



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0047389
(43) 공개일자 2025년04월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 47/18 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01) C09D 11/32 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
C09B 47/18 (2013.01)
C09B 67/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7008051
- (22) 출원일자(국제) 2023년09월20일
심사청구일자 2025년03월11일
- (85) 번역문제출일자 2025년03월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/034160
- (87) 국제공개번호 WO 2024/070862
국제공개일자 2024년04월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-157096 2022년09월29일 일본(JP)

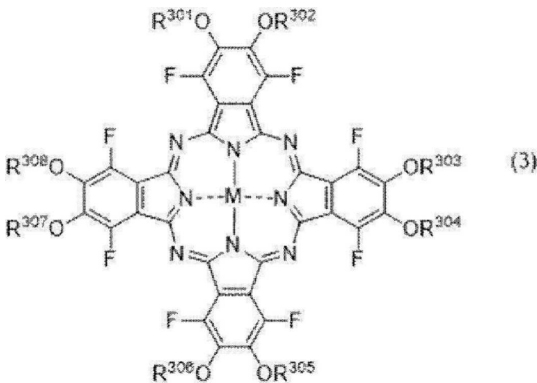
- (71) 출원인
후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
- (72) 발명자
사토우 히로타카
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200반치 후지필름 가부시킴가이사 나이
시부사와 쇼
일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200반치 후지필름 가부시킴가이사 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

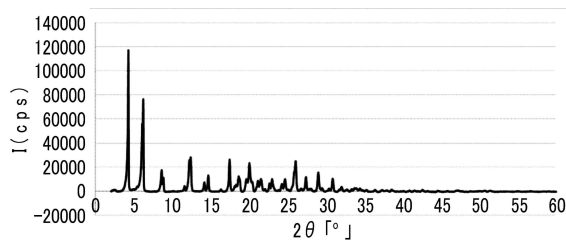
(54) 발명의 명칭 프탈로사이아닌 안료, 프탈로사이아닌 화합물, 착색 조성물, 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법, 및 착색 조성물의 제조 방법

(57) 요약

분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖고, 하기 일반식 (1)로 나타나는 프탈로사이아닌 안료 등.



대표도



(52) CPC특허분류

C09B 67/0084 (2013.01)

C09D 11/32 (2013.01)

(72) 발명자

이토 다카유키

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200반치
후지필름 가부시키키가이샤 나이

김보 요시히로

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200반치
후지필름 가부시키키가이샤 나이

기무라 케이조

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200반치
후지필름 가부시키키가이샤 나이

다나베 준

일본 시즈오카켄 후지노미야시 오나카자토 200반치
후지필름 가부시키키가이샤 나이

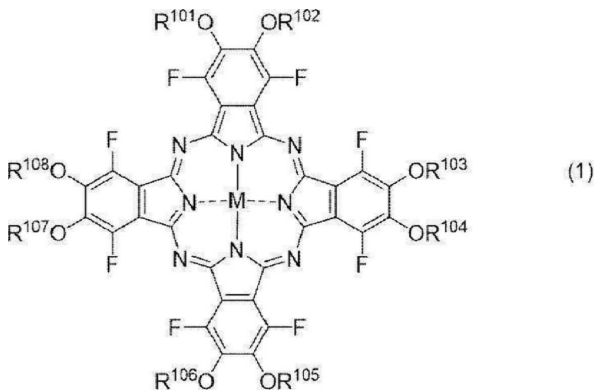
명세서

청구범위

청구항 1

분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖고, 하기 일반식 (1)로 나타나는 프탈로사이아닌 안료.

[화학식 1]



식 (1) 중,

M은, 아연 또는 구리를 나타내고,

R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

청구항 2

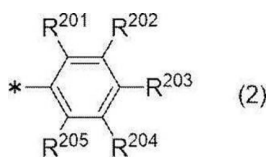
청구항 1에 있어서,

식 (1) 중,

M이 아연으로서,

R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 중, 적어도 하나가, 하기 식 (2)로 나타나는 기인, 프탈로사이아닌 안료.

[화학식 2]



식 (2) 중,

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 가, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기를 나타내고,

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 중, 적어도 하나가, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기이며,

*가, 산소 원자와의 연결부를 나타낸다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

식 (2) 중,

R^{201} , R^{202} , R^{204} , 및 R^{205} 는, 수소 원자이며,

R^{203} 이, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기를 나타내는, 프탈로사이아닌 안료.

청구항 4

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

식 (2) 중,

R^{201} , R^{202} , R^{204} , 및 R^{205} 는, 수소 원자이며,

R^{203} 이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기,

또는 프로필옥시기를 나타내는, 프탈로사이아닌 안료.

청구항 5

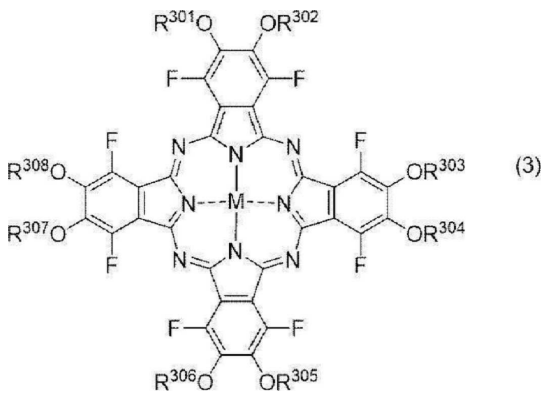
청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

25°C의 아세톤에 대한 용해도가, 0.005질량% 미만인, 프탈로사이아닌 안료.

청구항 6

하기 일반식 (3)으로 나타나는 프탈로사이아닌 화합물.

[화학식 3]



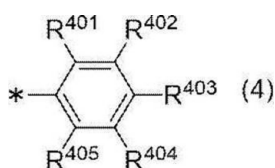
식 (3) 중,

M은, 아연 또는 구리를 나타내고,

R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{307} , 및 R^{308} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

단, R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{307} , 및 R^{308} 중, 적어도 하나가, 하기 식 (4)로 나타나는 아릴기이다.

[화학식 4]



식 (4) 중,

R^{401} , R^{402} , R^{404} , 및 R^{405} 가, 수소 원자이며,

R^{403} 이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기, 또는, 프로필옥시기를 나타내고,

*가, 산소 원자와의 연결부를 나타낸다.

청구항 7

청구항 1에 기재된 프탈로시아닌 안료, 및 청구항 6에 기재된 프탈로시아닌 화합물 중 적어도 일방을 포함하는, 착색 조성물.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

1013.2hPa에 있어서의 비점이 160℃ 미만인 용매를 포함하는, 착색 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 용매가, 알코올, 케톤, 카복실산 에스터, 에터로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 착색 조성물.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 용매가, 카복실산 에스터를 포함하는, 착색 조성물.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

아마이드 용매를 포함하지 않거나, 또는, 아마이드 용매를 포함하고, 또한 상기 착색 조성물의 총 질량에 대한 상기 아마이드 용매의 함유율이 10질량% 이하인, 착색 조성물.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

분산제를 포함하는, 착색 조성물.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 분산제가, 중량 평균 분자량이 1,000~100,000인 폴리머 분산제인, 착색 조성물.

청구항 14

청구항 7 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

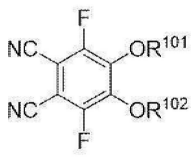
잉크젯용 잉크인, 착색 조성물.

청구항 15

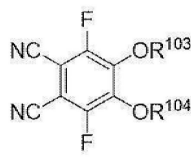
하기 일반식 (5)~일반식 (8)로 나타나는 프탈로나이트릴 화합물과, 아연 및 구리 중 적어도 일방의 금속염과, 용매를 혼합시키는 혼합 공정을 포함하고,

상기 혼합 공정에 있어서, 상기 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 상기 용매의 사용량의 비를, 질량 기준으로, 2.0배 이하로 하는, 프탈로시아닌 안료의 제조 방법.

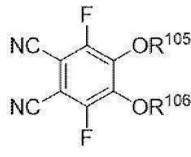
[화학식 5]



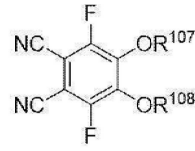
(5)



(6)



(7)



(8)

식 (5)~식 (8) 중,

R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

청구항 16

청구항 1에 기재된 프탈로사이아닌 안료, 및 청구항 6에 기재된 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 용매와 혼합하는 혼합 공정을 포함하는, 착색 조성물의 제조 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 혼합 공정에 있어서, 상기 용매에 상기 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 분산시키는, 착색 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 프탈로사이아닌 안료, 프탈로사이아닌 화합물, 착색 조성물, 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법, 및 착색 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 착색 조성물에는, 다양한 안료, 염료 등이 포함되어 있다. 예를 들면, 일본 공개특허공보 2016-141792호에는, 안료로서, 진밀도가 2.985-3.005인 C. I. 피그먼트 그린 58(이하, "PG58"이라고도 기재한다.)을 함유하는 착색 조성물이 개시되어 있다. 또, 국제 공개공보 제2020/171139호에는, 휘도의 향상을 목적으로 하여, 안료 대신에 염료를 함유시킨 착색 조성물이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 착색 조성물에 함유시키는 안료에는, 그 용도에 따라 다양한 특성이 요구된다. 예를 들면, 최근에는, 일광 등이 장시간 조사됨으로써 발생하는 색조의 변화를 억제할 수 있는 것(이하, "내광성"이라고도 기재한다.)이 요구된다.

[0004] 또, 안료에는, 화상 등을 양호하게 형성하는 관점에서, 경시적인 응집을 억제할 수 있는 것(이하, "응집 억제성"이라고도 기재한다.)이 요구된다. 응집 억제성이 우수한 안료에 의하면, 예를 들면, 잉크젯 등에 이용한 경우에 있어서 토출 안정성을 향상시킬 수 있고, 그 결과, 잉크젯에 의하여 형성되는 화상의 흐림 등이 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0005] 본 개시의 일 실시형태가 해결하고자 하는 과제는, 내광성 및 응집 억제성이 우수한, 프탈로사이아닌 안료, 프탈로사이아닌 화합물, 및 착색 조성물을 제공하는 것이다.

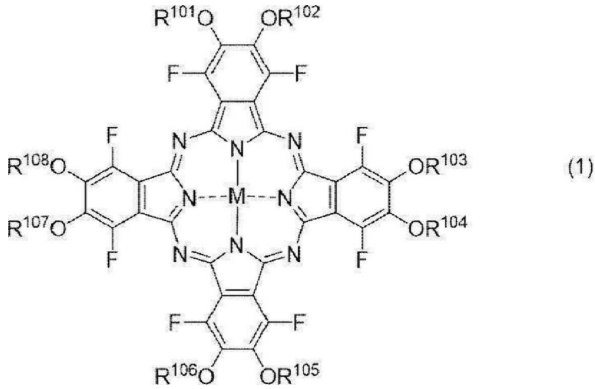
[0006] 본 개시의 다른 실시형태가 해결하고자 하는 과제는, 내광성 및 응집 억제성이 우수한 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법, 및 착색 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시는, 이하의 양태를 포함한다.

[0008] <1> 분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖고, 하기 일반식 (1)로 나타나는 프탈로사이아닌 안료.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 식 (1) 중,

[0012] M은, 아연 또는 구리를 나타내고,

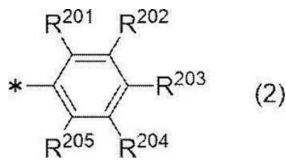
[0013] R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

[0014] <2> 식 (1) 중,

[0015] M이 아연으로서,

[0016] R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 중, 적어도 하나가, 하기 식 (2)로 나타나는 기인, 상기 <1>에 기재된 프탈로사이아닌 안료.

