



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0074232
(43) 공개일자 2020년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/02 (2006.01) C09D 153/00 (2006.01)
C09D 7/45 (2018.01) G02B 5/22 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 297/026 (2013.01)
C09D 153/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7016619
(22) 출원일자(국제) 2018년11월15일
심사청구일자 2020년06월10일
(85) 번역문제출일자 2020년06월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/081349
(87) 국제공개번호 WO 2019/096893
국제공개일자 2019년05월23일
(30) 우선권주장
17201870.7 2017년11월15일
유럽특허청(EPO)(EP)

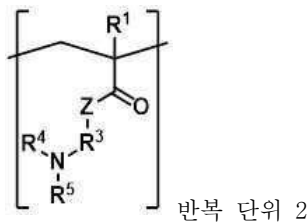
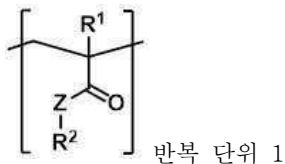
(71) 출원인
비와이케이-케미 게엠베하
독일 데-46483 베젤 아벨스트라세 45
(72) 발명자
오켈, 안드레아스
독일 46483 베젤 아벨스트라세 45 알타나 매니지
먼트 서비스 게엠베하
프랭크, 알버트
독일 46483 베젤 아벨스트라세 45 알타나 매니지
먼트 서비스 게엠베하
요네하라, 히로시
독일 46483 베젤 아벨스트라세 45 알타나 매니지
먼트 서비스 게엠베하
(74) 대리인
양영준, 이윤기

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 블록 공중합체

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 제1 블록 및 제1 블록과 상이한 적어도 하나의 제2 블록을 포함하는 블록 공중합체에 관한 것이며, 여기서 제1 블록은 반복 단위 1을 포함하고, 제2 블록은 반복 단위 2를 포함하며, 여기서 Z는 O 또는 NH를 나타내고, R¹은 H 또는 CH₃을 나타내고, R²는 히드로카르빌 기 및 에테르 기-함유 기로부터 선택된 기를 나타내고, R³은 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내고, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 유기 기를 나타내고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 임의적으로 서로 연결되어 시클릭 구조를 형성하고, 제1 블록이 에테르 기를 포함하는 적어도 2 개의 상이한 유형의 반복 단위를 포함한다.



(52) CPC특허분류

C09D 153/005 (2013.01)

C09D 7/45 (2018.01)

G02B 5/223 (2013.01)

G03F 7/0007 (2013.01)

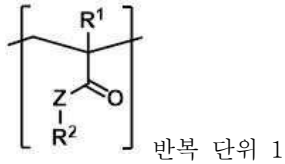
G03F 7/033 (2013.01)

명세서

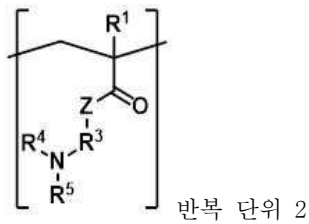
청구범위

청구항 1

적어도 하나의 제1 블록, 및 제1 블록과 상이한 적어도 하나의 제2 블록을 포함하며, 여기서 제1 블록은 반복 단위 1을 포함하고,



제2 블록은 반복 단위 2를 포함하며,



여기서

Z는 O 또는 NH를 나타내고,

R¹은 H 또는 CH₃을 나타내고,

R²는 히드로카르빌 기 및 에테르 기-함유 기로부터 선택된 기를 나타내고,

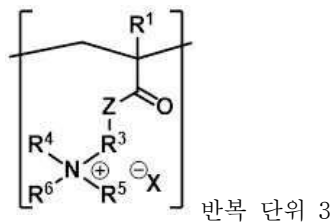
R³은 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내고,

R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 유기 기를 나타내고, 여기서 R⁴ 및 R⁵는 임의적으로 서로 연결되어 시클릭 구조를 형성하고,

제1 블록이 에테르 기를 포함하는 적어도 2 개의 상이한 유형의 반복 단위를 포함하는 것인 블록 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 블록은 반복 단위 3을 추가로 포함하고,



여기서 R⁶은 유기 기를 나타내고, X⁻는 음이온을 나타내는 블록 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 블록은 적어도 6 개의 상이한 유형의 반복 단위 1을 포함하는 블록 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 블록은 에테르 기를 포함하는 3 내지 50 몰%의 반복 단위를 포함하는 블록 공중합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 블록은 a) 20 내지 60 중량% 양의 메틸 메타크릴레이트, b) 10 내지 30 중량% 양의 부틸 메타크릴레이트, c) 10 내지 30 중량% 양의 2-에틸-헥실 메타크릴레이트, d) 3 내지 20 중량% 양의 방향족 또는 지방족 고리를 갖는 하나 이상의 메타크릴레이트, 및 e) 3 내지 20 중량% 양의 에테르 기를 갖는 2 개 이상의 메타크릴레이트의 중합된 단위로 이루어지고, 여기서 a) 내지 e)의 중량%의 합계가 100 %인 블록 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 1.03 내지 1.80 범위의 다분산도를 갖는 것인 블록 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 2000 내지 20000 g/mol 범위의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 것인 블록 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 블록은 에틸 트리글리콜 메타크릴레이트, 메틸 트리글리콜 메타크릴레이트, 부틸 디글리콜 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 것인 블록 공중합체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 블록 및 상기 제2 블록의 중량비가 90:10 내지 25:75의 범위인 블록 공중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 상기 제1 블록 및 상기 제2 블록과 상이한 제3 블록을 포함하는 블록 공중합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 제3 블록은 제1 블록 및 제2 블록 사이에 위치하는 것인 블록 공중합체.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 공중합체가 상기 제1 블록 및 상기 제2 블록으로 이루어진 블록 공중합체.

청구항 13

- (A) 적어도 하나의 습윤제 및/또는 분산제,
- (B) 적어도 하나의 착색제, 및
- (C) 적어도 하나의 유기 용매를 포함하고,

여기서 상기 습윤제 및/또는 분산제는 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 블록 공중합체인 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 착색제는 안료, 염료 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 적어도 하나의 알칼리-가용성 수지를 더 포함하는 조성물.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 중합성 기를 갖는 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및 화학선에 대한 노출로 조성물의 선택된 영역을 경화시키는 단계를 포함하는, 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 컬러 필터는 액정 디스플레이, 액정 스크린, 색상 해상도 장치 또는 센서에 포함되는 방법.

발명의 설명

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

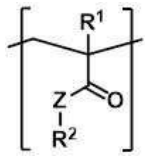
발명의 효과

- [0001] 본 발명은 블록 공중합체, 블록 공중합체를 포함하는 조성물, 및 컬러 필터의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] JP 2009-25813에는 컬러 레지스트(color resist)의 제조를 위한, 아민가(amine value)가 80 mg KOH/g 내지 150 mg KOH/g 범위인, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 아민계 블록 공중합체의 용도가 기재되어 있다. 분산제로서의 이러한 공중합체의 용도는 현상 단계에서 비-경화된 코팅의 느린 제거를 야기한다.
- [0003] US 5,272,201에는 GTP(작용기 이동 중합(Group Transfer Polymerization))에 의해 제조되고, 수성 잉크젯 잉크를 위한 습윤제 및 분산제로서, 하나의 블록에는 아민 단량체 및 다른 블록에는 산성 단량체를 포함하는 메타크릴레이트 블록 공중합체의 용도가 기재되어 있다.
- [0004] EP 2 589 614에는, 하나의 블록에는 안료 친화성 기로서 적어도 하나의 3급 아미노 기 및/또는 4급 암모늄 염기, 및 다른 블록에는 카르복실산 기를 함유하는 최대 10 몰%의 단량체를 함유하는, AB 이블록 공중합체 분산제를 갖는 채색된 UV-민감성 제제가 기재되어 있다.
- [0005] JP-A-2013053231에는, 하나의 블록에는 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르 및 다른 블록에는 적어도 하나의 아미노 기를 갖는 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르로 이루어진 단량체로부터 형성된 GTP에 의한 AB 이블록 공중합체를 제조하는 방법이 기재되어 있다.
- [0006] 일부 코팅 물질은 컬러 필터로서 액정 스크린 및 액정 디스플레이(LCD)에서 사용된다. 특히 이러한 적용 분야에서, 코팅 물질의 색채 특성 및 그의 가공 특성에 대한 엄격한 요건이 부과된다. 이러한 엄격한 요건을 달성하기 위해, 뉴턴 유동(Newtonian flow) 거동 및 중간 점도를 갖는 저장-안정성 안료 분산액을 생성하는 습윤제 및 분산제가 사용된다. 또한, 컬러 필터 패턴은 사진평판(photolithographic) 절차로 제조된다. 이 공정에서, 전체 패널은 스핀 또는 슬라이드 코팅에 의해 액체 컬러 레지스트로 코팅된다. 코팅의 건조 후에, 컬러의 픽셀 패턴은 포토 마스크를 사용하여 패널의 특정 부분을 UV-경화시키고, 비-경화된 코팅을 표면-활성 물질도 함유하는 염기성 수용액인 현상제로 제거함으로써 생성된다. 이 단계에서, 컬러 레지스트는 수용성이 되어야 한다. 습윤제 및 분산제는, 예를 들어 공정 시간을 연장시키거나 또는 코팅 입자가 패널 상에 남아있게 함으로써 이러

한 현상 단계에 부정적인 영향을 미치지 않을 수 있다.

