



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월22일
(11) 등록번호 10-1235780
(24) 등록일자 2013년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 47/067 (2006.01) C09B 47/08 (2006.01)
C09B 47/10 (2006.01) C09B 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7009241
(22) 출원일자(국제) 2009년10월27일
심사청구일자 2012년09월21일
(85) 번역문제출일자 2011년04월22일
(65) 공개번호 10-2011-0087267
(43) 공개일자 2011년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/005829
(87) 국제공개번호 WO 2010/053510
국제공개일자 2010년05월14일
(30) 우선권주장
12/260,344 2008년10월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP0860475 A
EP1936441 A
JP평성02073871 A
전체 청구항 수 : 총 18 항

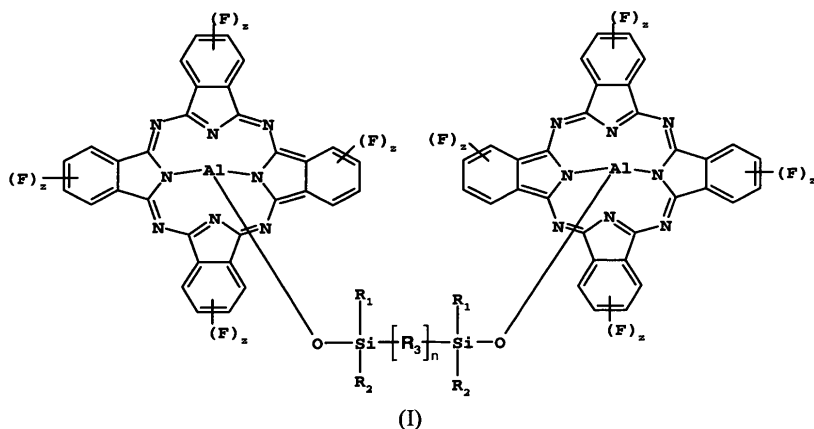
(73) 특허권자
글로벌 오엘이디 테크놀로지 엘엘씨
미국 버지니아 20171 헌던 스위트 330 13873 파크
센터 로드
(72) 발명자
딜 도널드 리차드
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
호텔링 앤드류 제이
미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김용인, 석혜선

심사관 : 강형석

(54) 발명의 명칭 불화 비스-(프탈로사이안일알루미늄노)실릴 안료

(57) 요약

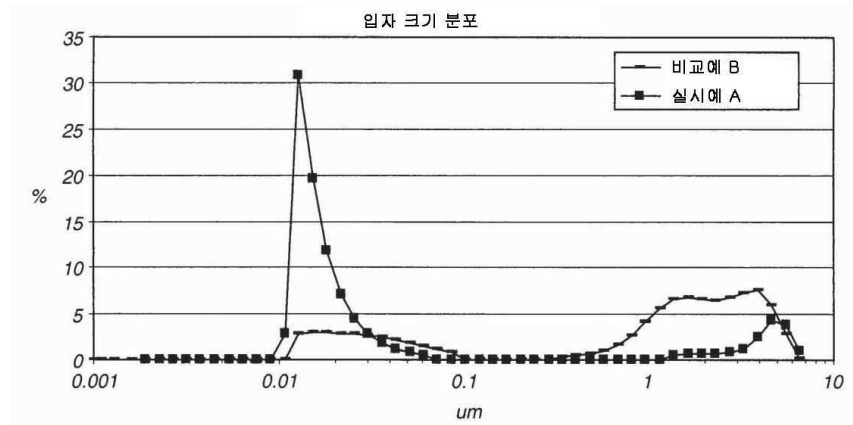
본 발명은 적어도 4개의 불소 원자가 화학식(I)에 따른 프탈로사이안일기에 직접 부착되는 불화 비스-(프탈로사이안일알루미늄노)실록실 안료들을 제공한다:



여기서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 8개 이하의 탄소 원자를 가진 알킬, 알켄일, 알카인일 또는 사이클로알킬기 또는 10개 이하의 탄소 원자를 가진 아릴기이고; R_3 는 산소, R_1R_2Si , 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 알켄일, 알카인일, 사이클로알킬 또는 아릴기를 포함하는 2가 연결그룹이며; R_1 , R_2 및 R_3 는 사이클릭 고리의 원소들을 포함할 수 있고; n 은 1-4이고; z 는 1-4이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

로이스터 주니어 토미 리

미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트

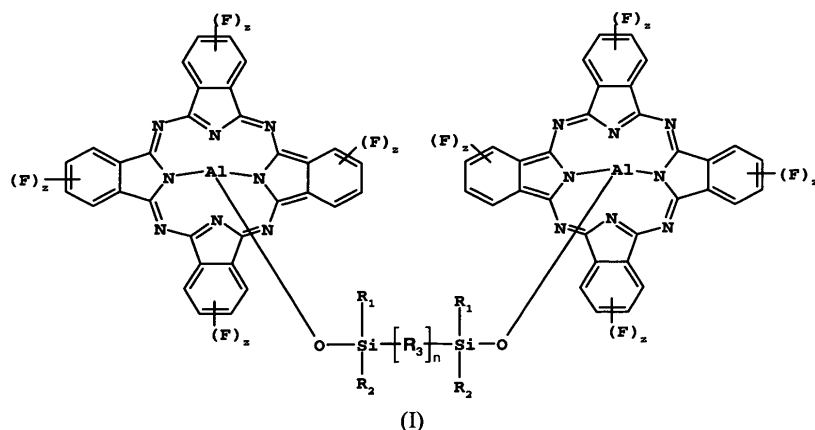
링크 스티븐 조지

미국 뉴욕 14650 로체스터 343 스테이트 스트리트

특허청구의 범위

청구항 1

화학식(I)에 따른 안료:



여기서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, n-뷰틸, sec-뷰틸, t-뷰틸, 바이닐, 알릴, 아세틸렌일, 프로파르길(propargyl), 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 톨일, 2,4,6-트라이메틸페닐, 펜타플루오로페닐 또는 나프틸기이고;

R_3 는 산소, R_1R_2Si , 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, n-뷰틸, sec-뷰틸, t-뷰틸, 바이닐, 알릴, 아세틸렌일, 프로파르길(propargyl), 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐, 톨일, 2,4,6-트라이메틸페닐, 펜타플루오로페닐 또는 나프틸기를 포함하는 2가 연결그룹이며;

R_1 , R_2 및 R_3 는 사이클릭 고리의 원소들을 포함할 수 있고;

n은 1-4이고;

z는 1-4이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

n=1이고, R_1 및 R_2 는 동일하고, R_3 는 산소, 페닐, 톨일, 2,4,6-트라이메틸페닐, 펜타플루오로페닐 또는 나프틸기이고 z는 1 내지 4인 안료.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

R_1 및 R_2 는 페닐기인 안료.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

z는 1인 안료.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

z는 4인 안료.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

실릴다이올과 할로알루미늄 플루오로프탈로시아닌 화합물의 반응에 의해 제조되는 안료.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

수성 매질에 분산된 안료.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

소듐 도데실 설페이트, N-메틸-N-올레오일 타우레이트, 아크릴 및 스타이렌-아크릴 코폴리머, 및 설포화된 또는 인화된 폴리에스터, 및 스타이레닉스(styrenics)로부터 선택된 분산제를 포함하는 안료.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

유기 액체에 입자들로 분산된 안료.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

적어도 85부피%의 안료 입자들이 2750nm 미만의 입자 크기를 가지는 안료.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

적어도 80부피%의 안료 입자들이 100nm 미만의 입자 크기를 가지는 안료.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

유기 액체는 톨루엔, 헥세인, 사이클로헥사논, 에탄올, 뷰탄올, 글리콜 및 PGMEA(폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트)로부터 선택되는 안료.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

소듐 도데실 설페이트, N-메틸-N-올레오일 타우레이트, 아크릴 및 스타이렌-아크릴 코폴리머, 설포화된 폴리에스터 및 스타이레닉스(styrenics), 인화된 폴리에스터(phosphorated polyester) 및 아민 또는 폴리에터 작용기들을 포함하는 분산제로부터 선택된 분산제를 포함하는 안료.

청구항 14

제 3 항에 있어서,

수성 매질에 분산된 안료.

청구항 15

제 3 항에 있어서,

유기 액체에 입자들로 분산된 안료.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

적어도 85부피%의 안료 입자들이 2750nm 미만의 입자 크기를 가지는 안료.