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 식 (2) 중,

[0020] R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 가, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기를 나타내고,

[0021] R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 중, 적어도 하나가, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기이며,

[0022] *가, 산소 원자와의 연결부를 나타낸다.

[0023] <3> 식 (2) 중,

[0024] R^{201} , R^{202} , R^{204} , 및 R^{205} 는, 수소 원자이며,

[0025] R^{203} 이, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기를 나타내는, 상기 <2>에 기재된 프탈로사이아닌 안료.

[0026] <4> 식 (2) 중,

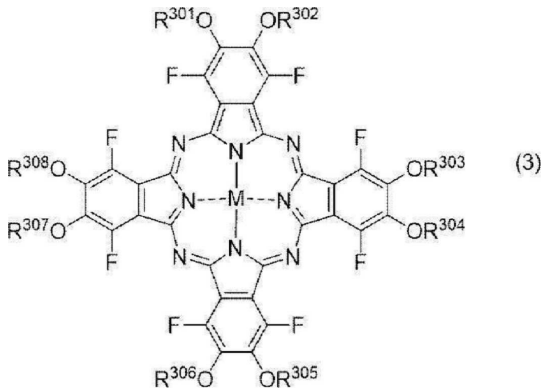
[0027] R^{201} , R^{202} , R^{204} , 및 R^{205} 는, 수소 원자이며,

[0028] R²⁰³이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기, 또는 프로필옥시기를 나타내는, 상기 <2> 또는 <3>에 기재된 프탈로사이아닌 안료.

[0029] <5> 25℃의 아세톤에 대한 용해도가, 0.005질량% 미만인, 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 프탈로사이아닌 안료.

[0030] <6> 하기 일반식 (3)으로 나타나는 프탈로사이아닌 화합물.

[0031] [화학식 3]



[0032]

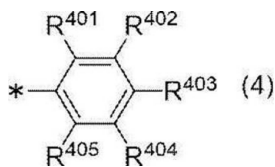
[0033] 식 (3) 중,

[0034] M은, 아연 또는 구리를 나타내고,

[0035] R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵, R³⁰⁶, R³⁰⁷, 및 R³⁰⁸은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

[0036] 단, R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵, R³⁰⁶, R³⁰⁷, 및 R³⁰⁸ 중, 적어도 하나가, 하기 식 (4)로 나타나는 아릴기이다.

[0037] [화학식 4]



[0038]

[0039] 식 (4) 중,

[0040] R⁴⁰¹, R⁴⁰², R⁴⁰⁴, 및 R⁴⁰⁵가, 수소 원자이며,

[0041] R⁴⁰³이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기, 또는, 프로필옥시기를 나타내고,

[0042] *가, 산소 원자와의 연결부를 나타낸다.

[0043] <7> 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 <6>에 기재된 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 포함하는, 착색 조성물.

[0044] <8> 1013.2hPa에 있어서의 비점이 160℃ 미만인 용매를 포함하는, 상기 <7>에 기재된 착색 조성물.

[0045] <9> 상기 용매가, 알코올, 케톤, 카복실산 에스터, 에터로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 상기 <8>에 기재된 착색 조성물.

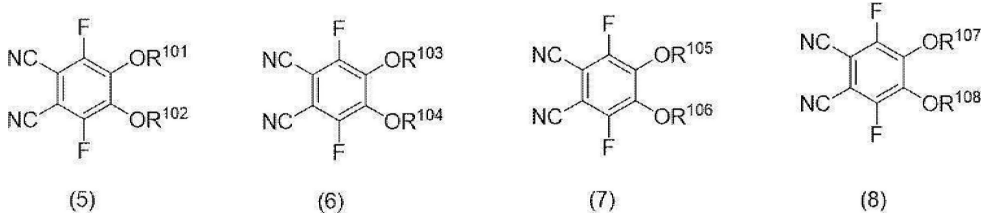
[0046] <10> 상기 용매가, 카복실산 에스터를 포함하는, 상기 <7> 또는 <8>에 기재된 착색 조성물.

[0047] <11> 아마이드 용매를 포함하지 않거나, 또는, 아마이드 용매를 포함하고, 또한 상기 착색 조성물의 총 질량에 대한 상기 아마이드 용매의 함유율이 10질량% 이하인, 상기 <7> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0048] <12> 분산제를 포함하는, 상기 <7> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

- [0049] <13> 상기 분산제가, 중량 평균 분자량이 1,000~100,000인 폴리머 분산제인, 상기 <12>에 기재된 착색 조성물.
- [0050] <14> 잉크젯용 잉크인, 상기 <7> 내지 <13> 중 어느 한 항에 기재된 착색 조성물.
- [0051] <15> 하기 일반식 (5)~일반식 (8)로 나타나는 프탈로나이트릴 화합물과, 아연 및 구리 중 적어도 일방의 금속염과, 용매를 혼합시키는 혼합 공정을 포함하고,
- [0052] 상기 혼합 공정에 있어서, 상기 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 상기 용매의 사용량의 비를, 질량 기준으로, 2.0배 이하로 하는, 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법.

[0053] [화학식 5]



[0054] 식 (5)~식 (8) 중,

[0055] R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

[0056] <16> 상기 <1>에 기재된 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 <6>에 기재된 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 용매와 혼합하는 혼합 공정을 포함하는, 착색 조성물의 제조 방법.

[0057] <17> 상기 혼합 공정에 있어서, 상기 용매에 상기 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 분산시키는, 상기 <16>에 기재된 착색 조성물의 제조 방법.

발명의 효과

[0058] 본 개시의 일 실시형태에 의하면, 내광성 및 응집 억제성이 우수한, 프탈로사이아닌 안료, 프탈로사이아닌 화합물, 및 착색 조성물을 제공할 수 있다.

[0059] 본 개시의 다른 실시형태에 의하면, 내광성 및 응집 억제성이 우수한 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법, 및 착색 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은, 실시예 1에 있어서 제조한 안료 G-1에 대하여 분말 X선 회절을 행함으로써 얻어진 X선 회절 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 이하, 본 발명의 일례인 실시형태에 대하여 설명한다. 이들의 설명 및 실시예는, 실시형태를 예시하는 것이며, 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0062] 본 개시에 있어서, 수치 범위를 나타내는 "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0063] 본 개시 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 하나의 수치 범위로 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 개시 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.

[0064] 본 개시에 있어서, "안료"란, 25℃의 아세톤에 대한 용해도가 0.01질량% 미만인 화합물을 의미한다. 상기 용해도는, 0.005질량% 미만인 것이 바람직하다.

[0065] 본 개시에 있어서, "염료"란, 25℃의 아세톤에 대한 용해도가 0.01질량% 이상인 화합물을 의미한다.

[0067] 여기에서, 안료와, 염료는, 결정성이 상이하고, 그 결정성에 의하여, 화합물 간의 상호 작용의 정도가 변화하여, 용매에 대한 용해도에 변화가 발생한다. 즉, 동일 구조의 화합물이어도, 결정성의 차이로부터, 일방은 안료에, 타방이 염료로 분류될 수 있다.

[0068] 이 결정성의 평가 방법 중 하나로서, 본 개시에서는, 분말 X선 회절 스펙트럼을 사용한다.

[0069] 각 성분은 해당하는 물질을 복수 중 포함하고 있어도 된다.

[0070] 조성물 중의 각 성분의 양에 대하여 언급하는 경우, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 중 존재하는 경우에는, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수 중의 물질의 합계량을 의미한다.

[0071] 본 개시에 있어서, "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우 이더라도, 그 공정의 소기의 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

[0072] 본 개시에 있어서, "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴을 나타낸다.

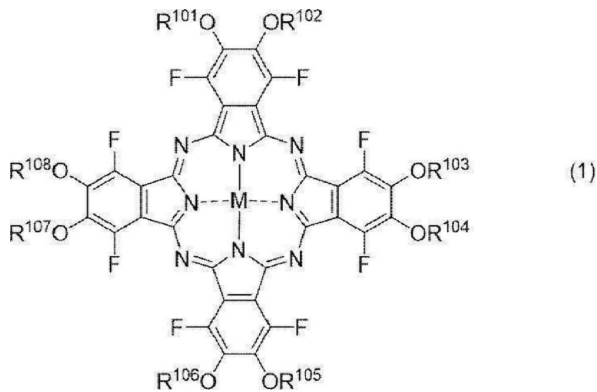
[0073] 본 개시에 있어서, 2 이상의 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.

[0074] 본 개시에 있어서 실시형태를, 도면을 참조하여 설명하는 경우, 당해 실시형태의 구성은 도면에 나타난 구성에 한정되지 않는다.

[0075] [프탈로사이아닌 안료]

[0076] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료는, 분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖고, 하기 일반식 (1)로 나타난다.

[0077] [화학식 6]



[0078]

[0079] 식 (1) 중,

[0080] M은, 아연 또는 구리를 나타내고, 아연이 바람직하며,

[0081] R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

[0082] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료는, 내광성 및 응집 억제성이 우수하다. 상기 효과가 나타나는 이유는 명확하지 않지만 이하와 같이 추측된다.

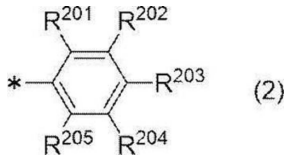
[0083] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료는, 분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖는다. 이것은, 격자면 간격 d가 큰 결정 상태를 포함하는 것을 나타내고 있으며, 단위 면적당 있어서의 강고한 회합성을 나타내는 프탈로사이아닌환이 차지하는 비율이 작아져 있다고 예상된다. 그 때문에, 안료 입자가 접근했을 때에 프탈로사이아닌환의 π - π 상호 작용에 의한 영향이 작아지는 점에서, 안료끼리의 응집성을 저하시킬 수 있다고 추측된다.

[0084] 또, 본 개시의 프탈로사이아닌 안료는, 염료에 비하여, 입자로서 표면적이 작고, 활성 산소 등의 공격을 받기 어려운 점에서, 내광성이 우수하다고 추측된다.

[0085] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료는, 분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3^\circ \leq 2\theta \leq 7^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖지만, 회절 피크는 2개 이상이어도 된다.

