료를 단독으로 사용한 경우에 흑색도 또는 컬러가 적절하지 않은 경우, 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료는 카본 블랙, 예컨대 높은 침투 문턱값을 갖는 저구조의 카본 블랙으로 대체될 수 있고, 필름의 전기 저항률 또는 유전 상수를 손상시키지 않으면서 토너 또는 블랙 매트릭스 필름의 흑색도(즉, 광학 밀도)에 기여할 수 있는 것으로 확인되었다. 이러한 블랙 안료 생성물을 함유하는 블랙 매트릭스는 1 마이크론 두께에서 2 이상의, 또는 1 마이크론 두께에서 3 이상의, 또는 1 마이크론 두께에서 4 이상의 광학 밀도를 지닐 수 있다. 일반적인 카본 블랙을 단독으로 사용하여 유사한 안료 로딩 수준에서 제형화된 필름은 30 내지 300의 유전 상수, 또는 낮은 OAN 카본 블랙을 사용하여서는 20 내지 25의 유전 상수, 또는 디아조늄 개질된 카본 블랙을 사용하여서는 10 내지 20의 유전 상수, 또는 중합체 개질된 카본 블랙을 사용하여서는 5 내지 15의 유전 상수를 지닐 수 있는 반면, 본 발명의 블랙 안료를 사용하여 제형화되는, 1 마이크론 두께에서 약 3의 광학 밀도를 갖는 필름은 예를 들어, 표면 개질된 유기 블랙에 대하여 약 4 내지 약 6의 유전 상수를 지닐 수 있다. 본 발명의 블랙 안료를 사용하여 제형화되는, 1 마이크론 두께에서 약 2의 광학 밀도를 갖는 필름은 예를 들어, 개질되지 않은 카본 블랙을 사용하는 경우의 유전 상수의 약 90%보다 작은, 디아조늄 개질된 카본 블랙을 사용하는 경우의 유전 상수를 지닐 수 있고; 중합체 개질된 카본 블랙을 사용하는 유전 상수는 개질되지 않은 카본 블랙을 사용하는 경우의 유전 상수의 80%보다 작을 수 있고; 본원에 개시된 것과 같은 표면 개질된 유기 블랙 안료와 카본 블랙의 배합물의 유전 상수는, 로딩에 따라 다르지만, 대략적으로 개질되지 않은 카본 블랙의 유전 상수의 약 25% 내지 약 80%, 또는 다른 값일 수 있다. 본 발명의 표면 개질된 안료를 함유하는 블랙 매트릭스는, 약 10^{12} Ohm/sq 이상의, 또는 약 10^{13} Ohm/sq 이상, 또는 약 10^{14} Ohm/sq 이상의 표면 저항률을 지닐 수

있고/있거나, 20 미만, 또는 15 미만, 또는 10 미만, 또는 다른 값의 유전 상수 k를 지닐 수 있다. 상기 블랙 매트릭스는, $\frac{K}{OD/um} \leq 10$, $\frac{K}{OD/um} \leq 7$ 또는 $\frac{K}{OD/um} \leq 5$ 이도록 하는, 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛) 및 1 MHz에서 유전 상수(K)를 지닐 수 있다. 블랙 매트릭스가 표면 개질된 유기 블랙 안료와 카본 블랙의 배합물로 제형화되는 경우에, 이 블랙 매트릭스는 상업적인 개질된 카본 블랙인 안료로 제조된 유사 블랙 매트릭스 제형과 비교하여 감소된 유전 상수를 지닐 수 있다. 설명된 대로, 표면 개질된 유기 블랙 안료와 카본 블랙의 배합물로 제형화된 블랙 매트릭스의 광학 밀도는 카본 블랙 없이 제형화된 블랙 매트릭스의 광학 밀도보다 더 클 수 있다. 카본 블랙 중에서, 안료로 디아조늄 개질된 카본 블랙을 단독으로 사용하여 제조된 블랙 매트릭스 필름은 전형적으로, 개질되지 않은 카본 블랙 및/또는 중합체 개질된 카본 블랙을 블랙 안료로 사용하여 제조된 필름보다 더 낮은 유전 상수를 지닐 수 있다.

[0042] 몇몇의 블랙 매트릭스 필름에서, 허용가능한 균형맞춰진 성능은, 전체 블랙 착색제 또는 블랙 안료가 약 30% 내지 약 100%, 또는 약 50% 내지 약 99%, 또는 약 70% 내지 약 95%의 표면 개질된 유기 블랙 안료, 및 0 내지 약 70%, 또는 약 1% 내지 약 50%, 또는 약 5% 내지 약 20%의 카본 블랙을 갖는 필름에 의해 얻어질 수 있으며, 여기서 모든 중량 퍼센트는 블랙 안료의 전체 중량을 기준으로 한 것이다. 이러한 유기 블랙 안료의 표면 개질에 의해, 안료에 특정의 다른 바람직한 특성, 예컨대 수성 또는 유기 용매 시스템 중에서의 개선된 분산력, 분산제와의 개선된 상용성, 코팅에서의 개선된 분산 품질 등이 제공될 수 있다. 이러한 유기 블랙 안료는 적외선(IR) 투명할 수 있다. 구체적인 이론에 결합시키지 원치 않지만, 유기 블랙 안료의 표면 개질, 및 향상된 광학 품질이 유용한 경우 아마도 이들 안료를 카본 블랙과 배합시킴으로써, IR 흡수가 감소된 우수한 블랙 코팅이 얻어질 수 있는 것으로 생각된다. 이러한 다양한 요구를 충족시킬 수 있는 표면 개질된 유기 블랙 안료, 및 이러한 안료와 카본 블랙의 배합물이 본원에서 제시된다.

[0043] 본 발명의 또 다른 발견은, 용매, 및 APSES 연결을 통해 자가 분산되는 표면 개질된 안료에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 상기 안료에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두를 포함하는 자가 분산되는 표면 개질된 안료(예를 들어, 유기 블랙 안료, 또는 카본 블랙, 또는 이둘 모두)를 함유하는, 비-수성 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 이러한 비-수성 블랙 안료 분산액은 상기 분산액, 또는 처리된 안료를 함유하는 다른 코팅가능한 조성물을 안정화시키고 겔화를 방지하는 분산 보조제에 대한 필요를 감소시키거나 배제할 수 있다.

[0044] 설명한 대로, 본 발명은 부분적으로, 표면 개질된 유기 블랙 안료에 관한 것이다. 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료 생성물은 하나 이상의 유기 기가 부착된 유기 블랙 안료를 포함할 수 있다. 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료에는 화학식 -X-Z의 하나 이상의 유기 기가 부착될 수 있는데, 상기 식에서 안료에 직접적으로 부착된 제1 화학 기인 X는, 아릴렌 기, 헤테로아릴렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기 또는 알크아릴렌 기를 나타내며, Z는 제2 화학 기를 나타낸다. Z는 비-중합체성 또는 중합체성일 수 있다. Z는 예를 들어, 이온성 기, 하나 이상의 이온화가능한 기, 하나 이상의 비이온성 기, 또는 그의 임의의 조합물일 수 있다. Z는 중합체성일 수 있다. 상기 중합체성 기는 예를 들어, 아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 연결을 사용하여 안료 표면에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 상기 안료에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌일 수 있다.

[0045] 본원에 사용된 상기 용어 "유기 블랙 안료"는, 임의의 유기 블랙 안료를 지칭한다. 유기 블랙 안료는 카본 블랙이 아니다. 유기 블랙 안료의 적합한 부류에는, 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 및 그의 조합물이 포함된다. 아닐린 블랙의 대표 예에는, 안료 블랙 1이 포함된다. 페릴렌 블랙의 대표 예에는, 안료 블랙 31 및 안료 블랙 32(바스프 페릴렌 블랙, 예를 들어 팔리오겐(PALIOGEN)® 블랙 L0086)이 포함된다. 이러한 블랙들은 표면 유도체화 유기 블랙 안료를 제공하기 위해 표면 개질되는 출발 물질로 사용될 수 있다.

[0046] 표면 개질된 유기 블랙 안료는, 유기 화학 기가 안료에 부착되게 하는(예를 들어, 화학적으로 부착된, 공유적으로 부착된) 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 이에 의해, 흡착된 기, 예를 들어 중합체, 계면활성제 등과 비교하여 상기 기의 안료 상으로 더욱 안정한 부착이 제공될 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료는 미국 특허 번호 5,554,739; 5,707,432; 5,837,045; 5,851,280; 5,885,335; 5,895,522; 5,900,029; 5,922,118; 6,042,643; 6,398,858; 7,175,946; 미국 특허 출원 공보 번호 2003-0129529 A1; 2002-0020318; 2002-0011185 A1; 및 2006-0084751 A1, 및 PCT 공보 번호 WO 99/23174에 기재된 방법을 사용하고 채택하여 제조될 수 있고, 상기 특허, 특허 출원 공보 및 PCT 공보의 전문은 본원에 참고로 포함된다. 이러한 참고문헌들에는 부분적으로, 관능기를 안료에 부착시키기 위해 디아조늄 화학성을 사용하는 것이 기재되어 있다. 이러한 방법들은 본 발명의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 형성시키기 위해 채택되고 사용되었다.

[0047] 이러한 포함된 참고문헌 중 하나 이상에 개시된 방법들은, 하나 이상의 디아조늄 염과, 유기 블랙 안료 물질(또는 카본 블랙), 예컨대 부착 기를 사용하여 아직까지 표면 개질되지 않은 미가공 유기 블랙 안료와의 반응을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명에 따르면, 디아조늄 염은 하나 이상의 디아조늄 기를 갖는 유기 화합물이다. 본 발명의 몇몇의 방법에서, 디아조늄 염은 유기 블랙 안료 물질과 반응하기 전에 제조될 수 있거나, 보다 바람직하게는 인용된 참고문헌에 공지된 것과 같은 기술을 사용하여 계내에서 생성될 수 있다. 계내에서의 생성에 의해 또한 불안정한 디아조늄 염, 예컨대 알킬 디아조늄 염을 사용할 수 있게 되고, 디아조늄 염의 불필요한 취급 또는 조작이 방지된다. 본 발명의 특히 바람직한 방법에서, 아질산 및 디아조늄 염 둘 모두가 계내에서 생성될 수 있다.

[0048] 디아조늄은, 당업계에 공지된 바와 같이, 1급 아민, 아질산염 및 산을 반응시켜 생성될 수 있다. 상기 아질산염은 임의의 금속 아질산염, 바람직하게는 아질산리튬, 아질산나트륨, 아질산칼륨, 또는 아질산아연, 또는 임의의 유기 아질산염, 예컨대 이소아밀 니트라이트 또는 에틸 니트라이트일 수 있다. 상기 산은 디아조늄 염의 생성에 효과적인 임의의 유기 또는 무기 산일 수 있다. 바람직한 산에는, 질산 HNO_3, 염산 HCl 및 황산 H_2SO_4이 포함된다. 상기 디아조늄 염은 또한 1급 아민과 이산화질소의 수용액을 반응시켜 생성될 수 있다. 이산화질소의 수용액 NO_2/H_2O은 디아조늄 염을 생성시키는데 필요한 아질산을 제공한다. 일반적으로, 1급 아민, 아질산염 및 산으로부터 디아조늄 염을 생성시키는 경우에, 아민을 기준으로 2 당량의 산이 필요하다. 계내 공정에서, 디아조늄 염은 1 당량의 산을 사용하여 생성될 수 있다. 1급 아민이 강산 기를 함유하는 경우, 개별 산을 첨가하는 것은 본 발명의 방법에서 필요하지 않을 수 있다. 1급 아민 기 또는 산 기는 산의 필요한 당량 중 하나 또는 둘 모두를 공급할 수 있다. 1급 아민이 강산 기를 함유하는 경우, 바람직하게는 0 내지 1 당량의 추가 산이 본 발명의 방법에 첨가되어 계내에서 디아조늄 염을 생성시킬 수 있다. 그러한 1급 아민의 한 예는, 파라-아미노벤젠술폰산(술파닐산)이다.

[0049] 일반적으로, 디아조늄 염은 열적으로 불안정하다. 디아조늄 염은 전형적으로 저온, 예컨대 0 내지 5℃에서 용액으로 제조되고, 염의 분리 없이 사용된다. 몇몇 디아조늄 염의 용액을 가열시키면 질소가 방출될 수 있고, 산성 매질 중에서 상응하는 알콜 또는 염기성 매질 중에서 유기 자유 라디칼이 형성될 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법을 실시하기 위해서, 디아조늄 염은 유기 블랙 안료 물질과 반응될 수 있도록 단지 충분히 안정해야 한다. 따라서, 본 발명의 방법은 그렇지 않은 경우 불안정하고 분해되는 것으로 간주된 몇몇의 디아조늄 염을 사용하여 실시될 수 있다. 몇몇의 분해 방법은 유기 블랙 안료 물질과 디아조늄 염 사이에서의 반응과 경쟁할 수 있고, 유기 블랙 안료 물질에 부착된 유기 기의 전체 수를 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 반응은, 많은 디아조늄 염이 분해되기 쉬울 수 있는 고온에서 실시될 수 있다. 고온은 또한 반응 매질 중에서 디아조늄 염의 용해도를 유리하게 증가시키고, 공정 동안 그의 취급을 개선시킬 수 있다. 그러나, 고온에서는 다른 분해 공정으로 인해 디아조늄 염이 약간 손실될 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 계내에서 디아조늄 염을 형성시키기 위해 시약을, 반응 매질, 예를 들어 물 중의 유기 블랙 안료 물질의 혼합물 또는 현탁액에 첨가함으로써 실시될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 사용되는 혼합물 또는 현탁액은 이미 디아조늄을 생성시키기 위한 하나 이상의 시약을 함유할 수 있고, 본 발명의 방법은 남아있는 시약을 첨가함으로써 실시될 수 있다. 디아조늄 염을 형성시키는 반응은 유기 화합물 상에서 일반적으로 확인된 매우 다양한 관능기와 상용성이다. 따라서, 유기 블랙 안료 물질과의 반응을 위해 단지 디아조늄 염 만을 사용할 수 있다는 사실은 본 발명의 방법을 제한할 수 있다. 본 발명의 방법은 또한, 디아조늄 염과 유기 블랙 안료 물질 사이에서의 반응이 진행될 수 있게 하는 임의의 반응 매질 중에서 실시될 수 있다. 상기 반응 매질은 예를 들어 용매 기재 시스템일 수 있고, 상기 용매는 양성자성 용매, 비양성자성 용매, 또는 용매 혼합물일 수 있다. 디아조늄 화학성에 대한 다른 상세사항은 상기 인용된 참고문헌 중 하나 이상에서 확인될 수 있다.