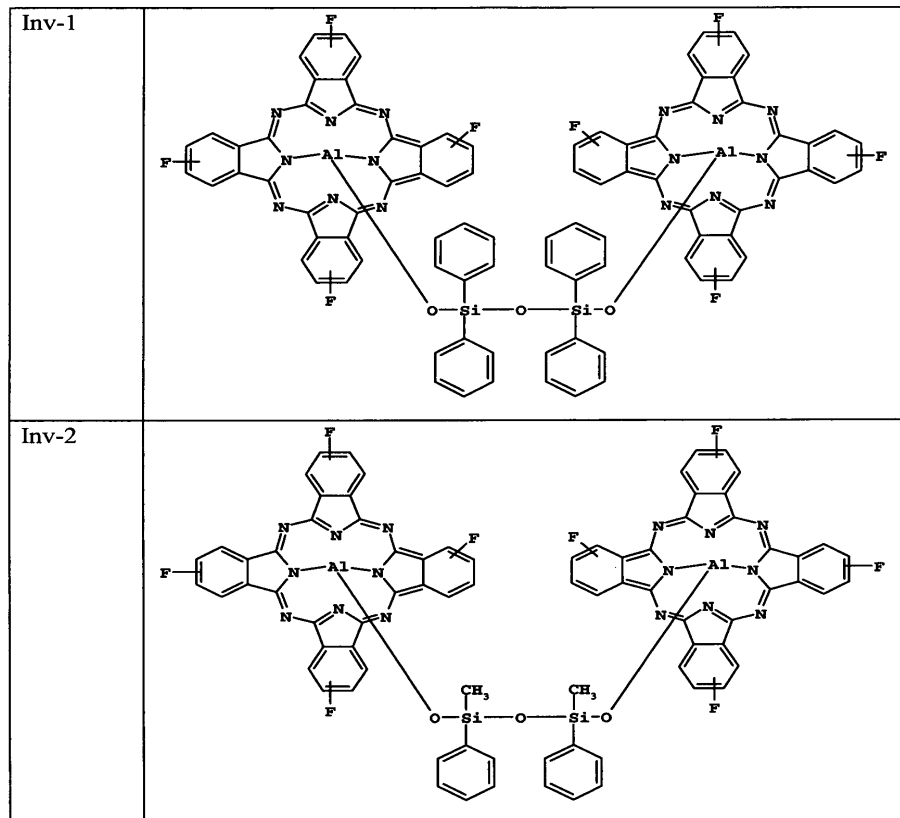
청구항 17

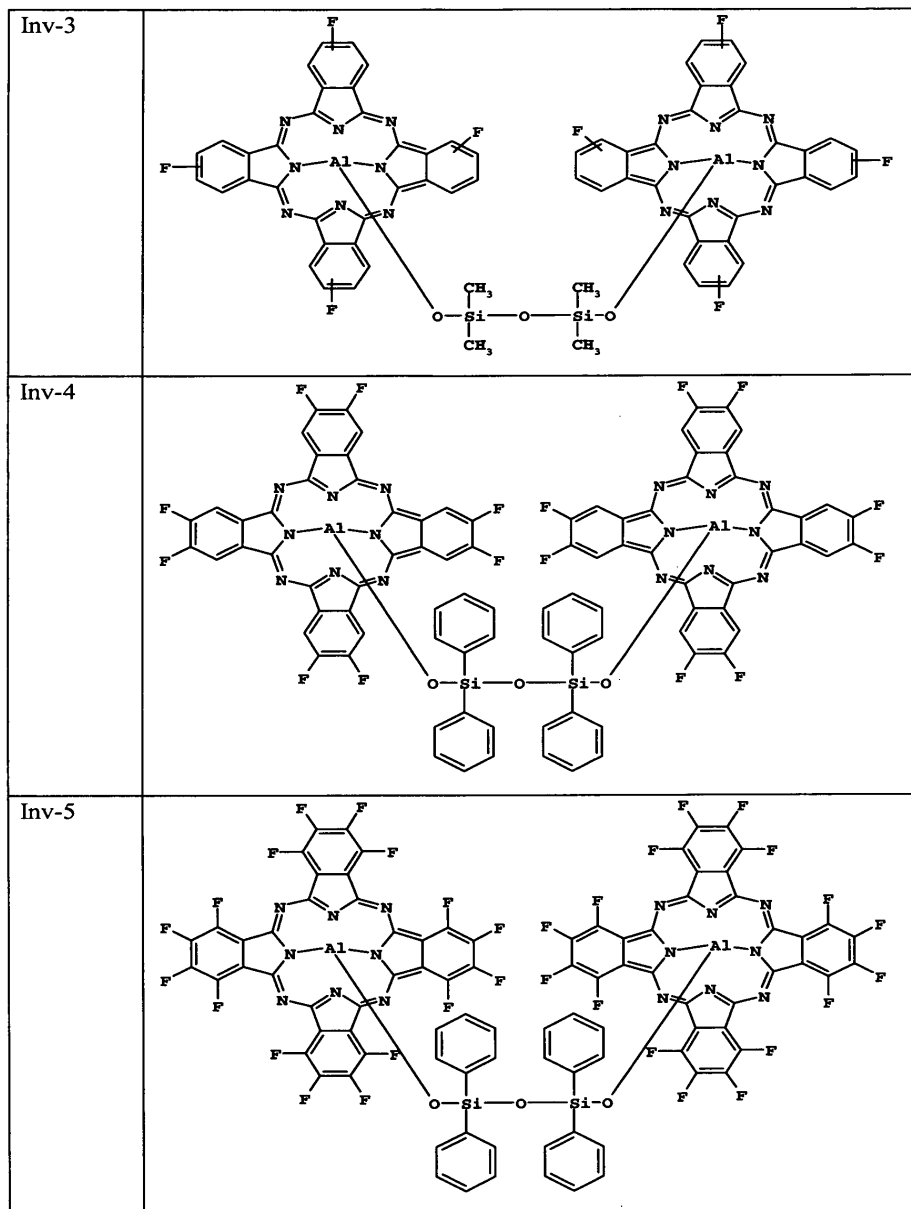
제 15 항에 있어서,

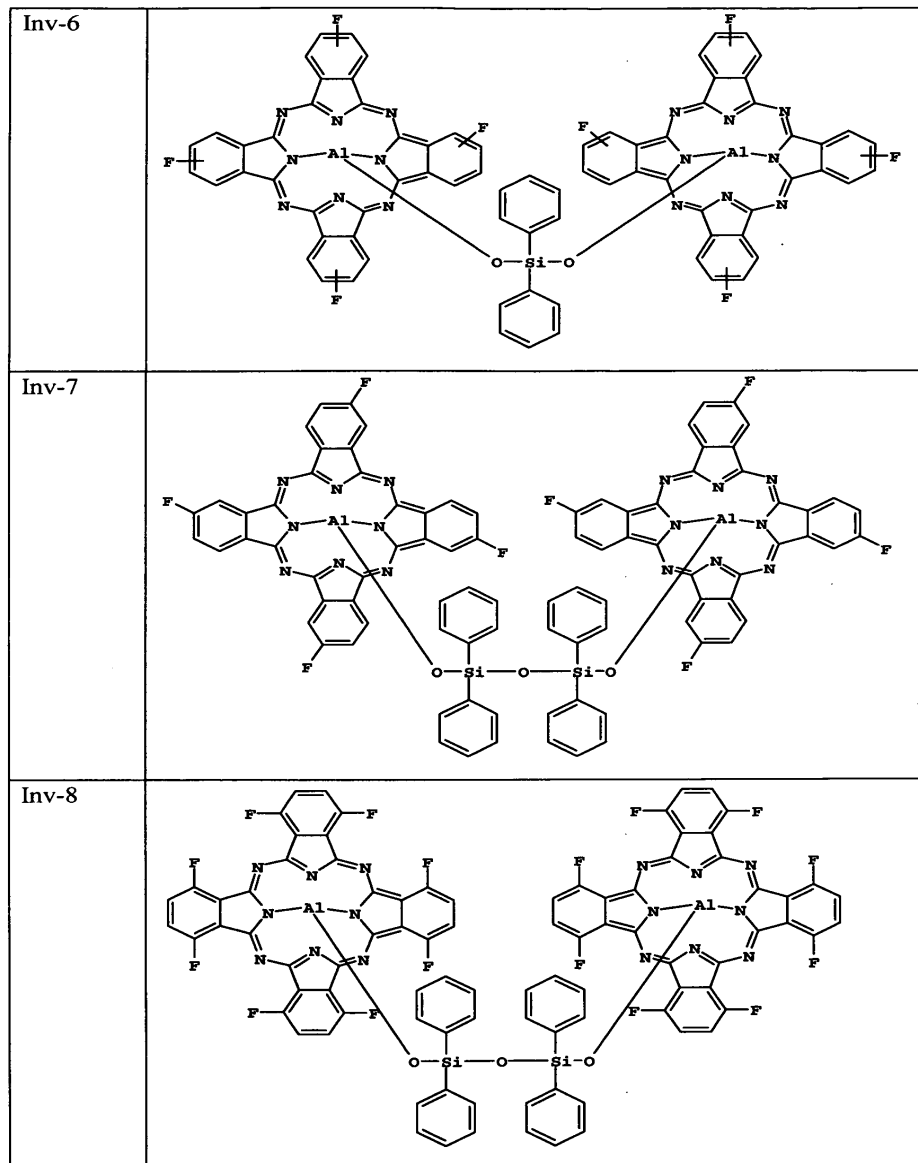
적어도 80부피%의 안료 입자들이 100nm 미만의 입자 크기를 가지는 안료.

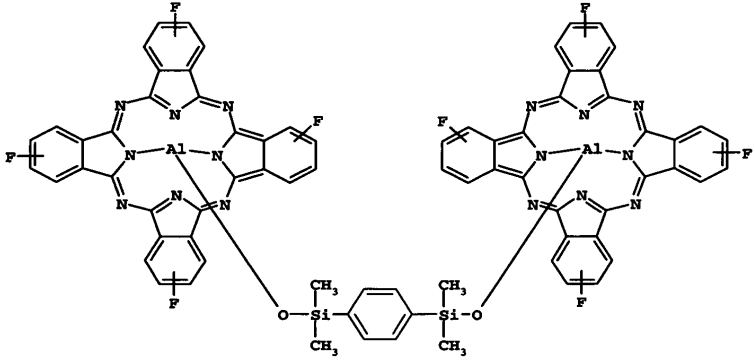
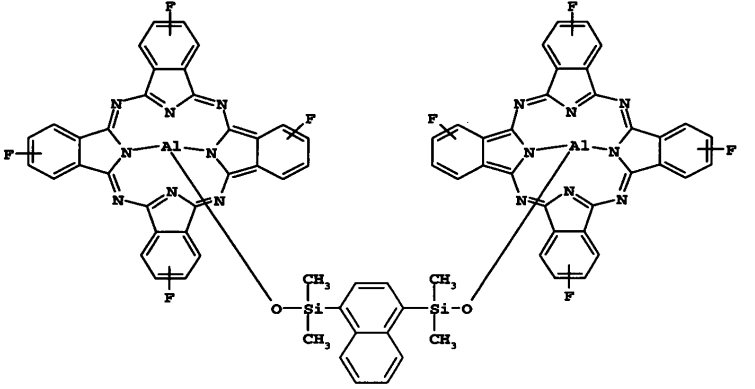
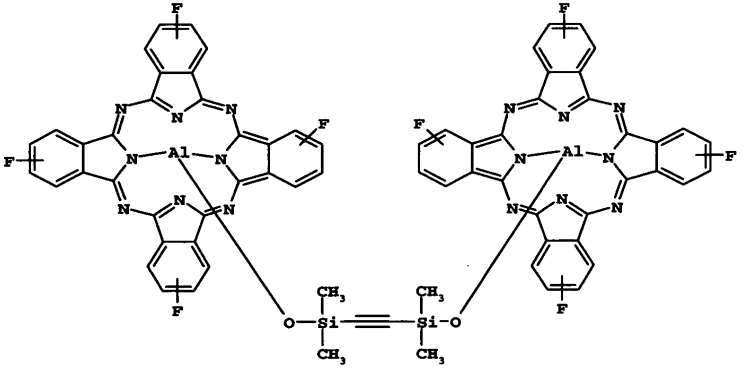
청구항 18

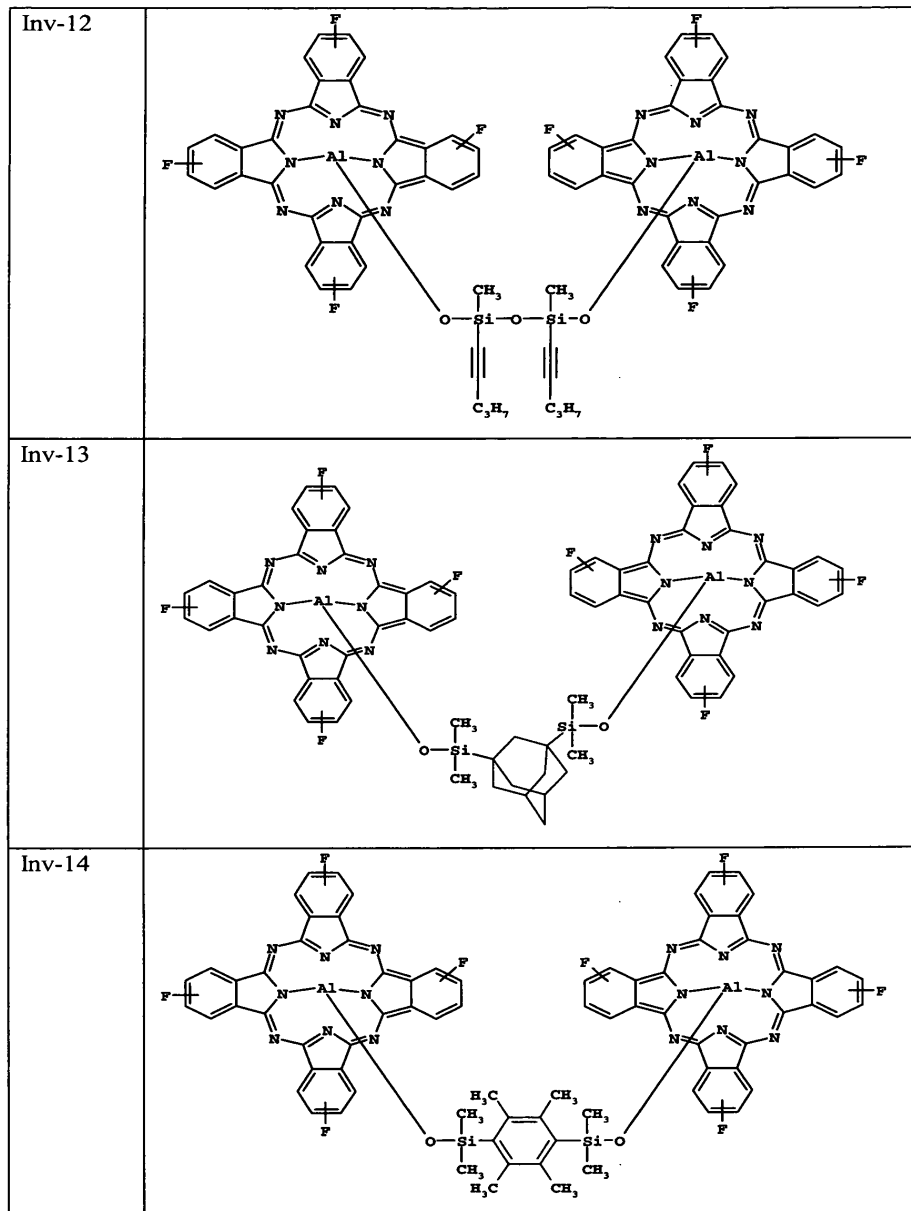
하기 화합물 Inv-1 내지 Inv-28로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물:

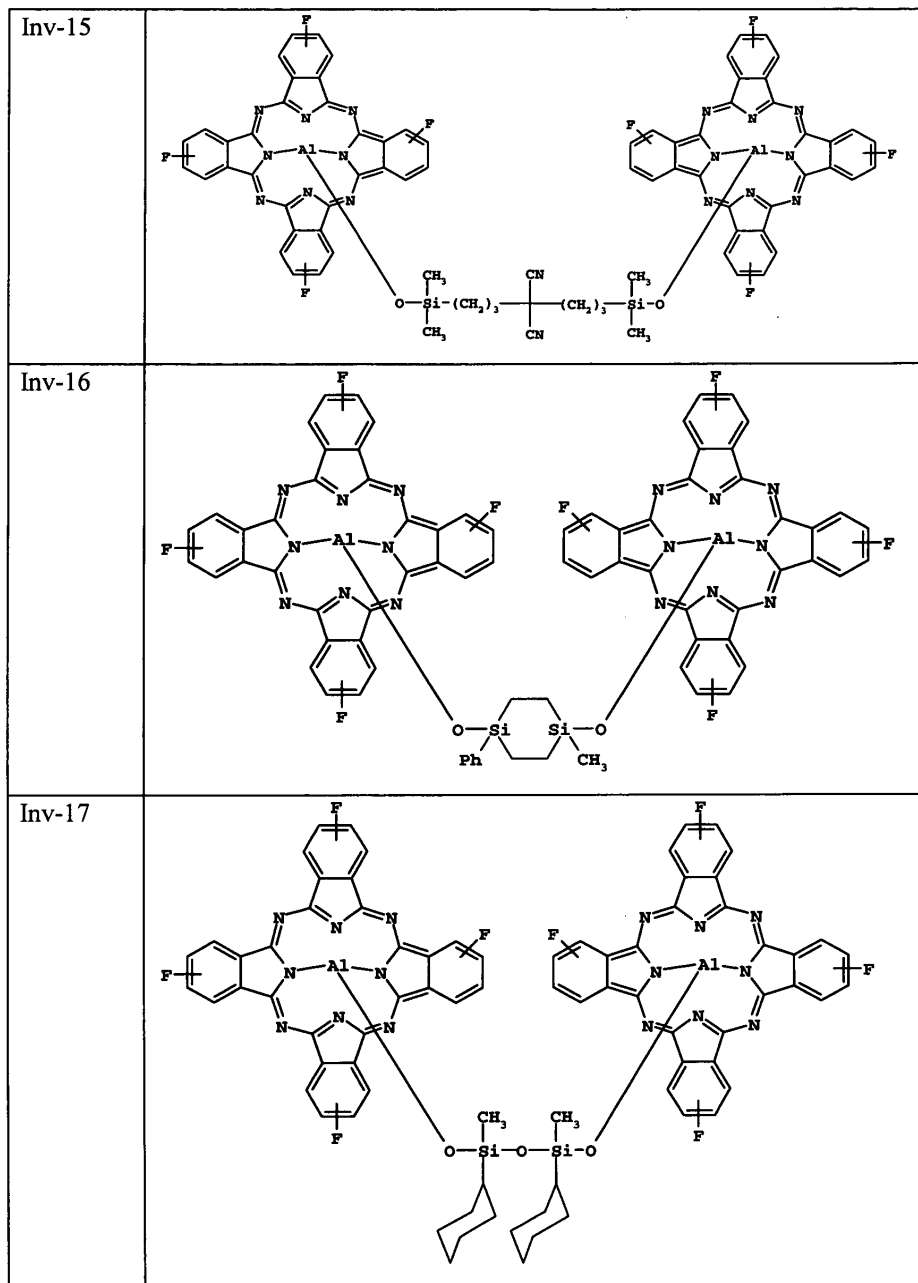


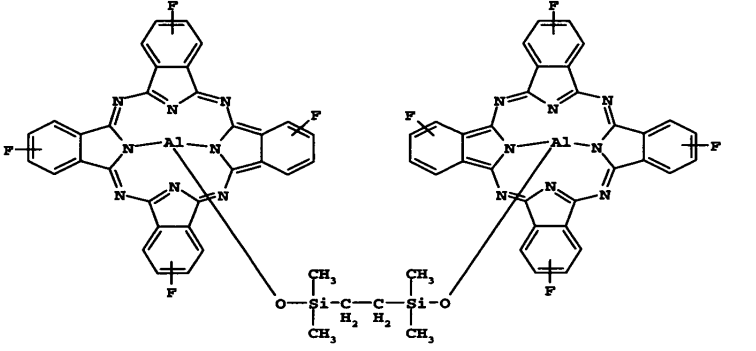
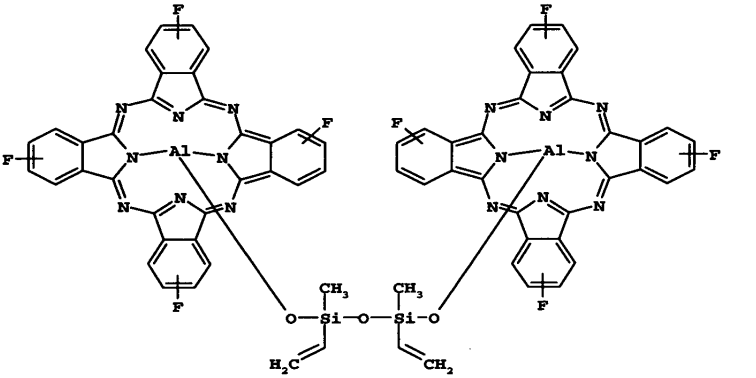
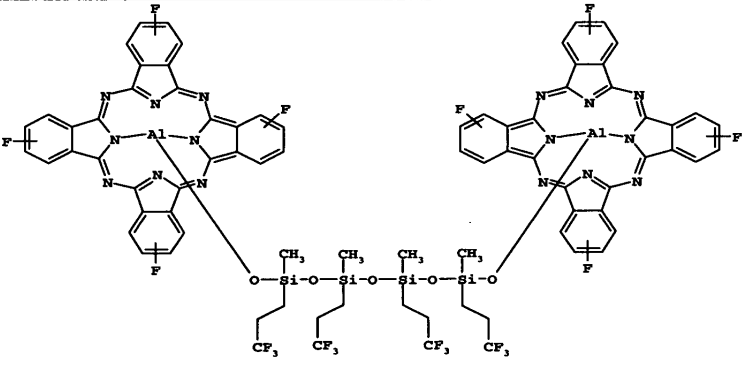