- [0086] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 회절 피크는, 프탈로사이아닌 안료의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한 용매의 사용량의 비를 조정함으로써 조정할 수 있다. 또, 사용하는 프탈로나이트릴 화합물의 종류 등에 따라서도 회절 피크를 조정할 수 있다.
- [0087] 본 개시에 있어서, 회절 피크는 이하와 같이 하여 관찰한다.
- [0088] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료 분말을 이용하여, 하기 조건으로, X선 회절을 행하고, 회절각: 2θ $3^\circ \sim 7^\circ$ 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인한다. 측정 장치로서는, 공지의 장치를 이용할 수 있다. X선 장치의 예로서, (주)리가쿠제 smartlab, Bruker사제 D8 Discover, Malvern, Panalytical사제 Empyrean 등을 사용할 수 있다.
- [0089] 또한, 얻어진 X선 회절 스펙트럼(회절각 $2\theta=2^\circ \sim 60^\circ$)에 있어서의 최대 피크 강도를 Z로 했을 때, $1/4Z$ 이상의 강도를 갖는 피크를 회절 피크로 인정한다.
- [0090] (측정 조건)
- [0091] · 선원: Cu
- [0092] · 회절 각도 2θ : $2^\circ \sim 60^\circ$
- [0093] · θ 스텝: 0.01°
- [0094] 응집 억제성의 관점에서, 본 개시의 프탈로사이아닌 안료는, 분말 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 6^\circ$ 에 적어도 하나의 회절 피크를 갖는 것이 바람직하다.
- [0095] 식 (1) 중, R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.
- [0096] 알킬기로서는, 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등을 들 수 있다. 또한, 알킬기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 되며, 환상이어도 되지만, 직쇄상 또는 분기쇄상인 것이 바람직하다.
- [0097] 아릴기로서는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 1-안트릴기, 9-안트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 9-페난트릴기, 1-피렌일기, 5-나프타센일기, 1-인덴일기, 2-아줄렌일기, 1-아세나프틸기, 2-플루오렌일기, 9-플루오렌일기, 3-페틸렌일기, o-톨릴기, m-톨릴기, p-톨릴기, 2,3-자일릴기, 2,5-자일릴기, 메시틸기, p-큐멘일기, p-도데실페닐기, p-사이클로헥실페닐기, 4-바이페닐기, o-플루오로페닐기, m-클로로페닐기, p-브로모페닐기, p-하이드록시페닐기, m-카복시페닐기, o-머캅토페닐기, p-시아노페닐기, m-나이트로페닐기, m-아자이드페닐기 등을 들 수 있다.
- [0098] 헤테로환기로서는, 이미다졸일기, 벤즈이미다졸일기, 피라졸일기, 벤조피라졸일기, 트리아졸일기, 싸이아졸일기, 벤조싸이아졸일기, 아이소싸이아졸일기, 벤즈아이소싸이아졸일기, 옥사졸일기, 벤즈옥사졸일기, 싸이아디아졸일기, 피롤일기, 벤조피롤일기, 인돌일기, 아이소옥사졸일기, 벤즈아이소옥사졸일기, 싸이엔일기, 벤조싸이엔일기, 퓨릴기, 벤조퓨릴기, 피리딘기, 퀴놀일기, 아이소퀴놀일기, 피리다진일기, 피리미딘일기, 피라진일기, 신노린일기, 프탈라진일기, 퀴나졸린일기, 퀴놀살린일기, 트리아진일기 등을 들 수 있다.
- [0099] 알킬기, 아릴기, 또는 헤테로환기가 치환기를 갖는 경우의 치환기로서는, 알킬기, 헤테로기, 아릴기, 할로젠 원자, 페녹시카보닐기, 페녹시아닐기, 아세틸기, 알콕시기, 아마이드기, 설포알킬기, 설포아마이드기 등을 들 수 있다.
- [0100] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 응집 억제성의 관점에서, 상기한 것 중에서도, 치환 혹은 무치환의 아릴기가 바람직하고, 치환 아릴기가 보다 바람직하다. 응집 억제성의 관점에서, 치환 아릴기가 갖는 치환기로서는, 알킬기, 페녹시카보닐기, 할로젠 원자, 알콕시카보닐기, 페닐기, 또는 알콕시기가 바람직하고, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기가 보다 바람직하며, 알킬기, 또는 알콕시기가 더 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 1~6의 알콕시기가 특히 바람직하다.
- [0101] 응집 억제성의 관점에서, 식 (1) 중, R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 중, 바람직하게는 적어도 1개가, 보다 바람직하게는 적어도 2개가, 더 바람직하게는 적어도 3개가, 특히 바람직하게는 적어도 4개가, 가장 바람직하게는 모두가, 하기 식 (2)로 나타나는 기이다.

[0102] [화학식 7]



[0103]

[0104] 식 (2) 중, R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 1가의 치환기를 나타내고, *가, 산소 원자와의 연결부를 나타낸다.

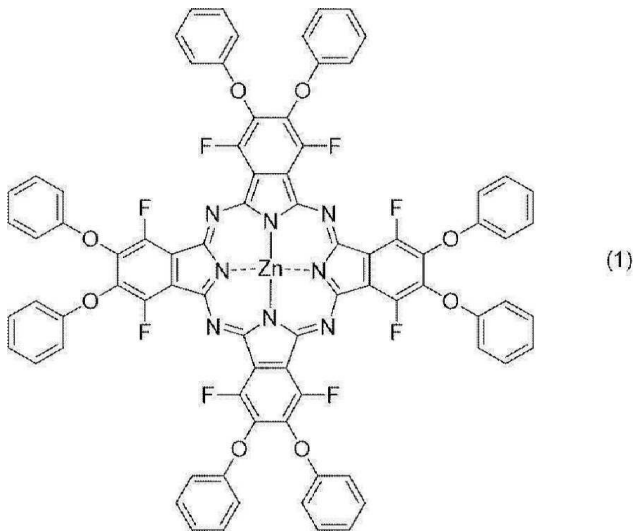
[0105] 1가의 치환기로서는, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 치환 혹은 무치환의 헤테로환기 등을 들 수 있다.

[0106] 응집 억제성의 관점에서, 바람직하게는, 식 (2) 중, R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 가, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 페닐기, 알킬기, 페녹시카보닐기, 및, 알콕시기로부터 선택되는 어느 하나를 나타내고, R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , 및 R^{205} 중, 적어도 하나가, 알킬기, 페녹시카보닐기, 또는 알콕시기이며, 알킬기 또는 알콕시기인 것이 보다 바람직하다.

[0107] 응집 억제성의 관점에서, 더 바람직하게는, 식 (2) 중, R^{201} , R^{202} , R^{204} , 및 R^{205} 는, 수소 원자이며, R^{203} 이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기, 또는 프로필옥시기를 나타낸다.

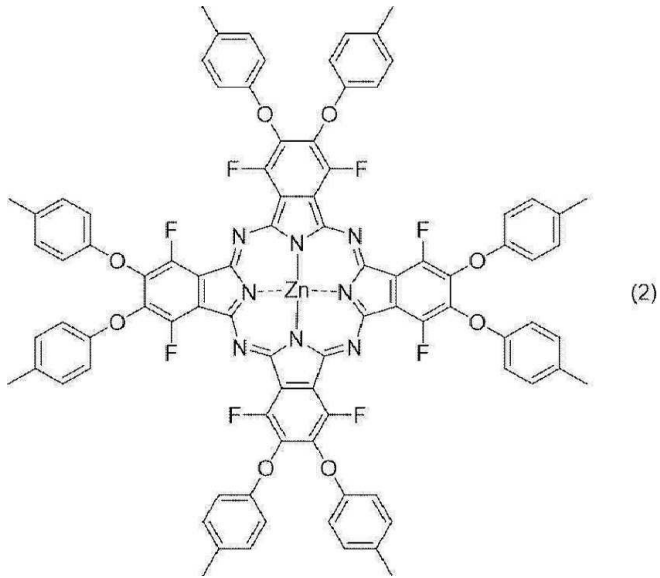
[0108] 본 개시의 프탈로시아닌 안료의 일례를 이하에 나타낸다. 또한, 본 개시의 프탈로시아닌 안료는, 이하의 화합물에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 개시에 있어서의 화학식 중, Me는 메틸기, Ph는, 페닐기를 의미한다.

[0109] [화학식 8]



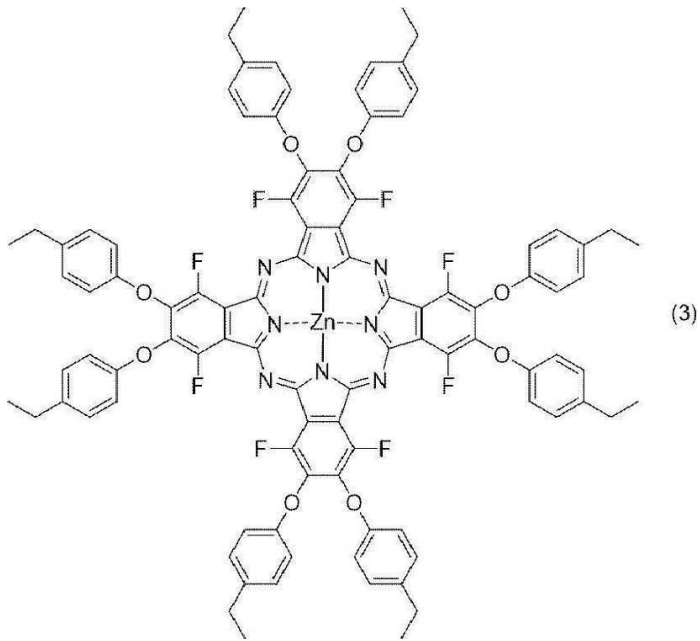
[0110]

[0111] [화학식 9]



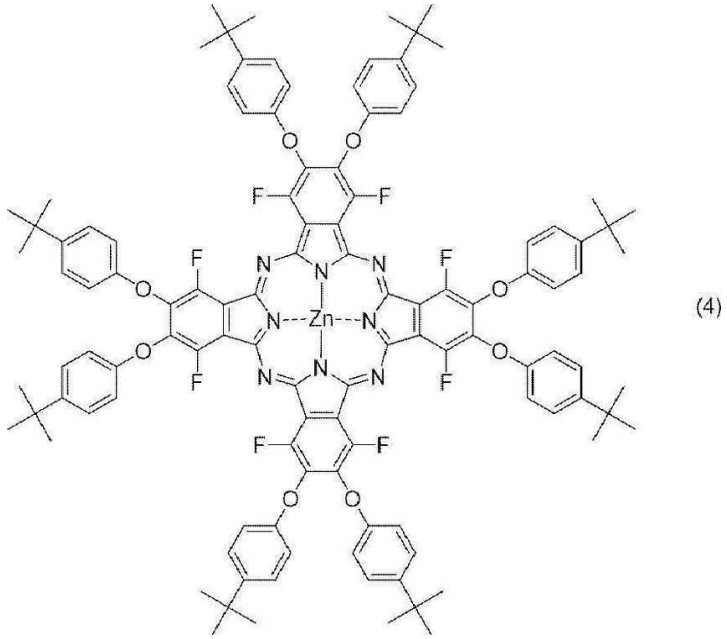
[0112]

[0113] [화학식 10]



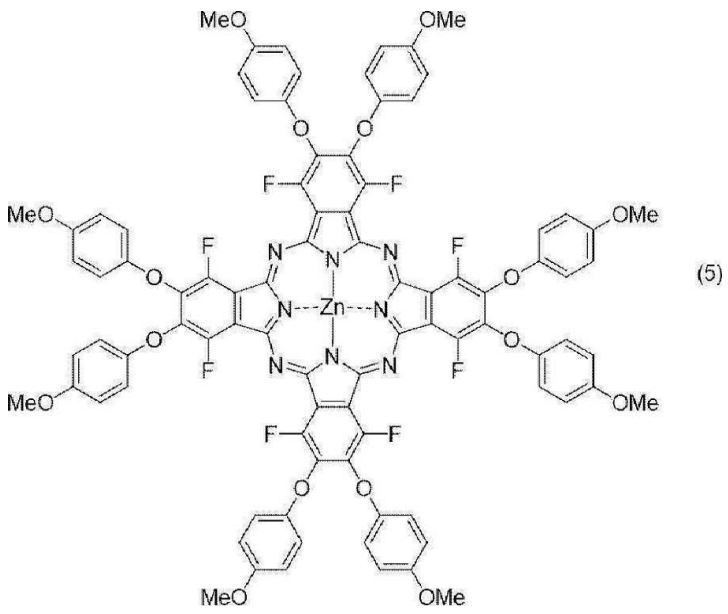
[0114]