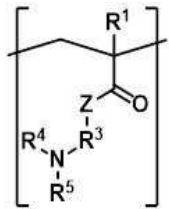
특히 액정 디스플레이를 위한 컬러 필터 분야에서, 특히 저점도의 저장-안정성 안료 농축물을 생성하는 습윤제 및 분산제로서 적합한 개선된 중합체에 대한 필요성이 지속적으로 대두된다. 안료 농축물 및 코팅 물질의 낮은 점도는 기판에 코팅 물질을 도포하기 위해 필요하다. 안료 분산액이 저장-안정적이지 않고 응집되면, 콘트라스트(contrast)가 손상된다. 특히, 습윤제 또는 분산제로서 사용되는 경우에는, 낮은 고유 색상을 갖는 공중합체가 특히 요구된다. 또한, 습윤제 및 분산제는, 현대의 컬러 필터에서 안료 첨가량이 증가되면 이와 함께 체제에서 사용되는 습윤제 및 분산 첨가제의 양도 또한 증가하기 때문에 현상 단계에 부정적인 영향을 미치지 않아야 한다. 습윤제 및 분산제로서 적합한 공중합체는 또한 사용되는 조성물의 다양한 다른 성분, 예컨대 수지와 광범위한 상용성을 나타내야 한다.

본 발명은 적어도 하나의 제1 블록, 및 제1 블록과 상이한 적어도 하나의 제2 블록을 포함하며, 여기서 제1 블록은 반복 단위 1을 포함하고,



반복 단위 1

제2 블록은 반복 단위 2를 포함하며,



반복 단위 2

여기서

Z 는 0 또는 NH 를 나타내고,

R¹은 H 또는 CH₃을 나타내고,

R²는 히드로카르빌 기 및 에테르 기-함유 기로부터 선택된 기를 나타내고,

R^3 은 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내고,

R^4 및 R^5 는 독립적으로 유기 기를 나타내고, 여기서 R^4 및 R^5 는 임의적으로 서로 연결되어 시클릭 구조를 형성하고,

제1 블록이 에테르 기를 포함하는 적어도 2 개의 상이한 유형의 반복 단위를 포함하는 것인 블록 공중합체를 제공한다.

에테르 기는 일반적으로 비-시클릭 에테르 기에 관한 것임을 이해해야 한다. 본 발명의 블록 공중합체는 습윤제 및 분산제로서 매우 적합하다. 이는 저점도 및 저장 안정성 안료 분산액 및 안료 농축물의 제조에 적합하다.

블록 공중합체의 제1 블록은 상기 기재된 바와 같이 반복 단위 1을 포함한다. 본 발명에 따르면, 제1 블록은 에테르기를 포함하는 적어도 2 개의 상이한 유형의 반복 단위 1을 포함한다. 일반적으로, 제1 블록은 3 내지 12 개의 상이한 유형의 반복 단위 1을 포함한다. 블록 공중합체에서 반복 단위 1은 일반적으로 적합한 에틸렌성 불포화 중합성 단량체의 중합에 의해 유도된다.

블록 공중합체에서 반복 단위 1을 형성하는 에틸렌성 불포화 단량체는 일반적으로 바람직하게는 1급, 2급, 3급 또는 4급화 아미노 기를 보유하지 않는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드로부터 선택된다. 본원에서 "(메트)아크릴"이란 용어는 메타크릴 및 아크릴 모두를 지칭한다. 마찬가지로, 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 모두를 지칭하는 "(메트)아크릴레이트"란 용어에도 동일하게 적용된다.

[0022] 이러한 단량체의 예는 다음과 같다:

[0023] (i) 1 내지 22 개, 바람직하게는 1 내지 12 개, 보다 바람직하게는 1 내지 8 개, 가장 바람직하게는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형, 분지형 또는 시클로지방족 알콜의 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, n-헥실 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 이소펜틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 베헤닐 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸-1-헥실 (메트)아크릴레이트, 노나닐 (메트)아크릴레이트, 2-프로필헵틸 (메트)아크릴레이트, 2-이소프로필-5-메틸-헥실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 헵타데실 (메트)아크릴레이트, 헤네이코사닐 (메트)아크릴레이트 및 이소보르닐 (메트)아크릴레이트; 및

[0024] (ii) 아릴 고리가 가능한 추가의 치환기 없이, 5 내지 12 개, 바람직하게는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 함유하는 아릴 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 페닐 아크릴레이트; 및 아르알킬 라디칼이 아릴 라디칼 상에 추가의 치환기 없이, 6 내지 11 개, 바람직하게는 7 내지 11 개의 탄소 원자를 함유하는 아르알킬 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 벤질 메타크릴레이트 (아릴 (메트)아크릴산 에스테르 및 아르알킬 (메트)아크릴산 에스테르의 아릴 라디칼은 각각의 경우에 비치환되거나 또는 4-메틸페닐 메타크릴레이트와 같이 최대 4 회 치환될 수 있다); 및

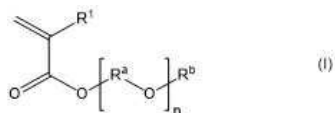
[0025] (iii) 모노에테르 모노알콜 또는 폴리에테르 모노알콜의 (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 또는 4 내지 80 개의 탄소 원자 및 사슬을 따라 상이한 단량체의 통계적, 블록 또는 구배 분포를 갖는 혼합 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 테트라히드로프루피릴 (메트)아크릴레이트, 디(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트, 푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 2-부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 알릴옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 1-에톡시부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸트리글리콜 (메트)아크릴레이트, 에틸트리글리콜 (메트)아크릴레이트, 부틸디글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 (메트)아크릴레이트 및 폴리(에틸렌 글리콜) 알킬 에테르 (메트)아크릴레이트 (여기서 알킬은 1 내지 22 개, 바람직하게는 1 내지 15 개, 보다 바람직하게는 1 내지 13 개, 더욱더 보다 바람직하게는 1 내지 10 개, 가장 바람직하게는 1 내지 7 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 잔기이다); 및

[0026] (iv) 트리메틸실릴 (메트)아크릴레이트.

[0027] 아크릴산의 에스테르보다는 메타크릴산의 에스테르가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 반복 단위 1에서의 R^2 는 1 내지 12 개, 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 알킬 잔기, 4 내지 8 개, 바람직하게는 6 개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬 잔기, 7 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 아르지방족 잔기, 예컨대 벤질; 및 트리메틸실릴을 나타낸다.

[0028] 메틸 및 부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 및 폴리알킬렌옥시드 메타크릴레이트가 매우 바람직하다.

[0029] 상기 언급된 바와 같이, 제1 블록은 에테르 기를 포함하는 적어도 2 개의 유형의 반복 단위 1을 포함한다. 이러한 반복 단위는 적합하게는 하기 화학식 (I)의 단량체에 의해 제공되며,



[0030]

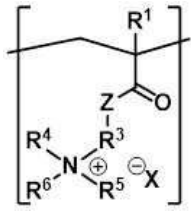
[0031] 여기서

[0032] R^1 은 H 또는 CH_3 을 나타내고,

[0033] R^a 는 2 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌 기를 나타내고,

[0034] R^b 는 아르알킬, 바람직하게는 벤질을 나타내거나; 또는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸을 나타내고; 및