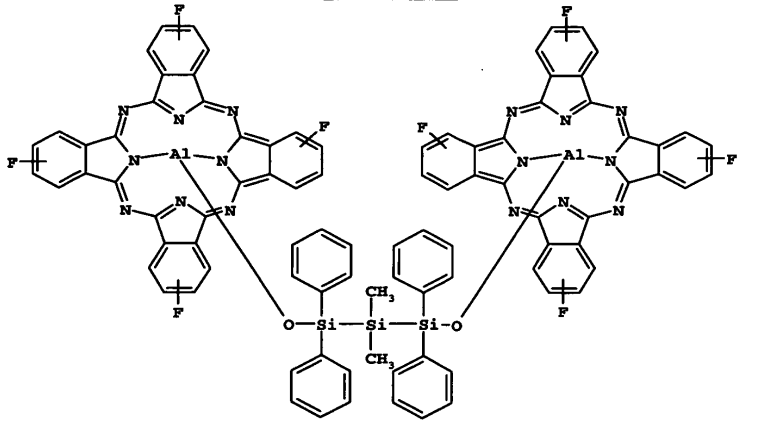
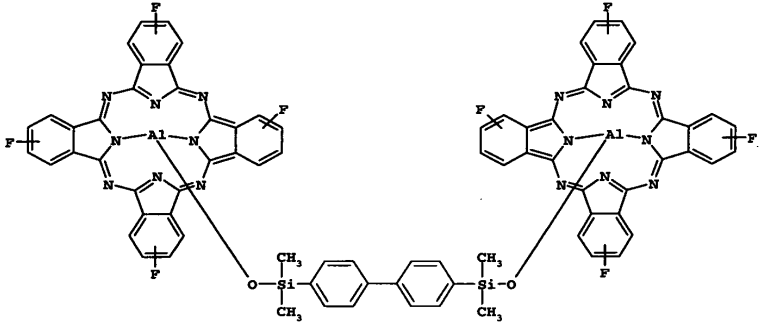
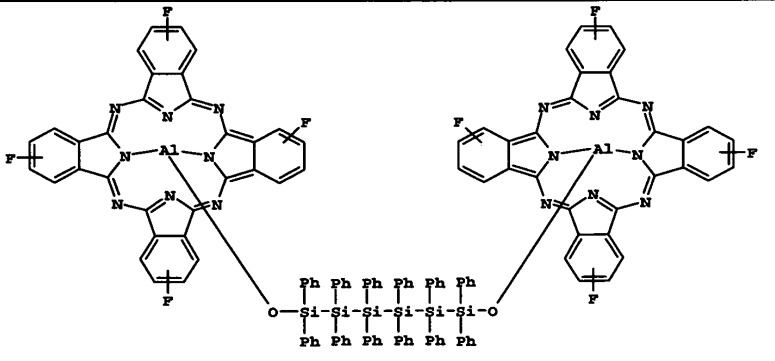


Inv-9	
Inv-10	
Inv-11	

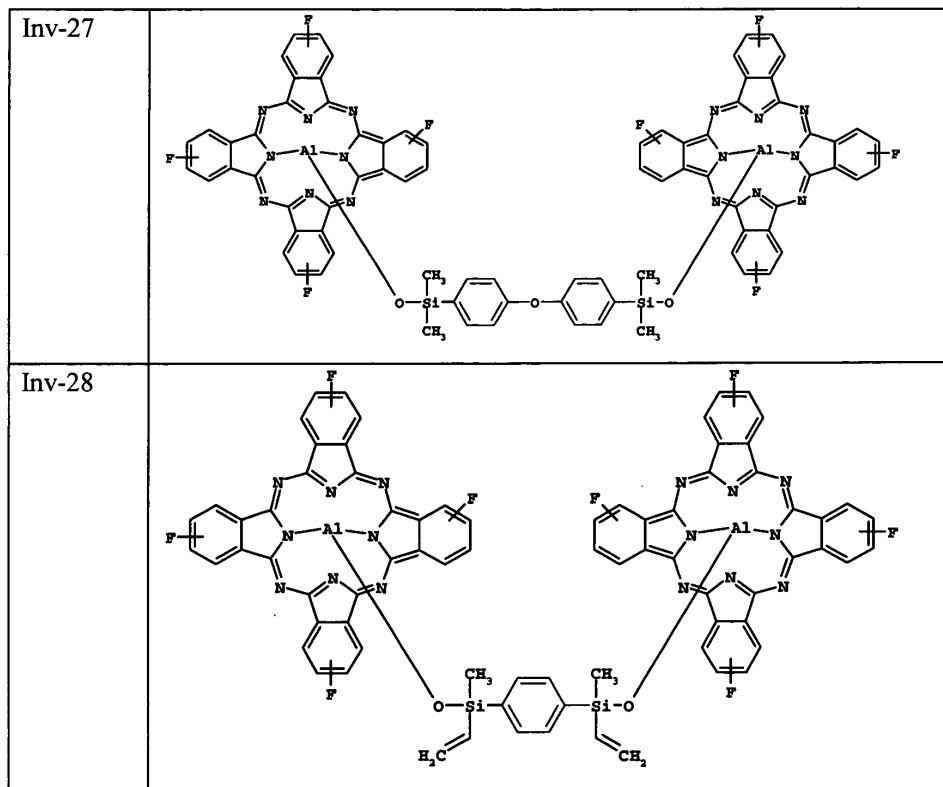




Inv-18	
Inv-19	
Inv-20	

Inv-21	
Inv-22	
Inv-23	

Inv-24	
Inv-25	
Inv-26	



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 알루미늄이 적어도 하나의 실록실기를 포함하는 작용기에 의해 다리결합되고 각각의 프탈로사이아닌기가 적어도 4개의 불소 원자로 치환된 비스-(알루미늄 프탈로사이아닌)착물에 관한 것이다. 이런 형태의 비스화합물은 안료로서 유용하다.

배경기술

[0002] 안료는 상대적으로 불용성이고 색을 주는데 사용되는 고체 재료이다. 알루미늄 프탈로사이아닌을 포함하는 금속 프탈로사이아닌은 주지된 종류의 안료들이고 다양한 종류의 응용분야에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 프탈로사이아닌은 잉크젯 제재(US 6153000, US 6726755, US Appl. No. 2006014855, US 5679139, DE 19735738 및 US 6152999 포함), 전자사진술(US 4701396 포함), 컬러 필터 어레이(US Appl. No. 20080112068 및 US Appl. No. 20080112069 포함), 광전도성 이미징(US 5441837 포함), 광활성 제재(US 4548610 포함), 광학 기록 매체(EP 889097 포함), 전기영동 디스플레이(US 7382514 및 WO 2005047962), 자기영동 또는 전자기영동 디스플레이(US Appl. No. 20040030125 포함) 및 염료 민감성 태양 전지(US Appl. No. 2006070651 포함)에 사용되고 있다.

[0003] US 4,311,775는 전기그래픽 및 광전기그래픽 공정을 위한 유용한 안료들로서 하나 이상의 실록세인기와 다리결합되는 비스-알루미늄 프탈로사이아닌을 개시한다. US 5,817,805는 프탈로사이아닌기가 할로기를 포함할 수 있는 비스(프탈로사이아닐알루미늄)테트라페닐다이실록세인의 제조를 위한 합성 방법을 개시한다. US 5773181은 금속이 알루미늄 또는 구리인 플루오로 및 알킬 치환 금속 프탈로사이아닌들의 혼합물의 제조를 개시한다.

[0004] US 4,701,396은 다리결합되지 않은 티탄일 플루오로프탈로사이아닌을 개시한다. 불화 티탄일 프탈로사이아닌을 개시하는 다른 참조문헌은 US 6,949,139, US 5,614,342 및 US 20060204885이다. US 20040030125는 다리결합된 비스-종들을 포함하며 프탈로사이아닌기가 저 분자량의 불화 폴리머 모이어티를 포함하는 실릴프탈로사이아닌을 개시한다.

[0005] US 20020117080은 프탈로사이아닌기들이 무작위로 염소화 또는 브롬화된 구리와 알루미늄 프탈로사이아닌의 혼합물로 이루어진 안료들을 개시한다.

[0006] 불화 비-금속 프탈로사이아닌 또는 다리결합되지 않은 금속 프탈로사이아닌은 Jones et al, Inorg. Chem., Vol

8, 2018(1969); Keller et al, J. Fluorine Chem., 13, 73(1975); Peisert et al, J. Appl. Physics, 93(12), 9683(2003); US 6,051,702; US 4,892,941; US 2,227,628 및 W02005033110에 개시되었다. 프탈로사이아닌기에 대한 전구체로서 종종 사용된 불화 프탈로나이트릴을 제조하는 방법은 US 4,209,458 및 W01987007267을 포함한다.

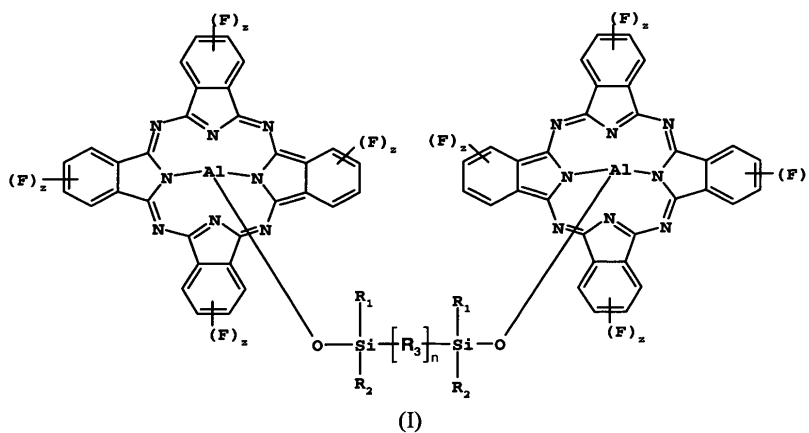
발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이런 모든 개발에도 불구하고, 개발된 특성들, 특히 유기 용매들에서 분산성이 있으면서 우수한 색조와 빛바람 방지와 오존 분해에 대한 저항력을 포함하는 환경 안정성을 유지하는 청록색 또는 청색-녹색 안료들을 발견할 필요가 있다. 또한 새로운 반응 물질들을 필요로 하지 않는 제조 방법을 제공할 필요가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 적어도 4개의 불소 원자가 화학식(I)에 따른 프탈로사이아닌기에 직접 부착되는 불화 비스-(프탈로사이아닐알루미늄)실록실 안료들을 제공한다:



[0009]

[0010] 여기서,

[0011] R_1 및 R_2 는 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 8개 이하의 탄소 원자를 가진 알킬, 알켄일, 알카인일 또는 사이클로알킬기 또는 10개 이하의 탄소 원자를 가진 아릴기이고;

[0012] R_3 는 산소, R_1R_2Si , 치환되거나 치환되지 않은 알킬, 알켄일, 알카인일, 사이클로알킬 또는 아릴기를 포함하는 2가 연결그룹이며;

[0013] R_1 , R_2 및 R_3 는 사이클릭 고리의 원소들을 포함할 수 있고;

[0014] n 은 1-4이고;

[0015] z 는 1-4이다.

[0016] 화학식(I)에 따른 안료들은 우수한 청록색 또는 청색-녹색 색조와 빛바람 방지와 오존 분해에 대한 저항력을 포함하는 환경 안정성을 가지며 유기 용매들에서 뛰어난 분산성을 가진다.

발명의 효과

[0017] 본 명세서의 내용 중에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

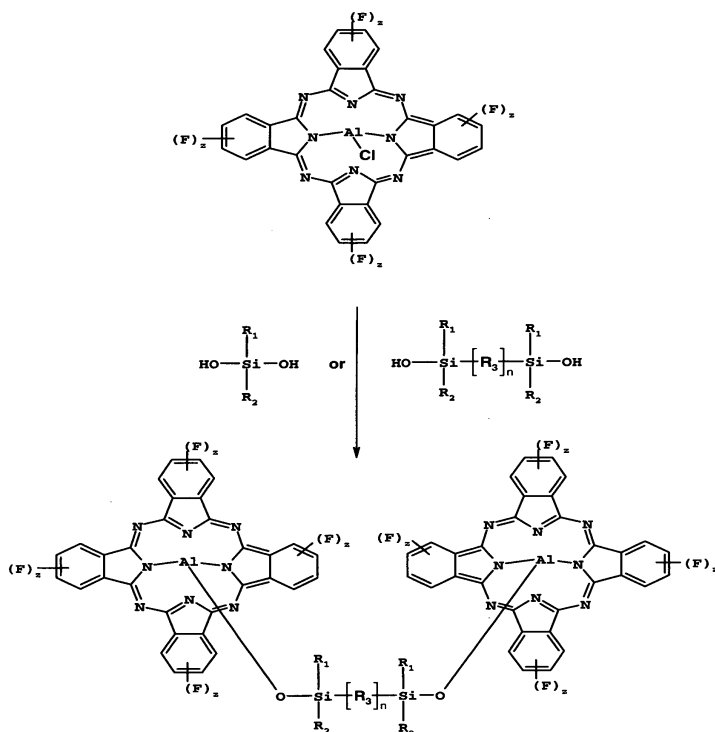
[0018] 도 1은 코팅된 비교예 및 본 발명의 안료 기초 수성 잉크의 스펙트럼을 포함한다.

도 2 및 3은 유기 용매들에 형성된 비교예 및 본 발명의 나노분산제들에 대한 입자 크기 분포를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 일반적으로, 안료는 상기 화학식(I)에 따른다. 화학식(I)에서 두 개의 개별 프탈로시아닌 반복단위의 각각에서 불소의 치환 패턴은 동일하거나 다를 수 있다. R_1 및 R_2 의 알킬기는 8개 이하의 탄소 원자를 포함하고 치환되거나 치환되지 않을 뿐만 아니라 가지가 있거나 가지가 없을 수 있다. 알킬기의 특히 적절한 예들은 메틸, 트라이플루오로메틸, 에틸, n-프로필, 아이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸 또는 사이클로헥실이다. 알켄일기의 특히 적절한 예들은 바이닐과 알릴을 포함한다. 알카인일기의 특히 적절한 예들은 아세틸렌일 및 프로파르길(propargyl)을 포함한다. 사이클로 알킬기의 특히 적절한 예들은 사이클로펜틸 및 사이클로헥실을 포함한다. R_1 및 R_2 의 아릴기는 10개 이하의 탄소 원자를 포함하고 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 아릴기의 특히 적절한 예들은 페닐, 톨릴, 2,4,6-트라이메틸페닐, 펜타플루오로페닐 및 나프틸이다. R_1 및 R_2 는 동일하거나 다를 수 있는데, 예를 들어, R_1 은 알킬기, 특히 메틸기일 수 있고, R_2 는 다른 알킬기 또는 아릴기일 수 있다. 브리징 그룹(bridging group) R_3 는 산소, 실리콘 또는 탄소의 원소들을 포함할 수 있다. 브리징 그룹은 실리콘 원자를 포함할 때, 실리콘은 상기한 대로 R_1 및 R_2 와 가장 적절하게 이치환된다. 브리징 그룹이 탄소 원소들을 포함할 때, 브리징 그룹은 R_1 및 R_2 에 대해 상기한 대로 가장 적절하게 정의되고 8개 이하의 치환되거나 치환되지 않은 메틸렌기를 포함할 수 있다. 또한, R_1 , R_2 및 R_3 는 고리 시스템을 형성하기 위해 선택적으로 함께 결합하는 것이 필요한 원소들일 수 있다.