[0115] [화학식 11]



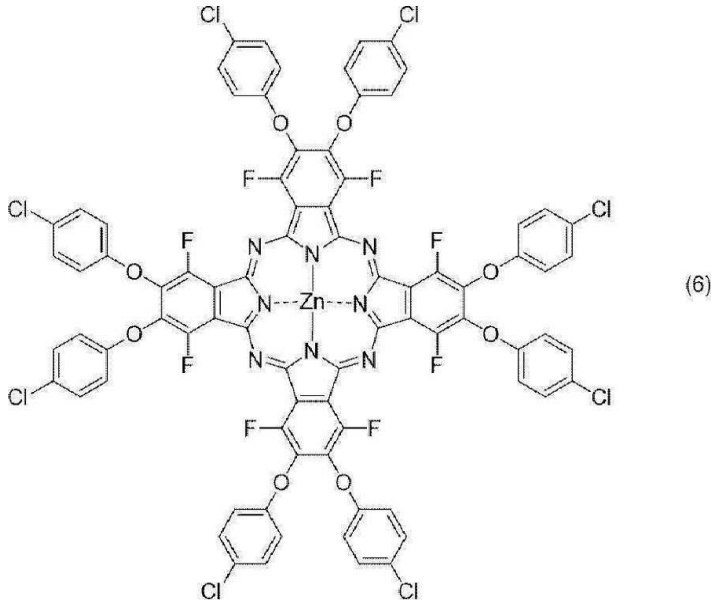
[0116]

[0117] [화학식 12]



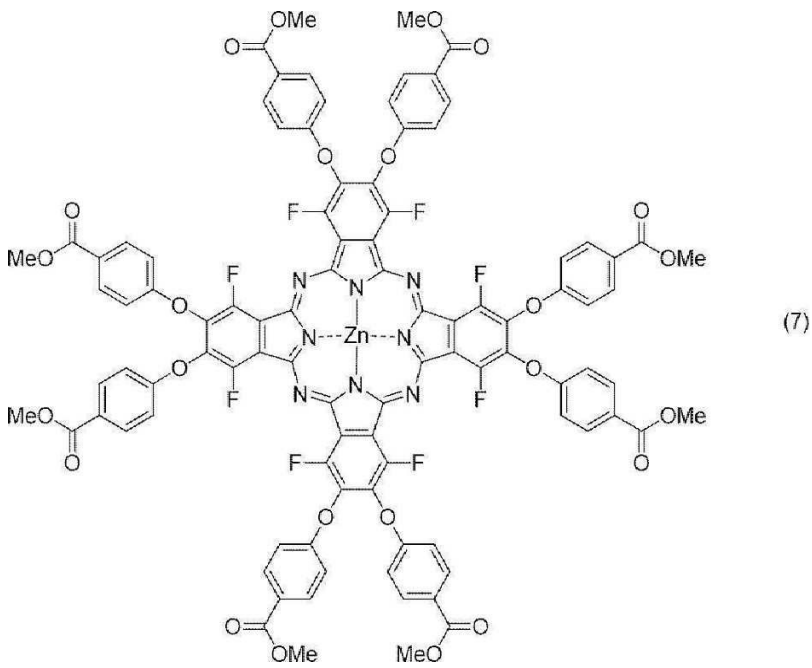
[0118]

[0119] [화학식 13]



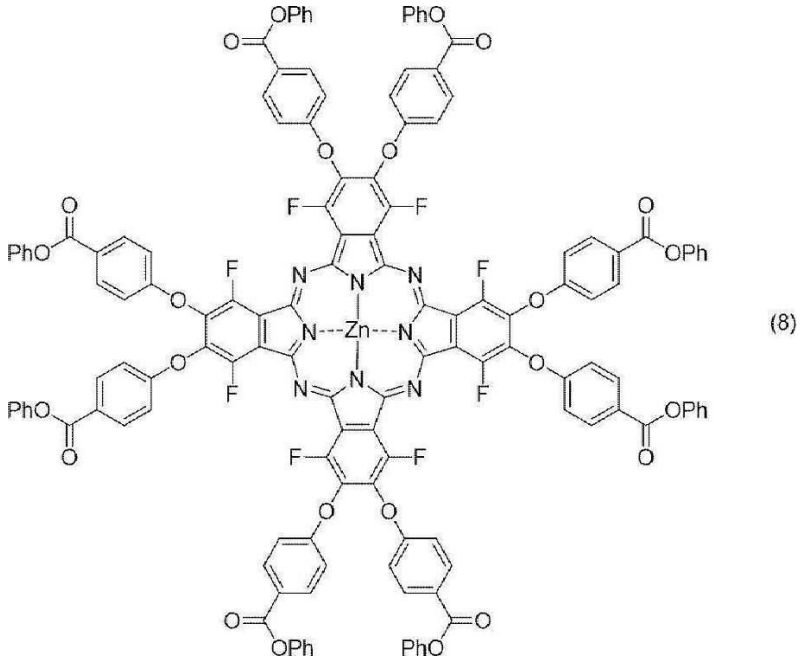
[0120]

[0121] [화학식 14]



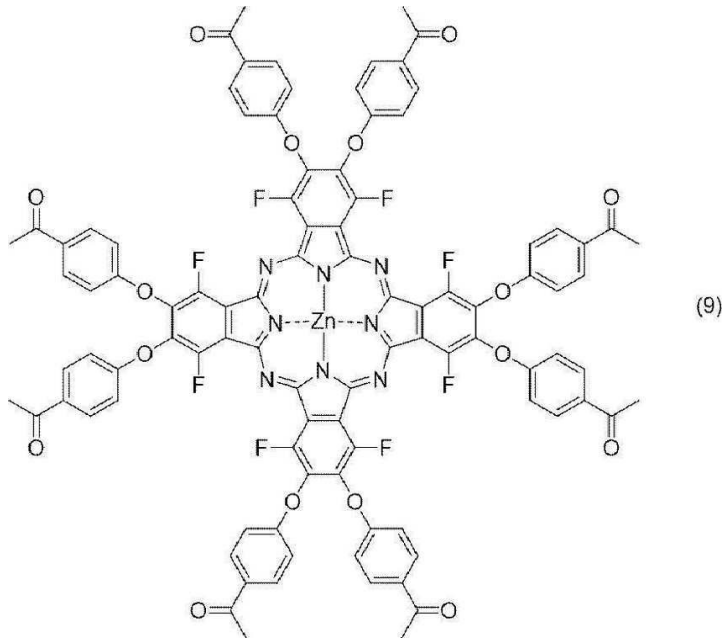
[0122]

[0123] [화학식 15]



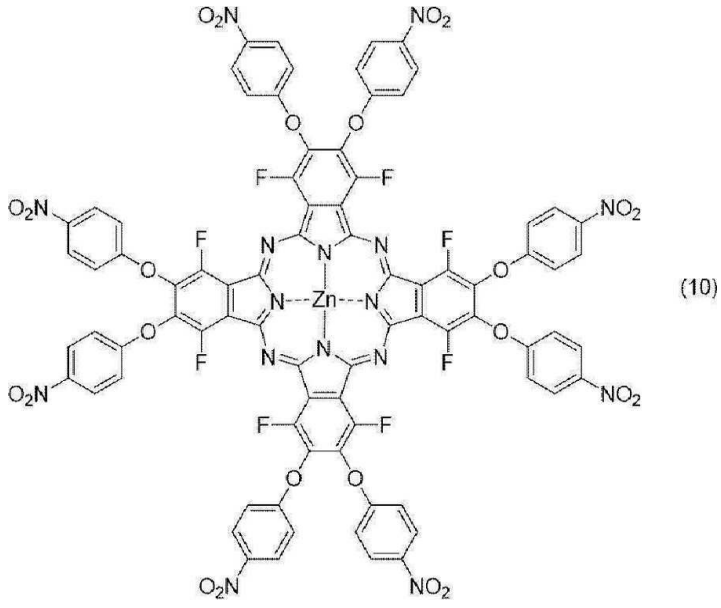
[0124]

[0125] [화학식 16]



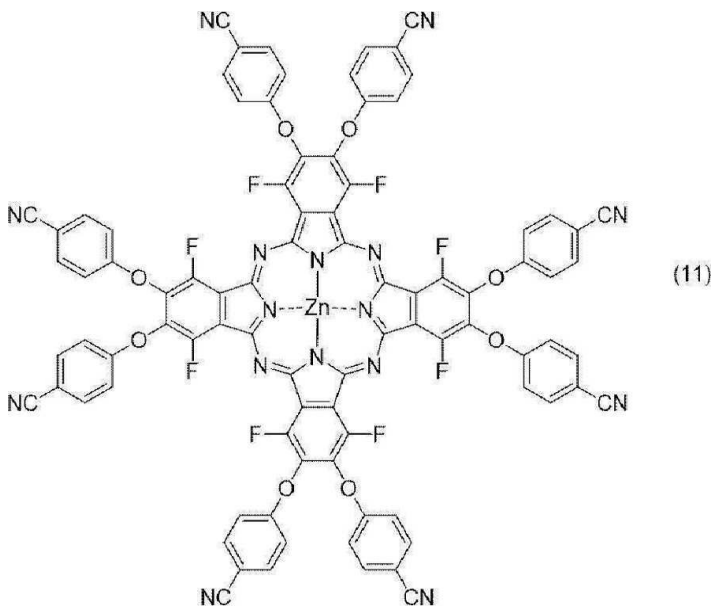
[0126]

[0127] [화학식 17]



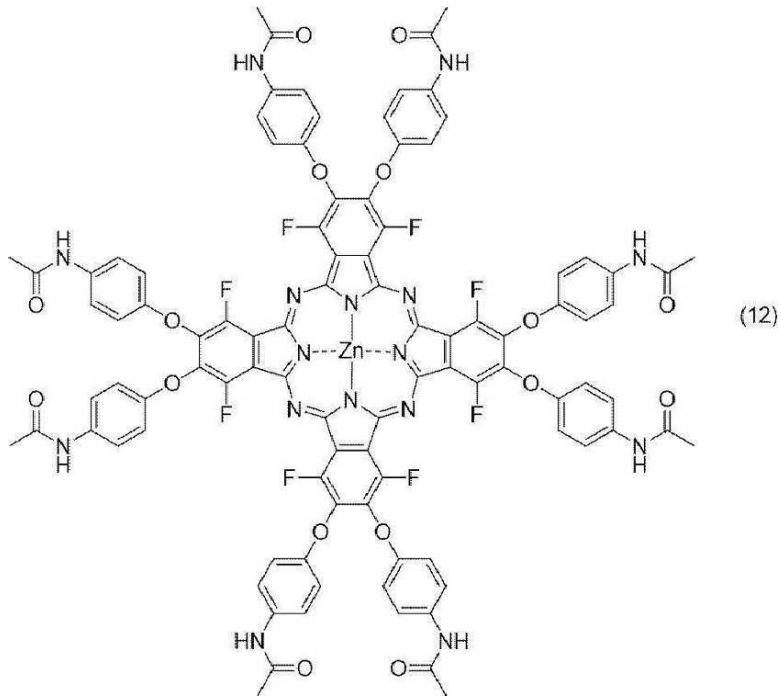
[0128]

[0129] [화학식 18]