[0050] 따라서, 표면 개질된 유기 블랙 안료는 예를 들어, 액체 반응 매질 중에서 유기 블랙 안료, 예컨대 페릴렌 블랙을 디아조늄 염과 반응시켜 하나 이상의 유기 기(또는 화학 기)를 유기 블랙 안료의 표면에 부착시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 디아조늄 염은 안료에 부착되는 유기 기를 함유할 수 있다. 디아조늄 염은 하나 이상의 디아조늄 기를 갖는 유기 화합물이다. 반응 매질에는 극성 매질이 포함될 수 있다. 반응 매질에는 물, 물 함유 임의 매질, 및 알콜 함유 임의 매질이 포함될 수 있다. 물은 바람직한 매질일 수 있다. 표면 개질된 유기 블랙 안료(예를 들어, 표면 개질된 페릴렌 블랙 생성물)를 제조하는 경우, 디아조늄 염은 유기 블랙 안료와 반응할 수 있도록 단지 충분히 안정해야 한다. 따라서, 상기 반응은 그렇지 않으면 불안정하고 분해되는 것으로 간주되는 몇몇의 디아조늄 염을 사용하여 실시될 수 있다. 몇몇의 분해 공정은 유기 블랙 안료와 디아조늄 염 사이에서의 반응과 경쟁할 수 있고, 착색된 안료에 부착된 유기 기의 전체 수를 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 반응은, 많은 디아조늄 염이 분해되기 쉬울 수 있는 고온에서 실시될 수 있다. 고온은 또한 반응 매질 중에서

디아조늄 염의 용해도를 유리하게 증가시킬 수 있고, 그 공정 동안에 디아조늄 염의 취급을 개선시킬 수 있다. 설명된 대로, 디아조늄 염은 계내에서 제조될 수 있다. 본 발명의 표면 개질된 유기 블랙 안료(예를 들어, 표면 개질된 유기 블랙 안료 생성물)가 어떠한 부산물 또는 미부착 염을 함유하지 않는 것이 바람직할 수 있다.

[0051] 제조 방법에서, 유기 블랙 안료, 예컨대 페릴렌 블랙은 묽은, 용이하게 교반된, 수성 슬러리로 존재하는 경우에 또는 유기 블랙 안료 펠릿 형성을 위한 적당량의 물의 존재 하에서 디아조늄 염과 반응할 수 있다. 필요한 경우, 유기 블랙 안료 펠릿은 통상적인 펠릿화 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 사용되는 경우 다른 착색된 안료, 예컨대 카본 블랙은 유사하게 디아조늄 염과 반응될 수 있다. 또한, 표면 개질된 유기 블랙 안료가, 예를 들어 분산액 또는 코팅 중에서와 같은 다른 상이한 착색된 안료 또는 카본 블랙과 함께 사용되는 경우에, 상기 유기 블랙 안료 및 카본 블랙은, 상기 분산액 또는 코팅 내에서 표면 개질된 유기 블랙 안료의 원치않는 침전 또는 침강을 방지하기 위해, 공정 중에서 디아조늄 염과 반응시키기 전에 미세 입자 크기(particle size)로 분쇄될 수 있다. 유기 블랙 안료 상의 유기 기의 양이 콜로이드 안정성을 제공하기에 충분하지 않은 경우에, 분산액 또는 코팅 중에서 입자의 추가 안정화 수단이 필요할 수 있다. 그러한 하나의 수단은 분산제의 사용일 수 있다.

[0052] 설명된 대로, 기 X는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기 또는 알크아릴렌 기를 나타낼 수 있다. X는 안료에 직접적으로 부착되고 Z 기로 추가로 치환된다. X는 바람직하게는 안료 표면과 Z 기 사이에서 직접적으로 결합될 수 있는 연결 기(예를 들어, 연결시키는 디라디칼)일 수 있다. 상기 아릴렌 및 헤테로아릴렌 기는, 하나 이상의 고리를 함유하는 불포화 고리형 탄화수소를 포함하나 이로 제한되지 않는 방향족 기일 수 있다. 상기 헤테로아릴렌 기에 대해서, 방향족 기의 하나 이상의 고리 탄소가 헤테로 원자(즉, 비-탄소 원자)로 치환된다. 방향족 기의 수소는 치환 또는 비치환될 수 있다. 설명된 대로, X는 헤테로아릴렌 기를 나타낼 수 있다. 유기 블랙 안료 표면, 예컨대 페릴렌 블랙 표면을 처리하기 위해 헤테로사이클 기재의 디아조늄 염을 포함하는 디아조늄 화학성 방법을 사용하면, 표면 개질 기의 부착이 더욱 용이해질 수 있음이 확인되었다. 구체적인 이론에 결합시키기 원치 않지만, 헤테로시클릭 고리는 안료 상에서 탈활성화되기 덜 쉬울 수 있는 것으로 생각된다.

[0053] 상기 헤테로아릴렌 기는, 예를 들어 하나 이상의 헤테로원자(예를 들어, 1개, 2개, 3개 또는 그보다 많은 헤테로원자)를 함유하는 하나 이상의 헤테로시클릭 고리를 포함하는 연결 기일 수 있다. 상기 헤테로시클릭 고리는 예를 들어 3 내지 12개의 고리 성분 원자, 또는 5 내지 9개의 고리 성분, 또는 5개, 또는 6개, 또는 7개, 또는 8개의 성분으로 구성된 고리를 함유할 수 있다. 상기 헤테로원자는 비-탄소 원자, 예컨대 N, S, O 또는 다른 것들이다. 상기 헤테로시클릭 고리는 예를 들어, 하나 이상의 탄소 원자, 또는 둘 이상의 탄소 원자, 또는 다른 수의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 다수개의 헤테로원자가 헤테로시클릭 고리에 사용되는 경우에, 상기 헤테로원자는 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 헤테로시클릭 기는 하나 이상의 헤테로시클릭 고리를 포함하는 융합 고리, 또는 단일의 헤테로시클릭 고리를 함유할 수 있다. 상기 헤테로아릴렌 기는 예를 들어, 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 이속사졸릴렌, 티에닐렌, 푸릴렌 기, 플루오레닐렌, 피라닐렌, 피롤릴렌, 피리딜렌, 피리미딜렌, 인돌릴렌, 이소인돌릴렌, 테트라졸릴렌, 퀴놀리닐렌, 이소퀴놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 카르바졸릴렌, 퓨리닐렌, 크산테닐렌, 디벤조푸릴렌, 2H-크로메닐렌 또는 그의 임의의 조합물일 수 있다. X는 또한 아릴렌 기, 예컨대 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌 페닐, 안트라세닐렌 등을 나타낼 수 있다. X가 알킬렌 기를 나타내는 경우, 그 예에는 분지되거나 분지되지 않을 수 있는 치환 또는 비치환된 알킬렌 기가 포함되지만 이로 제한되지 않는다. 예를 들어, 알킬렌 기는 예를 들어 C1-C12 기, 예컨대 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌, 또는 다른 알킬렌일 수 있다.

[0054] 기 X는, Z 이외의 기, 예컨대 하나 이상의 알킬 기 또는 아릴 기로 추가로 치환될 수 있다. 또한, 기 X는, 예를 들어 하나 이상의 관능기로 치환될 수 있다. 상기 관능기의 예에는, R, OR, COR, COOR, OCOR, 카르복실레이트, 할로겐, CN, NR_2, SO_3H, 술포네이트, 술페이트, NR(COR), $CONR_2$, NO_2, PO_3H_2, 포스포네이트, 포스페이트, N-NR, SOR, NSO_2R이 포함되지만 이들로 제한되지 않는데, 상기 식에서 동일하거나 상이할 수 있는 R은 독립적으로, 수소, 분지형 또는 비분지형 C1-C20의 치환 또는 비치환된, 포화 또는 불포화된 탄화수소, 예를 들어 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 치환 또는 비치환된 알크아릴, 또는 치환 또는 비치환된 아르알킬이다.

[0055] 설명된 대로, 기 Z는 하나 이상의 이온성 기, 이온화가능한 기, 비이온성 기, 또는 중합체성 기일 수 있다. 상기 기 Z는 또한 이온성 기와 이온화가능한 기의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 이온성 기는 음이온성 또는 양이온성일 수 있고, 반대이온, 예컨대 Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+, NR'_4^+, 아세테이트, NO_3^-, SO_4^{-2}, $R'SO_3^-$, $R'OSO_3^-$, OH^-

및 Cl^-를 포함하는 반대 전하의 반대이온과 회합될 수 있는데, 상기 식에서 R'는 수소 또는 유기 기, 예컨대 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 기를 나타낸다. 상기 이온화가능한 기는 사용 매질 중에서 이온성 기를 형성시킬 수 있는 것일 수 있다. 음이온가능화 기는 음이온을 형성할 수 있고 양이온가능화 기는 양이온을 형성할 수 있다. 이온성 기에는 미국 특허 번호 5,698,016; 5,837,045; 및 5,922,118에 기재된 것들이 포함되는데, 상기 특허의 설명은 본원에 참고로 충분하게 포함된다. 상기 음이온성 기는 음이온을 형성할 수 있는 이온화가능 치환기(음이온가능화 기), 예컨대 산성 치환기를 갖는 기로부터 생성될 수 있는 음으로 하전된 이온성 기이다. 이들은 또한 이온화가능 치환기의 염 중에서 음이온일 수 있다. 음이온성 기의 대표적인 예에는, $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-HPO_3^-$, $-OPO_3^{-2}$ 및 $-PO_3^{-2}$가 포함된다. 상기 음이온성 기는 1가 금속 염, 예컨대 Na^+ 염, K^+ 염, Li^+ 염인 반대이온을 포함할 수 있다. 상기 반대이온은 또한 암모늄 염, 예컨대 NH_4^+ 염일 수 있다. 음이온가능화 기의 대표 예에는, -COOH, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, -R'SH, -R'OH 및 $-SO_2NHCOR'$가 포함되는데, 상기 식에서 R'은 수소 또는 유기 기, 예컨대 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 기를 나타낸다. 상기 양이온성 기는, 양이온을 형성할 수 있는 이온화가능 치환기(양이온가능화 기), 예컨대 양성자화된 아민으로부터 생성될 수 있는, 양으로 하전된 이온성 기이다. 예를 들어, 알킬 또는 아릴 아민은 암모늄 기 $-NR'_2H^+$를 형성시키도록 산성 매질 중에서 양성자화될 수 있는데, 상기 식에서 R'는 유기 기, 예컨대 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 기를 나타낸다. 양이온성 기는 또한 양으로 하전된 유기 이온성 기일 수 있다. 그 예에는 4급 암모늄 기($-NR'_3^+$) 및 4급 포스포늄 기($-PR'_3^+$)가 포함된다. 여기서, R'는 수소 또는 유기 기, 예컨대 치환 또는 비치환된 아릴 및/또는 알킬 기를 나타낸다. 상기 양이온성 기는 알킬 아민 기 또는 그의 염, 또는 알킬 암모늄 기를 포함할 수 있다.

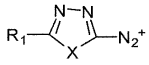
[0056] 상기 기 Z는 하나 이상의 카르복실산 기 또는 그의 염, 하나 이상의 술폰산 기 또는 그의 염, 하나 이상의 술페이트 기, 하나 이상의 알킬 아민 기 또는 그의 염, 또는 하나 이상의 알킬 암모늄 기를 포함할 수 있다. 기 X가 헤테로아릴렌 기 또는 아릴렌 기인 것이 바람직할 수 있기 때문에, 화학식 -X-Z의 부착된 유기 기에는 헤테로아릴 카르복실산 기, 헤테로아릴 술폰산 기, 아릴 카르복실산 기, 아릴 술폰산 기, 또는 그의 염이 포함되지만 이들로 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 부착된 유기 기는 예를 들어, 이미다졸릴 카르복실산 기, 이미다졸릴 술폰산 기, 피리디닐 카르복실산 기, 피리디닐 술폰산 기, 벤젠 카르복실산 기, 벤젠 디카르복실산 기, 벤젠 트리카르복실산 기, 벤젠 술폰산 기, 또는 그의 염일 수 있다. 상기 부착된 유기 기는 또한 이들 중 임의의 치환된 유도체일 수 있다.

[0057] Z에 대해 사용될 수 있는 비이온성 기는, 겉보기 전하를 갖지 않는 기인 하나 이상의 비이온성 기를 포함하는 기를 나타낸다. 비이온성 기의 예에는, 알킬 기(예컨대, -R"), 카르복실산 에스테르(예컨대, -COOR" 또는 -OCOR"), 아미드(예컨대, -CONHR", $-CONR"_2$, -NHCOR", 또는 -NR"COR"), 알킬렌 옥시드, 글리콜, 알콜, 에테르(예컨대 -OR"), 케톤(예컨대 -COR"), 할로겐 및 아질산염이 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 상기 식에서, R"는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬 또는 알킬렌 기이다. 따라서, 예를 들어, X에 부착된 비이온성 기는 카르복실산의 메틸 또는 에틸 에스테르일 수 있거나, 이 에스테르를 포함하는 비-중합체성 기일 수 있다. X가 예를 들어, 헤테로아릴렌 또는 아릴렌 기일 수 있기 때문에, 화학식 -X-Z의 부착된 유기 기에는 (헤테로)아릴 카르복실산 에스테르, (헤테로)아릴 카르복실산 아미드, 또는 (헤테로)아르알킬 기가 포함될 수 있지만 이들로 제한되지 않으며, 상기 식에서 Z는 비이온성이고, 상기 에스테르 기, 아미드 기 및 알킬 기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다.