- [0035] n은 1 내지 150, 바람직하게는 1 내지 50, 보다 바람직하게는 1 내지 25 사이의 정수를 나타내고,
- [0036] 적어도 2 개의 상이한 유형의 R^a 잔기가 존재하는 경우에, $n[R^aO]$ 단위, $[R^aO]_n$ 쇠는 쇠를 따라 랜덤, 블록 또는 구배 구조를 가질 수 있다.
- [0037] 분자량 분포를 갖지만 달리 화학적으로 균일한 반복 단위는, 제1 블록 내의 상이한 유형의 반복 단위의 수를 결정하기 위한 목적에서 반복 단위의 한 유형으로 간주됨을 염두에 두어야 한다. 반복 단위의 상이한 유형의 수를 결정하기 위해, 반복 단위를 형성하는 중합성 단량체에 비의도적으로 존재할 수 있는 저-수준 불순물은 무시된다는 것 또한 염두에 두어야 한다. 일반적으로, 제1 블록의 중량에 대해 계산된, 1.0 중량% 미만의 반복 단위는 제1 블록에서 상이한 유형의 반복 단위의 수를 결정할 때 무시된다.
- [0038] 제1 블록은 에테르 기를 포함하는 적어도 2 개의 상이한 유형의 반복 단위를 포함한다. 일반적으로, 제1 블록은 에테르 기를 포함하는 2 내지 4 개의 상이한 유형의 반복 단위를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 제1 블록은 에테르 기를 포함하는 3 내지 50 몰%의 반복 단위를 포함한다.
- [0039] 매우 바람직한 실시양태에서, 제1 블록은 에틸 트리글리콜 메타크릴레이트, 메틸 트리글리콜 메타크릴레이트, 부틸 디글리콜 메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함한다.
- [0040] 바람직한 실시양태에서, 제1 블록은 35 내지 80 중량% 양의 하나 이상의 비-시클릭-알킬 메타크릴레이트, 3 내지 25 중량% 양의 방향족 또는 지방족 고리를 갖는 알콜의 하나 이상의 메타크릴레이트, 및 3 내지 40 중량% 양의 에테르 기를 갖는 알콜의 2 개 이상의 메타크릴레이트의 중합된 단위로 이루어지며, 여기서 중량%의 합계는 100 %이다.
- [0041] 보다 바람직한 실시양태에서, 제1 블록은 a) 20 내지 60 중량%, 특히 30 내지 50 중량% 양의 메틸 메타크릴레이트, b) 10 내지 30 중량%, 특히 15 내지 25 중량% 양의 부틸 메타크릴레이트, c) 10 내지 30 중량%, 특히 15 내지 25 중량% 양의 2-에틸-헥실 메타크릴레이트, d) 3 내지 20 중량%, 특히 6 내지 14 중량% 양의 방향족 또는 지방족 고리를 갖는 알콜의 하나 이상의 메타크릴레이트, 및 e) 3 내지 20 중량%, 특히 5 내지 15 중량% 양의 에테르 기를 갖는 알콜의 2 개 이상의 메타크릴레이트의 중합된 단위로 이루어지고, 여기서, a) 내지 e)의 중량%의 합계는 100 %이다.
- [0042] 반복 단위 2
- [0043] 공중합체의 제2 블록은 3급 아미노 기를 갖는 반복 단위 2를 포함한다. 반복 단위 2는 적어도 하나의 3급 아미노 기를 갖는 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드의 중합에 의해 생성될 수 있다. 단량체는 바람직하게는 tert.-아미노알킬 기에 2 내지 12 개, 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖고, 가능한 추가의 치환기, 예컨대 R^4 및 R^5 잔기에서의 추가의 tert.-아미노 기를 포함하는 tert.-아미노알킬 (메트)아크릴산 에스테르의 군으로부터 선택된다. 반복 단위 2에 대한 예는 N,N-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디부틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-디메틸아미노에틸(메틸)아미노)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(2-디메틸아미노에틸옥시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-모르폴리노에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(1-피페리딜)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-(N-에틸아닐리노)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-이미다졸-1-일에틸 (메트)아크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴레이트이다. N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA)의 사용이 가장 바람직하다.
- [0044] 적어도 하나의 3급 아미노 기를 함유하는 반복 단위 2도 중합체 사슬의 제작 후 중합체-유사 반응에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 옥시란-함유 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 글리시딜 메타크릴레이트는 (공)중합되어 옥시란 기를 갖는 중합체 블록을 형성할 수 있다. 이들은 중합 후에 아민과 반응할 수 있다. 이러한 경우에, R^3 잔기는 히드록실 기를 함유할 것이다. 필요하다면, R^4 및/또는 R^5 는 추가의 히드록실 기를 함유할 수 있다. 임의로 추가적으로 1 개 이상의 3급 아미노 기를 갖는, 추가적으로 1 개 이상의 3급 아미노 기 또는 2급 아민을 갖는 1급 아민이 이러한 목적에 적합하다. 예는 디메틸아미노프로필아민 및 디에틸아미노에틸아민; 디알킬아민, 예컨대 디에틸아민, 디부틸아민 및 디시클로헥실아민; 2 개의 상이한 치환기를 갖는 2급 아민, 예를 들어 N-(2-히드록시에틸)아닐린; 추가적으로 1 개 이상의 3급 아미노 기를 갖는 2급 아민, 예컨대 비스(3-디메틸아미노프로필)아민; 디히드록시알킬아민, 예컨대 디에탄올아민 및 디소프로판올아민을 포함한다. 1 개 이상의 3급 아미노 기를 임의로 추가적으로 갖는 2급 아민이 바람직하다.
- [0045] 추가의 실시양태에서, 제2 블록은 반복 단위 3을 추가로 포함하고,



반복 단위 3

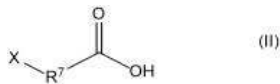
여기서 R^6 은 유기 기를 나타내고, X^- 는 음이온을 나타낸다.

반복 단위 3은 반복 단위 2의 3급 아민 기의 4급화 반응의 반응 생성물로서 기술될 수 있다.

따라서, 반복 단위 3은 반복 단위 2의 아민 기의 부분적 4급화에 의해 도입될 수 있다.

적합한 4급화제(quaternization agent)는 산의 존재 하에 알킬 할라이드 및 아르알킬 할라이드, 또는 에폭시드, 예를 들어 글리시딜 에테르로부터 선택될 수 있다. 전형적으로, 알킬 할라이드 및 아르알킬 할라이드, 예컨대 벤질 클로라이드, 2- 또는 4-비닐벤질클로라이드, 메틸 클로라이드 또는 메틸 아이오다이드가 사용될 수 있다. 또한, 메틸 토실레이트와 같은 토실레이트가 사용될 수 있다. 적합한 글리시딜 에테르의 예는 알킬 글리시딜 에테르, 예컨대 2-에틸헥실 글리시딜 에테르 및 C_{13}/C_{15} -알킬 글리시딜 에테르 또는 아릴 글리시딜 에테르, 예컨대 크레실글리시딜 에테르, 뿐만 아니라 글리시딜 메타크릴레이트이다. 이러한 4급화 반응에 사용되는 산의 예는 카르복실산, 예컨대 벤조산, 아세트산 또는 락트산이다. 추가의 산으로 1 개 또는 2 개의 에스테르 치환기를 갖는 인산 에스테르가 있다. 카르복실산과 조합된 벤질 클로라이드, 4-비닐벤질 클로라이드 및 글리시딜 메타크릴레이트가 바람직하다.

추가의 실시양태에서, 4급화는 하기 화학식 (II)의 4급화제로 수행되고,



(III)

여기서 X는 3급 아민 기와의 친핵성 치환 반응을 일으키는 소위 이탈기, 예컨대 할라이드, 트리플레이트 또는 토실레이트이고;

R^7 은 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 탄화수소 기이다.

일반적인 화학식 (II)의 바람직한 화합물은 모노클로로아세트산, 락트산의 유도체, 예컨대 토실화 락트산, 모노클로로프로피온산, 및 이탈기로 치환된 보다 고급 상동성의 카르복실산이다.

1 개 이상의 유형의 4급화제가 동시에 또는 후속적으로 사용될 수 있다.

4급화를 통한 반복 단위 2의 전환은 DIN 16945에 의한 중합체의 아민가에 의해 결정될 수 있다.

일반적으로, 블록 공중합체는 1 내지 250 mg KOH/g 범위의 아민가를 갖는다. 바람직한 실시양태에서, 블록 공중합체의 아민가는 50 내지 180 mg KOH/g, 보다 바람직하게는 100 내지 140 mg KOH/g, 또는 110 내지 130 mg KOH/g의 범위이다.

한 실시양태에서, 블록 공중합체는 상기 기재된 제1 블록 및 제2 블록으로 이루어지거나 본질적으로 이들로 이루어진다. 추가의 실시양태에서, 블록 공중합체는 제1 블록 및 제2 블록과 상이한 제3 블록을 포함한다. 제3 블록은 공중합체의 말단 블록으로서 제1 블록 또는 제2 블록에 연결될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 제3 블록은 제1 블록과 제2 블록 사이에 위치한다. 이 경우에, 제3 블록은 제1 블록 및 제2 블록의 반복 단위의 조합으로 이루어질 수 있다.

블록 공중합체의 전형적인 실시양태에서, 제1 블록 및 제2 블록의 중량비는 90:10 내지 25:75의 범위이다. 바람직한 실시양태에서, 제1 블록 및 제2 블록의 중량비는 80:20 내지 50:50의 범위이다.

본 발명의 바람직한 블록 공중합체는 바람직하게는 2000 내지 20000 g/mol, 보다 바람직하게는 3000 내지 17000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 4000 내지 12000 g/mol, 가장 바람직하게는 4000 내지 10000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 을 갖는 블록 공중합체이다. 수-평균 분자량 M_n 및 중량-평균 분자량 M_w 는 DIN 55672-1:2007-08에 따라, 용리제로서 1 부피%의 디부틸아민을 함유하는 테트라히드로푸란 및 표준으로서 폴리스티렌을 사용하는 겔 투과

크로마토그래피에 의해 측정된다. 수-평균 분자량이 너무 높으면, 점도가 저하될 수 있다.