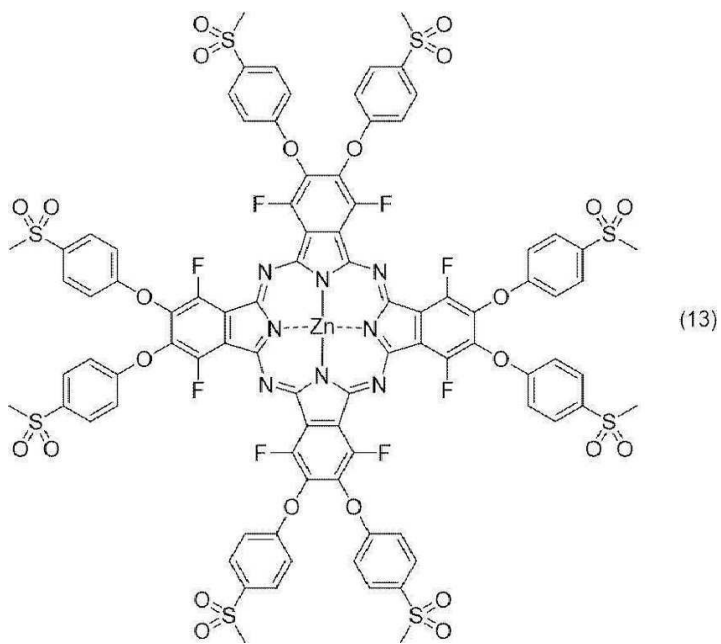
[0130]

[0131] [화학식 19]



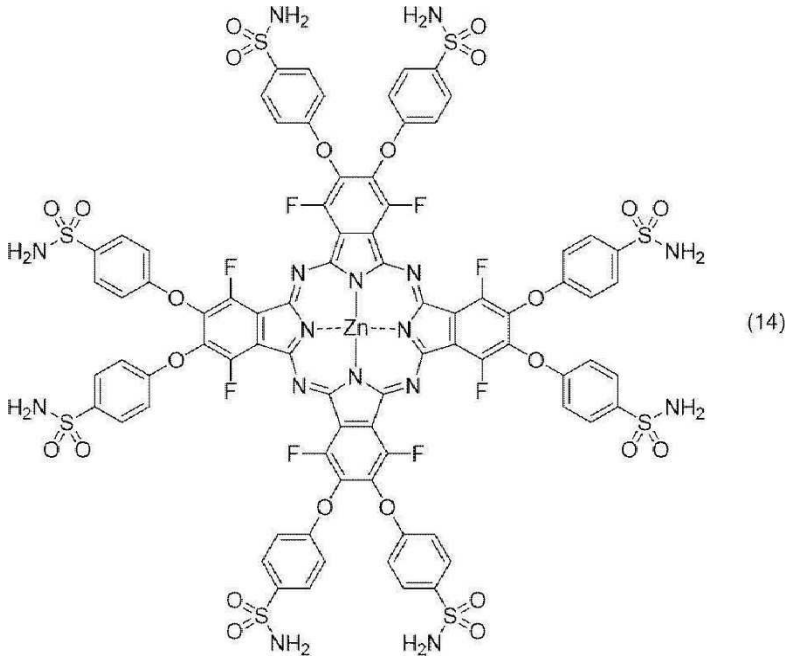
[0132]

[0133] [화학식 20]



[0134]

[0135] [화학식 21]

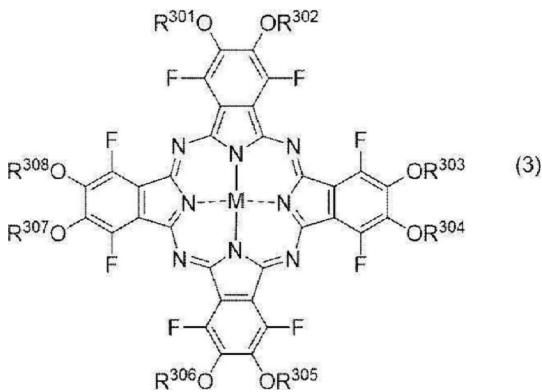


[0136]

[0137] [프탈로사이아닌 화합물]

[0138] 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물은, 하기 일반식 (3)으로 나타난다.

[0139] [화학식 22]



[0140]

[0141] 식 (3) 중,

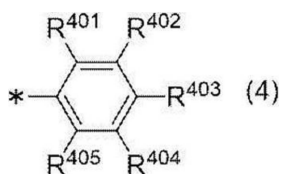
[0142] M은, 아연 또는 구리를 나타내고, 바람직하게는, 아연이며,

[0143] R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵, R³⁰⁶, R³⁰⁷, 및 R³⁰⁸은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

[0144] 단, R³⁰¹, R³⁰², R³⁰³, R³⁰⁴, R³⁰⁵, R³⁰⁶, R³⁰⁷, 및 R³⁰⁸ 중, 적어도 하나가, 하기 식 (4)로 나타나는 아릴기이다.

[0145] 상기 알킬기, 아릴기 및 헤테로환기는, 본 개시의 프탈로사이아닌 안료와 동일하며, 여기에서는 기재를 생략한다.

[0146] [화학식 23]



[0147]

- [0148] 식 (4) 중,
- [0149] R^{401} , R^{402} , R^{404} , 및 R^{405} 가, 수소 원자이며,
- [0150] R^{403} 이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기, 또는, 프로필옥시기를 나타내고, *가, 산소 원자와의 연결부를 나타낸다.
- [0151] 프로필기, 뷰틸기 및 프로필옥시기는, 직쇄상이어도 되고, 분기쇄상이어도 된다.
- [0152] 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물은, 내광성 및 응집 억제성이 우수하다. 상기 효과가 나타나는 이유는 명확하지 않지만 이하와 같이 추측된다.
- [0153] 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물은, 특정 구조를 갖는다. 이로써, 결정의 격자면 간격 d 가 커져, 안료끼리의 응집성을 저하시킬 수 있다고 추측된다.
- [0154] 또, 프탈로사이아닌 화합물이, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기, 메톡시기, 에톡시기, 또는, 프로필옥시기를 나타내는 R^{403} 을 갖는 식 (4)로 나타나는 기를 가짐으로써, 프탈로사이아닌 화합물의 회합 응집 상태를 적절히 완화하면서, 광에너지를 산일(散逸)시키는 것에 효율적으로 작용하고 있기 때문에, 내광성이 향상된다고 추측된다.
- [0155] 응집 억제성의 관점에서, 식 (3) 중, R^{301} , R^{302} , R^{303} , R^{304} , R^{305} , R^{306} , R^{307} , 및 R^{308} 중, 바람직하게는 적어도 2개가, 보다 바람직하게는 적어도 3개가, 더 바람직하게는 적어도 4개가, 특히 바람직하게는 모두가, 상기 식 (4)로 나타나는 아틸기인 것이 바람직하다.
- [0156] 25℃의 아세톤에 대한 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물의 용해도는, 0.01질량% 미만인 것이 바람직하고, 0.005질량% 미만인 것이 보다 바람직하다.
- [0157] 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물의 일례로서는, 상기 프탈로사이아닌 안료로서 예시한 화합물 (2)~화합물 (5) 등을 들 수 있다. 또한, 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물은, 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] [착색 조성물]
- [0159] 본 개시의 착색 조성물은, 상기 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 포함한다.
- [0160] 응집 억제성 및 보존 안정성의 관점에서, 25℃에 있어서의 본 개시의 착색 조성물의 점도는, 1.0MPa·s~15.0MPa·s인 것이 바람직하고, 2.0MPa·s~10.0MPa·s인 것이 보다 바람직하며, 3.0MPa·s~8.0MPa·s인 것이 더 바람직하다.
- [0161] 본 개시에 있어서, 점도는, 점도계에 의하여 측정하고, 예를 들면, 도키 산교(주)제의 점도계 RE85L(로터: 1° 34'×R24, 측정 범위 0.6~1200mPa·s)을 사용할 수 있다.
- [0162] (프탈로사이아닌 안료 및 프탈로사이아닌 화합물)
- [0163] 프탈로사이아닌 안료, 및 프탈로사이아닌 화합물의 상세에 대해서는 상기했기 때문에, 여기에서는 기재 생략한다.
- [0164] 본 개시의 착색 조성물은, 상기 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 프탈로사이아닌 화합물을 복수 종 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, 프탈로사이아닌 안료 및 프탈로사이아닌 화합물을 각각 1종 이상 포함하고 있어도 되고, 서로 상이한 구조의 프탈로사이아닌 안료를 복수 종 포함해도 되며, 서로 상이한 구조의 프탈로사이아닌 화합물을 복수 종 포함해도 된다.
- [0165] 내광성 및 응집 억제성의 관점에서, 착색 조성물의 총 질량에 대한, 상기 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 프탈로사이아닌 화합물의 함유율의 합은, 0.5질량%~10질량%인 것이 바람직하고, 1질량%~8질량%인 것이 보다 바람직하며, 3질량%~6질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0166] (용매)
- [0167] 응집 억제성의 관점에서, 본 개시의 착색 조성물은, 1013.2hPa에 있어서의 비점이 160℃ 미만인 용매(이하, "특정 용매"라고도 기재한다.)를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 비점은, 60℃~158℃인 것이 바람직하고, 80℃

~150℃인 것이 보다 바람직하다.

- [0168] 본 개시에 있어서, 비점은, 비점계에 의하여 측정되는 값이며, 예를 들면 타이탄 테크놀로지스(주)제의 DosaTherm300을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0169] 특정 용매로서는, 메틸알코올, 에틸알코올, 부틸알코올, 아이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 프로필알코올, 아이소프로필알코올, 1-메톡시-2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 사이클로헥산온, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 디에틸에터, 디프로필에터, 테트라하이드로퓨란, 디옥세인, 에틸렌글라이콜메틸에터를 들 수 있다.
- [0170] 본 개시의 착색 조성물은, 특정 용매 이외의 용매(이하, "그 외의 용매"라고도 기재한다.)를 포함하고 있어도 된다.
- [0171] 용매는, 물, 알코올, 케톤, 카복실산 에스터, 에터로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [0172] 알코올로서는, 메틸알코올, 에틸알코올, 부틸알코올, 아이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 프로필알코올, 아이소프로필알코올, 1-메톡시-2-프로판올, 벤질알코올, 1,2-헥세인다이올, 글리세린, 불화 알코올, 에틸렌글라이콜, 디에틸렌글라이콜, 트리에틸렌글라이콜, 폴리에틸렌글라이콜, 폴리프로필렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 부틸렌글라이콜, 1,2,6-헥세인트라이올, 싸이오글라이콜, 헥실렌글라이콜, 트라이메틸올에테인, 트라이메틸올프로페인 등을 들 수 있다.
- [0173] 케톤으로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 사이클로헥산온 등을 들 수 있다.
- [0174] 카복실산 에스터로서는 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 3-에톡시프로피온산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등을 들 수 있다.
- [0175] 에터로서는, 디에틸에터, 디프로필에터, 테트라하이드로퓨란, 디옥세인, 에틸렌글라이콜메틸에터, 에틸렌글라이콜에틸에터, 디에틸렌글라이콜메틸에터, 디에틸렌글라이콜에틸에터, 트리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 트리에틸렌글라이콜모노에틸에터 등을 들 수 있다.
- [0176] 상기한 것 중에서도, 용매는, 알코올, 케톤 및 카복실산 에스터로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것이 바람직하고, 카복실산 에스터를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0177] 본 개시의 착색 조성물은, 용매를 1종만 포함해도 되고, 복수 종 포함해도 된다.
- [0178] 착색 조성물의 총 질량에 대한 용매의 함유율은, 착색 조성물이 이용되는 용도에 따라 적절히 조정하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 1질량%~50질량%로 할 수 있다.
- [0179] 응집 억제성의 관점에서, 본 개시의 착색 조성물에 포함되는 용매의 총 질량에 대한 특정 용매의 함유율은, 50~100질량%인 것이 바람직하고, 80~100질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0180] (아마이드 용매)
- [0181] 응집 억제성의 관점에서, 본 개시의 착색 조성물은, 아마이드 용매를 포함하지 않거나, 또는, 아마이드 용매를 포함하고, 또한 착색 조성물의 총 질량에 대한 아마이드 용매의 함유율이 10질량% 이하인 것이 바람직하며, 아마이드 용매를 포함하지 않거나, 또는, 아마이드 용매를 포함하고, 또한 착색 조성물의 총 질량에 대한 아마이드 용매의 함유율이 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 아마이드 용매를 포함하지 않거나, 또는, 아마이드 용매를 포함하고, 또한 착색 조성물의 총 질량에 대한 아마이드 용매의 함유율이 3질량% 이하인 것이 더 바람직하며, 아마이드 용매를 포함하지 않거나, 또는, 아마이드 용매를 포함하고, 또한 착색 조성물의 총 질량에 대한 아마이드 용매의 함유율이 1질량% 이하인 것이 특히 바람직하며, 아마이드 용매를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0182] 본 개시에 있어서, 아마이드 용매란, 아마이드 결합을 갖는 용매를 의미하고, 다이메틸폼알데하이드, 다이에틸폼알데하이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이에틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드, 헥사메틸포스포릭 트리아아마이드, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리딘온 등을 들 수 있다.
- [0183] 또한, 황색 염료 등의 아마이드 결합을 갖는 화합물은, 용매가 아니기 때문에, 본 개시에 있어서는, 아마이드 용매에는 포함되지 않는다.