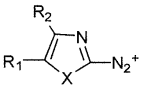
[0058] 이러한 부착된 기를 갖는 표면 개질된 유기 블랙 안료는, 액체 매질 중에서 유기 블랙 안료(예를 들어, 페릴렌 블랙)를 하나 이상의 산성 관능기를 함유하는 (헤테로)아릴 디아조늄 염으로 처리함으로써 형성될 수 있다. (헤테로)아릴 디아조늄 염의 예에는, 술파닐산, 4-아미노벤조산(PABA), 4-아미노 살리실산, 7-아미노-4-히드록시-2-나프탈렌술폰산, 아미노페닐보론산, 아미노페닐포스폰산, 4-아미노프탈산, 2-아미노-1-나프탈렌술폰산, 5-아미노-2-나프탈렌슬폰산 및 메타닐산으로부터 제조된 것들이 포함되지만 이들로 제한되지 않는다. 상기 유기 기는 치환 또는 비치환된 술포페닐 기 또는 그의 염; 치환 또는 비치환된 (폴리술포)페닐 기 또는 그의 염; 치환 또는 비치환된 술포나프틸 기 또는 그의 염; 또는 치환 또는 비치환된 (폴리술포)나프틸 기 또는 그의 염일 수 있다. 상기 디아조늄 염은 또한, 동일한 고리 구조 중에서 N, O, S, 또는 이들 원자의 임의 조합물로 치환된 하나 이상의 고리 탄소, 및 $-N_2^+$ 치환기를 갖는 그의 고리 탄소를 갖는 헤테로아릴렌 모이어티를 포함할 수

있다. 이러한 디아조늄 염은 예를 들어, X 기에 대해 설명된 헤테로아릴렌 기 중 임의 것을 포함할 수 있다. 상기 디아조늄 염은 예를 들어, 하기 화학식 Ia 또는 IIa의 양이온을 포함할 수 있다.

[0059] <화학식 Ia>

[0060] 

[0061] <화학식 IIa>

[0062] 

[0063] 상기 식에서, X는 O, N(R_a) 또는 S이고; R_1 및 R_2의 각각은 독립적으로 H, 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 시클로알케닐, 헤테로시클로알킬, 헤테로시클로알케닐, 아릴, 헤테로아릴, 할로, 시아노, OR_b, $COOR_b$, $OC(O)R_b$, $C(O)R_b$, $C(O)NR_bR_c$, SO_3R_c, NR_bR_c, 또는 $N^+(R_bR_cR_d)Y$이고, R_a, R_b, R_c 및 R_d의 각각은 독립적으로 H, 알킬, 시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 아릴 또는 헤테로아릴이고, 단 R_1 및 R_2 중 하나 이상은 H가 아니다. 헤테로아릴렌 기를 포함하는 디아조늄 염을 형성시키는데 사용된 디아조화 반응은 산, 예컨대 황산, 인산, 아세트산, 메탄 술폰산 또는 프로피온산, 또는 그의 혼합물의 존재 하에서 실시될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 반응들은 예를 들어, 약 2.5 미만의 pH에서(예를 들어, 약 2 미만, 또는 약 1.5 미만, 또는 약 1 미만의 pH에서) 실시될 수 있다. 헤테로아릴 1급 아민이 디아조늄 염을 형성시키는데 사용되고 여기에 산성 기(예를 들어, 카르복실산 또는 황산 기)가 포함되는 경우, 디아조늄 염을 형성시키는데 필요한 추가 산의 양은 감소되거나 심지어는 불필요할 수 있다.

[0064] 설명된 대로, Z는 중합체성 기(들)일 수 있다. 안료에 부착될 수 있는 중합체성 기에는, 이상에서 포함된 참고 문헌 중 하나 이상에 개시된 것들 중 임의 것이 포함된다. Z는 또한 중합체성 기를 함유하는 폴리에테르아민일 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 중합체 개질된 안료는 하나 이상의 중합체성 기가 부착된 안료를 포함할 수 있는데, 여기서 상기 중합체성 기는 화학식 -X-Y-[PAO]-R^1으로 표시된다. 이 식에서, 안료에 직접적으로 부착되는 X는, 예를 들어, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기, 예컨대 상기 정의된 것일 수 있고, 바람직하게는 헤테로아릴렌 기이다. Y는 헤테로원자 함유 연결 기, 예컨대 N(R^2) 또는 O일 수 있는데, 상기 식에서 R^2는 H, C1-C18 알킬 기, C1-C18 아실 기, 아르알킬 기, 알크아릴 기, 또는 아릴 기이다. 바람직하게는, Y는 N(H)이다. PAO는 폴리알킬렌 옥시드 기이고 여기에는 약 1 내지 약 12개의 탄소를 갖는 알킬렌 옥시드 기, 예컨대 $-CH_2-CH_2-O-$ 기, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 기, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 기, $-CH_2CH_2CH_2-O-$ 기, 또는 그의 조합물을 포함하는 중합체성 기가 포함된다. PAO는 바람직하게는 하나 이상의 프로필렌 옥시드(PO) 단위체 $-(-CH(CH_3)-CH_2-O-)_a-$ 또는 $-(-CH_2)-CH(CH_3)-O-)_a-$, 및 하나 이상의 에틸렌 옥시드(EO) 단위체 $-(-CH_2-CH_2-O-)_b-$를 함유하는 폴리알킬렌 옥시드 공중합체일 수 있는데, 상기 식에서 "a" 및 "b"는 각각 독립적으로 1 이상의 값을 갖는다. 따라서, PAO는 바람직하게는 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드 단위체의 공중합체일 수 있다. R^1은 중합체성 기의 캡핑기 또는 관능기일 수 있다. R^1이 캡핑기인 경우에, 이것은 H, 치환 또는 비치환된 알킬 기, 또는 치환 또는 비치환된 방향족 기일 수 있다. R^1이 캡핑기이고 Y가 NH인 경우에, -Y-[PAO]-R^1은 중합체 개질된 안료의 중합체성 기(Z)를 형성하는 모노아민-종결된 폴리알킬렌 옥시드일 수 있다. R^1은 임의의 추가 처리에서 및/또는 개질된 안료의 최종 사용에서 비반응성이거나 본질적으로 비반응성인 캡핑기로 선택될 수 있다. R^1은 대안적으로, 폴리알킬렌 옥시드가 기 X를 통해 안료에 부착된 후에 반응성 관능기를 보유할 수 있게 하는 관능기(예를 들어, 1급 아민 기, $-NH_2$)일 수 있다. 중합체 및 개질된 안료의 양은 또한, 이상에서 더욱 상세하게 논의된 것과 같이 가변될 수 있다.

[0065] Z는 예를 들어, 개재되는 아미노페닐-2-술파토에틸-술폰(APSES) 연결, 예컨대 4-아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 연결, 또는 3-아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 연결, 또는 5-아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 연결을 사용하여 안료 표면에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌일 수 있다. 본원에 사용된 용어

APSES는, 다르게 특정되지 않는다면, 이러한 이성질체 중 임의 것을 나타낼 수 있다. APSES는 바람직하게는 예를 들어, 4-아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰일 수 있다. Z는 또한 예를 들어, 안료 표면에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌일 수 있다. 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 중합체는 여러 방법을 통하여 유기 블랙 안료의 표면에 부착될 수 있다. 이러한 방법에는, 산/염기 상호작용, APSES 연결을 통하거나 APSES 연결없이 안료 표면으로의 직접/공유 부착, 및 PABA 관능화 안료를 사용한 열 축합이 포함된다. 이러한 방식으로 처리될 수 있는 폴리옥시알킬렌 아민은 통상적인 방법으로 제조될 수 있고, 이들은 상업적으로 입수가능하다. 이러한 방식으로 유기 블랙 안료를 사용하여 처리될 수 있는 폴리옥시알킬렌 아민의 상업적 공급원에는 제파민(JEFFAMINE)® 시리즈 화합물, 예컨대 제파민®M2070(헌츠만 엘엘씨(Huntsman LLC)로부터 입수가능함)이 포함되나 이로 제한되지 않는다. 제파민®M2070은, 약 2,000의 평균 분자량 및 10/31의 PO/EO 몰 비를 갖는 프로필렌 옥시드/에틸렌 옥시드의 일관능성 1급 아민 폴리에테르아민 공중합체이다. 이 공중합체는 예를 들어, H_3C-$(EO)_a$-$(PO)_b$-NH_2의 일반적인 공중합체 구조를 가질 수 있는데, 상기 식에서 "a"는 6일 수 있고 "b"는 35이다. 이 공중합체의 1급 아민 기는, 폴리옥시알킬렌 아민의 유도체를 안료에 부착시키기 위해 APSES와의 반응성 기로 사용될 수 있다. 제파민® 시리즈 물질에는, 약 500 내지 약 2500 범위 내의 중량 평균 분자량을 갖는 알콕시-종결된 제파민® 폴리알킬렌 글리콜, 메톡시-종결된 제파민® 폴리에틸렌 글리콜, 메톡시-종결된 제파민® 폴리프로필렌 글리콜, 및 메톡시-종결된 제파민® 폴리에틸렌 글리콜/폴리프로필렌 글리콜 공중합체가 포함되지만, 이들로 제한되지 않는다. 상기 제파민® 화합물은 "폴리에테르 아민"으로도 또한 지칭되는, 폴리에테르 주쇄의 말단에 부착된 1급 아미노 기를 함유할 수 있다. 설명된 대로, 상기 폴리에테르 주쇄는 프로필렌 옥시드(PO), 에틸렌 옥시드(EO), 또는 혼합된 EO/PO를 기재로 한다. 상기 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 화합물은 1급 아민 또는 2급 아민일 수 있다. 본원에서 설명된 사용을 위해, 사용된 제파민® 또는 제파민®-유도체 화합물의 EO/PO 비는 예를 들어, 약 1/0 내지 약 0/1, 또는 8/1 내지 약 1/8의 중량/중량 비(예를 들어, 약 8 중량부 EO/1 중량부 PO 내지 약 1 중량부 EO/8 중량부 PO), 또는 약 6/1 내지 약 1/6, 또는 약 3/1 내지 약 1/3, 또는 약 3/2 내지 약 2/3일 수 있거나, 다른 비가 사용될 수 있다.

[0066] 아민-종결된 폴리옥시알킬렌을 사용한 표면 개질을 위한 유기 블랙 안료를 제조하기 위해서, 상기 유기 블랙 안료는, 예를 들어 디아조늄 반응을 통해 아미노페닐-(2-술포에틸)-술폰과 반응하여, 아미노페닐(2-술포에틸)술폰 기(APSES)를 안료 표면에 결합시킬 수 있다. 그 후, 상기 아미노페닐(2-술포에틸)술폰 기는 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 예컨대 제파민® 시리즈 화합물과 반응한다. 중합체를 유기 블랙 안료, 카본 블랙 또는 이둘 모두로부터 선택될 수 있는 안료 상으로 공유적으로 부착시키는 이러한 방법에 의해, 상기 중합체는, 염기성 pH, 예컨대 10 초과의 pH, 바람직하게는 12 초과의 pH, 및 더욱 바람직하게는 12.5 초과의 pH 하에서 아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 디아조늄 염 처리된 안료와 아민-종결된 폴리알킬렌 옥시드의 반응을 통해 안료에 부착된다.

[0067] 도 1을 참고하면, 비제한적인 예로, 유기 블랙 안료 또는 카본 블랙이 아미노페닐-2-술파토에틸-술폰(APSES), 및 아질산나트륨(도시되지 않음, APSES와 대략 등몰임)과 반응하여 하나 이상의 부착된 술포에틸술포네이트 기를 갖는 안료가 형성되는, 표면 개질된 안료(예를 들어, 표면 개질된 유기 블랙 안료 또는 카본 블랙)가 제공된다. 이 안료는, 도시된 대로, 염기성 조건 하에서 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 아민(예를 들어, 제파민® M2070 시리즈 화합물)과 추가로 반응한다. 반응에서 사용된 안료에 대한 APSES의 비율은 예를 들어, 약 0.05 내지 약 1, 또는 약 0.1 내지 약 0.4, 또는 약 0.25 mmole의 APSES/안료 g일 수 있다. 제2 단계 반응에서 사용된 APSES-개질된 안료에 대한 아민-종결된 폴리옥시알킬렌의 비율은 예를 들어, 약 0.05 내지 약 3, 또는 약 0.1 내지 약 2, 또는 약 0.5 mmole의 아민-종결된 폴리옥시알킬렌/안료 g일 수 있다.

[0068] 본 발명은 또한, 디아조늄 화학성을 사용한 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌의 안료(예를 들어, 유기 블랙 안료, 카본 블랙, 또는 이둘 모두)로의 직접적인 부착에 관한 것이다. 도 2는, 표면 개질을 위해 사용될 수 있는 예시적인 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌의 화학 구조를 도시한다. 도 2에 도시된 구조에서, x는 아닐린과 폴리에테르 모이어티 사이에서의 연결인데, 여기서 x는 에스테르, 아미드, 에테르, 또는 다른 유형의 결합일 수 있고, n 및 m은 중합도이다. 상기 아미노 기(H_2N-)는, X 연결 함유 모이어티의 동일한 고리로의 부착 위치에 대해 아릴 고리의 파라-, 메타- 또는 오르토-위치에서 부착될 수 있다. 동일한 고리 위치(예를 들어, 단지 파라-, 또는 단지 메타-, 또는 단지 오르토-)에서 부착된 아미노 기를 갖는 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이러한 설명된 이성질체의 임의 조합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 이러한 유형의 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 사용하여, 중합체/분산제의 직접적인 디아조늄 부착이 한 단계 반응을 통하여 실시될 수 있다. 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌의 1급 아민 기는, 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌의 유도체를 안료에 부착시키기 위한 반응 기로 사용될 수 있다. 이러한 반응은 또한 염기성 조건, 예컨대 APSES와의 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 반응에 대해

이상에서 설명된 조건 하에서 실시될 수 있다. 생성되는 관능화 안료는 예를 들어, 200 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 일정 범위의 용매 중에서 우수한 분산을, 그리고 열-에이징 및 용매 렛다운(let-down) 시험시의 우수한 안정성뿐 아니라, 수지 시스템 내로의 렛다운 동안의 안정성을 나타낼 수 있다. 이러한 한 단계 반응 방법은, 중합체성 시스템을 안료에 부착시키는데 사용된 몇몇의 다단계 처리 방법과 비교하여 비용을 감소시킬 수 있다. 따라서, 한 단계 반응에서 디아조늄 방법을 사용하여 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 안료로 그라프팅시키는 것이 본 발명에 또한 제시되어 있다.