- [0062] 본 발명의 블록 공중합체는 일반적으로 낮은 다분산도를 갖는다. 다분산도는 중량-평균 분자량 M_w 를 수-평균 분자량 M_n 으로 나눈 것이다. 바람직하게는, 블록 공중합체의 다분산도는 1.03 내지 1.80, 보다 바람직하게는 1.05 내지 1.40의 범위이다.
- [0063] 본 발명은 또한
- [0064] (A) 상기 기재된 블록 공중합체인, 적어도 하나의 습윤제 및/또는 분산제,
- [0065] (B) 적어도 하나의 착색제, 및
- [0066] (C) 적어도 하나의 유기 용매를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0067] 착색제 (B)는 적어도 하나의 안료 또는 적어도 하나의 염료, 또는 안료의 혼합물, 또는 적어도 하나의 안료와 적어도 하나의 염료의 혼합물, 또는 염료의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 조성물에서 착색제로서 안료가 바람직하다. 유기 및/또는 무기 안료가 사용될 수 있다. 유기 안료가 바람직하다. 착색제는 소위 분산된 염료를 추가로 포함한다. 특정 응용 분야에서, 청색에는 염료의 혼합물이 바람직하고, 녹색에는 안료의 혼합물이 바람직하고, 적색에는 안료의 혼합물 또는 안료와 염료의 혼합물이 바람직하다.
- [0068] 컬러 필터의 색상은 일반적으로 적색, 녹색 또는 청색이며, 픽셀을 둘러싸는 흑색 매트릭스를 갖는다. 매우 종종 안료는 혼합되어 특정 픽셀의 색상을 얻는다. 예를 들어, 녹색 픽셀 조성물은 녹색 색조(shade) 및 황색 색조를 갖는 안료의 블렌드를 함유할 수 있다.
- [0069] 바람직한 유기 안료는 아조-안료, 프탈로시아닌-안료, 퀴나크리돈-안료, 벤즈이미다졸론-안료, 이소인돌리논-안료, 디옥사진-안료, 인단트렌-안료, 및 페틸렌-안료이다. 안료는 또한 무기 안료일 수 있다. 사용가능한 안료의 예는 안료 번호(pigment number)에 의해 하기에 나타낼 것이다. 하기 열거된 "C.I."는 색 지수(color index)를 의미한다.
- [0070] 착색제 (B)로서 사용되는 적색 안료의 예는 C.I. 피그먼트 레드(Pigment Red) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:2, 53:3, 57, 57:1, 57:2, 58:4, 60, 63, 63:1, 63:2, 64, 64:1, 68, 69, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 83, 88, 90:1, 101, 101:1, 104, 108, 108:1, 109, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 및 276이다. 상기 중에서, C.I. 피그먼트 레드 48:1, 122, 168, 177, 202, 206, 207, 209, 224, 242 또는 254가 바람직하고, C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224 또는 254가 추가로 바람직하다.
- [0071] 착색제 (B)로서 사용되는 적색 염료의 예는 C.I. 솔벤트 레드(Solvent Red) 25, 27, 30, 35, 49, 83, 89, 100, 122, 138, 149, 150, 160, 179, 218, 230; C.I. 다이렉트 레드(Direct Red) 20, 37, 39, 44; C.I. 에시드 레드(Acid Red) 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 51, 52, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 111, 114, 115, 134, 145, 151, 154, 180, 183, 184, 186, 198; C.I. 베이직 레드(Basic Red) 12 및 13; C.I. 디스퍼스 레드(Disperse Red) 5, 7, 13, 17 및 58이다. 적색 염료는 황색 및/또는 옐로우색 염료와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0072] 착색제 (B)로서 사용되는 청색 안료의 예는 C.I. 피그먼트 블루 1, 1:2, 9, 14, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56:1, 60, 61, 61:1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 및 79를 포함한다. 이들 중에서, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4 또는 15:6이 바람직하고, C.I. 피그먼트 블루 15:3, 15:4 또는 15:6이 추가로 바람직하다.
- [0073] 착색제 (B)로서 사용된 청색 염료의 예는 C.I. 솔벤트 블루 25, 49, 68, 78, 94; C.I. 다이렉트 블루 25, 86, 90, 108; C.I. 에시드 블루 1, 7, 9, 15, 103, 104, 158, 161; C.I. 베이직 블루 1, 3, 9, 25 및 C.I. 디스퍼스 블루 198이다.
- [0074] 착색제 (B)로서 사용되는 녹색 안료의 예는 C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55, 58, 59, 60, 61, 또는 62이다. 이들 중에서, C.I. 피그먼트 그린 7, 36, 58, 59, 62 및 63이 바람직하다.

- [0075] 착색제 (B)로서 사용되는 녹색 염료의 예는 C.I. 애시드 그린 3, 9, 16 및 C.I. 베이직 그린 1 및 4이다.
- [0076] 착색제 (B)로서 사용되는 황색 안료의 예는 C.I. 피그먼트 옐로우 1, 1:1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 41, 42, 43, 48, 53, 55, 61, 62, 62:1, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 100, 101, 104, 105, 108, 109, 110, 111, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 127:1, 128, 129, 133, 134, 136, 138, 139, 142, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 또는 213이다. 이들 중에서, C.I. 피그먼트 옐로우 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180, 또는 185가 바람직하고, C.I. 피그먼트 옐로우 83, 138, 139, 150, 180, 185 또는 213이 추가로 바람직하다.
- [0077] 착색제 (B)로서 사용된 황색 염료의 예는 C.I. 솔벤트 옐로우 2, 5, 14, 15, 16, 19, 21, 33, 56, 62, 77, 83, 93, 104, 105, 114, 129, 130, 162; C.I. 디스퍼스 옐로우 3, 4, 7, 31, 54, 61, 201; C.I. 다이렉트 옐로우 1, 11, 12, 28; C.I. 애시드 옐로우 1, 3, 11, 17, 23, 38, 40, 42, 76, 98; C.I. 베이직 옐로우 1이다.
- [0078] 착색제 (B)로서 사용되는 보라색 안료의 예는 C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1:1, 2, 2:2, 3, 3:1, 3:3, 5, 5:1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 및 50을 포함한다. 이들 중에서, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, 또는 23이 바람직하고, C.I. 피그먼트 바이올렛 23이 추가로 바람직하다.
- [0079] 착색제 (B)로서 사용되는 보라색 염료의 예는 C.I. 솔벤트 바이올렛 13, 33, 45, 46; C.I. 디스퍼스 바이올렛 22, 24, 26, 28, C.I. 애시드 바이올렛 49, 및 C.I. 베이직 바이올렛 2, 7, 10이다.
- [0080] 착색제 (B)로서 사용되는 오렌지색 안료의 예는 C.I. 피그먼트 오렌지 1, 2, 5, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 34, 36, 38, 39, 43, 46, 48, 49, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 및 79를 포함한다. 이들 중에서, C.I. 피그먼트 오렌지 36, 38 및 71이 바람직하다.
- [0081] 착색제 (B)로서 사용된 오렌지색 염료의 예는 C.I. 솔벤트 오렌지 1, 2, 5, 6, 37, 45, 62, 99; C.I. 애시드 오렌지 1, 7, 8, 10, 20, 24, 28, 33, 56, 74; C.I. 다이렉트 오렌지 1 및 C.I. 디스퍼스 오렌지 5이다.
- [0082] 한 종류의 안료의 분산액의 소위 "단일 분쇄물(single grinds)" 이외에, 습윤제 및/또는 분산체로서 본 발명의 이블록 공중합체의 매우 유용한 사용을 위한 또 다른 예는 유기 안료의 혼합물, 소위 "공동-분쇄물(co-grinds)"의 분산 및 안정화이다. 유기 안료의 혼합물은 인간의 눈이 해석할 수 있는 색채 공간(color space)에 최적으로 매칭되는 독특한 색채 특성이 있는 착색된 코팅, 특히 포토레지스트(photoresist)를 수득하기 위해 제조된다. 본 발명의 의미에서 유기 안료 및 그들의 공동-분쇄물의 혼합물은 예를 들어 C.I. 피그먼트 블루 15:6 및 C.I. 피그먼트 바이올렛 23; C.I. 피그먼트 블루 15:4 및 C.I. 피그먼트 바이올렛 23; C.I. 피그먼트 블루 15:3 및 C.I. 피그먼트 바이올렛 23; C.I. 피그먼트 그린 58 및 C.I. 피그먼트 옐로우 138; C.I. 피그먼트 그린 58 및 C.I. 피그먼트 옐로우 213; C.I. 피그먼트 그린 59 및 C.I. 피그먼트 옐로우 138; C.I. 피그먼트 그린 36 및 C.I. 피그먼트 옐로우 138; C.I. 피그먼트 그린 7 및 C.I. 피그먼트 옐로우 138을 특히 포함할 수 있다.
- [0083] 착색제 (B)로서 사용되는 안료(들)는 ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절에 의해 측정된 1 μm 이하, 바람직하게는 0.3 μm 이하, 보다 바람직하게는 50 nm 이하의 평균 입자 직경 중앙값을 갖는 것이 바람직하다.
- [0084] 흑색 안료는 단독으로 사용될 수 있거나, 착색제 (B)로서 적색, 녹색 또는 청색 안료(들)와 혼합함으로써 사용될 수 있다. 단독으로 사용될 수 있는 흑색 안료의 예는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 램프 블랙, 골 블랙, 흑연, 철 블랙, 티타늄 블랙, 페릴렌 블랙 및 다른 유기 안료를 포함한다. 이들 중에서, 차광률 및 이미지 특성의 관점에서, 카본 블랙 및 티타늄 블랙이 바람직하다.
- [0085] 카본 블랙의 예는 미쓰비시 케미칼 코퍼레이션(Mitsubishi Chemical Corporation)에 의해 제조된 MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA220, MA230, MA600, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #950, #960, #970, #980, #990, #1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #3050, #3150, #3250, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B; 테구사(Degussa)에 의해 제조된 프린텍스(Printex)3, 프린텍스30P, 프린텍스30, 프린텍스300P, 프린텍스40, 프린텍스45, 프린텍스55, 프린텍스60, 프린텍스75, 프린텍스80, 프린텍스85, 프린텍스90, 프린텍스 A, 프린텍스 ex L, 프린텍스 G, 프린텍스 P, 프린텍스 U, 프린텍스 V, 프린텍스 G, 스페셜 블랙(Special Black) 550, 스페셜 블랙