- [0184] (분산제)
- [0185] 응집 억제성 및 보존 안정성의 관점에서, 본 개시의 착색 조성물은, 분산제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0186] 분산제의 종류는, 착색 조성물에 있어서 안료가 분산되고, 안정적으로 그 상태를 유지할 수 있으면 특별히 종류를 불문한다. 예를 들면, 양이온계, 음이온계, 비이온계, 양성 등의 분산제를 사용할 수 있다.
- [0187] 응집 억제성 및 보존 안정성의 관점에서, 분산제는, 폴리머 분산제인 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서, 폴리머 분산제란, 중량 평균 분자량이 500 이상인 분산제를 의미한다.
- [0188] 분산제로서는, 변성 아크릴계 공중합체, 아크릴계 공중합체, 폴리우레테인, 폴리에스터, 고분자 공중합체의 알킬암모늄염 또는 인산 에스터염, 양이온성 빗형 그래프트 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0189] 응집 억제성 및 보존 안정성의 관점에서, 분산제의 중량 평균 분자량은, 1,000~100,000인 것이 바람직하고, 5,000~50,000인 것이 보다 바람직하며, 10,000~45,000인 것이 더 바람직하다.
- [0190] 본 개시에 있어서, 중량 평균 분자량은, 특별히 설명이 없는 한, TSKgel SuperHM-H(도소(주)제의 상품명)의 칼럼을 사용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석 장치에 의하여, 용제 PFP(펜타플루오로페놀)/클로로폼=1/2(질량비), 시차 굴절계에 의하여 검출하고, 표준 물질로서 폴리스타이렌을 이용하여 환산한 분자량이다.
- [0191] 응집 억제성 및 보존 안정성의 관점에서, 착색 조성물의 총 질량에 대한 분산제의 함유율은, 1질량%~20질량%인 것이 바람직하고, 5질량%~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 8질량%~13질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0192] (수지)
- [0193] 본 개시의 착색 조성물은, 수지를 포함하고 있어도 된다.
- [0194] 수지로서는, 아크릴 수지, 스타이렌-(메트)아크릴 수지, 바이닐 수지, 폴리우레테인, 폴리에스터, 폴리아마이드, 불소 수지 등을 들 수 있다.
- [0195] 아크릴 수지로서는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스터, (메트)아크릴아마이드, 및 (메트)아크릴로나이트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 모노머의 단독 중합체, 및 이들 모노머를 2종 이상 이용하여 얻어지는 공중합체를 들 수 있다. 또, 다른 화합물과 가교 가능하게 하기 위하여, 아크릴 수지는, 메틸올기, 수산기, 카복시기 및 아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 관능기를 갖고 있어도 된다.
- [0196] 바이닐 수지로서는, 폴리바이닐알코올, 산 변성 폴리바이닐알코올, 폴리바이닐폼알, 폴리바이닐부티랄, 폴리바이닐메틸에터, 폴리올레핀, 에틸렌/뷰타다이엔 공중합체, 폴리아세트산 바이닐, 염화 바이닐/아세트산 바이닐 공중합체, 염화 바이닐/(메트)아크릴산 에스터 공중합체, 에틸렌/아세트산 바이닐계 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0197] 폴리우레테인으로서, 폴리올(예를 들면, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 글리세린, 트라이메틸올프로페인 등), 폴리에스터폴리올, 폴리에터폴리올(예를 들면, 폴리(옥시프로필렌에터)폴리올, 폴리(옥시에틸렌-프로필렌에터)폴리올 등), 및 폴리카보네이트폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종과, 폴리아이소시아나이드의 반응에 의하여 얻어지는 화합물을 들 수 있다.
- [0198] 폴리에스터로서는, 폴리올(예를 들면, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜, 글리세린, 트라이메틸올프로페인 등)과 다염기산의 반응에 의하여 얻어지는 화합물을 들 수 있다.
- [0199] 응집 억제성 및 보존 안정성의 관점에서, 착색 조성물의 총 질량에 대한 수지의 함유율은, 0.5질량%~20질량%인 것이 바람직하고, 1질량%~15질량%인 것이 보다 바람직하며, 3질량%~10질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0200] (첨가제)
- [0201] 본 개시의 착색 조성물은, 상기한 성분 이외의 성분(이하, "첨가제"라고도 기재한다.)을 포함하고 있어도 되고, 계면활성제, 콜로이드 실리카, 무기염, 고체 습윤제(요소 등), 퇴색 방지제, 유화 안정제, 침투 촉진제, 자외선 흡수제, 방부제, 방미제, pH 조정제, 소포제, 점도 조정제, 분산 안정제, 방청제, 킬레이트제, 수용성 고분자 화합물 등을 들 수 있다.
- [0202] (용도)
- [0203] 본 개시의 착색 조성물은, 잉크젯용 잉크로서 사용할 수 있다. 본 개시의 착색 조성물에 포함되는 상기 프탈로사이아닌 안료, 및 상기 프탈로사이아닌 화합물은, 응집 억제성이 우수한 점에서, 토출 안정성을 향상시킬 수 있기 때문에, 잉크젯용 잉크로서 본 개시의 착색 조성물을 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 착색 조성물의 용도

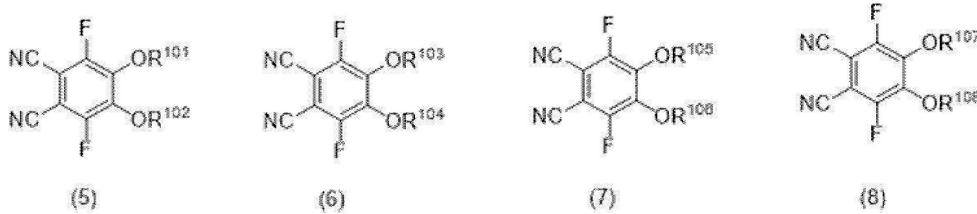
는, 이에 한정되는 것은 아니고, 감열 전사 기록용 시트, 잉크젯용 잉크 이외의 인쇄용 잉크, 도료 등에 사용할 수 있다.

[0204] [프탈로사이아닌 안료의 제조 방법]

[0205] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법은, 하기 일반식 (5)~일반식 (8)로 나타나는 프탈로나이트릴 화합물과, 아연 및 구리 중 적어도 일방의 금속염과, 용매를 혼합시키는 혼합 공정을 포함한다.

[0206] 상기 혼합 공정에 있어서, 상기 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 상기 용매의 사용량의 비(용매의 사용량/프탈로나이트릴 화합물의 사용량)를, 질량 기준으로, 2.0배 이하로 한다.

[0207] [화학식 24]



[0208] 식 (5)~식 (8) 중, R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 은, 각각 독립적으로, 치환 혹은 무치환의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 아릴기, 또는, 치환 혹은 무치환의 헤테로환기를 나타낸다.

[0210] R^{101} , R^{102} , R^{103} , R^{104} , R^{105} , R^{106} , R^{107} , 및 R^{108} 의 바람직한 양태에 대해서는, 상기한 본 개시의 프탈로사이아닌 안료와 동일하기 때문에, 여기에서는 기재 생략한다.

[0211] 일반식 (5)~일반식 (8)로 나타나는 프탈로나이트릴 화합물은, 각각 상이한 화합물이어도 되고, 동일한 화합물이어도 된다.

[0212] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법에 이용되는 상기 일반식 (5)~일반식 (8)로 나타나는 프탈로나이트릴 화합물은, 서로 동일한 화합물인 것이 바람직하다.

[0213] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법에 의하면, 내광성 및 응집 억제성이 우수한 프탈로사이아닌 안료를 제조할 수 있다. 상기 효과가 나타나는 이유는 명확하지 않지만 이하와 같이 추측된다.

[0214] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법에 있어서는, 혼합 공정에 있어서, 상기 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 상기 용매의 사용량의 비를, 질량 기준으로, 2.0배 이하로 하고 있다. 이와 같이, 용매의 사용량에 대한 프탈로나이트릴 화합물의 사용량을 높게 설정하고, 혼합 공정을 행함으로써, 얻어지는 프탈로사이아닌 안료의 결정의 격자면 간격 d 를 크게 하는 것이 가능해져, 안료끼리의 응집성을 저하시킬 수 있다고 추측된다.

[0215] 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법에 의하면, 상기한 본 개시의 프탈로사이아닌 안료를 제조할 수 있다. 또, 이것을 참조하여, 상기한 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물을 제조하는 것도 가능하다.

[0216] (혼합 공정)

[0217] 프탈로사이아닌 안료의 합성에 사용되는 용매로서는, 벤조나이트릴, 나이트로벤젠, 클로로벤젠, 다이클로로벤젠, 트라이클로로벤젠, 클로로나프탈렌, 메틸나프탈렌, 피리딘, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 설포레인 등을 들 수 있다.

[0218] 응집 억제성의 관점에서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.0배~2.0배인 것이 바람직하고, 1.2배~2.0배인 것이 보다 바람직하며, 1.5배~1.9배인 것이 더 바람직하다.

[0219] 또, 본 개시의 프탈로사이아닌 안료의 제조 방법은, 불활성 분위기하에 있어서 행해지는 것이 바람직하다.

[0220] 아연의 금속염으로서, 아이오딘화 아연, 염화 아연, 브로민화 아연, 아세트산 아연, 스테아르산 아연 등을 들 수 있다. 구리의 금속염으로서, 아이오딘화 구리, 염화 구리, 브로민화 구리, 아세트산 구리, 스테아르산 구리 등을 들 수 있다. 상기한 것 중에서도, 아연의 금속염이 바람직하고, 아이오딘화 아연이 보다 바람직하다.