[0069] 안료 표면과 단일 폴리옥시알킬렌 아민 산/염기 상호작용의 가능한 제한을 극복하는 또 다른 방법은, 안료에 대한 여러 아민 기로부터의 협력적인 상호작용의 수를 증가시키는 것이다. 이러한 측면에서, 중합체성 기는, 안료 표면에 부착가능한 다수개의 아민 앵커링(anchoring) 부위를 제공하는 3급 아미노 기를 갖는 소수성의 중합체성 방향족 주쇄 및 친수성 폴리알킬렌 옥시드 측쇄를 포함하는, 빗모양-분지형(comb-branched) 공중합체일 수 있다. 우수하게 작용하는 분산제는, 방향족 주쇄, 다수개의 아민 앵커링 부위, 및 폴리옥시알킬렌 아민 유사 PEO-PPO 측쇄를 함유할 수 있음이 확인되었다. 이러한 특성을 갖는 분산제 화합물에는 예를 들어, BYK-케미(Chemie) 제품 시리즈 LPN 21324, LPN 21421, 및 LPN 21489가 포함되는 것으로 확인되었다. 헌츠만 인터내셔널 엘엘씨(Huntsman International LLC)의 제프스퍼스(JEFFSPERSE)® 분산제, 예컨대 제프스퍼스®X3200, 제프스퍼스®X3500이 본 발명의 안료를 사용한 수성 계열의 분산액 및 코팅에 사용될 수 있다. 제프스퍼스® 분산제는, 다수개의 아민 앵커링 부위를 제공하는 3급 아미노 기를 갖는 비스페놀-A 방향족 주쇄, 및 PEO/PPO 측쇄로 구성된, 비스페놀-A 에폭시 기재 분산제이다. 상기 제프스퍼스®은, 처리된 안료 표면에 대해 친화도를 갖는 다수개의 앵커링 부위를 갖는 중합체를 포함하는 분산제를 제공할 수 있다. 분산제 상의 상기 앵커링 부위는, 아미노 기, 카르복실산 기, 포스페이트 기, 4급 암모늄, 우레아, 우레탄 및/또는 아릴 기 중 하나로부터 선택될 수 있다.

[0070] 유기 블랙 안료(예를 들어, 퍼릴렌 블랙)에 부착된 유기 기, 예컨대 -X-Z의 양은, 블랙 매트릭스와 같은 응용예 및 다른 응용예에서 표면 개질된 안료의 후속적인 사용 목적에 관련될 수 있다. 블랙 매트릭스 용도에 대해서, 유기 기의 처리 수준은, 유기 블랙 안료의 질소 표면적을 기준으로 약 0.001 내지 약 10.0 마이크로몰/사용된 유기 블랙 안료(예를 들어, 페릴렌 블랙)의 m^2, 또는 약 0.5 내지 약 4.0 마이크로몰/m^2, 또는 약 1 내지 약 3.5 마이크로몰/m^2, 또는 약 1.5 내지 약 3.0 마이크로몰/m^2, 또는 약 1.75 내지 약 2.75 마이크로몰/m^2일 수 있다. 부착된 유기 기의 양은 이러한 처리 수준과 동일하거나 그보다 작을 수 있다. 화학식 -X-Z의 부착된 유기 기의 양은 목적하는 성능 특성이 얻어지도록 가변될 수 있다. 이에 의해, 성능 특성을 최적화하는 경우 더욱 큰 유연성이 허용된다. 부착된 유기 기의 전체 양은 예를 들어, 질소 흡착법(BET 방법)으로 측정하였을 때, 약 0.001 내지 약 10.0 마이크로몰(또는 그보다 높은)의 유기 기/안료의 표면적 m^2, 또는 약 0.01 내지 약 5.0 마이크로몰/m^2, 또는 약 0.05 내지 4.0 마이크로몰/m^2, 또는 약 1.0 내지 3.0 마이크로몰/m^2일 수 있다.

[0071] 표면 개질된 유기 블랙 안료는 매우 다양한 1차 입자 크기를 지닐 수 있다. 예를 들어 블랙 매트릭스 조성물에 대해서, 상기 안료는 약 10 nm 내지 약 400 nm(또는 그보다 큰), 또는 약 50 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 200 nm의 입자 크기, 또는 다른 입자 크기를 지닐 수 있다. 본원에서의 블랙 안료의 입자 크기에 대해서, 입자 크기 분포는 동적 광산란 방법으로 측정한 안료 입자의 평균 부피 직경을 기준으로 할 수 있다. 상기 유기 블랙 안료는 바늘, 판, 계란형, 또는 다른 기하구조와 같은 형태를 지닐 수 있다. 상기 안료는 침 및 판과 같은 다른 형태를 지닐 수 있다. 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료는, 안료의 목적하는 특성에 따라 다르지만, 질소 흡착법(ASTM D-4820)으로 측정된 광범위한 BET 표면적을 지닐 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료는 약 10 내지 600 m^2/g 또는 그보다 큰, 예컨대 약 20 내지 250 m^2/g 및 약 20 내지 100 m^2/g, 또는 다른 값의 표면적을 지닐 수 있다. 유기 블랙 안료에는, 필요한 경우 상기 안료를 더욱 작은 입자 크기로 감소시키기 위해 통상적인 크기 감소 또는 분쇄 기술, 예컨대 볼 또는 제트 밀이 실시될 수 있다.

[0072] 본 발명은 부분적으로, 적외(IR) 복사선을 흡수하지 않아서 거의 열을 발생시키지 않는, 설명된 바와 같은 표면 개질된 유기 블랙 안료에 관한 것이다. 예를 들어, 본 발명의 표면 개질된 페릴렌 블랙은 개질되지 않은 페릴렌 안료와 약간 상이한 골격을 가짐에도 불구하고 블랙 컬러로 가장될 수 있다. 상기 표면 개질된 페릴렌 블랙은, 이것이 적외 복사선을 흡수하지 않기 때문에, 열 차폐성 블랙 안료일 수 있다. 따라서, 적외 복사선을 흡수하지 않거나 적어도 현저하지 않게 흡수하는 표면 개질된 페릴렌 블랙은 열 차폐 효과에서 카본 블랙보다 우수할 수 있다. 그러나, 설명된 대로, 본 발명에 따른 표면 개질된 페릴렌 블랙 또는 다른 유기 블랙 안료의 광학 밀도 특성은 모든 응용예, 예컨대 블랙 매트릭스에 대해 적합하지 않거나 이상적이지 않을 수 있다. 따라서, 표면 유기 블랙 안료와 카본 블랙 또는 다른 블랙 착색제와의 조합물 및 배합물이 사용될 수 있다. 표면 개질된 유기 블랙 안료와의 그러한 배합물에 사용된 카본 블랙은 표면 개질된 탄소, 산화된 카본 블랙, 개질

되지 않은 카본 블랙, 또는 그의 조합물일 수 있다. 공동-첨가제 블랙 착색제로 사용된 카본 블랙 또는 다른 블랙 착색제의 비율은, 안료의 다른 성능 규격(specification) 또는 임의의 유전 상수가 지켜지도록 모니터될 필요가 있을 수 있다.

[0073] 카본 블랙 안료는 본원에 개시된 것과 같은 분산액, 코팅 및 블랙 매트릭스에 대해 적어도 부분적으로 또는 전체적으로 블랙 착색제로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 블랙 매트릭스 중에 사용되는 경우, 카본 블랙 안료는 낮은 유전 상수와 광학 밀도 고려사항을 균형맞추도록 본원에 개시된 것과 같은 표면 개질된 유기 블랙 안료와 함께 사용된다.

[0074] 자체적으로, 또는 본원에 개시된 것과 같은 분산액, 코팅 및 블랙 매트릭스 내 블랙 착색제로 표면 개질된 유기 블랙 안료와 함께 사용될 수 있는 카본 블랙 안료의 대표 예에는, 하기 예시적인 물질이 포함되나 이들로 제한되지 않는다. 상기 카본 블랙은 다양한 카본 블랙(안료 블랙 7), 예컨대 채널(channel) 블랙, 퍼니스(furnace) 블랙 및 램프(lamp) 블랙일 수 있고, 여기에는, 예를 들어 캐봇 코포레이션(Cabot Corporation)으로부터 입수가능한 상표명인 리갈(Regal)®, 블랙 펄스(Black Pearls)®, 엘프텍스(Elftex)®, 모나크(Monarch)®, 모굴(Mogul)® 및 불칸®으로 판매된 카본 블랙(예컨대, 블랙 펄스® 2000, 블랙 펄스® 1400, 블랙 펄스® 1300, 블랙 펄스® 1100, 블랙 펄스® 1000, 블랙 펄스® 900, 블랙 펄스® 880, 블랙 펄스® 800, 블랙 펄스® 700, 블랙 펄스® L, 엘프텍스® 8, 모나크® 1400, 모나크® 1300, 모나크® 1100, 모나크® 1000, 모나크® 900, 모나크® 880, 모나크® 800, 모나크® 700, 모굴® L, 모굴® E, 리갈® 250, 리갈® 250R, 리갈® 350, 리갈® 350R, 리갈® 330, 리갈® 400, 불칸® P, 불칸® XC-72, 불칸® XC-72R이 포함된다.

[0075] 블랙 착색제로 사용되는 경우 카본 블랙은, 미국 특허 출원 공보 번호 2006/0084751 A1 및 PCT 출원 번호 WO 96/37547에 개시된 것과 같은, 탄소 상 및 실리콘 함유 종 상을 포함하는 다중상 응집물, 또는 탄소 상 및 금속 함유 종 상을 포함하는 다중상 응집물일 수 있는데, 상기 출원 공보 및 PCT 출원서 둘 모두의 전문은 본원에 참고로 포함된다. PCT 출원 번호 WO 96/37547에 기재된 것과 같은 실리카 코팅된 탄소 생성물이 또한 예컨대 카본 블랙 입자로 사용될 수 있는데, 상기 PCT 출원서의 전문은 본원에 참고로 포함된다. 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙 안료는 또한 안정한 분산액을 형성시키기 위해 다양한 상이한 유형의 분산제와 함께 사용될 수 있다.

[0076] 카본 블랙은, 미국 특허 번호 5,554,739; 5,707,432; 5,837,045; 5,851,280; 5,885,335; 5,895,522; 5,900,029; 5,922,118; 6,042,643; 6,398,858; 7,175,946; 및 PCT 공보 번호 WO 99/23174 중 임의의 것에 기재된 것과 같은 표면 개질된 카본 블랙일 수 있는데, 상기 특허 문서의 전문은 본원에 참고로 포함된다. 상기 카본 블랙은 부착된 유기 기, 예컨대 이온성 기, 이온화가능한 기, 비이온성 기, 또는 중합체성 기를 지닐 수 있다. 상기 중합체 기는 이상에서 설명된 것과 같은 카본 블랙 표면으로의 APSES 연결을 갖는 아민-종결된 폴리옥시알킬렌(예를 들어, APSES-제파민®), 또는 카본 블랙 표면으로 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌 기, 또는 이둘 모두 일 수 있다. 즉, 본 발명은, 염기성 pH(예를 들어, 10 초과, 바람직하게는 12 초과, 및 더욱 바람직하게는 12.5 초과의 pH) 하에서 아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 디아조늄 염-처리된 안료를 아민-종결된 폴리알킬렌 옥시드와 반응시켜서, 또는 대안적으로 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 한 단계 반응으로 카본 블랙의 표면에 직접적으로 부착시킴으로써 중합체가 카본 블랙에 부착되는, 중합체를 카본 블랙 상으로 공유적으로 부착시키는 방법을 제공한다.

[0077] APSES-연결된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 또는 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌 표면 개질이 제공된 카본 블랙은 독특한 비-수성 분산액, 경화성 코팅, 감광성 조성물에 사용될 수 있고, 저유전율의 블랙 매트릭스, 및 이러한 카본 블랙 물질을 포함할 수 있는 기타 생성물 및 상기 카본 블랙 물질을 함유하는 조성물에 사용될 수 있다. 용매(예를 들어, 유기 비히클) 중의 상기 표면 개질된 카본 블랙의 비-수성 분산액은, 겔, 응집된 물질 또는 자유 부유 물질을 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않는 안정한 분산액을 제공하는 분산 보조제에 대한 필요를 감소시키거나 심지어는 배제시킬 수 있다.

[0078] 단독으로 사용되거나 또는 표면 개질된 유기 블랙 안료와 함께 사용되는 경우 카본 블랙은, 안료의 목적하는 특성에 따라 다르지만 질소 흡착법(ASTM D-4820)으로 측정한 광범위한 BET 표면적을 지닐 수 있다. 예를 들어, 카본 블랙은 약 10 내지 600 m^2/g 또는 그보다 큰, 예컨대 약 20 내지 250 m^2/g 및 약 20 내지 약 100 m^2/g, 또는 다른 값의 표면적을 지닐 수 있다. 블랙 매트릭스 조성물 또는 유사한 응용예에 대해서, 상기 카본 블랙 안료는 바람직하게는 저구조를 지닐 수 있다. 구조는, 안료의 분지 또는 구조의 척도인 디부틸프탈레이트 흡수(DBP) 값으로 표시될 수 있다. 예를 들어, 상기 카본 블랙 안료는 약 10 내지 70 mL/100 g 또는 그보다 큰, 또는 약 15 내지 약 50 mL/100 g, 또는 약 20 내지 약 40 mL/100 g, 또는 다른 값의 DBP 값을 갖는 카본 블랙일

수 있다. DBPA 데이터는 ASTM D-2414를 사용하여 얻을 수 있다. 상기 안료는 당업계에 공지된 매우 다양한 1차 입자 크기를 지닐 수 있다. 예를 들어, 상기 안료는 약 5 nm 내지 약 100 nm 또는 그보다 큰, 또는 약 10 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 15 nm 내지 약 50 nm, 또는 다른 값의 1차 입자 크기를 지닐 수 있다. 상기 카본 블랙은, 필요한 경우 안료를 더욱 작은 입자 크기로 감소시키기 위해 통상적인 크기 감소 또는 분쇄 기술, 예컨대 볼 또는 제트 밀에 의해 크기 감소될 수 있다. 상기 안료는 본질적으로 대체로 구형의 기하구조에 근접할 수 있다. 다른 형태, 예컨대 바늘 및 판 모양을 갖는 안료가 또한 사용될 수 있다.