350, 스페셜 블랙 250, 스페셜 블랙 100, 스페셜 블랙 6, 스페셜 블랙 5, 스페셜 블랙 4, 컬러 블랙(Color Black) FW1, 컬러 블랙 FW2, 컬러 블랙 FW2V, 컬러 블랙 FW18, 컬러 블랙 FW18, 컬러 블랙 FW200, 컬러 블랙 S160, 컬러 블랙 S170; 케보트(Cabot)에 의해 제조된 모나크(Monarch) 120, 모나크 280, 모나크 460, 모나크 800, 모나크 880, 모나크 900, 모나크 1000, 모나크 1100, 모나크 1300, 모나크 1400, 모나크 4630, 리갈(REGAL)99, 리갈99R, 리갈415, 리갈415R, 리갈250, 리갈250R, 리갈330, 리갈400R, 리갈55R0, 리갈660R, 블랙 펄스(BLACK PERALS)480, 펄스(PEARLS)130, 벌칸(VULCAN) XC72R, 엘프텍스(ELFTEX)-8; 콜롬비아 카본(Columbia Carbon)에 의해 제조된 레이븐(RAVEN)11, 레이븐14, 레이븐15, 레이븐16, 레이븐22, 레이븐30, 레이븐35, 레이븐40, 레이븐410, 레이븐420, 레이븐450, 레이븐500, 레이븐780, 레이븐850, 레이븐890H, 레이븐1000, 레이븐1020, 레이븐1040, 레이븐1060U, 레이븐1080U, 레이븐1170, 레이븐1190U, 레이븐1250, 레이븐1500, 레이븐2000, 레이븐2500U, 레이븐3500, 레이븐5000, 레이븐5250, 레이븐5750, 레이븐7000을 포함한다.

[0086] 페틸렌 블랙의 예는 C.I. 블랙 피그먼트 31 및 32를 포함한다. 다른 유기 흑색 안료의 예는 바스프(BASF)에 의해 제조된 블랙 에스(Black S) 0100 CF이다.

[0087] ISO 13320:2009에 따른 레이저 회절에 의해 측정된 1차 입자 직경 중앙값은 바람직하게는 0.01 내지 0.08 μm 이고, ISO 9277:2010에 따라 측정된 흑색 안료에 대한 "질소 흡수 비표면적(nitrogen absorption specific surface area)"은 바람직하게는 50 내지 120 m^2/g 이다.

[0088] 카본 블랙 대신 블랙 매트릭스의 경우, 적색, 녹색 및 청색의 3 색의 안료 혼합물이 사용될 수 있다. 흑색 안료를 제조하기 위해 혼합될 수 있는 착색 물질의 예는 각각 C.I. 옐로우 피그먼트 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166; C.I. 오렌지 피그먼트 36, 43, 51, 55, 59, 61; C.I. 레드 피그먼트 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240; C.I. 바이올렛 피그먼트 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50; C.I. 블루 피그먼트 15, 15:1, 15:4, 15:6, 22, 60, 64; C.I. 그린 피그먼트 6, 36, 58, 59; C.I. 브라운 피그먼트 23, 25 및 26을 포함한다.

[0089] 본 발명의 조성물 중 분산제 및/또는 습윤제 (A) 대 착색제 (B)의 상대적 중량비는 바람직하게는 95:5 내지 5:95, 보다 바람직하게는 65:35 내지 7:93, 특히 바람직하게는 50:50 내지 10:90이다.

[0090] 유기 용매 (C)는 바람직하게는 표준 압력(101.325 kPa)에서 100 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위, 보다 바람직하게는 120 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위의 비점을 갖는다.

[0091] 본 발명의 조성물의 유기 용매 (C)의 함량은, 바람직하게는 본 발명 조성물의 총 중량의 10 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 97 중량%이다.

[0092] 이러한 유기 용매의 예는 글리콜 모노알킬 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 글리콜 디알킬 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르; 글리콜 알킬 에테르 아세테이트, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 메톡시부틸 아세테이트; 디알킬 에테르, 예컨대 디에틸 에테르; 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논; 1가 또는 다가 알콜, 예컨대 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 글리세린; 지방족 탄화수소, 예컨대 n-헥산; 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로헥산; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔, 크실렌 및 쿠멘; 선형 또는 시클릭 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트; 니트릴, 예컨대 아세토니트릴, 및 벤조니트릴 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 에톡시 에틸 프로피오네이트, 및 n-부탄올을 함유하는 용매 블렌드, 예를 들어 n-부탄올 및 디메틸 술폰의 블렌드 또한 적합하다.

[0093] 바람직하게는, 유기 용매 (C)는 글리콜 모노알킬 에테르, 글리콜 디알킬 에테르, 글리콜 알킬 에테르 아세테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 글리콜 알킬 에테르 아세테이트가 보다 더 바람직하다. 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트가 가장 바람직하다. 글리콜 알킬 에테르 아세테이트는 단독으로 또는 다른 용매와 조합하여 사용될 수 있다.

[0094] 유기 용매는 통상적으로 본 발명에 따른 조성물의 고체 함량 및 점도를 조정하기 위해 사용되고, 오직 다른 성분의 양에 의해 제한된다.

[0095] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 알칼리-가용성 수지인, 적어도 하나의 중합체 수지 (D)를 추가로 함유한다.