[0221] 응집 억제성의 관점에서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 아연 및 구리의 금속염의 사용량의 합의 비

(아연 및 구리의 금속염의 사용량의 합/프탈로나이트릴 화합물의 사용량)는, 질량 기준으로, 0.01배~0.6배인 것이 바람직하고, 0.05배~0.5배인 것이 보다 바람직하며, 0.1배~0.4배인 것이 더 바람직하다.

- [0222] (가열 공정)
- [0223] 본 개시의 프탈로시아닌 안료의 제조 방법은, 상기 혼합 공정에 의하여 얻어진 혼합물을 가열하고, 프탈로시아닌 안료의 결정을 석출시키는 가열 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0224] 가열 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 가열 장치(히터 등) 등을 사용함으로써 행할 수 있다.
- [0225] 반응성 및 응집 억제성의 관점에서, 가열 온도는, 100℃~250℃인 것이 바람직하고, 130℃~200℃인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 개시에 있어서, 가열 온도란, 혼합물의 가열이 행해지는 환경 온도를 가리킨다.
- [0226] 반응성 및 응집 억제성의 관점에서, 가열 시간은, 예를 들면, 3시간~12시간인 것이 바람직하고, 4시간~8시간인 것이 보다 바람직하다.
- [0227] (냉각 공정)
- [0228] 본 개시의 프탈로시아닌 안료의 제조 방법은, 가열 공정 후, 냉각을 행하는 냉각 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0229] 냉각 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 냉각 장치(송풍기 등) 등을 이용하여 행해도 되며, 방랭에 의하여 행해도 된다.
- [0230] 냉각 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 0℃~30℃로 할 수 있다. 또한, 본 개시에 있어서, 냉각 온도란, 냉각이 행해지는 환경 온도를 가리킨다.
- [0231] 냉각 후, 여과 등을 행해도 된다.
- [0232] (밀링 공정)
- [0233] 본 개시의 프탈로시아닌 안료의 제조 방법은, 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 안료를 미립자화하기 위하여, 밀링 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0234] 밀링 공정에 의하여, 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 안료를 미립자화해도 된다.
- [0235] 밀링 공정으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 염을 이용하여 밀링하는 솔트 밀링 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 밀링 방법으로서, 습식 방법이어도 되고 건식 방법이어도 상관없지만, 습식 방법인 것이 바람직하며, 밀링 공정은, 염과 용매를 이용하여 밀링하는 솔벤트 솔트 밀링 공정을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0236] 솔벤트 솔트 밀링 공정은, 일본 공개특허공보 2013-173883호의 단락 0064에 기재되는 방법에 준거하여 행할 수 있다.
- [0237] 솔벤트 솔트 밀링 공정의 일례를 들면, 예를 들면, 1질량부의 본 개시의 프탈로시아닌 안료와, 10질량부의 분쇄한 염화 나트륨과, 2질량부의 다이에틸렌글라이콜을 쌍원형 니더에 투입하고, 100℃에서 3시간 혼련하며, 혼련물을 80℃의 물 100질량부에 취출하여, 여과 채취, 세정함으로써, 미립자화한, 녹색의 프탈로시아닌 안료를 얻을 수 있다.
- [0238] [착색 조성물의 제조 방법]
- [0239] 본 개시의 착색 조성물의 제조 방법은, 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 안료, 및 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 화합물 중 적어도 일방을 용매와 혼합하는 혼합 공정을 포함한다.
- [0240] 본 개시의 프탈로시아닌 안료, 본 개시의 프탈로시아닌 화합물, 및 용매에 대해서는, 상기했기 때문에, 여기에서는 기재 생략한다.
- [0241] (혼합 공정)
- [0242] 혼합 공정에 있어서, 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 안료, 및 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 화합물 중 적어도 일방을, 용매와 혼합하는 혼합 공정이면, 혼합 방법은 특별히 제한되지 않는다. 혼합 공정에 있어서는, 상기한 성분 이외에, 상기 분산제, 상기 수지, 상기 첨가제 등을 첨가해도 된다.
- [0243] 혼합 공정은, 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 안료, 및 상기한 본 개시의 프탈로시아닌 화합물 중 적어도

일방을 분산시키는 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0244] 상기 분산은, 일본 공개특허공보 2013-173883호의 단락 0093에 기재되는 방법에 준거하여 행할 수 있다.

[0245] 구체적으로는, 분산 장치를 이용하여, 상기한 본 개시의 프탈로사이아닌 안료, 및 상기한 본 개시의 프탈로사이아닌 화합물 중 적어도 일방을 용매에 분산시킬 수 있다. 분산 장치로서는, 스테러 교반 방식, 임펠러 교반 방식, 인라인 교반 방식, 밀 방식(예를 들면, 콜로이드 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 어트리터, 롤 밀, 제트 밀, 페인트 셰이커, 어지테이터 밀 등), 초음파 방식, 고압 유화 분산 방식(고압 호모지나이저; 구체적인 시판 장치로서는 고린 호모지나이저, 마이크로플루이다이저, DeBEE2000 등) 등의 방식의 장치를 사용할 수 있다.

[0246] 분산 공정에 있어서, 상기한 성분 이외에, 상기 분산제를 첨가하여 분산하는 것이 바람직하다.

[0247] 실시예

[0248] 이하, 실시예에 근거하여 본 개시를 상세하게 설명한다. 단, 본 개시는 이하의 실시예에 제한되지 않고, 이하의 실시예에 기재된 내용(예를 들면, 원재료, 조건 및 방법)은 본 개시의 목적의 범위 내에 있어서 적절히 변경되어도 된다. 이하의 설명에 있어서 특별히 설명이 없는 한, "%"는 "질량%"를 의미한다.

[0249] <실시예 1>

[0250] 100mL의 가지 플라스크에, 아이오딘화 아연(1.74g), 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴(6.20g), 및 벤조나이트릴(12mL)을 넣어 혼합하고(혼합 공정), 질소 분위기하에서, 160℃에서 5시간, 반응시켜, 결정을 석출시켰다(가열 공정).

[0251] 가지 플라스크 내를 실온(25℃)까지 냉각하고(냉각 공정), 석출한 결정을 여과 채취했다.

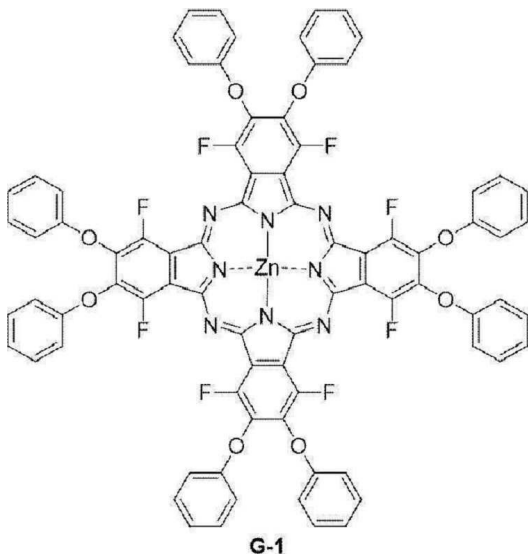
[0252] 얻어진 결정을 메탄올 60mL로 세정하여 안료 G-1(녹색 안료)을 얻었다.

[0253] 수량은 2.64g, 수율은 41%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아닌, 안료인 것이 확인되었다.

[0254] 매트릭스 지원 레이저 탈리 이온화 비행 시간형 질량 분석법(MALDI-TOFMS)에 의하여 안료 G-1이, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 1459([M+]⁺)).

[0255] 또한, 상기 안료 G-1의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.9배였다.

[0256] [화학식 25]



[0257]

[0258] 안료 G-1에 대하여, 하기 조건으로, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인했다. 피크가 관찰된 회절각 결과를 표 1에 나타낸다.

[0259] 또한, 얻어진 X선 회절 스펙트럼(회절각 2θ=2° ~60°)에 있어서의 최대 피크 강도를 Z로 했을 때, 1/4Z 이상의 강도를 갖는 피크를 회절 피크로 인정했다. 또, 도 1에, 안료 G-1에 대하여 분말 X선 회절을 행함으로써 얻어진

X선 회절 스펙트럼을 나타낸다.

[0260] (측정 조건)

[0261] · 선원: Cu

[0262] · 회절 각도 2θ : $2^\circ \sim 60^\circ$

[0263] · θ 스텝: 0.01°

[0264] 상기 조건은, X선 회절 장치에 있어서의 설정값이다. X선 회절 장치는, 공지된 장치를 이용할 수 있다. 본 개시에 있어서, 분말 X선 회절에 이용할 수 있는 X선 회절 장치의 예로서, 리가쿠사제 SmartLab, Bruker사제 D8 Discover, Malvern Panalytical사제 Empyrean 등을 들 수 있다.

[0265] 40질량부의 안료 G-1과, 일본 공개특허공보 2016-141792호에 기재된 [합성에 1]을 참조하여 합성한 23질량부의 아크릴 수지(분산제, 평균 분자량 23,000)와, 34질량부의 5질량% 수산화 나트륨 수용액과, 7질량부의 아이소프로필알코올과, 75질량부의 이온 교환수를 스테인리스 용기에 투입했다. 이어서, 닛카토사제 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈를 이용하여, 페인트 컨디셔너로 2시간 분산함으로써, 안료 분산액 1을 얻었다(혼합 공정).

[0266] <실시예 2>

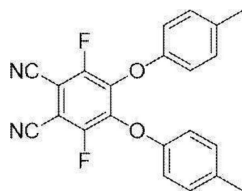
[0267] 3구 플라스크에, 테트라플루오로프탈로나이트릴(20.0g), 불화 칼륨(13.9g), 및 아세톤(72mL)을 넣고, 25°C에서 교반하여 용해했다.

[0268] 그 후 냉각하고, 내온 $-11^\circ\text{C} \sim -5^\circ\text{C}$ 에서 p-크레졸(21.6g)을 아세톤 48mL에 용해한 용액을 적하하며, 그 후 서서히 25°C로 되돌리면서 5시간 교반을 계속했다.

[0269] 반응액의 불용물을 여과 분리하고, 여과액을 농축했다. 얻어진 잔류물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 중간체 G-2a를 얻었다. 수량은 37.6g, 수율 48%였다.

[0270] MALDI-TOFMS에 의하여 중간체 G-2a가, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: $377([M+1]^+)$).

[0271] [화학식 26]



G-2a

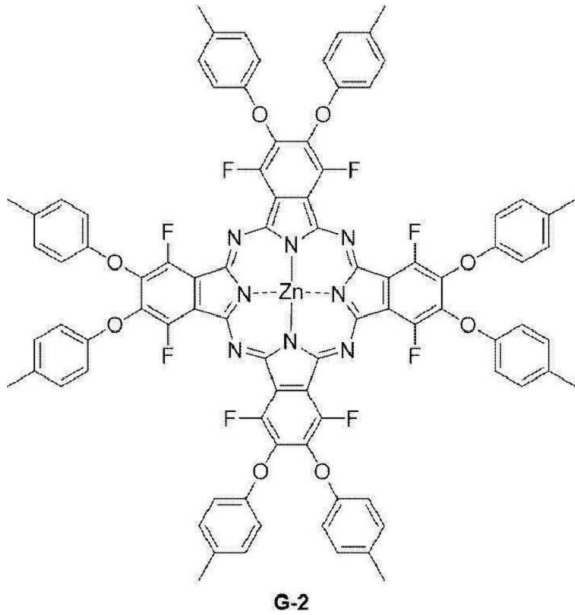
[0272] 실시예 1에 있어서의 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴을, 중간체 G-2a(15.0g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 안료 G-2(녹색 안료)를 얻었다.