[0079] 다른 유형의 블랙 안료, 또는 심지어는 블랙 안료와 상이한 착색된 안료가 표면 개질된 유기 블랙 안료, 카본 블랙, 또는 이둘 모두의 혼합물과 함께 사용될 수 있는데, 단 이들은 의도된 용도에 대한 전반적인 착색제 안료의 요구된 성능 특성을 손상시키지 않는 양으로 사용된다. 이러한 상이한 착색된 안료는 예를 들어, 안트라퀴논, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 디아조, 모노아조, 피란트론(pyranthrone), 페릴렌 레드 및 스칼렛, 헤테로시클릭 옐로우, 퀴나크리돈, 및 (티오)인디고이드일 수 있다. 상기 안료는 바스프 코포레이션, 엥겔하드 코포레이션(Engelhard Corporation) 및 썬 케미컬 코포레이션(Sun Chemical Corporation)을 포함하는 다수의 공급처로부터 분말 또는 압축 케이크 형태로 상업적으로 입수가능하다. 다른 적합한 착색된 안료의 예는, 컬러 인덱스, 제3판(The Society of Dyers and Colourists, 1982)에 기재되어 있다.

[0080] 본 발명의 방법으로 제조된 표면 개질된 블랙 안료는 미반응된 원료 물질, 부산물 염 및 다른 반응 불순물을 제거하기 위해 세척에 의해, 예컨대 여과, 원심분리, 또는 이 두 방법의 조합에 의해 정제될 수 있다. 생성물은 또한 예를 들어, 증발에 의해 분리될 수 있거나, 당업자에게 공지된 기술을 사용하여 여과 및 건조에 의해 회수될 수 있다. 안료는 또한 제조 공정의 결과로 분산액 중에 함께 존재할 수 있는 불순물 및 다른 바람직하지 않은 유리 종을 제거하기 위해 정제 또는 분류될 수 있다.

[0081] 설명된 대로, 본 발명은 부분적으로, 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물에 관한 것이다. 예를 들어, 경화성 코팅 조성물 및 블랙 매트릭스에서 사용될 수 있는 블랙 착색제 또는 안료 혼합물(건조 또는 분산된)은 예를 들어, 표면 개질된 유기 블랙 안료와 조합될 수 있고, 카본 블랙은 예를 들어 약 30% 내지 약 100%, 또는 약 50% 내지 약 99%, 또는 약 70% 내지 약 95%의 표면 개질된 유기 블랙 안료, 및 0 내지 약 70%, 또는 약 1% 내지 약 25%, 또는 약 5% 내지 약 20%의 카본 블랙, 또는 다른 비율을 지닐 수 있으며, 여기서 모든 중량 퍼센트는 블랙 안료 전체 중량을 기준으로 한 것이다.

[0082] 또한, 복합체 과립은 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙 중 하나 이상의 혼합물을 함유하는 수성 분산액으로 형성된 다음, 과립으로 형성될 수 있다. 상이한 유형의 안료 혼합물의 분산액은 다양한 방법에 의해, 예를 들어 건조 및/또는 건조된 덩어리의 분쇄, 건조된 덩어리의 동결 건조 및 분쇄, 또는 과립을 형성시키기 위한 안료 분산액의 분무 건조에 의해 과립으로 형성될 수 있다. 블랙 매트릭스 조성물을 포함하는 다양한 응용예에 대한 용이하게 분산가능한 복합체 블랙 안료는 이러한 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0083] 본 발명은 또한, 예를 들어 액체 비히클 및 표면 개질된 유기 블랙 안료를 단독 블랙 안료로, 또는 카본 블랙 또는 다른 블랙 안료와의 배합물로 포함하는 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 상기 블랙 안료 분산액은 예를 들어, 수성 또는 비-수성 (용매) 액체 비히클, 임의적인 분산제, 및 상기 설명된 안료 또는 안료들을 포함할 수 있다. 설명된 대로, 본 발명의 한 측면은, 분산 보조제에 대한 필요를 감소시키거나 배제할 수 있는 자가 분산되는 안료를 제공하는 것이다. 이러한 측면에서, 예를 들어 본 발명은 비-수성 비히클 또는 용매, 및 APSES를 통해 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌을 갖는 유기 블랙 안료, 또는 APSES를 통해 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌을 갖는 카본 블랙, 또는 이둘 모두를 포함하는, 비-수성 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 예를 들어, 용매, 및 APSES 연결을 통해 카본 블랙에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌(예를 들어, 모노아민-종결된 폴리프로필렌 옥시드-에틸렌 옥시드 공중합체)을 포함하는 비-수성 안료 분산액이 제공될 수 있다. 본 발명은, 비-수성 비히클 또는 용매, 및 유기 블랙 안료에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 갖는 유기 블랙 안료, 또는 카본 블랙에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 갖는 카본 블랙, 또는 이둘 모두를 포함하는, 비-수성 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 본 발명은, 용매, 및 APSES 연결을 통해 카본 블랙에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 카본 블랙에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 이둘 모두를 포함하는 표면 개질된 카본 블랙을 함유하는, 비-수성 블랙 안료 분산액에 관한 것이다. 이러한 비-수성 블랙 안료 분산액은 분산 보조제에 대한 필요를 감소시키거나 배제할 수 있다.

[0084] 블랙 안료 분산액의 성분들은, 이러한 제조를 위해 사용된 통상적인 방법을 사용하여 조합될 수 있다. 성분을 조합하는 단계는 예를 들어, 임의의 적합한 용기 중에서 실시될 수 있고, 상기 성분들은 수차례의 첨가로, 한번의 단일 첨가로 또는 연속적으로 용기에 첨가될 수 있다. 상기 안료 및 액체 비히클, 및 임의의 다른

첨가제는, 예를 들어 고전단 혼합 조건을 제공할 수 있는 장치 중에서 조합될 수 있다. 상기 장치는 당업계에 공지되어 있고, 여기에는 예를 들어 분쇄, 충격, 유사 충돌 작용을 제공할 수 있는 장치, 예컨대 수평 매질 밀, 수직 매질 밀, 예컨대 아트리터(attritor), 볼 밀, 해머 밀, 핀 디스크 밀, 유체 에너지 밀, 제트 밀, 유체 제트 밀, 충돌 제트 밀, 회전자-고정자, 펠릿화기, 균질화기, 초음파처리기, 캐비테이터(cavitator) 등이 포함된다. 분산액 내 안료의 양은, 최종 용도의 조건 및 요건에 따라서 광범위하게 가변될 수 있다.

[0085] 분산액을 제형화시키는 경우, 예를 들어 표면 개질된 유기 블랙 안료, 표면 개질된 카본 블랙, 또는 이둘 모두의 양을 포함하는 블랙 안료의 전체 양은 분산액의 전체 중량의 약 5 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 30 중량%일 수 있다. 안료의 입자 크기에는 이미 설명된 크기가 포함될 수 있고, 안료 입자 크기는 입자가 분산액 매질 중에서 안정할 수 있게 해야 한다. 용매 함량은 약 0 내지 약 90 중량%, 또는 5 중량% 내지 약 75 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 50 중량%, 또는 다른 값으로 가변될 수 있다. 유기 용매의 예에는 예를 들어, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 알콜, 폴리알콜, 케톤, 에스테르, 에테르, 글리콜, 폴리글리콜 및 그의 유도체, 락톤, N-함유 용매, 예컨대 아미드, 및 이러한 용매의 임의 조합물이 포함된다. 기타 용매에는, 경화성 코팅 조성물에 대해 본원에 개시된 것들이 포함될 수 있다. 분산액에 대한 임의적인 첨가제에는 예를 들어, 분산 보조제, 계면활성제, 안정화제, 결합제, 보습제, 살생물제, 건조 가속화제, 침투제 및 다른 물질이 포함될 수 있다. 상기 비-수성 안료 분산액은 물 비함유일 수 있거나, 적은 양의 물, 예컨대 5 중량% 미만의 물, 또는 2.5 중량% 미만의 물, 또는 1 중량% 미만(예를 들어, 0 내지 1 중량%)의 물, 또는 다른 양을 함유할 수 있다. 비-수성 분산액 내 이러한 물 함량은, 의도된 성분 내 오염물로서 유입된 것과 같이 부주의하게 나타날 수 있고, 비-수성 분산액의 안정성을 유지하기 위한 목적으로 조절될 수 있다. 분산액에 대한 첨가제에는, 미국 특허 번호 6,494,943; 5,713,988; 및 6,942,724에 개시된 것들과 같은 물질이 포함되는데, 상기 특허 문서의 전문은 본원에 참고로 포함된다. 상기 첨가제의 전체 양은, 예를 들어 분산액의 0 내지 50% 또는 다른 양일 수 있다. 분산액에 사용된 수성 매질은 물을 함유하는 임의의 매질일 수 있다. 따라서, 상기 수성 매질은 예를 들어, 물, 또는 물과 물 혼화성 용매, 예컨대 알콜의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 사용되는 경우, 수성 비히클은 물이다. 블랙 안료 분산액은 또한 경화성 분산액일 수 있다. 예를 들어, 임의의 경화성 단량체, 올리고머(oligomer), 예비중합체, 또는 그의 조합물이 분산액에 대한 경화성 화합물로 사용될 수 있다. 예를 들어, 통상적인 라디칼 중합, 광 산 또는 광 염기 발생기를 사용한 광-경화 시스템, 또는 광 유도 교대 공중합의 임의 방법이 사용될 수 있다. 또한, 이러한 시스템의 조합이 또한 사용될 수 있다.

[0086] 상기 블랙 안료 분산액은, 최소량의 추가 성분(첨가제 및/또는 공용매) 및 처리 단계를 사용하여 형성될 수 있다. 그러나, 첨가제, 예컨대 계면활성제 및 공용매가 또한 포함될 수 있다. 본 발명의 방법으로 제조된 블랙 안료 분산액은, 경화성 코팅, 잉크, 플라스틱, 종이, 텍스타일 및 고무 제품을 포함하지만 이들로 제한되지 않는 다양한 응용예에서 유용할 수 있다.

[0087] 본 발명은 또한, 단독 블랙 안료로 표면 개질된 유기 블랙 안료, 단독 블랙 안료로 카본 블랙, 또는 상기 두 가지 유형의 블랙 안료의 배합물을 포함하는 경화성 코팅 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 조성물은 예를 들어, 비히클, 경화성 수지, 및 표면 개질된 유기 블랙 안료, 카본 블랙, 또는 이둘 모두로부터 선택된 하나 이상의 안료를 포함할 수 있다. 상기 비히클은 수성 비히클 또는 비-수성 비히클일 수 있다. 수성 및 비-수성 액체 비히클 이둘 모두가 사용될 수 있지만, 액체 비히클은 바람직하게는 몇몇의 용도에 대한 비-수성 비히클일 수 있다. 그 예에는, 부틸 아세테이트, 에틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 아세테이트, 에틸카르비톨, 에틸카르비톨 아세테이트, 디에틸렌글리콜, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 락테이트 에스테르, 디메틸 포름아미드, 메틸 에틸 케톤, 디메틸아세트아미드, 및 그의 혼합물을 포함하는 비-수성 비히클이 포함된다. 예를 들어, 물 및 수용성 알콜을 포함하는 수성 용매가 또한 첨가될 수 있다.

[0088] 경화성 수지는 당업계에 공지된 임의의 수지일 수 있다. 예를 들어, 상기 수지는 에폭시 비스페놀-A 수지 또는 에폭시 노볼락 수지일 수 있다. 상기 수지는 또한 아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 또는 젤라틴일 수 있다. 상기 수지는, 예를 들어 열적으로, 또는 예를 들어 적외 또는 자외 복사선과 같은 임의의 복사선 공급원에 의한 것을 포함하는 다양한 공지된 방법으로 경화될 수 있다. 이와 관련하여, 경화성 코팅 조성물은 감광성일 수 있고(즉, 조사에 의해, 예컨대 화학선 복사선으로의 노출 및 이 화학 복사선의 흡수에 의해 경화될 수 있고), 또는 감열성일 수 있다(즉, 온도를 변화시킴으로써, 예컨대 가열에 의해 경화될 수 있다). 상기 수지 조성물은 임의의 복사선 공급원, 예컨대 적외 또는 자외 복사선에 의해 경화될 수 있다. 수지가 복사선에 의해 경화될 수 있는 경우, 경화성 코팅 조성물은 각각의 안료와 함께, 빛을 흡수하는 경우에

라디칼을 발생시키는 광개시제를 추가로 포함할 수 있다. 감광성 수지에 대한 통상적인 광개시제가 예를 들어, 이러한 측면에서 임의의 효과적인 양으로 사용될 수 있다. 또한, 단량체, 예컨대 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 에폭시드, 또는 스티렌이 포함될 수 있다. 상기 경화성 코팅 조성물은 최소량의 추가 성분(첨가제 및/또는 공용매) 및 처리 단계를 사용하여 형성될 수 있다. 그러나, 첨가제, 예컨대 계면활성제 및 공용매가 또한 포함될 수 있다. 예를 들어, 감광성 수지, 예컨대 에폭시 비스페놀-A 또는 에폭시 노볼락이 사용되는 경우, 광개시제가 또한 첨가될 수 있다. 단량체 및/또는 올리고머가 또한 첨가될 수 있다.