- [0096] 적합한 알칼리-가용성 수지의 예는 JP-A No. H07-207211, JP-A No. H08-259876, JP-A No. H10-300922, JP-A No. H11-140144, JP-A No. H11-174224, JP-A No. 2000-56118, JP-A No. 2003-233179, JP-A No. H08-297366, JP-A No. 2001-89533, JP-A No. 2003-89716, JP-A No. 2003-165830, JP-A No. 2005-325331, 및 JP-A No. 2001-354735에 기재되고 언급된 공지된 중합체; JP-A No. 2005-126674, JP-A No. 2005-55814, 및 JP-A No. 2004-295084, JP-A No. 2005-154708, JP-A 2009-025813 및 US 8 216 770에 기재된 수지를 포함한다.
- [0097] 바람직한 알칼리-가용성 수지는 다음과 같다:
- [0098] (a) 에틸렌계 불포화 단량체와 (메트)아크릴산 및/또는 말레산 무수물의 공중합체로, 여기서 바람직한 에틸렌계 불포화 공단량체는 스티렌, 벤질 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 아다만틸 (메트)아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 글리시딜기가 중합체에 혼입되는 경우, 카르복실산 또는 (메트)아크릴레이트 모이머와 같은 관능기를 도입을 위해 산 또는 산 무수물과의 후반응이 수행될 수 있다.
- [0099] (b) 에틸렌계 불포화 모노카르복실산 또는 그의 에스테르와 에폭시 수지 및 카르복실산 무수물의 반응 생성물로, 여기서 에폭시 수지의 예는 단량체성 및 올리고머성 비스페놀 A, F, S-형 에폭시 수지, 노볼락-형 에폭시 수지, 트리글리시딜 이소시아네이트, 플루오렌 에폭시 수지, 소위 카도 수지(cardo resin)이고, 산 무수물의 예는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물 및 트리멜리트산 무수물이다.
- [0100] 이들 알칼리-가용성 수지 각각은 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 알칼리-가용성 수지는 80 내지 100 mg KOH/g 범위의 산가를 갖는다. 수-평균 분자량이 400 내지 8000 g/mol 범위인 알칼리-가용성 수지가 종종 사용된다.
- [0101] 본 발명의 조성물에서, 함유될 알칼리-가용성 수지 (D)의 양은 바람직하게는 조성물의 총 비휘발성 물질을 기준으로 하여, 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게는 1 내지 60 중량%이다. 비휘발성 물질의 양은 DIN EN ISO 3251:2008-06을 통해 150 °C에서 20 분 동안 측정된다.
- [0102] 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 중합성 기를 갖는 에틸렌계 불포화 성분 (E)를 추가로 포함한다.
- [0103] 에틸렌계 불포화 성분은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 관능기를 함유하는 중합성 저-분자량 화합물인 한, 특별히 제한되지 않는다. 바람직하게는, 이는 에틸렌계 불포화 관능기 또는 히드록실 기 및 카르복실 기로부터 선택된 기일 수도 있는, 적어도 하나의 추가의 관능기를 포함한다.
- [0104] 에틸렌계 불포화 성분은 좁은 의미에서, 단량체에 추가적으로 이량체, 삼량체 및 저분자량 올리고머를 포함한다. 바람직하게는, 성분 (E)는 1000 g/mol 미만의 수-평균 분자량을 갖는다. 수-평균 분자량은 실험 부분에 기재된 방법에 따라 결정된다.
- [0105] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 에틸렌계 불포화 성분은 2 개 이상의 에틸렌계 불포화 기, 훨씬 더 바람직하게는 2 내지 6 개의 에틸렌계 불포화 기를 함유한다.
- [0106] 에틸렌계 불포화 성분의 예는 불포화 카르복실산, 예컨대 (메트)아크릴산, 지방족 폴리히드록시 화합물 및 불포화 카르복실산의 에스테르, 방향족 폴리히드록시 화합물 및 불포화 카르복실산의 에스테르, 불포화 카르복실산 또는 다가 카르복실산 및 다가 히드록시 화합물, 예컨대 상기의 지방족 폴리히드록시 화합물 및 방향족 폴리히드록시 화합물의 에스테르화 반응에 의해 수득된 에스테르, 및 바람직하게는 폴리이소시아네이트 화합물 및 (메트)아크릴로일 기-함유 히드록시 화합물을 반응시킴으로써 수득가능한 우레탄 골격을 갖는 에틸렌계 불포화 화합물, 소위 우레탄(메트)아크릴레이트를 포함한다.
- [0107] (메트)아크릴산 에스테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 및 글리세롤 (메트)아크릴레이트를 포함하는 지방족 폴리히드록시 화합물 및 불포화 카르복실산의 에스테르가 바람직하다.
- [0108] 에틸렌계 불포화 성분 (E)는 또한 카르복실산 기를 함유할 수 있다. 이러한 경우에 에틸렌계 불포화 성분의 산

가는 바람직하게는 5 내지 30 mg KOH/g이다.

- [0109] 상이한 에틸렌계 불포화 화합물 (E)는 또한 조합되어 사용될 수 있다. 산가를 갖는 다관능성 에틸렌계 불포화 단량체의 바람직한 조합은, 주된 성분으로서 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트의 숙신산 에스테르를 함유하는 혼합물이며, 이는 토아고세이 코. 엘티디.(Toagosei Co. Ltd.)에 의해 제조된 "T01382"로서 상업적으로 입수가능하다. 다관능성 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합물은 다른 다관능성 단량체와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 조성물에서, 에틸렌계 불포화 성분 (E)의 양은 총 비휘발성 물질을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 70 중량%, 추가로 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40 중량%이다. 비휘발성 물질의 양은 DIN EN ISO 3251:2008-06을 통해 150 °C에서 20 분 동안 측정된다.
- [0111] 조성물은 또한 성분 (A), (B), (C), (D) 및 (E)와 상이한 적어도 하나의 추가 성분 (F)를 함유할 수 있다. 이러한 추가 성분 (F)는 바람직하게는 광중합 개시제, 중합 촉진제, (B)와 상이한 감광색소(sensitizing dye), 계면활성제 및 (A)와 상이한 추가의 습윤제 및/또는 분산 첨가제, (E)와 상이한 일관능성 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 모노히드록시 화합물 및 불포화 카르복실산의 에스테르, 예컨대 포화 모노알콜 및 (메트)아크릴산의 에스테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0112] 광중합 개시제 (F)는 통상적으로 광중합 개시제 및 필요한 경우 첨가되는 중합 촉진제의 혼합물로서 사용되고, 직접 광을 흡수하는 성분이거나 또는 감광되어 분해 반응 또는 수소 추출 반응을 유발하며, 중합 활성 라디칼을 생성하는 기능을 갖는다. 상이한 종류의 광중합 개시제가 문헌에 널리 공지되어 있고, 본 발명의 조성물은 본 발명의 조성물과 조합된 상이한 종류의 광중합 개시제의 용도 면에서 제한되지 않는다. 광중합 개시제 (F)의 예에는 JP-A No. 59-152396, 및 JP-A No. 61-151197에 기재된 티타노센 유도체; JP-A No. 10-300922, JP-A No. 11-174224, 및 JP-A No. 2000-56118에 기재된 헥사아릴바이아미다졸 유도체; JP-A No. 10-39503에 기재된 라디칼 활성화제, 예컨대 할로메틸화 옥사디아졸 유도체, 할로메틸-s-트리아진 유도체, N-아릴- α -아미노산, 예컨대 N-페닐글리신, N-아릴- α -아미노산 염, 및 N-아릴- α -아미노산 에스테르, 및 α -아미노알킬페논 유도체; JP-A No. 2000-80068에 기재된 옥심 에스테르-기재 유도체가 포함된다. 보다 높은 파장에서, 예를 들어 365 내지 405 nm의 범위에서 활성인 광중합 개시제를 사용하는 경향이 있다.
- [0113] 필요한 경우, 사용되는 중합 촉진제 (F)의 예는 N,N-디아킬아미노벤조산 알킬 에스테르, 예컨대 N,N-디메틸아미노벤조산 에틸 에스테르; 메르캅토 화합물, 예컨대 헤테로사이클을 갖는 메르캅토 화합물, 예컨대 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸 및 2-메르캅토벤조이미다졸; 또는 지방족 다관능성 메르캅토 화합물을 포함한다.
- [0114] 광중합 개시제 (F) 및 중합 촉진제 (F)는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.
- [0115] 민감성을 향상시키기 위해, 착색제 (B)와 상이한 하나 이상의 감광색소 (F)가 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 감광색소로서, 노출 광원의 파장에 따른 적합한 감광색소가 사용되고, 예는 JP-A No. 4-221958, 및 JP-A No. 4-219756에 기재된 크산텐-기재 염료; JP-A No. 3-239703, 및 JP-A No. 5-289335에 기재된 헤테로사이클을 갖는 쿠마린-기재 염료; JP-A No. 3-239703, 및 JP-A No. 5-289335에 기재된 3-케토쿠마린-기재 염료; JP-A No. 6-19240에 기재된 피로메텐-기재 염료; JP-A Nos. 47-2528 및 54-155292, JP-B No. 45-37377, JP-A Nos. 48-84183, 52-112681, 58-15503, 60-88005, 59-56403, 2-69, 57-168088, 5-107761, 5-210240 및 4-288818에 기재된 디알킬아미노벤젠 골격을 갖는 염료를 포함한다.
- [0116] 본 발명의 조성물은 하나 이상의 계면활성제 (F)를 추가로 함유할 수 있다. 계면활성제로서, 다양한 계면활성제, 예컨대 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양쪽성 계면활성제가 사용될 수 있다. 전압 유지성 및 유기 용매와의 상용성과 같은 다양한 특성이 손상되지 않을 것 같다는 관점에서, 비이온성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 음이온성 계면활성제의 예로는 알킬 황산 에스테르 염-기재 계면활성제, 예컨대 카오 코포레이션 (Kao Corporation)에 의해 제조된 "Emal 10", 알킬나프탈렌술포산 염-기재 계면활성제, 예컨대 카오 코포레이션에 의해 제조된 "페렉스(Pelex) NB-L", 및 특수 중합체-기재 계면활성제, 예컨대 카오 코포레이션에 의해 제조된 "호모제놀(Homogenol) L-18" 및 "호모제놀 L-100"이 포함된다. 이들 중에서, 특수 중합체-기재 계면활성제가 바람직하고, 특수 폴리탄산-유형 중합체-기재 계면활성제가 보다 바람직하다. 양이온성 계면활성제의 예는 알킬아민 염-기재 계면활성제, 예컨대 카오 코포레이션에 의해 제조된 "아세트아민(Acetamine) 24", 및 4급 암모늄 염-기재 계면활성제, 예컨대 카오 코포레이션에 의해 제조된 "코타민(Cotamine) 24P" 및 "코타민 86W"를 포