[0020] 다리결합된 안료를 제조하는 한 방법은 하이드록시알루미늄 프탈로시아닌과 다이클로로실레인의 반응이다. 그러나, 다리결합된 중들의 바람직한 제조 방법은 불화 프탈로시아닌 알루미늄 할로겐화물과 치환된 실릴다이올을 사용하여 아래 계획 1에 도시된다. 물과 반응하여 염화수소 기체를 생산할 수 있는 가연성 액체인 클로로실레인은 사용되지 않는 것이 바람직한 방법의 특별한 장점이다.



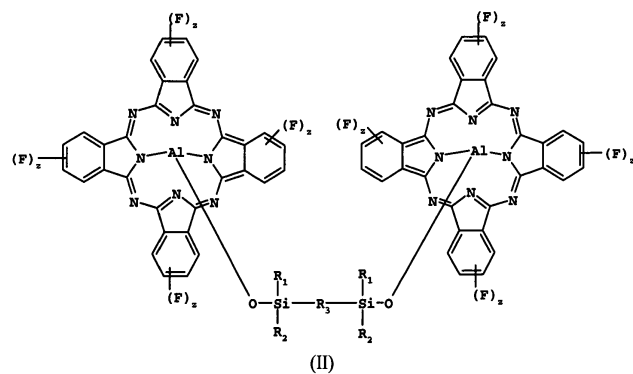
[0021]

[0022] 계획 1

[0023] 할로알루미늄 프탈로시아닌의 제조 방법은 당업계에 주지되어 있다. 가장 적절한 할로겐화물은 계획 1에 도시된 대로 염화물이다. 예를 들어, 테트라플루오로프탈로시아닌 알루미늄 염화물은 Pharmabridge, Inc., Doylestown, Pennsylvania, USA를 포함하는 여러 업체로부터 구입할 수 있는 4-플루오로프탈로나이트릴로 제조될 수 있다. 적절한 실릴다이올 반응물들은 다이페닐실레인다이올(Aldrich Chemical Company, Wisconsin, USA), 1,4-비스(다이메틸하이드록시실릴)벤젠(Aldrich Chemical Company, Wisconsin, USA), 1,1,3,3-테트라페닐다이실록세인다이올(American Custom Chemicals, San Diego, California, USA), 4,4'-비스(다이메틸하이드록시)다이페닐 에터(AK Scientific Inc., Mountain View, California, USA), 1,4-나프탈엔비스(다이메틸실란일)(Y. Otomo, et. al., Polymer (2005), 46(23), 9714-9724), 1,3-다이메틸-1,3-다이-1-펜타인일-1,3-다이실

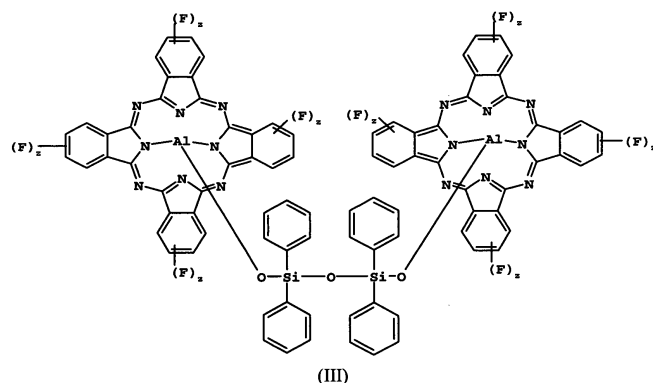
록세인다이올(US 2671101), 1,3-비스(다이메틸하이드록시실릴)아다만테인(Y-M., Pai, et. al, Polymer Preprints (1987), 28(1), 116-117), (테트라메틸-p-페닐렌)비스(다이메틸실라놀)(H.N. Beck, et. al., J. of Chemical and Engineering Data (1963), 8(4), 602-603), 비스[3-(하이드록시메틸실릴)프로필]프로페인다이아이트릴(G.G. Cameron, et. al., Polymer International (1994), 35(3), 225-229), 1-메틸-4-페닐-1,4-다이실라사이클로헥세인-1,4-다이올(L.M. Volkova, et. al., Russian Chemical Bulletin (1999) 48(9), 1712-1716), 1,3-다이사이클로헥실-1,3-다이메틸-1,3-다이실록세인다이올(FR 73000(1960)), 2,5-다이메틸-2,5-다이실라헥세인-2,5-다이올(M. Kumada, et. al., J. hist. Polytech. Osaka City Univ., (1952), 3, 65-76), 1,3-다이에테인일-1,3-다이메틸-1,3-다이실록세인다이올(J.A. Cella, et. al., J. of Organometallic Chemistry (1994), 480(1-2), 23-26), 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라키스-(3,3,3-트라이플루오로프로필)-1,7-테트라실록세인다이올(US 2915544), 2,2-다이메틸-1,1,3,3-테트라페닐-1,3-트라이실록세인다이올(JP 59161430), 도데카페닐-1,6-헥사실레인다이올(A.W.P. Jarvie, et.al., J. Org. Chem. (1962) 27, 614-616), (2,5-다이클로로-p-페닐렌)비스(다이메틸실라놀)(US 3200137), 1,1,3,3-테트라-m-톨일-1,3-다이실록세인다이올(J. of Organometallic Chemistry (1968) 11(1), 17-25), 3,3'-(1,4-페닐렌)비스[1,1,3,3-테트라메틸다이실록세인](US 3398175), 1,4-페닐렌비스[에테인일메틸실라놀](US 3803086) 및 2,5-다이메틸-2,5-다이실라헥-3-세인-2,5-다이올(J. American Chemical Society (1952), 74, 4853-4856)을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0024] 더욱 바람직한 안료들은 화학식(II)에 따르며 $n = 1$, R_1 과 R_2 는 동일하고, R_3 는 산소 또는 아릴이고 Z 는 1 내지 4이다:



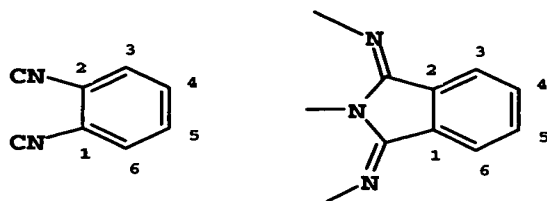
[0025]

[0026] 가장 바람직한 안료들은 화학식(III)에 따르며 R_1 과 R_2 는 페닐이고, R_3 는 산소 또는 아릴이고 z 는 1 내지 4이다:



[0027]

[0028] 화학식(I) 내지 (III)에서, $z = 1, 2$ 또는 3일 때, 프탈로사이아닌기에 존재하는 4개의 각 페닐 고리의 불소가 각각의 페닐 고리에서의 동일한 상대적 위치에 있지 않을 수 있는 이성질체들의 가능성이 있다. 치환된 프탈로사이아닌기의 한 제조 방법은 치환된 프탈로나이트릴로 제조한다. 프탈로나이트릴과 이로부터 유도된 프탈로사이아닌기의 다음 부분은 다음 넘버링 체계를 가진다:



[0029]

[0030]

예를 들어, 3,6-다이플루오로프탈로사이아닌 또는 4,5-다이플루오로사이아닌($z = 2$)으로부터 유도된 안료들은 프탈로사이아닌기의 면에서 대칭될 것이고 단지 하나의 이성질체를 가진다. 그러나, 3,5-다이플루오로프탈로나이트릴로부터 유도된 안료들은 대칭이 아닐 수 있고 이성질체들은 발생하지 않을 수 있는데 이는 프탈로사이아닌기에서 4개의 개개의 폐닐기는 3,5번 또는 4,6번 위치에서 치환될 수 있기 때문이다. $z = 1-3$ 가 일 때마다, 임의의 조합의 모든 가능한 개개의 이성질체들과 이성질체들의 혼합물이 본 발명의 일부이다.

[0031]

화학식(I) 내지 (III)에 따른 바람직한 안료는 $z = 2$ 일 때 각 프탈로사이아닌기는 모두 8개 불소 원자를 가지며 전체 분자는 모두 16개 불소 원자를 가진다. 그러나, 화학식(I) 내지 (III)에 따른 가장 바람직한 안료는 $z = 1$ 일 때 각 프탈로사이아닌기는 모두 4개 불소 원자를 가지며 전체 분자는 모두 8개 불소 원자를 가진다. $z = 1$ 일 때 바람직한 치환 패턴은 각각 3-플루오로프탈로나이트릴 또는 4-플루오로프탈로나이트릴로부터 유도된 3번 또는 4번 위치이다. 상기한 대로, 임의의 조합의 모든 가능한 개개의 이성질체 및 이성질체(불소 위치 면에서)의 혼합물은 본 발명의 일부이다.

[0032]

한 실시예에서, 비스(프탈로사이안일알루미늄)실록산 안료의 프탈로사이아닌기의 각각 상의 불소 치환기들의 첨가가 분산성을 향상시키고 균일한 나노입자들의 형성을 촉진한다. 여러 용도의 경우, 안료들이 높은 표면적 및 바람직하게는 균일한 입자 크기 분포를 가진 매우 작은 고체 입자들을 형성하는 것이 매우 바람직하다. 이것이 광 흡수를 최대화하고 광 산란을 최소화한다. 이런 조성물들은 일반적으로 나노입자 분산제 또는 나노분산제로 불린다. 나노분산제를 제조하는 방법은 당업계에 주지되어 있고 JP2007321111, JP2007321110, JP2007321107, CN101081942, K. Hayashi et al, J. Materials Chemistry, 17(16), 527-530 (2007), WO2007088662, US Appl. No. 20060112856, CN1150261, JP2003241374 및 D.F Hughes et al, Langmuir, 15(16), 5227-5231 (1999)을 포함한다.

[0033]

예를 들어, 컬러 필터 응용분야를 위한 안료들의 분산제를 제조하는데 당업계에 사용된 밀링(milling)은 500nm까지의 입자 크기의 넓은 범위를 가진 재료를 통상적으로 생산한다. 불화 프탈로사이아닌 안료 입자들은 좁은 입자 크기 범위로 쉽게 밀링되고, 입자 크기는 주로 100nm 미만이고, 향상된 스펙트럼 특성들을 일으킨다는 것을 발견하였다. 이런 타입의 입자들을 생산하는 한 방법은 Santilli et al. in US 5,738,716 및 Czekai et al. in US 5,500,331에 교시되었다. 이 방법은 본 명세서에서 미세매질 밀링(micromedia milling)으로 부를 것이다. 본 발명의 재료는 나노분산제를 생산하기 위한 표준 밀링 방법들의 사용을 허용한다. 안료들로부터 분산제를 제조하는 방법은 일반적으로 세 단계를 포함한다: (a) 안료의 작은 입자들을 형성하고 분산하는 밀링과 분산 단계; (b) 분산된 안료 농축물을 담체 및 다른 안료 분산제를 포함할 수 있는 다른 추가물로 희석하여, 코팅-강화 안료 분산제를 형성하는 희석 또는 혼합 단계; 및 (c) 기질 위에 코팅-강화 안료 분산제의 퇴적물을 형성하는 단계. 단계(a)는 다음과 같이 추가로 세분화될 수 있다: (a1) 안료와 안료를 위한 담체 및 선택적으로 분산제를 포함하는 안료 혼합물을 준비하는 단계; (a2) 안료 혼합물과 밀링 매질을 혼합하는 단계; (a3) 혼합물을 고속 밀 속에 주입하는 단계; (a4) 안료 입자들이 바람직한 크기를 가진 안료 분산제를 얻기 위해 혼합물을 밀링하는 단계 및 (a5) 분산제를 밀링 매질로부터 분리하는 단계.

[0034]

밀링 단계에서, 안료는 단단하고, 불안정한 밀링 매질과 함께 담체(통상적으로 코팅-강화 슬러리에서와 동일한 담체)에서 주로 현탁된다. 기계적 에너지가 이 안료 분산제에 공급되고 밀링 매질과 안료 사이의 충돌이 안료를 이의 주요 입자들로 분해되게 한다. 분산제 또는 안정제 또는 둘 다는 안료 분산제에 일반적으로 첨가되어 원료 안료의 더 작은 입자들을 분산하는 것을 촉진하고 콜로이드성 입자 안정성을 유지하는데, 즉, 입자 재응집과 침전을 지연한다.

[0035]

유리, 세라믹, 금속 및 플라스틱과 같은 밀링 매질로서 사용될 수 있는 여러 다른 형태의 재료들이 있다. 유용한 실시예들에서, 분쇄 매질은 입자들, 바람직하게는 폴리머 수지 또는 지르코늄 실리케이트로 구성된 것들과 같은 세라믹 입자들로 필수적으로 이루어진 모양이 실질적으로 구형인, 예를 들어, 비드를 포함할 수 있다.

[0036]

일반적으로, 밀링 매질로 사용하기에 적합한 폴리머 수지들은 화학적으로 물리적으로 안정하고, 실질적으로 금속, 용매 및 모노머가 없고, 밀링하는 동안 쪼개지거나 분쇄되지 않게 하는 충분한 경도와 유약성을 가진다. 바

람직하게는 비드들은 시즈카이 등에 의해 개시된 10 내지 100 마이크론의 범위로 크기를 가진다. 적절한 폴리머 수지들은 다이바이닐벤젠과 가교된 폴리스타이렌, 스타이렌 코폴리머, 폴리(메틸메타크릴레이트)와 같은 폴리아크릴레이트, 폴리카보네이트, DerlinTM과 같은 폴리아세탈, 바이닐 클로라이드 폴리머 및 코폴리머, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 예를 들어, TeflonTM과 같은 폴리(테트라플루오로에틸렌) 및 다른 플루오로폴리머, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스 아세테이트와 같은 셀룰로오스 에터 및 에스터, 폴리(하이드록시에틸 메타크릴레이트), 폴리(하이드록시에틸 아크릴레이트), 폴리실록세인과 같은 실리콘 함유 폴리머 등을 포함한다. 폴리머는 생분해성일 수 있다. 예시적 생분해성 폴리머들은 폴리락티드, 폴리글리콜리드, 락티드와 글리콜리드의 코폴리머, 폴리안하이드라이드, 폴리(이미노 카보네이트), 폴리(N-아실하이드록시프롤린)에스터, 폴리(N-팔미톨 하이드록시프로리노)에스터, 에틸렌-바이닐 아세테이트 코폴리머, 폴리(오르쏘에스터), 폴리(카프로락톤) 및 폴리(포스파젠)을 포함한다. 폴리머 수지는 0.9 내지 3.0g/cm³의 밀도를 가질 수 있다. 더 높은 밀도의 수지는 이런 수지들이 더욱 효과적인 입자 크기 감소를 제공하기 위해 더 많은 에너지를 전달함으로 특히 유용하다. 스타이렌을 기초로 한 가교되거나 가교되지 않은 폴리머 매질이 특히 유용하다.