[0089] 상기 경화성 코팅 조성물은 예를 들어, 고전단 혼합을 사용하는 것을 포함하는 당업자에게 공지된 임의 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 상기 조성물은 표면 개질된 유기 블랙 안료, 카본 블랙, 또는 그의 배합물의 분산액, 예컨대 밀베이스(millbase)를 사용하여 제조될 수 있다. 경화성 코팅 조성물을 제형화시키는 경우에, 예를 들어 표면 개질된 유기 블랙 안료, 표면 개질된 카본 블랙, 또는 이둘 모두의 전체 양을 포함하는 블랙 안료의 전체 양은, 경화성 코팅 조성물의 전체 중량의 약 2 중량% 내지 약 25 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 약 4 중량% 내지 약 15 중량%일 수 있다. 블랙 안료의 전체 양은, 코팅 조성물이 경화성 코팅을 형성시키는데 사용되고 후속적으로 경화되는 경우, 생성되는 경화된 코팅이 경화된 코팅의 전체 중량을 기준으로 약 10 중량% 이상의 전체 블랙 안료를 포함하게, 또는 생성되는 경화된 코팅이 경화된 코팅의 전체 중량을 기준으로 약 20 중량% 이상의 전체 블랙 안료를 포함하게, 또는 경화된 코팅의 전체 중량을 기준으로 약 20 중량% 내지 60 중량%의 전체 블랙 안료를 포함하게 할 수 있다. 사용되는 경우, 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 비율은 이상에서 설명된 값을 포함할 수 있다.

[0090] 상기 경화성 코팅 조성물은 최소량의 추가 성분(첨가제 및/또는 공용매) 및 처리 단계를 사용하여 형성될 수 있다. 그러나, 첨가제, 예컨대 계면활성제 및 공용매가 또한 포함될 수 있다. 예를 들어, 감광성 수지, 예컨대 에폭시 비스페놀-A 또는 에폭시 노볼락이 사용되는 경우, 광개시제가 첨가될 수 있다. 단량체 및/또는 올리고머가 첨가될 수 있다.

[0091] 본 발명은 또한, 개질된 안료가, 예를 들어 이상에서 정의된 것과 같은 화학식 -X-A의 하나 이상의 유기 기가 부착된 안료를 포함할 수 있는, 경화성 코팅에 관한 것이다. 상기 경화성 수지 및 안료, 예를 들어 표면 개질된 유기 블랙 안료 또는 카본 블랙은 이상에서 더욱 상세하게 기재된 것들 중 임의 것일 수 있다. 상기 경화성 코팅은, 경화성 코팅을 조사시켜서 코팅이 형성되는 감광성 코팅, 또는 경화성 코팅의 열 처리에 의해 코팅이 형성되는 감열성 코팅일 수 있다. 본 발명의 이러한 측면에 대해서, 상기 경화성 코팅은 충분량의 표면 개질된 유기 블랙 안료 또는 카본 블랙, 또는 그의 배합물을 포함할 수 있어서, 결과적으로 코팅을 형성하도록 경화시키는 경우, 생성되는 코팅은, 이것이 표면 개질된 유기 블랙 안료, 또는 카본 블랙, 또는 그의 배합물이든지 또는 그렇지 않든지 간에, 블랙 안료를 경화된 코팅 조성물에 대해 설명된 양으로 포함한다.

[0092] 본 발명은 또한, 코팅 또는 코팅 필름에 관한 것이다. 상기 코팅은 이상에서 더욱 상세하게 설명되는 본 발명의 경화성 코팅으로부터 제조될 수 있다. 상기 코팅은 수지, 및 하나 이상의 표면 개질된 유기 블랙 안료 또는 카본 블랙, 또는 그의 배합물을 포함할 수 있는데, 상기 표면 개질된 유기 블랙 안료, 또는 카본 블랙, 또는 이둘 모두는 이상에서 더욱 상세하게 설명된 것들 중 임의 것이다. 코팅 또는 코팅 필름 내 블랙 안료의 전체 양은, 이것이 표면 개질된 유기 블랙 안료 또는 카본 블랙 또는 그의 배합물이든지 또는 그렇지 않든지 간에, 경화된 코팅 조성물에 대해 설명된 양으로 존재할 수 있다. 사용된 카본 블랙 및 표면 개질된 유기 블랙 안료의 비율에는 이상에서 설명된 값들이 포함될 수 있다.

[0093] 본 발명의 경화성 코팅 조성물 및 경화성 코팅은, 경화성 필름을 형성시키는 코팅에서 사용될 수 있는 안정한 분산액을 제공하도록, 예를 들어 우세한 양의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 단독으로, 또는 비히클 중에서 카본 블랙과 함께 사용하여 제조될 수 있음이 놀랍게도 확인되었다. 이에 의해, 이하에서 더욱 상세하게 설명된, 전기 특성, 예컨대 낮은 유전 상수, 높은 표면 저항률 및 높은 광학 품질의 개선된 균형을 포함하는 개선된 전반적인 특성 및 성능을 갖는 코팅 및 블랙 매트릭스의 제조가 가능해진다. 표면 저항률은 절연 물질의 표면을 따른 누설 전류에 대한 저항의 척도이며, 이는 예를 들어 ASTM 과정 D257-93에서 정의된 방법을 포함하는 당업계에 공지된 다양한 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 광학 밀도(OD)는 물질의 불투명도의 척도이며 전형적으로 농도계(densitometer)를 사용하여 측정된다. OD는 필름의 두께를 포함하는 여러 인자에 의존적이다. 광학 밀도는 X-RITE 361T 농도계(미국 미시간에 소재한 그랜드 래피즈(Grand Rapids) 제품인 X-RITE)를 사용하여 측정될 수 있다. 코팅의 표면 저항률은, 케이쓰리(Keithley) 모델 6517 전위계/고저항계(High Resistance Meter)(오하이오 솔론에 소재한 케이쓰리 인스트루먼츠 인코포레이티드(Keithley Instruments Inc.))를 사용하여 측정될 수 있다. 본 발명의 코팅은 약 10^{12} 옴/스퀘어 (Ohm/sq 또는 Ω/sq) 이상, 또는 약 10^{13} Ohm/sq

이상, 또는 약 10^{14} Ohm/sq 이상, 또는 다른 값의 표면 저항률을 지닐 수 있고/있거나, 1 마이크론의 두께에서 약 2 이상, 또는 약 3 이상, 또는 약 4 이상, 또는 약 5 이상의 광학 밀도를 지닐 수 있다. 본 발명의 코팅은, 코팅의 응용예에 따라 다르지만, 예를 들어, 10 내지 100 마이크론 두께를 포함하는 더욱 큰 필름 두께에서 유사한 전기 특성(예컨대, 저항률)을 지닐 수 있다. 본 발명은 또한, 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 경화성 코팅 조성물, 경화성 코팅, 및 코팅, 및 그로부터 형성될 수 있는 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 이러한 생성물을 함유하는 블랙 매트릭스는 이상에서 설명된 것과 같은 표면 저항률 및/또는 광학 밀도를 지닐 수 있다. 상기 블랙 매트릭스는 20 미만, 또는 15 미만, 또는 10 미만, 또는 다른 값의 유전 상수 k를 지닐 수 있다. 유전 상수는 정밀 임피던스(impedance) 분석기(휴렛-패커드 코포레이션(Hewlett-Packard Co.)에 의해 제조된 모델 번호 4294A)를 사용하여 측정될 수 있다. 유전 상수를 측정하기 위해 커패시턴스 측정이 이루어지는 주파수는, 100 Hz 내지 1 MHz의 범위일 수 있다.

[0094] 성능은, 처리 수준 및 안료 유형을 포함하는 본 발명에 따라서 조절될 수 있는 다양한 인자에 의존할 것이다.

[0095] 일반적으로, 단독으로 또는 우세한 안료로 사용되는 경우 특정 카본 블랙 안료의 로딩 수준은, 그 안료를 함유하는 코팅의 표면 저항률에 상당한 영향을 미칠 수 있었다. 먼저, 낮은 로딩에서, 표면 저항률은 카본 블랙의 양이 증가함에 따라 실질적으로 일정하게 유지된다. 더욱 높은 수준에서는, 저항률에서의 실질적인 감소가 나타나는 충분한 안료가 존재하는 전이가 일어난다. 이는 종종 카본 블랙에 대한 침투 문턱값으로 지칭된다. 이러한 문턱값을 초과하는 안료 수준은 코팅의 저항률에 대해 거의 매우 효과를 나타내지 않는다. 일반적으로, 대부분의 카본 블랙은 유사한 침투 성능을 나타낸다. 따라서, 침투 점(즉, 표면 저항률이 감소되는 카본 블랙의 로딩)이 상이하다는 것을 제외하고, 카본 블랙의 유형에 상관없이 카본 블랙 침투 곡선은 매우 유사하다. 카본 블랙의 이러한 효과는 예를 들어, 미국 특허 출원 공보 번호 2006/0084751 A1에 나타나 있고, 상기 특허 출원 공보의 설명은 본원에 참고로 포함된다. 블랙 매트릭스 및 다른 유사한 응용예에서 사용된 코팅의 저항률 및 유전 상수 특성 및 성능을 조절하는 주요 수단으로, 카본 블랙의 적어도 일부 대신에 본원에서 나타난 것과 같은 상당량 또는 우세한 양의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 사용함으로써, 코팅의 신뢰도가 향상될 수 있다.

[0096] 본 발명은 또한 예를 들어, 액정 디스플레이 장치 내 컬러 필터에서 사용될 수 있는 블랙 매트릭스에 관한 것이다. 상기 블랙 매트릭스는 당업계에 공지된 임의의 방법을 사용하여 형성되고 사용될 수 있다. 예를 들어, 블랙 매트릭스는 블랙 안료, 예를 들어 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 배합물을 포함하는 경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하고, 생성되는 경화성 코팅을 상에 따라 경화시키고, 경화된 코팅을 현상시키고 건조시킴으로써 형성될 수 있다. 상기 블랙 매트릭스는, 각각이 이상에서 더욱 상세하게 설명되어 있는, 본 발명의 경화성 코팅 조성물, 경화성 코팅, 및/또는 코팅으로부터 제조될 수 있다.

[0097] 표면 저항률 및 광학 밀도는 블랙 매트릭스 물질에 대해 중요한 특성이며, 이것은 이상에서 더욱 상세하게 설명되어 있다. 본 발명의 블랙 매트릭스가 예를 들어, 본 발명의 경화된 코팅을 형성시키는데 사용되는 본 발명의 경화성 코팅 조성물로부터 형성될 수 있기 때문에, 상기 블랙 매트릭스는 코팅과 관련하여 이상에서 설명된 성능 특성(표면 저항률 및 광학 밀도)을 지닐 수 있다. 또한, 본 발명의 블랙 매트릭스 내, 표면 개질된 유기 블랙 안료, 또는 임의적으로 또한 그 배합물에 사용된 표면 개질된 탄소 생성물의 부착된 유기 기의 양은, 상이한 목적하는 전반적인 성능 특성이 얻어지도록 가변될 수 있다. 또한, 표면 개질된 유기 블랙 안료의 양은 가변될 수 있고, 이는 유기 블랙 안료의 유형 및 부착된 기의 양에 의존할 것이다. 표면 개질된 유기 블랙 안료가 함께 포함되지 않으면서, 블랙 안료로 본원에 기재된 표면 개질된 카본 블랙을 사용하여 제형화된 블랙 매트릭스가 또한 제공될 수 있다. 본 발명의 블랙 매트릭스 내, 표면 개질된 유기 블랙 안료, 카본 블랙, 또는 이러한 블랙 안료의 배합물로부터 공급된 것과 같은 블랙 안료의 전체 양은, 경화된 블랙 매트릭스 코팅의 전체 중량을 기준으로 약 10 중량% 이상의 전체 블랙 안료, 또는 경화된 블랙 매트릭스 코팅의 전체 중량을 기준으로 약 20 중량% 이상의 전체 블랙 안료일 수 있거나, 경화된 블랙 매트릭스 코팅의 전체 중량을 기준으로 약 20 중량% 내지 약 60 중량%의 전체 블랙 안료를 포함한다. 상기 경화된 블랙 매트릭스는 예를 들어, 30 중량% 미만의 전체 카본 블랙, 또는 그의 다른 양을 갖는 전체 블랙 안료를 함유할 수 있다. 경화성 코팅 조성물에 대해 이상에서 설명된 안료의 이러한 다양한 양은 블랙 매트릭스 코팅의 제형에 적용될 수 있지만, 이로 제한되는 것은 아니다. 블랙 매트릭스 내, 사용되는 경우 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 비율에는, 이상에서 설명된 값들이 포함될 수 있다.

[0098] 본 발명은 또한, 블랙 매트릭스, 및 구체적으로는 본 발명의 블랙 매트릭스와 함께 사용될 수 있는 컬러 필터에 관한 것이다. 상기 컬러 필터는 당업계에 공지된 임의의 방법을 사용하여 그리고 구체적으로는 이상에서 설명된 블랙 매트릭스에 대한 것과 유사한 방법을 사용하여 형성될 수 있다. 이러한 응용예에 대해서, 컬러가 디스

플레이 장치의 화소에 필요한 컬러에 상응하는 개질된 안료가 사용될 수 있다. 본 발명은 또한, 기판 상에 형성된 하나 이상의 박막 트랜지스터(TFT) 어레이, 및 그 어레이 위에 직접적으로 위치한 적외 또는 근-적외 복사선-투명 층을 포함하는 컬러 필터 온 어레이(COA) 구조이며, 상기 복사선 투명 층이 이상에서 설명된 것과 같은 블랙 매트릭스를 포함할 수 있는 것인, 컬러 필터 온 어레이(COA) 구조에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본원에서 설명된 것과 같은 컬러 필터 온 어레이 구조를 포함하는 액정 디스플레이 장치에 관한 것이다.

[0099] 도 3을 참고하면, 예를 들어 컬러 필터 온 어레이(COA) 기술을 사용하여 제조될 수 있는 본 발명에 따른 액정 장치(300)가 도시되어 있다. 컬러 필터(321)는 활성(active) 장치 어레이 기판(310)(예를 들어, TFT 어레이 기판) 상에 형성된다. 컬러 필터(321)에는, 블랙 매트릭스(324) 및 복수개의 컬러 필터 박막(326)이 포함된다. 일반적으로 말해, 컬러 필터 박막 영역(326)의 물질은 적색, 청색 또는 녹색 수지일 수 있다. 액정 층(330)은 컬러 필터(321)와, 마주보는 투명한 절연 기판(320) 사이에 배치된다. 층(330)과 접하는 마주보는 기판(320)의 면 상에는, 패턴화 전극(315)이 제공될 수 있다. 컬러 필터(321)는 예를 들어, 광리소그래프 방법, 잉크젯 인쇄, 또는 당업계에 공지된 것과 같은 이러한 기술의 조합을 사용하여 활성 장치 기판(310) 상에 형성될 수 있다. 예를 들어, 블랙 매트릭스(324)는 패턴화된 네거티브 감광성 배면 수지 층으로 형성될 수 있고, 컬러 필터 영역(326)은 패턴화된 감광성 컬러 필터 층 영역으로 및/또는 잉크 젯 인쇄에 의해 형성될 수 있다. 상기 활성 장치 어레이 기판(310)(예를 들어, TFT 어레이 기판)의 설계 및 제작은, 본원에 개시된 것과 같은 블랙 매트릭스 조성물을 사용하여 제조된 컬러 필터와 함께 사용하기에 적합한 임의의 구성 또는 통상적일 수 있다. 도시되지 않은 다른 구성요소가, 상기 장치 중에 그리고 상기 장치와 함께 통상적으로 사용되는 액정 장치 중에 포함될 수 있다.