함한다. 이들 중에서, 4급 암모늄 염-기재 계면활성제가 바람직하고, 스테아릴트리메틸암모늄 염-기재 계면활성제가 보다 바람직하다. 비이온성 계면활성제의 예는 다우 코닝 토레이(Dow Corning Toray)에 의해 제조된 "SH8400"; 실리콘-기재 계면활성제, 예컨대 신-에츠 실리콘(Shin-Etsu Silicone)에 의해 제조된 "KP341"; 스미토모 쓰리엠(Sumitomo 3M)에 의해 제조된 "FC430"; 다이아이씨 코포레이션(DIC Corporation)에 의해 제조된 "F470"; 플루오린-기재 계면활성제, 예컨대 네오스(Neos)에 의해 제조된 "DFX-18"; 폴리옥시에틸렌-기재 계면활성제, 예컨대 카오 코포레이션에 의해 제조된 "에멀젠(Emulgen) 104P" 및 "에멀젠 A60"을 포함한다. 이들 중에서, 실리콘-기재 계면활성제가 바람직하고, 폴리에테르 기 또는 아르알킬 기의 측쇄가 폴리디메틸실록산에 첨가된 구조를 갖는, 소위 폴리에테르-변형된 또는 아르알킬-변형된 실리콘-기재 계면활성제가 보다 바람직하다. 2개 이상의 계면활성제가 함께 사용될 수 있고, 예에는 실리콘-기재 계면활성제/플루오린-기재 계면활성제, 실리콘-기재 계면활성제/특수 중합체-기재 계면활성제, 또는 플루오린-기재 계면활성제/특수 중합체-기재 계면활성제의 조합이 포함된다. 특히, 실리콘-기재 계면활성제/플루오린-기재 계면활성제의 조합이 바람직하다. 실리콘-기재 계면활성제/플루오린-기재 계면활성제의 이러한 조합의 예는 폴리에테르-변형된 실리콘-기재 계면활성제/올리고머-유형 플루오린-기재 계면활성제의 조합을 포함한다. 구체적으로는, 예는 쥐이 토시바 실리콘(GE Toshiba Silicone)에 의해 제조된 "TSF4460"/네오스에 의해 제조된 "DFX-18"/비와이케이(BYK)에 의해 제조된 "BYK-300"/세이미 케미칼(Seimi Chemical)에 의해 제조된 "S-393", 신-에츠 실리콘에 의해 제조된 "KP340"/다이아이씨 코포레이션에 의해 제조된 "F-478" 및 F 470, 다우 코닝 토레이에 의해 제조된 "SH7PA"/다이킨(Daikin)에 의해 제조된 "DS-401" 또는 닛폰 유니카(Nippon Unicar)에 의해 제조된 "L-77"/스미모토 쓰리엠에 의해 제조된 "FC4430"의 조합을 포함한다.

- [0117] 본 발명의 조성물은 분산제 (A)와는 상이하고 본 발명의 효과가 손상되지 않는 범위에서 분산제 (A)에 추가적으로 사용되는 추가의 습윤제 및/또는 분산 첨가제를 함유할 수 있다. 본 발명의 효과가 손상되지 않는 한, 추가의 분산제의 종류는 특별히 제한되지 않는다.
- [0118] 본 발명의 조성물은 모노히드록시 화합물 및 불포화 카르복실산의 에스테르, 예를 들어 포화 모노알콜을 갖는 (메트)아크릴산의 에스테르를 함유할 수 있다. 단량체 (E)와 상이한 이러한 단량체는 바람직하게는 단량체 (E)와의 혼합물로 사용된다.
- [0119] 본 발명은 또한 컬러 필터의 제조 방법에 관한 것으로, 여기서 방법은 본 발명의 조성물을 기판에 도포하고, 화학선에 대한 노출로 조성물의 선택된 영역을 경화시키는 단계를 포함한다. 화학선은 화학 반응을 유발할 수 있는 방사선이다. 화학선의 예는 UV 방사선 및 전자 빔 방사선이다. 바람직한 실시양태에서, 방법은 알칼리-함유 용액으로 컬러 필터를 처리하고 비경화 물질을 제거하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0120] 바람직하게는, 컬러 필터는 액정 디스플레이, 액정 스크린, 색상 해상도(color resolution) 장치 또는 센서에 포함된다.
- [0121] 실시예
- [0122] 원료:
- [0123] MMA: 메틸 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉(Evonik))
- [0124] BMA: n-부틸 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0125] CHMA: 시클로헥실 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0126] BzMA: 벤질 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0127] EHMA: 2-에틸헥실 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0128] iBOMA: 이소 보르닐 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0129] MTGMA: 메틸트리글리콜 메타크릴레이트 (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구입)
- [0130] BDGMA: 부틸디글리콜 메타크릴레이트 (시그마-알드리치로부터 구입)
- [0131] ETGMA: 에틸트리글리콜 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0132] DMAEMA: N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (제조사: 에보닉)
- [0133] 개시제: 1-메톡시-1-(트리메틸실록시)-2-메틸프로펜 (시그마-알드리치로부터 구입)

- [0134] 촉매: 테트라부틸암모늄 3-클로로벤조에이트, 아세토니트릴에서 50 % 강도, US 4,588,795 참조.
- [0135] AMBN: 2,2'-아조-디(2-메틸부티로니트릴) (제조사: 악조 노벨(Akzo Nobel))
- [0136] PMA: 1-메톡시-2-프로필 아세테이트 (제조사: 다우 케미칼(DOW Chemical))
- [0137] PM: 2-메톡시프로판올 (제조사: 다우 케미칼)
- [0138] 1-메톡시-2-프로필 아세테이트 및 모든 단량체는 사용 전에 3 Å 분자체(molecular sieve) 상에서 48 시간 동안 저장된다.
- [0139] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)
- [0140] 수-평균 M_n 및 중량-평균 M_w 분자량 및 분자량 분포는 DIN 55672-1:2007-08에 따라 40 °C에서 고압 액체 크로마토그래피 펌프(워터스(WATERS) 600 HPLC 펌프) 및 굴절률 검출기(워터스 410)를 사용하여 측정되었다. 분리 칼럼으로서, 크기 300 mm x 7.8 mm ID/컬럼, 입자 크기 5 μ m, 및 기공 크기 HR4, HR2 및 HR1의, 워터스로부터의 3 개의 스티라겔(Styragel) 컬럼의 조합이 사용되었다. 사용된 용리액은 1 mL/분의 용리율을 갖는 1 부피%의 디부틸아민을 함유하는 테트라히드로푸란이었다. 통상적인 보정은 폴리스티렌 표준을 사용하여 수행되었다.
- [0141] 비휘발성 내용물(고체 함량)의 측정
- [0142] 샘플(2.0 ± 0.2 g의 시험된 물질)은 미리 건조된 알루미늄 접시로 정확하게 칭량되었고, 바니시 건조 캐비닛에서 20 분 동안 150 °C에서 건조되고, 데시케이터(desiccator)에서 냉각된 다음 재칭량되었다. 잔류물은 샘플 중 고체 함량에 상응한다 (ISO 3251).
- [0143] 아민가의 측정
- [0144] 0.5 내지 1.5 g의 분산제는 100 mL 비커에 넣어 정확히 칭량되었고, 50 mL의 아세트산으로 용해되었다. pH 전극이 제공된 자동 적정 장치를 사용하여, 이 용액은 0.1 mol/L HClO₄ 아세트산 용액으로 중화-적정되었다. 적정 pH 곡선의 굴곡점은 적정 중점으로서 사용되었고, 아민가를 하기 식에 의해 얻었다.
- [0145] 아민가 $[\text{mg KOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$
- [0146] (여기서, W: 분산제 샘플의 칭량된 양 [g], V: 적정 중점에서 적정 양 [mL], S: 분산제 샘플의 고체 물질 농도 [중량%])
- [0147] 블록 공중합체 1 내지 9의 일반적인 제조 절차 (표 1 참조)
- [0148] 75 g의 1-메톡시-2-프로필 아세테이트를 물을 함유하지 않는 반응 용기에 넣었다. 단량체 혼합물 1이 1.2 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 계량 첨가의 시작 직후, 개시제 및 개시제 양에 대해 10 중량%의 촉매 각각의 양이 반응 용기에 도입되었다. 반응 전체에 걸쳐, 반응 온도는 20 °C에서 유지되었다. 단량체 혼합물 1의 계량 첨가 종료 후, 단량체 2가 1.3 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 단량체 2의 계량 첨가 종료 후의 후속 반응 시간은 60 분이었다. 그 후, 3.3 g의 2-메톡시프로판올이 첨가되어 반응을 중지시켰다.
- [0149] 블록 공중합체 10의 제조 절차 (표 1 참조)
- [0150] 75 g의 1-메톡시-2-프로필 아세테이트를 물을 함유하지 않는 반응 용기에 넣었다. 59.1 g의 단량체 혼합물 1이 1.2 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 계량 첨가의 시작 직후, 개시제 및 개시제 양에 대해 10 중량%의 촉매 각각의 양이 반응 용기에 도입되었다.
- [0151] 반응 전체에 걸쳐, 온도는 20 °C에서 유지되었다. 59.1 g의 단량체 혼합물 1의 투여량의 최종화 후, 추가의 19.3 g의 단량체 혼합물 1이 14 분 내에 1.2 g/분에서 0.5 g/분의 연속적으로 감소된 계량 첨가 속도로 계량 첨가되었다. 이와 병행하여, 16.2 g의 단량체 2가 0.5 g/분에서 1.3 g/분의 연속적으로 증가된 계량 첨가 속도로 계량 첨가되었다. 단량체 혼합물 1 및 단량체 2의 병행 계량 첨가의 최종화 후, 단량체 2의 잔류량이 1.3 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 단량체 2의 계량 첨가 종료 후의 후속 반응 시간은 60 분이었다. 그 후, 3.3 g의 2-메톡시프로판올이 첨가되어 반응을 중지시켰다.
- [0152] 블록 공중합체 11의 제조 절차 (표 1 참조)
- [0153] 75 g의 1-메톡시-2-프로필 아세테이트를 물을 함유하지 않는 반응 용기에 넣었다. 70.9 g의 단량체 혼합물 1이 1.2 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 계량 첨가의 시작 직후, 개시제 및 개시제 양에 대해 10 중량%의 촉매 각