[0037] 밀링은 임의의 적절한 분쇄 밀에서 일어날 수 있다. 적절한 밀은 에어제트 밀, 롤러 밀, 볼 밀, 애트리터 밀 (attritor mill), 진동 밀, 플라너터리 밀(planetary mill), 샌드 밀 및 비드 밀을 포함한다. 고속 밀이 특히 유용하다. 고속 밀이란, 초당 5미터 초과로 속도로 밀링 매질을 가속할 수 있는 밀링 장치를 의미한다. 밀은 하나 이상의 임펠러를 가진 회전축을 포함할 수 있다. 이런 밀에서 매질에 제공된 속도는 분당 임펠러 회전수, π 및 임펠러 지름의 곱인 임펠러의 원주 속도(peripheral velocity)와 대략 동일하다. 충분한 밀링 매질 속도는, 예를 들어, 9,000rpm에서 작동할 때 40mm의 지름을 가진 코울레스-타입 소우투스(Cowles-type saw tooth)에서 얻어진다. 밀링 매질, 안료, 액체 분산액 매질 및 분산제의 유용한 비율은 넓은 범위 내에서 변할 수 있고, 예를 들어, 선택된 특정 재료와 밀링 매질의 크기와 밀도에 의존할 수 있다. 이 방법은 연속적인 또는 배치 모드로 수행될 수 있다.

[0038] 배치 밀링에서, <100 μ m 폴리머 수지 밀링 매질, 액체, 안료 및 분산제의 슬러리는 단순한 혼합을 사용하여 제조된다. 이 슬러리는 고속 애트리터 밀, 진동 밀 또는 볼 밀과 같은 통상적인 고 에너지 배치 밀링 공정에서 밀링될 수 있다. 이런 슬러리는 소정의 시간 동안 활성 재료가 최소 입자 크기로 분쇄되도록 밀링된다. 밀링이 완료된 후, 활성 재료의 분산제는 밀링된 안료에 대한 장벽이 아닌 밀링 매질에 대한 장벽인, 예를 들어, 5 μ m의 구멍 크기를 가진 필터로 단순한 체질 또는 여과에 의해 밀링 매질로부터 분리된다.

[0039] 연속적인 매질 재순환 밀링에서, <100 μ m 폴리머 수지 밀링 매질, 액체, 안료 및 분산제의 슬러리는 서킷을 통해 매질의 자유로운 통과를 허용하도록 >100 μ m로 조절된 매질 분리 스크린을 가진 통상적인 매질을 통해 저장 용기로부터 연속적으로 재순환될 수 있다. 밀링이 완료된 후, 활성 재료의 분산제는 단순한 체질 또는 여과에 의해 밀링 매질로부터 분리된다.

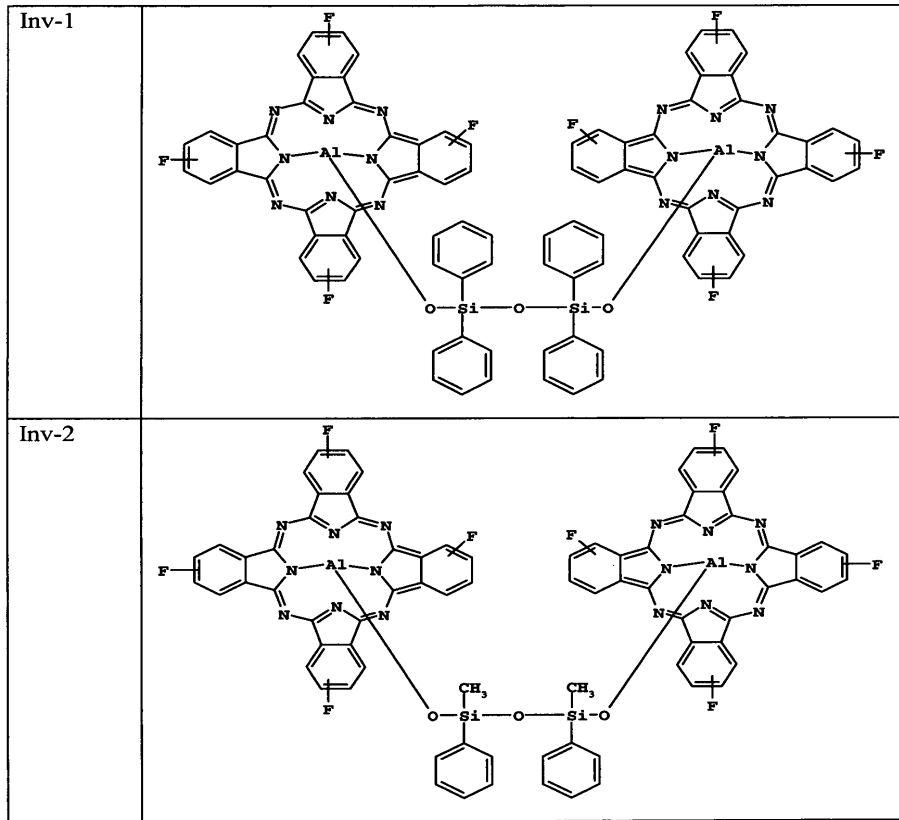
[0040] 상기 모드들의 각각으로, 밀 그라인드(mill grind)의 성분들의 유용한 양과 비율은 특정 재료에 따라 매우 크게 변할 것이다. 밀링 혼합물의 내용물은 밀 그라인드와 밀링 매질을 포함한다. 밀 그라인드는 안료, 분산제 및 물과 같은 액체 담체를 포함한다. 수성 필터 슬러리의 경우, 안료는 밀링 매질을 제외하고 1 내지 50중량%로 밀 그라인드에 주로 존재한다. 안료 대 분산제의 중량비는 20:1 대 1:2이다. 고속 밀은 모어하우스-코울스 또는 호크메이어 등에 의해 제조된 것과 같은 고속 교반 장치이다.

[0041] 분산제는 밀 그라인드에서 별개의 중요한 성분이다. 유용한 분산제는 솔스퍼스(Solsperse)4100(The Lubrizol Corporation) 또는 솔스퍼스 상품명으로 판매된 다른 조성물들, 설페이트(예를 들어, 소듐 도데실 설페이트), 설포네이트(예를 들어, N-메틸-N-올레오일 타우레이트), U.S. Pat. Nos. 5,085,698 및 5,172,133 (예를 들어, Joncryl 678)에 개시된 것과 같은 아크릴 및 스타이렌-아크릴 코폴리머 및 U.S. Pat. No. 4,597,794에 개시된 것과 같은 설포네이트 폴리메스터와 스타이레닉스(styrenics)를 포함한다. 또한 아민 작용기들을 포함하는 디스퍼바이크-111(Disperbyk-111)(BYK-Chemie GmbH, Germany), 디스퍼바이크-161(BYK-Chemie GmbH, Germany)과 같은 인화된 폴리메스터(phosphorated polyester) 또는 폴리메터 작용기들을 포함하는 분산제가 유용하다. 안료 입수가능성과 관련하여 상기한 다른 특허들은 매우 다양한 유용한 분산제를 개시한다.

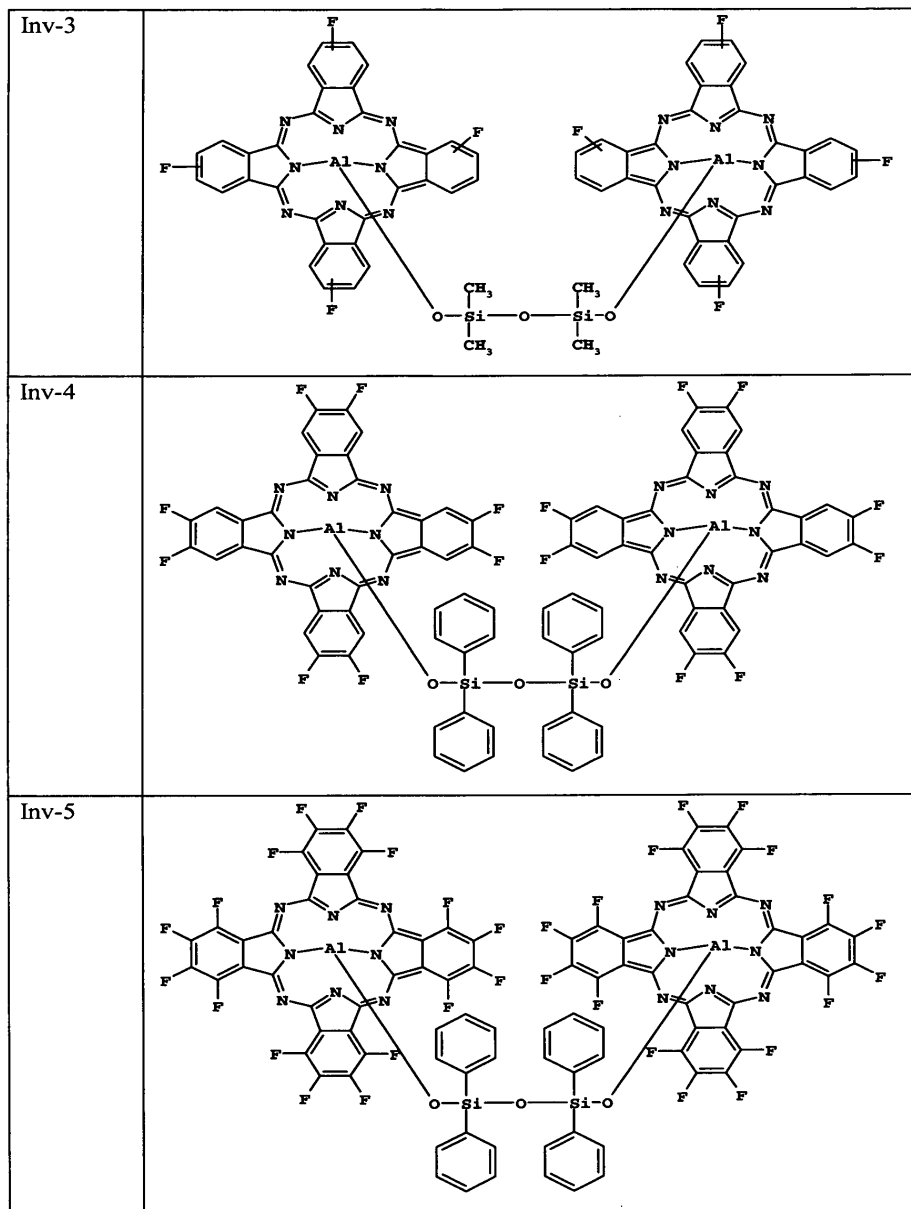
[0042] 밀링 시간은 널리 변할 수 있고 안료, 선택된 기계적 지지체와 잔류 조건, 최초 및 바람직한 최종 입자 크기에 의존할 수 있다. 상기한 유용한 안료들, 분산제 및 밀링 매질을 사용하는 수성 밀 그라인드의 경우, 밀링 시간은 1 내지 100 시간의 통상적인 범위일 것이다. 밀링된 안료 농축물은 여과에 의해 밀링 매질로부터 편리하게 분리된다.

- [0043] 안료를 위한 담체는 수성 담체 매질 또는 비 수성 용매일 수 있다. 유용한 용매들은 시즈카이 등에 의해 US 5,145,684, US 5,679,138, 및 EP 498,492에 개시되었다. 수성 담체 매질은 물, 수성 염 용액 또는 물과 적어도 하나의 물-혼합성 보조-용매를 포함하는 수성 용매 혼합물이다. 적절한 혼합물의 선택은 원하는 표면 장력과 점도, 선택된 안료, 컬러 필터층의 건조 시간 및 안료 분산제가 코팅될 재료의 형태와 같은 특정 용도의 필요조건에 따른다. 선택된 물-혼합성 보조-용매들의 대표적 예들은 (1) 메틸 알코올, 에틸 알코올, n-프로필 알코올, 아이소프로필 알코올, n-부틸 알코올, sec-부틸 알코올, t-부틸 알코올, 아이소-부틸 알코올, 퍼퓨릴 알코올 및 테트라하이드로퍼퓨릴 알코올과 같은 알코올; (2) 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 다이아세톤 알코올과 같은 케톤 또는 케토알코올; (3) 테트라하이드로퓨란 및 다이옥세인과 같은 에터; (4) 에틸 아세테이트, 에틸 락테이트, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 에스터; (5) 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 트라이에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 글리세롤, 2-메틸-2,4-펜테인다이올, 1,2,6-헥세인트라이올 및 티오글리콜과 같은 다가 알코올; (6) 에틸렌 글리콜 모노-메틸(또는 -에틸)에터, 다이에틸렌 글리콜 모노-메틸(또는 -에틸)에터, 프로필렌 글리콜 모노-메틸(또는 -에틸)에터, 트라이에틸렌 글리콜 모노-메틸(또는 -에틸)에터 및 다이에틸렌 글리콜 다이메틸(또는 -에틸)에터와 같은 알킬렌 글리콜로부터 유도된 저급 알킬 모노- 또는 다이-에터; (7) 피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈 및 1,3-다이메틸-2-이미다졸리다논과 같은 질소 함유 고리 화합물; 및 (8) 다이메틸 설펡사이드 및 테트라메틸 설펡과 같은 황-함유 화합물을 포함한다.
- [0044] 유용한 비-수성 용매들은 케톤, 탄화수소, 알코올, 폴리올, 에터 및 에스터를 포함한다. 물론, 케톤과 에스터가 바람직하다. 이 방법에 유용한 것으로 공지된 용매들은 톨루엔, 헥세인, 사이클로헥사논, 에탄올, 뷰탄올, 글리콜 및 PGMEA(폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트)를 포함한다. 단일 용매 또는 용매들의 혼합물이 사용될 수 있다. 특히 적절한 용매 혼합물은 사이클로헥사논과 PGMEA이다.
- [0045] 본 발명의 불화 프탈로사이아닌 안료들은 비-수성 유기 용매들과 예상외로 유용하다. 유기 매질에서, 불화 프탈로사이아닌 안료들은 좁은 입자 크기 분포를 가진 작은 입자 크기로 쉽게 밀링된다.
- [0046] 이런 처리가 입자들의 적어도 85부피%가 2750nm 미만의 입자 크기를 갖는 안료 입자들을 형성한다. 입자들의 적어도 80부피%가 100nm 및 특히 68nm 또는 36nm 미만인 입자 크기를 갖는 것이 매우 적절하다. 그러나, 이것은 모든 경우에서 가능하지 않고, 최저로, 안료 입자들의 적어도 95부피%가 5000nm 미만의 입자 크기를 갖는 것이 유용하다.