[0100] TFT 어레이 상에 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 임의적인 카본 블랙을 함유하는 블랙 매트릭스를 포함하는 컬러 필터의 형성은, 예를 들어, 미국 특허 번호 7,439,090 B2; 7,436,462 B2; 및 6,692,983 B1에 개시되고 도시된 것과 같은 공정 단계 및 어레이를 사용하여 제공될 수 있으며, 상기 특허 문서의 전문은 본원에 참고로 포함된다.

[0101] 본 발명에는, 하기 측면/실시양태/특성이 임의 순서 및/또는 임의 조합으로 포함된다.

[0102] 1. 본 발명은, 화학식 -X-Z의 하나 이상의 유기 기가 부착된 유기 블랙 안료를 포함하는 표면 개질된 유기 블랙 안료이며, 여기서 안료에 직접적으로 부착되는 X는 아릴렌 기, 헤테로아릴렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기 또는 알크아릴렌 기를 나타내고, Z는 하나 이상의 이온성 기, 하나 이상의 이온화가능한 기, 하나 이상의 비이온성 기, 하나 이상의 중합체성 기 또는 그의 임의의 조합물을 나타내는 것인 표면 개질된 유기 블랙 안료에 관한 것이다.

[0103] 2. 유기 블랙 안료가 페릴렌 블랙, 아닐린 블랙, 시아닌 블랙, 또는 그의 조합물인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 생성물.

[0104] 3. Z가 헤테로아릴렌 기인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 생성물.

[0105] 4. Z가 치환 또는 비치환된 이미다졸릴렌, 피라졸릴렌, 티아졸릴렌, 이소티아졸릴렌, 옥사졸릴렌, 이속사졸릴렌, 티에닐렌, 푸릴렌 기, 플루오레닐렌, 피라닐렌, 피롤릴렌, 피리딜렌, 피리미딜렌, 인돌릴렌, 이소인돌릴렌, 퀴놀리닐렌, 이소퀴놀리닐렌, 퀴나졸리닐렌, 카르바졸릴렌, 퓨리닐렌, 크산테닐렌, 디벤조푸릴렌, 2H-크로메닐렌 또는 그의 임의의 조합물인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 생성물.

[0106] 5. 유기 블랙 안료를 액체 반응 매질 중에서 하나 이상의 헤테로시클릭-아민으로부터 생성된 디아조늄 염과 반응시켜 하나 이상의 유기 기를 유기 블랙 안료의 표면에 부착시키는 것을 포함하는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 생성물의 제조 방법.

[0107] 6. 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물.

[0108] 7. 비히클, 임의적인 분산제 및 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 안료 분산액.

[0109] 8. 분산제가 존재하고, APSES 연결로써 유기 블랙 안료 표면에 임의적으로 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌을 포함하는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 분산액.

[0110] 9. 분산제가 존재하고, 유기 블랙 안료 표면에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 포함하는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 분산액.

[0111] 10. 분산제가 존재하고, 처리된 안료 표면에 대해 친화도를 갖는 다수개의 앵커링 부위를 갖는 중합체를 포함하는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 분산액.

[0112] 11. 분산제 상의 앵커링 부위가 아미노 기, 카르복실산 기, 포스페이트 기, 4급 암모늄, 우레아, 우레탄 또는 아릴 기, 또는 그의 임의의 조합물을 포함하는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 안료 분산액.

[0113] 12. 용매, 및 카본 블랙에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌을 포함하는 비-수성 안료 분산액.

[0114] 13. 비히클, 경화성 수지, 및 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 표면 개질된 유기 블랙 안료를 포함하는 경화성 코팅 조성물.

[0115] 14. 비-수성 비히클, 경화성 수지, 및 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 표면 개질된 카본 블랙을 포함하는 경화성 코팅 조성물.

[0116] 15. 비-수성 비히클, 경화성 수지, 및 APSES 연결을 통해 카본 블랙에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌을 포함하는 표면 개질된 카본 블랙을 포함하는 경화성 코팅 조성물.

[0117] 16. 경화성 수지가 감광성 수지인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 경화성 코팅 조성물.

[0118] 17. 경화성 수지가 감광성 수지인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 경화성 코팅 조성물.

[0119] 18. 경화성 수지가 감광성 수지인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 경화성 코팅 조성물.

[0120] 19. 염기성 pH 하에서 아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES) 디아조늄 염-처리된 안료를 아민-종결된 폴리알킬렌 옥시드와 반응시켜 하나 이상의 중합체를 유기 블랙 안료에 부착시키는 것을 포함하는, 중합체를 유기 블랙 안료를 포함하는 안료 상으로 공유적으로 부착시키는 방법.

[0121] 20. 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙을 포함하는, 과립.

[0122] 21. 상기 제1항의 표면 개질된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 혼합물을 함유하는 수성 분산액을 제조한 다음, 상기 혼합물을 건조시켜 과립을 형성시키는 것을 포함하는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 과립의 제조 방법.

[0123] 22. 경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하여 경화성 코팅을 형성시키고, 경화성 코팅을 상에 따라(imagewise) 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키고, 경화된 코팅을 현상 및 건조시킴으로써 형성된 블랙 매트릭스이며, 여기서 경화성 코팅 조성물은

[0124] a) 비히클,

[0125] b) 화학식 -X-Z의 하나 이상의 유기 기가 부착된 유기 블랙 안료를 포함하는, 표면 개질된 유기 블랙 안료 생성물 (여기서, 안료에 직접적으로 부착되는 X는 아릴렌 기, 헤테로아릴렌 기, 알킬렌 기, 아르알킬렌 기 또는 알크아릴렌 기를 나타내고, Z는 하나 이상의 이온성 기, 하나 이상의 이온화가능한 기, 하나 이상의 비이온성 기, 하나 이상의 중합체성 기 또는 그의 임의의 조합물을 나타냄), 및 임의적으로

[0126] c) 카본 블랙

[0127] 을 포함하는 것인 블랙 매트릭스.

[0128] 23. 블랙 매트릭스가 하기 식을 만족시키는 1 MHz에서의 유전 상수(K) 및 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛)를 갖는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0129] $$\frac{K}{OD/um} \leq 10$$

[0130] 24. 블랙 매트릭스가 10^{12} Ohm/sq 이상의 표면 저항률을 갖는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0131] 25. 블랙 매트릭스가 약 1 마이크론의 두께에서 약 2의 광학 밀도를 갖는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0132] 26. 경화된 조성물이 약 30 중량% 내지 약 100 중량%의 유기 블랙 안료, 및 약 0 중량% 내지 약 70 중량%의 카본 블랙을 포함하는 블랙 안료를 포함하는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0133] 27. APSES 연결을 통해 카본 블랙에 부착된 아민-종결된 폴리옥시알킬렌, 및 카본 블랙에 직접적으로 부착된 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌 중 하나 이상을 갖는 표면 개질된 카본 블랙을 포함하는, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0134] 28. 카본 블랙이 약 20 cc/100 g 내지 약 50 cc/100 g의 DBP를 갖는 저구조를 갖는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0135] 29. 블랙 매트릭스가, 단독 블랙 안료로 카본 블랙을 사용하여 제조된 필름과 비교하여 감소된 IR 흡수를 갖는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0136] 30. 경화성 코팅 조성물을 기판 상으로 적용하여 경화성 코팅을 형성시키고, 경화성 코팅을 상에 따라 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키고, 경화된 코팅을 현상 및 건조시킴으로써 형성된 블랙 매트릭스이며, 여기서 경화성 코팅 조성물은

[0137] a) 비히클, 및

[0138] b) APSES 연결을 통한 아민-종결된 폴리옥시알킬렌 및 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌, 또는 그의 조합물 중 하나 이상이 부착된 개질된 카본 블랙

[0139] 을 포함하는 것인 블랙 매트릭스.

[0140] 31. 기판 상에 형성된 하나 이상의 박막 트랜지스터(TFT) 어레이, 및

[0141] 상기 어레이 상에 직접적으로 위치한 적외 또는 근-적외 복사선-투명 층

[0142] 을 포함하는 컬러 필터 온 어레이(COA) 구조이며,

[0143] 상기 복사선-투명 층은 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스를 포함하는 것인 컬러 필터 온 어레이(COA) 구조.

[0144] 32. 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 컬러 필터 온 어레이 구조를 포함하는 액정 디스플레이 장치.

[0145] 33. 블랙 매트릭스가 하기 식을 만족시키는 1 MHz에서의 유전 상수(K) 및 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛)를 갖는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0146] $$\frac{K}{OD/um} \leq 7$$

[0147] 34. 블랙 매트릭스가 하기 식을 만족시키는 1 MHz에서의 유전 상수(K) 및 필름의 마이크로미터 당 광학 밀도(OD/㎛)를 갖는 것인, 임의의 선행하거나 후속하는 실시양태/특성/측면의 블랙 매트릭스.

[0148] $$\frac{K}{OD/um} \leq 5$$

[0149] 본 발명은, 문장 및/또는 단락에서 설명된 이상 및/또는 이하의 이러한 다양한 특성 또는 실시양태의 임의 조합물을 포함할 수 있다. 본원에 개시된 특성의 임의 조합은 본 발명의 일부로 간주되며, 조합가능한 특성에 대해서는 어떠한 제한도 의도되지 않는다.

[0150] 본 발명은, 사실상 단지 예시적인 것으로 의도되는 하기 실시예에 의해 추가로 명확해질 것이다.

[0151] 실시예

[0152] **실시예 1:**

[0153] 페릴렌 블랙 표면과 분산제 사이에서 상호작용을 개선시키기 위한, 디아조늄 화학성 및 폴리옥시알킬렌 중합체 부착에 의한 페릴렌 블랙의 표면 개질을 조사하였다.

[0154] 2-아미노-4,5-디시아노-1H-이미다졸(AIDN) 처리된 페릴렌 블랙 안료를 먼저 제조하였다. 이러한 제조를 위한 반응물 및 반응식이, 도 4에 일반적으로 도시되어 있다. 페릴렌 블랙은 안료 블랙 32(팔리오겐® 블랙 L0086,

바스프 코포레이션(BASF Corporation))였다. 안료 블랙 32(50 g) 및 탈이온(DI) 수(450 g)를 먼저 유리 비드(2 mm)를 사용하여 분쇄시켜 상기 안료가 젖게 하였다. 그 후, 유리 비드를 여과하고, 수성 분산액을 균질화기 및 밤새 혼합기가 장착된 2L 스테인레스 비커로 옮겼다. 상기 혼합물을 균질화기 및 오버헤드형 혼합기를 사용하여 2시간 동안 추가로 교반시켜 안료를 분산시켰다. 자기 교반 막대가 장착된 별도의 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 AIDN(6.65 g), DI수(128 mL) 및 1M 황산(58.3 mL)을 첨가하였다. 상기 혼합물을 20분 동안 교반시키고 나서, 아질산나트륨(30 g의 DI수 중에 용해된 3.45 g)을 15분에 걸쳐 적가하였다. 아질산나트륨의 첨가가 완료된 후에 반응 혼합물을 또 다른 30분 동안 교반시켰다. 형성된 디아조늄 염 용액을, 세게 교반시키면서 한 번에 상기 안료 블랙 32 분산액 내로 첨가하였다. 반응 혼합물을 70℃로 가열시키고 3시간 동안 유지하였다. 그 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 묽은 수산화나트륨 용액을 사용하여 반응 혼합물의 pH를 8로 조정하였다. 그 후, 반응 혼합물을 체(세공 크기 90 마이크로미터)를 통해 여과시키고, 초음파 처리하였다. 분산액을 정용여과시켜 염을 제거하였다. 최종적으로, 수성 분산액의 pH를 2로 조정하고, 용액으로부터 입자를 침전시켰다. 침전된 분산액을 10분 동안 4400 rpm에서 원심분리시키고, 케이크를 DI수로 2회 이상 세척한 다음, 이것을 16시간 동안 70℃에서 건조시켰다. 생성된 분말을 AIDN-H-안료 블랙 32로 칭하였다.

[0155] 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 분산액 중의 폴리옥시알킬렌 중합체 개질된 AIDN-처리된 안료 블랙 32를 하기와 같이 제조하였다. AIDN-H-안료 블랙 32(10 g), 제파민® M2070(3.5 g)(헌츠만 코포레이션(Huntsman Corporation)로부터 입수가능함), 및 PGMEA(36.5 g) 및 2 mm 유리 비드(50 g)를 6시간 동안 스칸텍스(skandex) 중에서 분쇄시켰다. 최종 분산액은, 겔 또는 겔과 유사한 페이스트를 생성시키지 않으면서 236 nm의 입자 크기(나노트랙(NanoTrac)으로부터의 평균 부피 입자 크기) 및 5.72 cP의 점도를 지녔다.

[0156] 비교 실시예로, 처리되지 않은 안료 블랙 32(10 g), 제파민® M2070(3.5 g), 및 PGMEA(36.5 g) 및 2 mm 유리 비드(50 g)를 6시간 동안 스칸텍스 중에서 분쇄시켰다. 겔 유사 페이스트가 얻어졌다. 점도가 너무 높아서, 유의한 점도 측정을 위해 스칸텍스 캔으로부터 상기 페이스트를 제거하기가 어려웠다.