각의 양이 반응 용기에 도입되었다. 반응 전체에 걸쳐, 온도는 20 ℃에서 유지되었다. 70.9 g의 단량체 혼합물 1의 투여량의 최종화 후, 추가의 7.5 g의 단량체 혼합물 1이 1.3 g/분의 속도로 계량 첨가된 16.2 g의 단량체 2와 병행하여 0.6 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 단량체 혼합물 1 및 단량체 2의 병행 계량 첨가의 최종화 후, 단량체 2의 잔류량이 1.3 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 단량체 2의 계량 첨가 종료 후의 후속 반응 시간은 60 분이였다. 그 후, 3.3 g의 2-메톡시프로판올이 첨가되어 반응을 중지시켰다.

[0154]

블록 공중합체 12의 제조 절차 (표 1 참조)

[0155]

75 g의 1-메톡시-2-프로필 아세테이트를 물을 함유하지 않는 반응 용기에 넣었다. 59.1 g의 단량체 혼합물 1이 1.2 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 계량 첨가의 시작 직후, 개시제 및 개시제 양에 대해 10 중량%의 촉매 각각의 양이 반응 용기에 도입되었다. 반응 전체에 걸쳐, 온도는 20 ℃에서 유지되었다. 19.3 g의 단량체 혼합물 1 및 16.2 g의 단량체 2의 조합물은 1.2 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 계량 첨가 종료 후, 23.6 g의 단량체 2는 1.3 g/분의 속도로 계량 첨가되었다. 단량체 2의 계량 첨가 종료 후의 후속 반응 시간은 60 분이였다. 그 후, 3.3 g의 2-메톡시프로판올이 첨가되어 반응을 중지시켰다.

표 1. 블록 공중합체 1 내지 12의 제조를 위한 원료 물질의 양 (g) 및 그의 분석 데이터

중합체	개시제/촉매	단량체 혼합물 1									단량체 2	중합체의 아민가	M _n	M _w /M _n	고체 함량 %
		MMA	BMA	EHMA	CHMA	BzMA	iBOMA	MTGMA	ETGMA	BDGMA	DMAEMA				
1*	3.3/0.33		39.2			31.3			7.8		39.8	118	7191	1.21	60
2*	3.3/0.33		31.3		19.6		19.6			7.8	39.8	118	7404	1.26	60
3*	3.3/0.33	23.5	15.7	15.7		15.7			7.8		39.8	118	7654	1.25	60
4*	3.3/0.33	15.7	3.9		15.7		15.7		27.4		39.8	118	7320	1.24	60
5	3.3/0.33	31.3	15.7	15.7		7.8		3.9		3.9	39.8	118	7126	1.19	60
6	3.3/0.33	31.3	15.7	15.7		7.8		2.4		5.5	39.8	118	7022	1.27	60
7	3.3/0.33	31.3	15.7	15.7		7.8		5.5		2.4	39.8	118	7464	1.19	60
8	3.3/0.33	28.9	14.5	14.5		7.2		3.9	5.5	3.9	39.8	118	7477	1.26	60
9	3.3/0.33	28.7	14.4	14.4	2.8	7.2	3.5	3.7		3.7	39.8	118	7117	1.23	60
10	3.3/0.33	31.3	15.7	15.7		7.8		3.9		3.9	39.8	118	7588	1.19	60
11	3.3/0.33	31.3	15.7	15.7		7.8		3.9		3.9	39.8	118	7530	1.27	60
12	3.3/0.33	31.3	15.7	15.7		7.8		3.9		3.9	39.8	118	7045	1.17	60

비교 실시예는 *로 표시된다.

[0156]

- [0157] 알칼리-가용성 수지 R1의 제조:
- [0158] 300 g의 1-메톡시-2-프로필 아세테이트를 반응 용기에 넣었다. 137 g의 BzMA, 34 g의 메타크릴산 및 1.65 g의 AMBN은 120 °C의 온도에서 180 분에 걸쳐 계량 첨가되었다. 계량 첨가 종료 후 후속 반응 시간은 120 분이였다. 이어서, 고체 함량은 1-메톡시-2-프로필 아세테이트로 (DIN EN ISO 3251:2008-06, 150 °C에서 20 분 동안) 35 중량%로 조정되었다.
- [0159] 안료 분산액의 제조
- [0160] 안료:
- [0161] PG 58: 페스토겐 그린(Fastogen Green) A110 (제조사: 디아이씨)
- [0162] PY 150: 크로모프탈 옐로우(Chromophtal Yellow) D1085J (제조사: 바스프)
- [0163] PG 58/PY 150 안료 분산액
- [0164] 알칼리-가용성 수지 R1: 7.14 g
- [0165] 1-메톡시-2-프로필 아세테이트: 29.11 g
- [0166] n-부탄올: 2.50 g
- [0167] 블록 공중합체: 3.75 g
- [0168] PG 58: 4.30 g
- [0169] PY 150: 3.20 g
- [0170] 알칼리-가용성 수지 R1, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, n-부탄올, 표 1에 따른 블록 공중합체, 4.3 g 피그먼트 그린 58, 및 3.20 g 피그먼트 옐로우 150을 100 mL 유리병에 함께 넣었다. 100 g의 지르코늄 비드 (직경 0.4 내지 0.6 mm)가 첨가되었다. 분산 공정은 40 °C에서 5 시간의 기간에 걸쳐 LAU-디스퍼서(Disperser) DAS 200 에서 수행되었다. 16 시간 후, 농축물은 지르코늄 비드를 제거를 위해 50 mL 유리병으로 여과되었다. 안료 분산액은 또한 본 발명에 따른 조성물의 예를 나타낸다.
- [0171] 분산액 점도의 측정:
- [0172] 안료 분산액의 점도는 DIN 53019-1:2008-09에 따라 25 °C에서 CP50-1 측정 시스템을 사용하여 안톤-파르 레오미터(Anton-Paar Rheometer)에 의해 분쇄 및 여과 후에 측정되었다. 1 주 동안 40 °C에서의 저장 후, 점도는 다시 측정되었다.
- [0173] 점도 1: 분쇄 및 여과 후의 점도

[0174] 점도 2: 40 ℃에서 7 일 동안 저장한 후의 점도

표 2. 점도 측정의 결과

습윤제&분산 첨가제	점도 1 [mPa*s]	점도 2 [mPa*s]
1*	120	높음
2*	높음	29.8
3*	118	30.1
4*	230	22.6
5	43.1	11.2
6	43.5	11.0
7	35.5	11.1
8	28.6	10.0
9	28.7	10.3
10	18.3	11.2
11	30.2	13.9
12	44.7	12.4

비교 실시예는 *로 표시된다

[0175]

[0176] 표 2에서, "높음"이란 표시는 조성물이 거의 고체화되고 점도가 측정되기에는 지나치게 높음을 의미한다. 표 2로부터, 분산제로서 본 발명에 따른 중합체를 함유하는 조성물이 비교 조성물보다 상당히 더 낮은 점도를 가짐을 추론할 수 있다. 본 발명의 조성물의 점도는 또한 40 ℃에서의 저장 후 비교 조성물보다 더 안정하다.