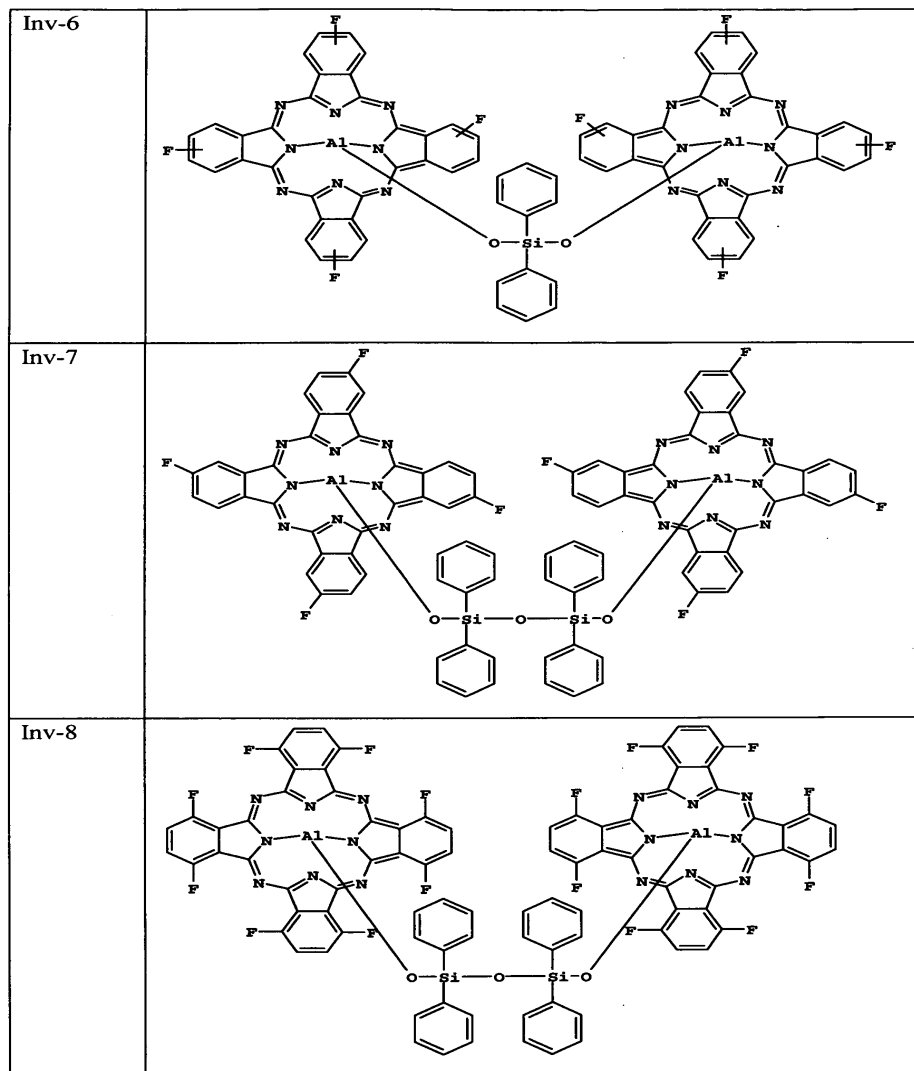
[0047] 본 발명의 안료들의 구체적인 예들은 다음을 포함하나 이에 제한되지 않는다:



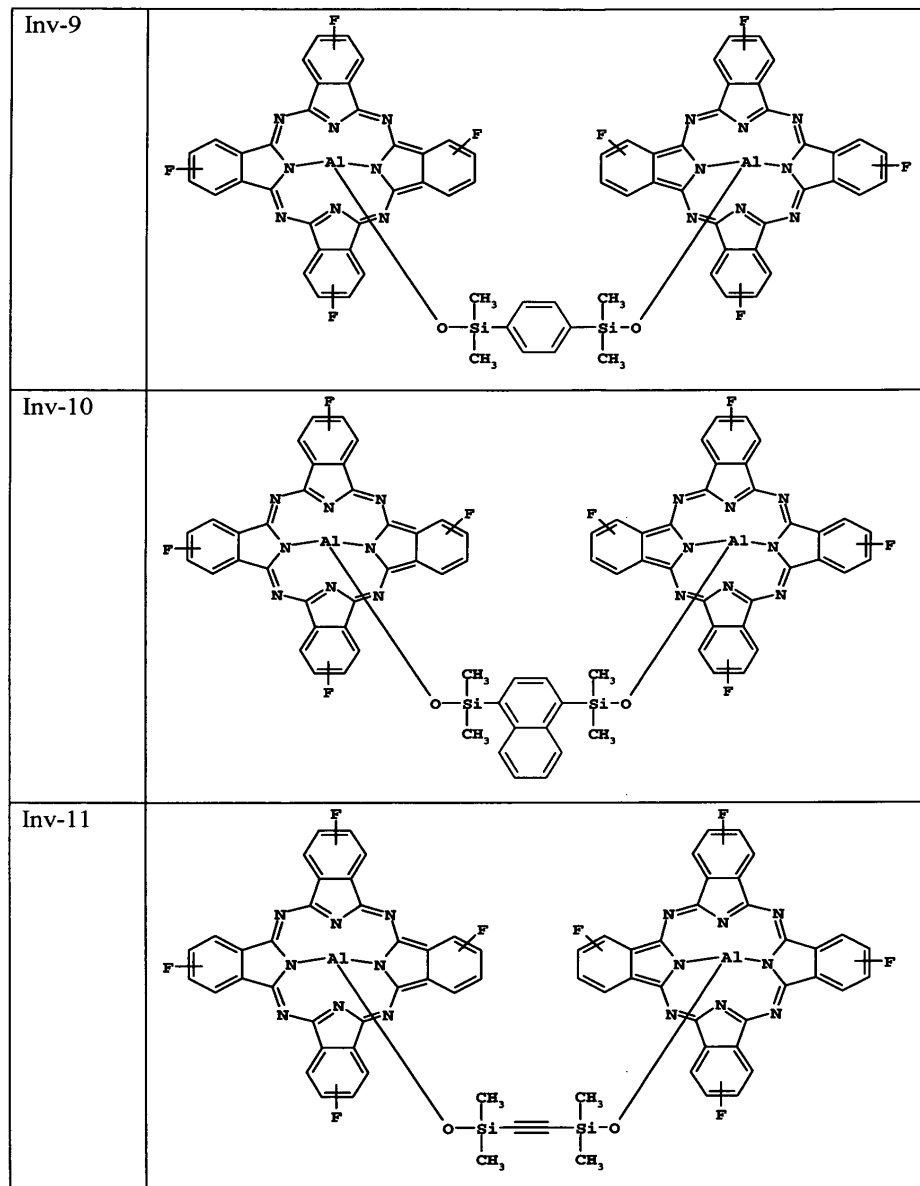
[0048]



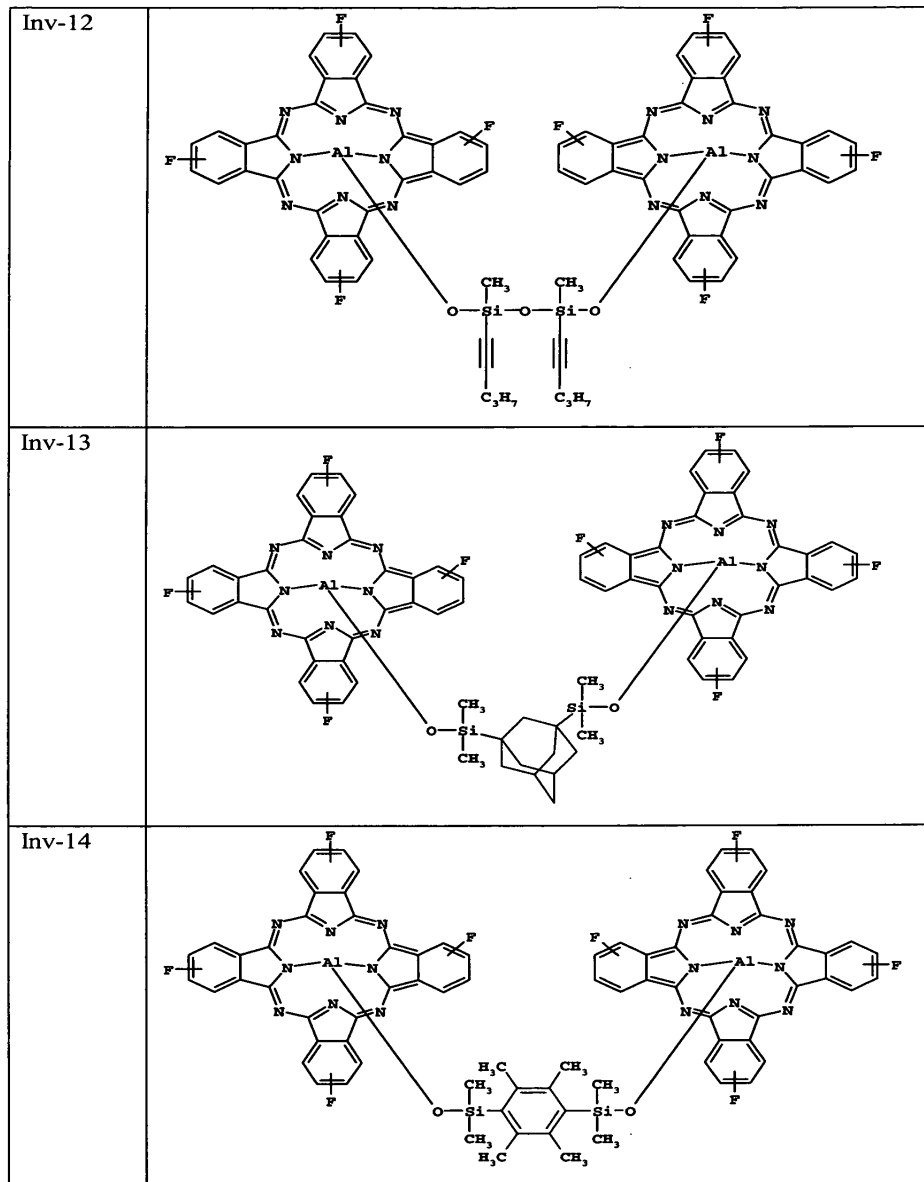
[0049]



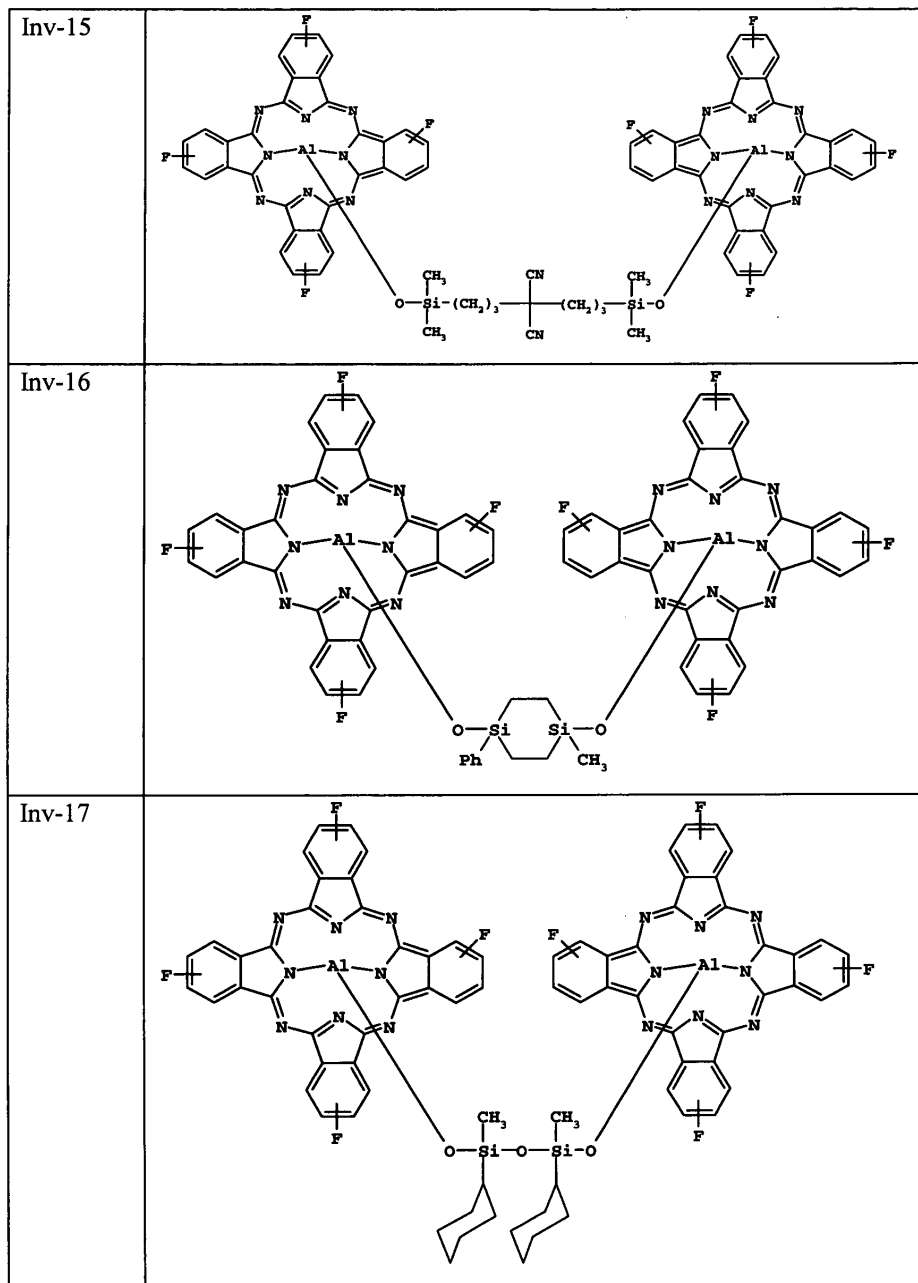
[0050]



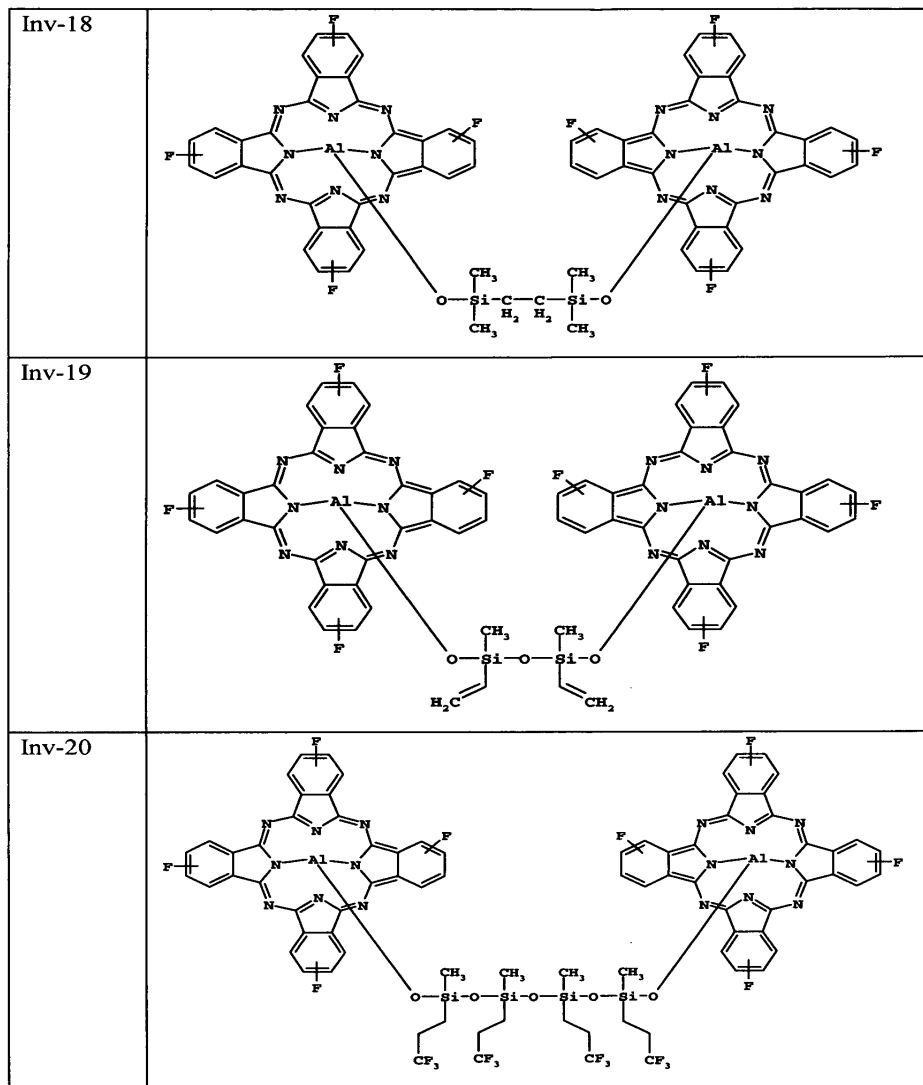
[0051]