[0157] 결과는, 안정한 페릴렌 블랙 분산액이 본 발명에 따른 표면 개질된 페릴렌 블랙으로부터 PGMEA 중에서 제조될 수 있음을 보여준다. 이러한 결과로부터, 낮은 점도를 갖는 얻어진 안료 분산액은, 개별적으로 또는 카본 블랙 분산액과 함께 블랙 매트릭스 응용예에서의 제형화에 의해, OD 및 유전 상수 특성이 함께 조정될 수 있게 하는 것으로 또한 생각된다.

[0158] 대안적으로, AIDN 처리된 안료 블랙 32는 이미다졸리드 염에 대한 반대이온으로 양성자 대신에 Zn이 얻어지도록 $ZnCl_2$와 반대이온 교환될 수 있다. 그 후, Zn과 착물을 형성할 수 있는 다양한 분산제가 PGMEA 중에서 안료 블랙 32 분산액을 제조하도록 사용될 수 있다.

[0159] **실시예 2:**

[0160] 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 분산액 중의 폴리옥시알킬렌 중합체 개질된 APSES-처리된 카본 블랙을 하기와 같이 제조하였다. APSES 처리된 카본 블랙을 디아조늄 반응을 통해 얻었다. 전형적인 과정(1 mmol APSES/g 안료 처리)에서, 카본 블랙(100 g)을 DI수(900 g) 중에 분산시키고, 오버헤드형 혼합기 및 회전자-고정자를 사용하여 세게 분산시켰다. 안료를 물에 잘 분산시킨 후에, 4-아미노페닐-(2-술파토에틸)-술폰(APSES)(28.1 g, 0.1 mol)을 상기 분산액에 첨가하였다. 온도가 60℃가 되게 하고, 수(56 g) 중 아질산나트륨(6.9 g, 0.1 mol)을 상기 분산액에 적가하였다. 60℃에서 2시간 동안 반응시킨 후에, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 반응 혼합물의 pH는 반응 후에 약 6이었다. 상기 혼합물을 정용여과에 의해 정제하였다.

[0161] APSES 처리된 카본 블랙 상으로 제파민® M2070의 직접적인 부착을, 염기성 pH 하에서의 마이클 첨가(Michael addition)를 통해 실시하였다. 전형적인 과정에서, 50 g의 제파민® M2070을, 교반 중인 분산액 500 mL 정제된 APSES 처리된 카본 블랙(전체 고체 50 g) 내로 첨가하였다. 그 후, 20 중량%의 NaOH를 적가하여 반응 혼합물의 pH를 12.5로 조정하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 교반시키고 나서, 물에서 정용여과하여 과량의 NaOH 및 제파민® M2070을 제거하였다. 정용여과 후에, 제파민® M2070 부착된 카본 블랙을 70℃에서 설정된 오븐 중에서 밤새 건조시켰다.

[0162] APSES-제파민® M2070 부착된, 건조시킨 카본 블랙을 분쇄시켰다. 22 g의 미세 분말을 78 g의 PGMEA와 혼합시키고, 20분 동안 초음파 호른(sonication horn)을 사용하여 초음파 처리하여, PGMEA 중의 카본 블랙-APSES-제파민® M2070 개질된 안료 분산액을 얻었다. 입자 크기는 대략 109 nm이었고, 점도는 2.2 cP이었다.

[0163] **실시예 3:**

[0164] 블랙 매트릭스에 대해 유용한 개질된 카본 블랙을 제공하기 위한, 디아조늄 화학성을 통한 아닐린-종결된 PEO/PPO 공중합체의 카본 블랙으로의 직접적인 부착의 예를 설명한다. 과정에서(1 mmol 중합체/g 안료 처리에 대한), 카본 블랙(100 g)을 DI수(900 g) 중에 분산시키고 오버헤드형 혼합기 및 회전자-고정자를 사용하여 세게 분산시켰다. 안료를 물에 잘 분산시킨 후에, 도 2에 도시된 구조를 갖는 아닐린-종결된 폴리옥시알킬렌(200 g, 0.1 mol) 및 2.5 M 황산(20 mL, 0.05 mol)을 첨가하였다. 온도가 60℃가 되게 하고, 물(56 g) 중의 아질산나트륨(6.9 g, 0.1 mol)을 상기 분산액에 적가하였다. 60℃에서 2시간 동안 반응시킨 후에, 반응을 실온으로 냉각시켰다. 혼합물을 정용여과로 정제한 다음, 이것을 16시간 동안 70℃에서 건조시켰다.

[0165] **실시예 4 (목적):**

[0166] 표면 개질된 유기 블랙 안료와 개질된 카본 블랙의 혼합물을 사용하여 블랙 매트릭스 필름을 제조하였다. 20 g의 표면 개질된 안료 블랙 32 분산액(예를 들어, 실시예 1에서 제조된 것, PGMEA 중 20 중량%), 20 g의 개질된 카본 블랙 분산액(예를 들어, 실시예 2에서 제조된 것, PGMEA 중 22 중량%), 8 g의 광중합체(시클로머 ACA-200; 측쇄에 아크릴로일 기 및 카르복실 기를 갖는 아크릴 에스테르 공중합체, 다이셀 케미컬 인더스트리즈(Daicel Chemical Industries)에 의해 제조됨, 고체 함량 48 중량%, 분자량 19,000, 고체 함량 산가 116 mg/g), 다관능성 단량체인 9 g의 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 1.3 g의 에타논-1-(9-에틸)-6-(2-메틸벤조일-3-일)-1-(o-아세틸옥심), 1.3 g의 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 1.3 g의 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 0.65 g의 3-메타크릴옥시-프로필트리메톡시실란, 및 18 g의 PGMEA를 완전히 혼합시켜 포토레지스트를 제조하였다. 상기 방법으로 제조된 포토레지스트 분산액을 유리 상으로 스핀-코팅시키고, 100℃에서 2분 동안 사전베이킹시켜서, 약 1.2 마이크로미터의 두께를 갖는 코팅 필름을 형성시켰다. 그 후, 상기 기판을 실온으로 냉각시키고, 고압 수은 램프 하에서 포토마스크를 사용하여 60 mJ/㎠의 에너지를 사용하여 노광시켰다. 노광시킨 기판을 실온에서 수성 KOH 용액을 사용하여 현상시킨 후에, 상기 기판을 순수한 물로 세척하고, 건조시키고, 컨벡션 오븐 내 220℃에서 30분 동안 후베이킹시켜, 최종의 패턴화된 블랙 매트릭스 필름을 얻었다.

[0167] **실시예 5:**

[0168] 폴리옥시알킬렌 중합체 개질된 APSES-처리된 페릴렌 블랙을, 실시예 2에서의 개질된 카본 블랙과 유사하게 제조하였다. 안료 블랙 32-APSES-제파민® M2070을 제조한 다음, 실시예 2의 과정을 따라 PGMEA 중 20 중량% 분산액으로 제조하였다. 평균 입자 크기는 약 200 nm이었고, 점도는 약 3.36 cP이었다.

[0169] **실시예 6:**

[0170] 중합체 필름 내 유기 블랙 안료, 혼합된 유기 블랙 안료 및 카본 블랙의 유전 상수 및 광학 밀도의 측정을, 여기서 설명한다.

[0171] 20 중량% 안료 블랙 32-APSES-제파민® M2070(실시예 5에서 제조됨) 및 20 중량%의 카본 블랙-APSES-제파민® M2070(실시예 2에서 제조됨)을, PGMEA 중 40 중량% 아크릴 중합체(메사추세츠 윌밍톤에 소재한 디에스엠 네오레진스(DSM NeoResins)로부터 입수한 네오크릴(Neocryl) B-817)를 사용하여 렛다운시켜 최종 렛다운 용액을 제조하였다. 총 안료 농도가 스핀-코팅된 필름 중에서 50 중량%이도록, 총 안료 중량 분율을 중합체 중량 분율과 동일하게 유지하였다. 상기 렛다운 용액을, 광학 밀도 측정을 위해 약 1 ㎛의 두께를 갖는 유리 웨이퍼 상으로 스핀-코팅시켰다. 유전 상수의 측정을 위해서는, 상기 렛다운 용액을 ITO 코팅된 유리 상으로 스핀코팅시켜 유전율 측정이 가능해지게 하였다. 금 전극을 상기 필름의 최상부에 침착시켰다.

[0172] 카본 블랙-APSES-제파민® M2070에 대한 안료 블랙 32-APSES-제파민® M2070의 비는, 최종 필름 내에서 안료 비를 변화시키기 위해 상기 렛다운 용액 중에서 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 및 0/1로부터 가변되었다(필름 내 총 안료 농도를 50 중량%로 유지시키면서).

[0173] 총 안료 양 내에서 카본 블랙의 중량 분율과 비교한, 네오크릴 B-817 내에서 50 중량%의 안료 로딩을 갖는 필름의 유전 상수 및 광학 밀도가, 도 5에 도시되어 있다. 도 6에는, 상이한 안료 블랙 32/카본 블랙 비를 갖는 필름의 광학 밀도에 대한 유전 상수가 도시되어 있다.

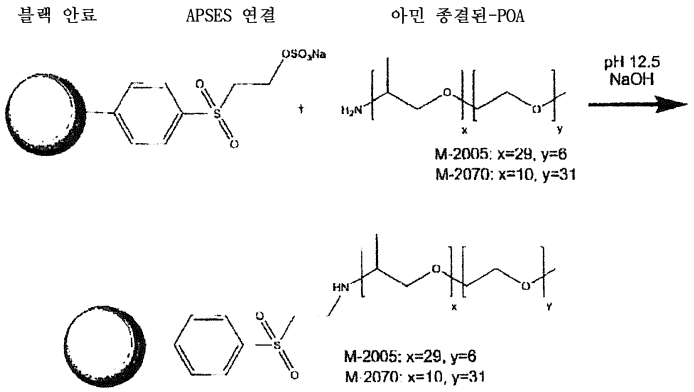
[0174] 본 출원인은 모든 인용된 참고문헌의 전체 내용을 본원에 구체적으로 포함시켰다. 또한, 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위, 또는 상부의 바람직한 값 및 하부의 바람직한 값의 리스트로 주어진 경우, 이것은 상기 범위가 별도로 개시되든지 그렇지 않든지에 상관없이, 임의의 상부 범위 제한 또는 바람직한 값과 임의의 하부 범위 제한 또는 바람직한 값의 임의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것

으로 이해될 것이다. 일정 범위의 수치 값이 본원에서 다시 인용되는 경우, 다른 것을 나타내지 않는다면, 상기 범위는 그 종료점, 및 그 범위 내 모든 정수 및 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범위는, 범위를 정의하는 경우에 다시 인용된 특정 값으로 제한되는 것으로 의도되지 않는다.

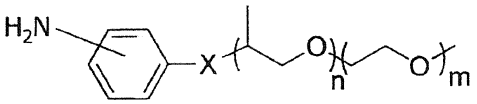
[0175] 본 발명의 다른 실시양태는, 본원에 개시된 본 발명의 실시 및 본 명세서의 고찰로부터 당업자에게 자명할 것이다. 본 명세서 및 실시예는 단지 예시적인 것으로 간주되며, 본 발명의 진정한 범주 및 취지는 하기 청구범위 및 그 등가물에 의해 설명된다.

도면

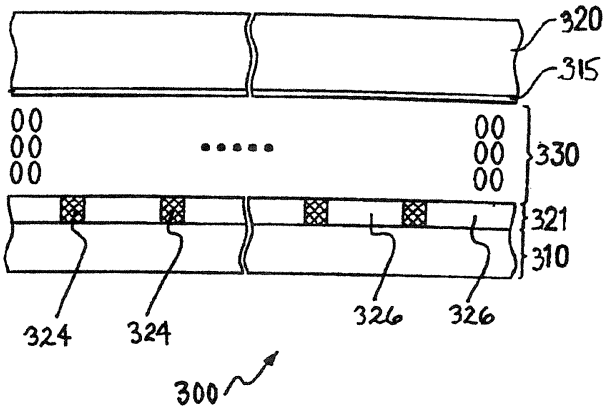
도면1



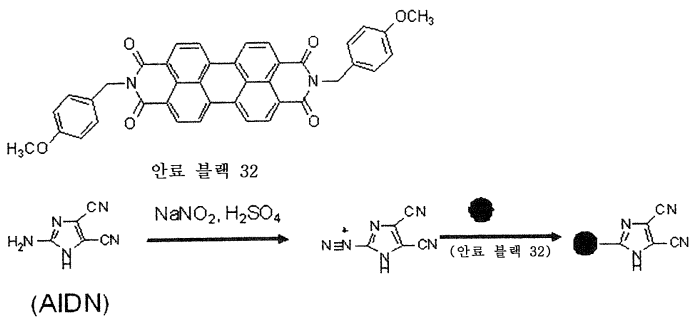
도면2



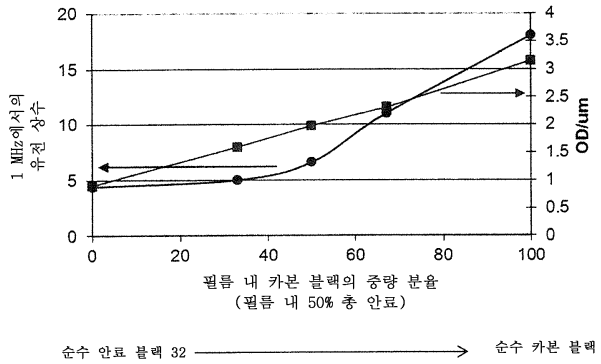
도면3



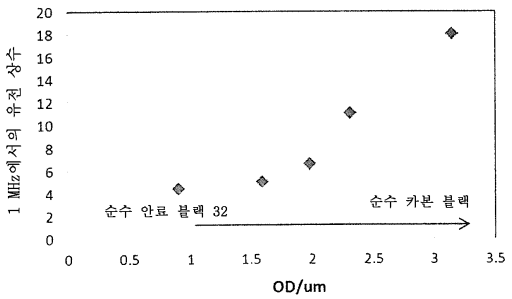
도면4


OCH3
H3CO
안료 블랙 32
NaNO2, H2SO4
(안료 블랙 32)
(AIDN)

도면5


1 MHz에서의 유전 상수
OD/um
필름 내 카본 블랙의 중량 분율
(필름 내 50% 총 안료)
순수 안료 블랙 32
순수 카본 블랙

도면6


1 MHz에서의 유전 상수
순수 안료 블랙 32
순수 카본 블랙
OD/um