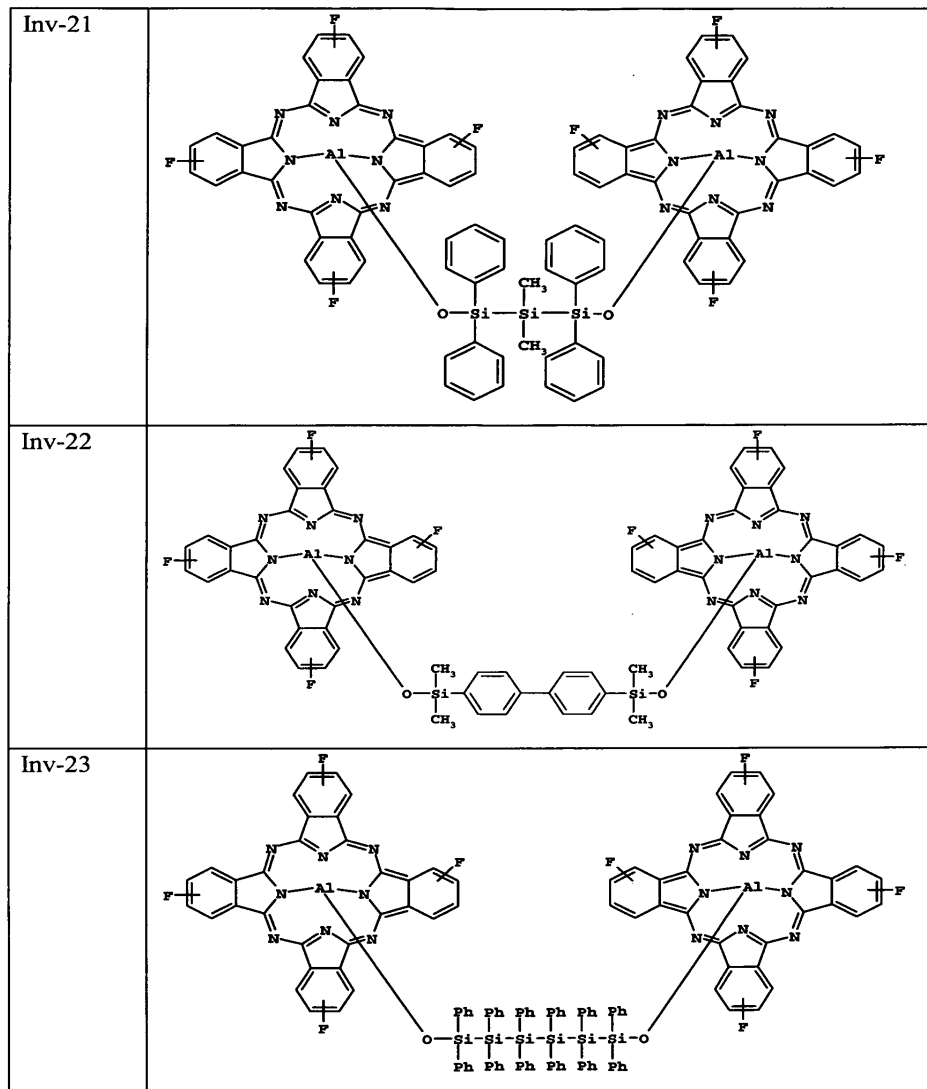
[0052]



[0053]



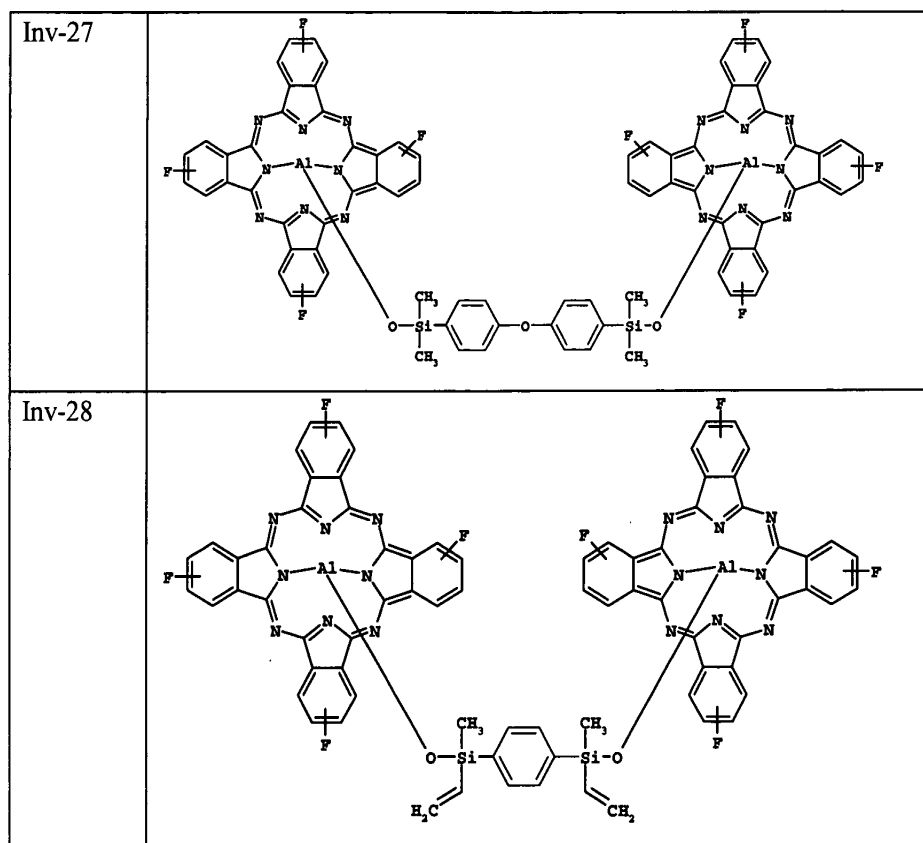
[0054]



[0055]

Inv-24	
Inv-25	
Inv-26	

[0056]



실시예들

클로로알루미늄 테트라플루오로사이아닌의 제조:

100ml 3구 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반 막대, 20g 1-클로로나프탈렌, 0.12g(2mmoles) 요소, 9.13g(62.5mmoles)4-플루오로프탈로나이트릴, 2.0g(15mmoles)알루미늄 트리클로라이드를 주입하고 마지막으로 20g 1-클로로나프탈렌을 사용하여 깔때기를 세척하였다. 플라스크에 온도계와 질소 주입구를 가진 응축기를 장착하였다. 반응물을 가열 맨틀로 연속적으로 자석 교반하면서 가열하였다. 반응 혼합물은 일부 청록색이 대략 210℃에서 발견될 때까지 점차 어두워졌다. 210℃의 온도에서, 반응은 발열반응이 되었고 대략 225℃에서 환류 하도록 빠르게 가열하여 동시에 짙은 청색을 얻었다. 반응을 3시간 동안 255℃에서 유지하였다. 이 시간 후 짙은 청적색 고체가 형성되었고 반응 액체는 갈색을 띄었고 자유롭게 교반하였다. 반응물을 100℃로 냉각하고, 60ml의 자일렌을 첨가하고 반응물을 20분 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고 와츠만#54 여과지를 통해 부호너 깔때기에서 가열하면서 청적색 침전물을 수집하였다. 이 침전물을 50mL의 자일렌으로 세척하고 100mL의 아세톤으로 세척하였다. 여과물은 최초에 갈색이었으나 옅은 청색으로 점차 변했다. 수집된 고체를 250mL 삼각플라스크에 넣고, 50mL의 5% 수성 NaOH를 첨가하고 혼합물을 20분 동안 빠르게 자석으로 교반하였다. 불용성 재료를 부호너 깔때기에 수집하였다. 수집된 생성물을 50mL의 아세톤으로 세척하고 50mL의 리그로인(ligroin)으로 세척하고, 부호너 깔때기에서 건조하였다. 생성물을 다시 250mL 삼각플라스크에 넣고 50mL의 5% 수성 NH₄OH를 첨가하였다. 이 고체는 완전히 비 습윤되는데, 즉 고체는 무색 액체의 상부에 완전히 마른 분말로 존재하고 교반이 고체를 완전히 습윤하지 못한다. 건조 분말을 부호너 깔때기에 수집하였다. 여과물은 완전히 무색이었다. 수집된 고체를 50mL의 증류수, 100mL의 아세톤으로 세척하고, 20분 동안 부호너 깔때기에서 건조하였다. 250mL 삼각플라스크에 옮긴 후, 100mL의 아세톤을 첨가하였다. 혼합물을 열판 상에서 교반하면서 가열하였고, 15분 동안 가열하였고, 뜨거운 상태로 와츠만#54 여과지를 통해 여과하였다. 여과물은 매우 옅은 청색이다. 생성물은 15분 동안 부호너 깔때기에서 건조하고 밤새 60℃에서 진공 오븐에서 건조하였다. 짙은 암청색 분말인 수집된 중간체 클로로알루미늄 테트라플루오로프탈로사이아닌의 중량은 9.3g(14.3mmoles, 95.9% 수율)이었다. 용융점: >310℃.

다이페닐실레인다이올을 사용하는 **Inv-1**, 비스[테트라플루오로프탈로사이아닐알루미늄]-1,1,3,3-테트라페닐-1,3-다이실록세인의 제조:

100mL 단일구 둥근 바닥 플라스크 속에 5.4g(8.3mmoles)클로로알루미늄 테트라플루오로사이아닌, 35mL 피리딘

및 1.9g(8.5mmoles)다이페닐실레인다이올을 순서대로 넣었다. 플라스크에 자석 교반 막대를 넣고, 응축기와 질소 주입기를 장착하였다. 플라스크를 130℃로 예열한 오일 바스에 놓았다. 반응물을 교반하고 밤새 환류하면서 가열하였다. 클로로알루미늄 테트라플루오로프탈로시아닌은 뜨거운 피리딘에 부분적으로 용해되는 것으로 보였다. 밤새 교반한 후, 반응물은 짙은 청색으로 존재하고 자유롭게 교반하였다. 플라스크를 오일 바스로부터 제거하고, 대략 100℃로 냉각하고 불용성 생성물을 와츠만#54 여과지를 통해 부호너 깔때기에 수집하였다(뜨거운 상태에서 여과). 수집된 청색 생성물을 세척액이 매우 열은 청색일 때까지 4 x 50mL 피리딘으로 세척하고 100mL 아세톤 및 25mL 리그로인 P950으로 세척하였다. 생성물을 1시간 동안 부호너 깔때기 상에서 건조하고 60℃에서 1시간 동안 진공 오븐에서 건조하였다. 짙은 청색 생성물의 무게는 6.4g(3.9mmoles, 이론치의 94.3%)이었다. IR과 MS에 의한 분석은 이런 분리된 생성물에서 여전히 적은 수준의 출발 재료를 나타낸다. 미정제 생성물을 250mL 삼각플라스크에 넣고 40분 동안 환류하면서 125mL 다이메틸포름아마이드로 슬러리로 만들었다. 불용성 생성물을 와츠만#54 여과지를 통해 부호너 깔때기에 수집하였다. 뜨거운 DMF 슬러리 정제를 한 번 반복하였다. 최종 생성물을 부호너 깔때기에서 수집하고, 50mL의 아세톤과 25mL의 리그로인 P950으로 세척하고, 110℃에서 밤새 진공 오븐에서 건조하였다. 짙은 암청색 분말인 수집된 **Inv-1**의 중량은 4.9g(2.99mmoles, 이론치의 72.2%)이었다. 최종 생성물은 GC 질량 스펙트럼으로 분석하였고, 2.2% DMF(0.5mol의 DMF/착물의 mol)를 탐지하였다.

[0063] 합성한 본 발명의 불화 프탈로시아닌 안료들은 물리적으로 간힌 또는 일부 경우에 용질 분자들로서 배위결합된 용매(일반적으로 10중량% 미만)를 포함할 수 있다. 이런 재료들은 본 발명에 포함된다. 이런 소량의 용매들은 일반적으로 분산제 제조 또는 성능에 영향을 주지 않는다.

[0064] 다이페닐실레인다이올을 사용하는 **Inv-1**, 비스[테트라플루오로프탈로시아닐알루미늄]-1,1,3,3-테트라페닐-1,3-다이실록세인의 실패한 제조:

[0065] 250mL 단일구 둥근 바닥 플라스크 속에 70mL 피리딘, 10mL 증류수, 8.4g(13mmoles)클로로알루미늄 테트라플루오로시아닌 및 3.54g(14mmoles)다이클로로페닐을 순서대로 넣었다. 플라스크에 자석 교반 막대를 넣고, 응축기와 질소 주입기를 장착하였다. 5시간 동안 환류하면서 오일 바스에서 가열하였다. 다이클로로다이페닐실레인의 첨가는 매우 발열성이었다. 반응물을 쉽게 교반하였고 녹색을 띤-청색 색조를 띄었다. 환류하면서 5시간 후, 플라스크를 오일 바스로부터 제거하였고 30분 동안 실온에서 교반하여 냉각하였다. 짙은 청색 불용성 생성물을 와츠만#54 여과지를 통해 부호너 깔때기에 수집하였고 2 x 25mL 증류수로 세척하였다. 축축한 청색 생성물을 500mL 삼각플라스크로 옮겼고 200mL 아세톤을 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 가열하여 환류하였다. 30분 동안 환류시킨 후에, 혼합물을 실온으로 냉각하고 불용성 생성물을 와츠만#54 여과지로 부호너 깔때기 상에 수집하였다. 청색 생성물을 밤새 공기 건조한 후 3시간 동안 60℃로 진공 오븐에서 건조하였다. 수집된 생성물의 중량은 7.8g의 청색 분말이었다. 용융점: > 310℃. 적외선 분광도법(Diamond Anvil), 질량 분석기(MALDI-TOF), 원자 방출 분광기 및 원소 분석에 의한 생성물 묘사와 분석은 원하는 생성물을 생산하는 것에 대한 실패를 나타내었다. 회수된 클로로알루미늄 테트라플루오로프탈로시아닌과 하이드록시알루미늄 테트라플루오로프탈로시아닌을 분리하였다.

[0066] **Inv-9**, 1,4-비스[테트라플루오로프탈로시아닐알루미늄]-1,1-다이메틸실릴]벤젠의 제조:

[0067] 100mL 단일구 둥근 바닥 플라스크 속에, 4.7g(7.2mmoles)클로로알루미늄 테트라플루오로시아닌, 1.72g(7.6mmoles), 1,4-비스(하이드록시다이메틸실릴)벤젠 및 35mL 피리딘을 순서대로 넣었다. 플라스크에 자석 교반 막대를 넣고, 응축기와 질소 주입기를 장착하였다. 플라스크를 130℃로 예열한 오일 바스에 놓았다. 반응물을 교반하고 밤새 환류하면서 가열하였다. 플라스크를 오일 바스로부터 제거하였고 대략 50℃로 냉각한 후, 대략 40mL 아세톤을 첨가하고 혼합물을 15분 동안 실온에서 교반하였다. 불용성 생성물을 부호너 깔때기에서 수집하였고 아세톤으로 세척하였다. 밝은 청록색-청색 생성물의 미정제 공기 건조된 중량은 4.6g이었다. 미정제 재료를 250mL 삼각플라스크에 넣고 유리 교반 막대로 분쇄하였다. 플라스크에 150mL의 아세톤을 첨가하고 혼합물을 30분 동안 열판 상에서 자석 교반하면서 환류 온도로 가열하였다. 불용성 생성물을 와츠만#54 여과지를 통해 부호너 깔때기에 수집하였다. 생성물을 5일 동안 50℃로 진공 오븐에서 건조하였다. 수집된 청색 분말 생성물 **Inv-9**의 중량은 4.52g(3.1mmoles, 이론치의 86.1%)이었다. 생성물은 질량 분석기(MALDI)로 특징을 분석하였다. 이론치: m/z 1446.3; 실험치: m/z 1446.3. 생성물은 소량의 잔여 미반응 클로로알루미늄 테트라플루오로프탈로시아닌을 포함하였다.

[0068] 수성 잉크 제제 및 평가:

[0069] 수성 밀그라인드를 다음 물질:

- [0070] 1g 안료(먼저 테크마 그라인더(tekmar grinder)로 5분 동안 건식 밀링하였다);
- [0071] 7.5g 10% 수성 칼륨 N-메틸-N-올레오일 타우레이트 용액;
- [0072] 6.5g 증류수;
- [0073] 70g 0.2mm 지름 지르코늄 실리케이트 세라믹 비드를 사용하여 제조하고;
- [0074] 그런 후에 물 냉각으로 24시간 동안 2100rpm에서 밀링하였다.
- [0075] 밀링 후, 분산제를 거친 소결 유리 깔때기를 통해 타르를 칠한 날진 병(nalgene bottle) 속으로 여과하여 밀링 매질로부터 분리하였다. 분산제의 중량을 기록하였다. 각 분산제의 입자 크기를 입도분석기(Microtrac Ultrafine Particle Analyzer)를 사용하여 측정하였다. 데이터를 부피%와 양 방식으로 기록하였다. 질량 흡수율(mass absorptivities)을 잉크에 첨가할 분산제의 양을 계산하는데 사용하였고 따라서 모든 샘플은 인쇄될 때 대략 동일한 밀도를 제공할 것이다.
- [0076] 통상적인 잉크 제제는 다음 성분들과 중량%를 포함한다: 밀 그라인드(28%), 글리세롤(7.5%), 에틸렌 글리콜(4.5%), 벤질메타크릴레이트 메타크릴산 분산제(0.9%), 폴리우레탄 안정제(1.2%), 서피놀(Surfynol) 465 계면활성제(Air Products, Allentown, Pennsylvania, USA)(0.75%), 코르텍 산업용 살충제(kordek industrial biocide)(Rohm and Haas, Philadelphia, Pennsylvania, USA)(0.02%), 트라이에탄올아민(0.05%) 및 물(50%)을 포함하였다. 잉크를 수 분 동안 자석 교반 막대로 교반하였다.
- [0077] 검사를 위해서, 0.5mL의 잉크를 적절한 잉크지 상에 코팅하였다. 15분 동안 공기 건조한 후, 코팅을 40초 동안 적외선 건조에서 추가로 건조하였다. 비교대상 코팅을 구입할 수 있는 구리 프탈로시아닌 청록색 잉크(Control-1)로 제조하였고 Comp-1(비스(프탈로시아닌알루미늄)테트라페닐다이실록세인; 착색제로서 Inv-1 대신에 불화되지 않은 Inv-1의 유사체로 제조한 잉크로 제조하였다. 균일하게 코팅된 지역을 스펙트럼 분석과 이미지 안정성 검사를 위해 선택하였다. 각 코팅의 스펙트럼은 그레이태그 스펙트로리노 분광광도계(Greytag Spectrolino spectrophotometer)를 사용하여 측정하였다. 스펙트럼 데이터는 기부의 흡수에 대해 수정하였고 비교를 위해 1.0의 밀도로 표준화하였다. 결과들은 도 1에 도시되고 Inv-1이 구입한 안료 잉크(Control-1)에 비해 개선되고 바람직한 청록색 색조를 가지며 불소화되지 않은 유사체인 Comp-1과 유사하다는 것을 나타내었다.
- [0078] 대략 0.5 인치 정사각형인 4개의 패치를 오존 페이드(ozone fade) 및 HID(고강도 햇빛) 페이드 검사를 위해 각 코팅으로부터 절단하였다. 두 경우에, 페이드는 1.0의 밀도로부터 백분율 손실로 계산하였다. 이들의 Dmin을 따라 4개 패치를 X-라이트 덴시토미터(X-Rite densitometer)에서 읽었고 선형 회귀라인을 데이터에 일치시켰다. 이 라인으로부터 1.0의 밀도를 제공할 수 있는 잉크 구역(ink coverage)을 계산하였다. 새로운 회귀 라인을 오존 또는 고강도 햇빛(HID) 노출 후 데이터에 일치하였고 밀도는 1.0 밀도를 제공하는 잉크 구역에 대해 계산하였다. 밀도 차이는 1.0으로부터 백분율 페이드였다. 결과는 표 1에 도시되고 Comp-1에 비해 오존 및 빛에 대한 개선된 안정성을 나타내었다.

표 1

[0079] 빛 및 오존 페이드 결과

잉크	1주 4ppm 오존	2주 4ppm 오존	3주 4ppm 오존	4주 HID	8주 HID
Control-1	5%	7%	9%	2%	1%
Comp-1	38%	54%	61%	8%	10%
Inv-1	29%	43%	52%	6%	9%

[0080] 유기 용매들 속 나노분산 제제(제제 1):

[0081] 실시예 A: 특별히 디자인된 방지재를 가진 1L 스테인리스 냉각수 자켓 반응조에, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트(PGMEA)와 사이클로헥사논으로 이루어진 244g의 1:1(w/w) 용매 혼합물을 11.25g의 분산제 폴리머 솔리스퍼스 41000과 함께 주입하였다. 그런 후에, 수직 카프라마 기계 교반기(Caframo mechanical stirrer)와 연결된 50mm 지름의 톨 스틸 D 블레이드(tool steel D blade)를 용매 속에 넣었다. 500rpm에서 교반하면서, 45g의 Inv-1을 첨가하고 600g의 0.2mm 지르스타(지르코늄 실리케이트 밀링 매질)을 첨가하였다. 얻은 분산제를 18시간@1600rpm으로 시작하는 혼합 속도를 점차 증가시킴으로써 밀링하였고, 6시간 동안 2800rpm으로 램핑

(ramping)시키고, 18시간 동안 2800rpm으로 유지하고 5시간@ 3000rpm으로 마무리하였다. 분산제는 20 마이크로 필터를 통해 압력 여과에 의해 밀링 매질로부터 분리한 후 분리하였다.

[0082] 비교예 B: 실험은 상기한 대로 수행하였으나 Inv-1은 유사한 불화되지 않은 기준 재료 비스(프탈로사이안일알루미늄)테트라페닐다이실록세인(Comp-1)으로 대체하고 시작하는 1600rpm 혼합 속도는 22시간으로 증가시키고 2800rpm에서 18시간 혼합 및 3000rpm에서 최종 5시간 혼합 전 6시간 램프 단계를 생략하였다.

[0083] 실시예 A(본 발명) 및 B(비교예)에 대한 특정 크기 이하의 누적 %(부피면에서)의 면에서 입자 크기 분포의 비교는 표 2에 도시된다. 도 2는 부피% 대 마이크로미터의 입자크기의 그래프를 도시한다.

표 2

[0084]

크기 이하의 누적 %		
nm	실시예 A	비교예 B
6540	100.0	100.0
5500	99.3	99.9
4620	95.4	97.3
3890	91.1	91.4
3270	88.6	83.8
2750	87.4	76.5
2310	86.6	69.8
1940	85.8	63.4
1640	85.2	56.8
1380	84.6	50.0
1160	0.0	43.4
970	0.0	37.8
820	0.0	33.7
690	0.0	31.0
580	0.0	29.4
490	0.0	28.4
410	0.0	27.7
340	0.0	27.1
290	0.0	0.0
240	0.0	0.0
200	0.0	0.0
170	0.0	0.0
140	0.0	0.0
120	0.0	0.0
100	0.0	0.0
86	0.0	26.8
72	0.0	26.0
68	84.0	24.9
51	83.4	23.4
43	82.6	21.5
36	81.4	19.3
30	79.6	16.9
26	76.8	14.3
22	72.4	11.5
18	65.3	8.6
15	53.5	5.7
13	33.8	2.7
11	2.8	0.0
9	0.0	0.0

[0085] 유기 용매들 속 나노분산 제제(제제 2):

[0086] 실시예 C: 특별히 디자인된 방지재를 가진 1L 스테인리스 냉각수 자켓 반응조에, 7.5g의 분산제 폴리머 디스퍼 바이크-111과 프로필렌 글리콜 모노메틸 에터 아세테이트와 사이클로헥사논으로 이루어진 129g의 1:1(w/w) 용매

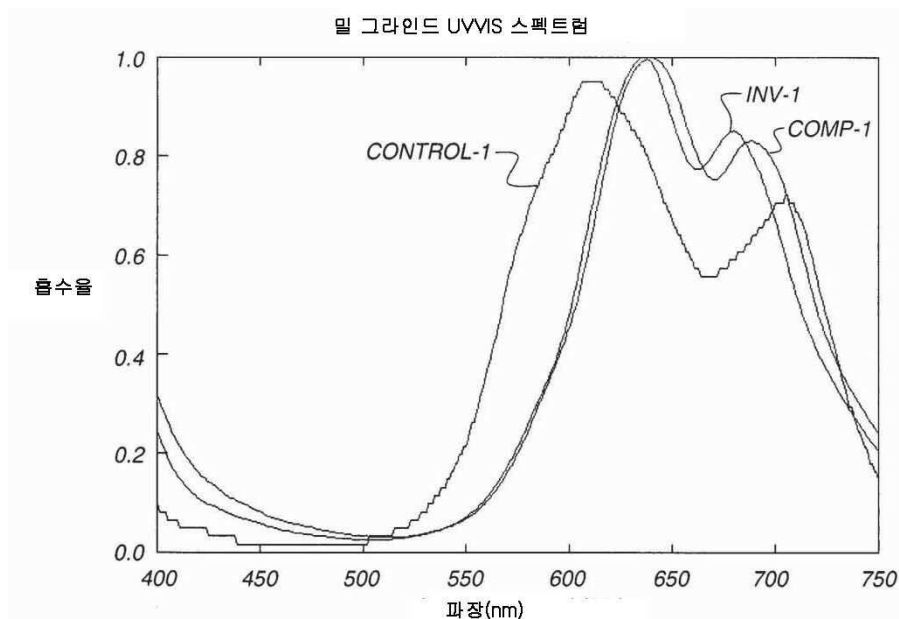
혼합물을 채웠다. 그런 후에, 수직 카프라모 기계 교반기(Caframo mechanical stirrer)와 연결된 50mm 지름의 톨 스틸 D 블레이드를 용매 속에 넣었다. 500rpm에서 교반하면서, 13.5g의 Inv-1을 첨가하고 150g의 50 마이크론 폴리스타이렌 밀링 매질을 첨가하였다. 분산제를 17h시간@1600rpm, 3h시간@2200rpm, 2h시간@2400rpm 및 4h시간@2500rpm을 사용하여 혼합 속도를 점차 증가시킴으로써 밀링하였다. 동적 광산란 사이징 기술(dynamic light scattering sizing technique)을 사용하여 나노입자 형성을 확인 한 후 밀링을 중단하였다.

[0087] 비교예 D: 실험은 실시예 C에 설명한 대로 수행하였으나 Inv-1은 기준 재료 비스(프탈로사이안일알루미늄노)테트라페닐다이실록세인(Comp-1)으로 대체하고 밀링 공정은 나노입자 형성이 탐지되지 않은 후 연장하였다. 2500rpm에서 혼합은 25h으로 증가하였다.

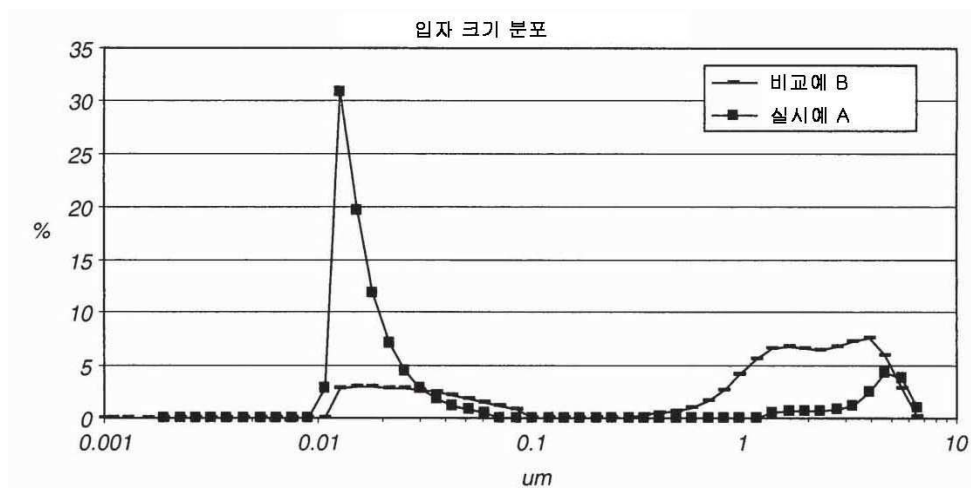
[0088] 이런 예들에 대한 입자 크기 분포는 도 3에 도시된다(실시예 C 및 D의 비교). 이런 결과들은 본 발명의 안료들에 대해 더 작고 더 균일한 입자 크기와 분포를 분명하게 도시한다.

도면

도면1



도면2



도면3