[0273] 수량은 10.3g, 수율은 66%이며, 25°C의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0274] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-2가, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: $1572([M+1]^+)$).

[0275] 또한, 상기 안료 G-2의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.8배였다.

[0277] [화학식 27]



[0278]

[0279] 안료 G-2에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

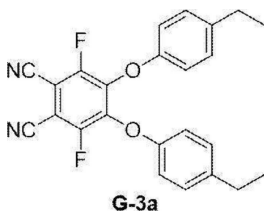
[0280] 안료 G-1을 안료 G-2로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 2를 얻었다.

[0281] <실시예 3>

[0282] 실시예 2의 중간체 G-2a의 합성에 있어서의 p-크레졸을, p-에틸페놀(19.2g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 중간체 G-3a를 14.6g 얻었다(수율 46%).

[0283] MALDI-TOFMS에 의하여 중간체 G-3a가, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 405([M+1]⁺)).

[0284] [화학식 28]



[0285]

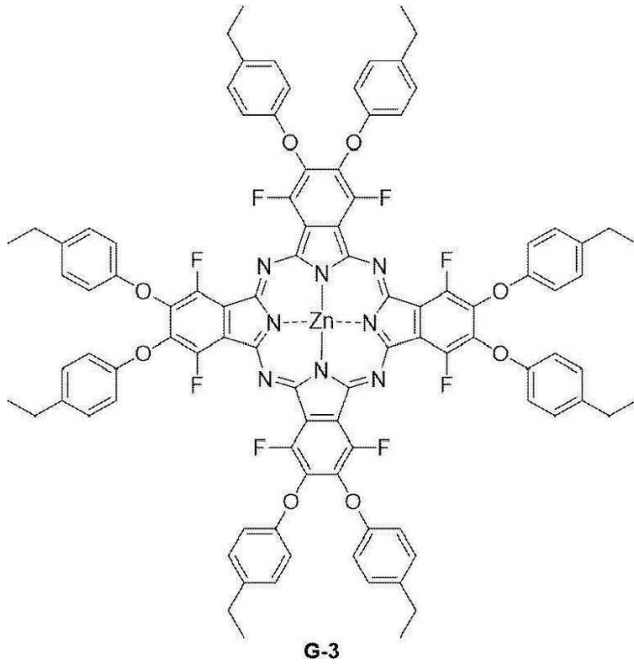
[0286] 실시예 1에 있어서의 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴을, 중간체 G-3a(10.0g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 안료 G-3(녹색 안료)을 얻었다.

[0287] 수량은 7.78g, 수율은 75%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0288] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-3이, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 1684([M+1]⁺)).

[0289] 또한, 상기 안료 G-3의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.8배였다.

[0290] [화학식 29]



[0291]

[0292] 안료 G-3에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0293] 안료 G-1을 안료 G-3으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 3을 얻었다.

[0294] <실시예 4>

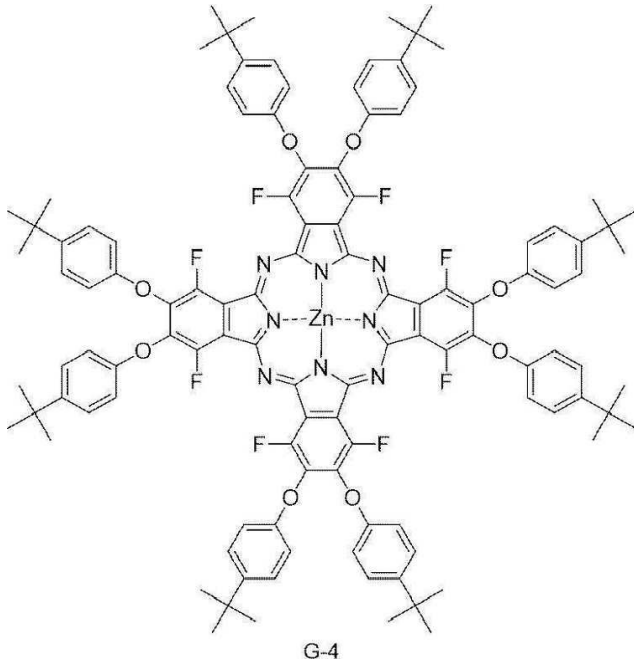
[0295] 실시예 1에 있어서의 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴을, 3,6-다이플루오로-4,5-비스[4-(1,1다이메틸에틸)페녹시]프탈로나이트릴(12.0g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 안료 G-4(녹색 안료)를 얻었다.

[0296] 수량은 8.00g, 수율은 65%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0297] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-4가, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 1908([M+1]⁺)).

[0298] 또한, 상기 안료 G-4의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.9배였다.

[0299] [화학식 30]



[0300]

[0301] 안료 G-4에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

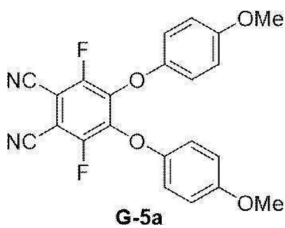
[0302] 안료 G-1을 안료 G-4로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 4를 얻었다.

[0303] <실시예 5>

[0304] 실시예 2의 중간체 G-2a의 합성에 있어서의 p-크레졸을, p-메톡시페놀(9.47g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 중간체 G-5a를 8.16g 얻었다(수율 55%).

[0305] MALDI-TOFMS에 의하여 중간체 G-5a가, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 409([M+1]⁺)).

[0306] [화학식 31]



[0307]

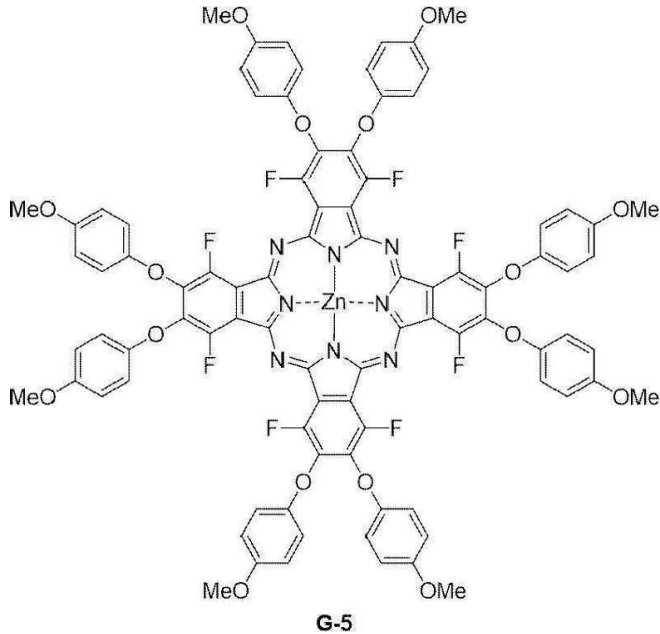
[0308] 실시예 1에 있어서의 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴을, 중간체 G-5a(8.16g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 안료 G-5(녹색 안료)를 얻었다.

[0309] 수량은 6.71g, 수율은 70%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0310] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-5가, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 1700([M+1]⁺)).

[0311] 또한, 상기 안료 G-5의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.8배였다.

[0312] [화학식 32]



[0313]

[0314] 안료 G-5에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0315] 안료 G-1을 안료 G-5로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 5를 얻었다.

[0316] <실시예 6>

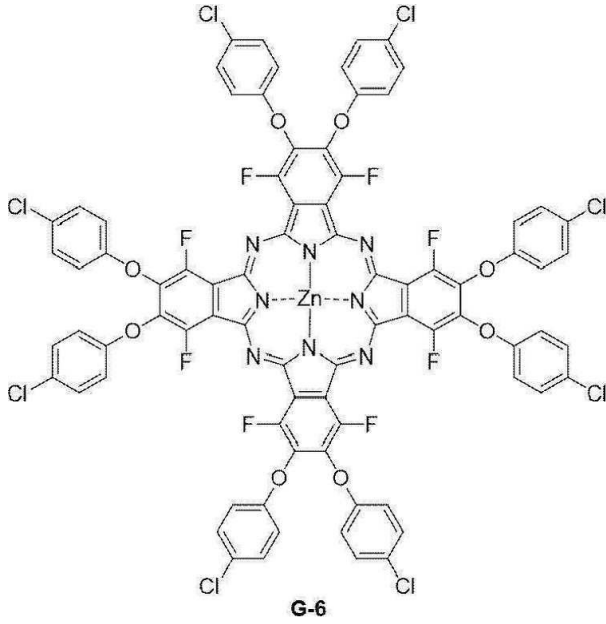
[0317] 합성예 1에 있어서의 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴을, 3,6-다이플루오로-4,5-비스(4-클로로페녹시)프탈로나이트릴(6.00g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 안료 G-6(녹색 안료)을 얻었다.

[0318] 수량은 4.43g, 수율은 71%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0319] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-6이, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 1735([M+1]⁺)).

[0320] 또한, 상기 안료 G-6의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.8배였다.

[0321] [화학식 33]



[0322]

[0323] 안료 G-6에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0324] 안료 G-1을 안료 G-6으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 6을 얻었다.

[0325] <실시예 7>

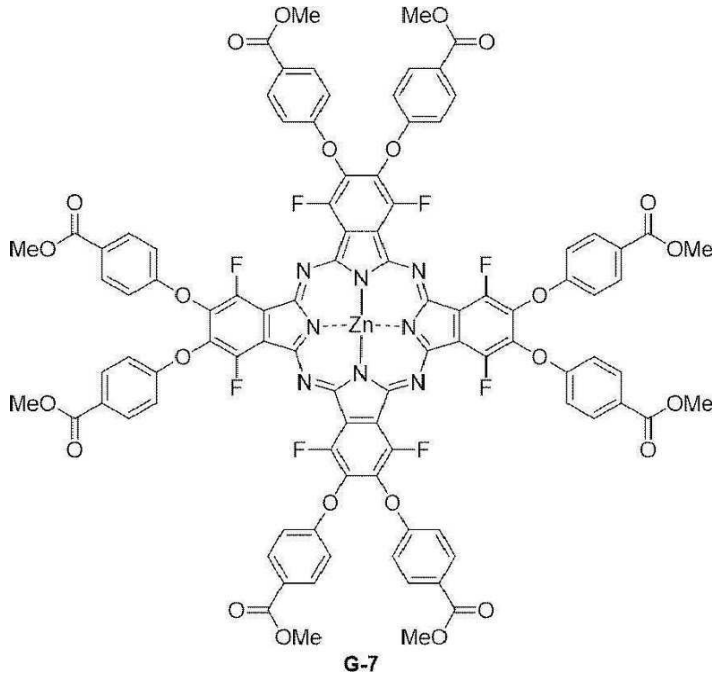
[0326] 실시예 1에 있어서의 3,6-다이플루오로-4,5-비스페녹시프탈로나이트릴을, 3,6-다이플루오로-4,5-비스(4-메톡시카보닐페녹시)프탈로나이트릴(1.40g)로 바꾼 것 이외에는 동일하게 하여, 안료 G-7(녹색 안료)을 얻었다.

[0327] 수량은 0.810g, 수율은 56%이며, 25°C의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0328] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-7이, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 1924([M+1]⁺)).

[0329] 또한, 상기 안료 G-7의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 1.9배였다.

[0330] [화학식 34]



[0331]

[0332] 안료 G-7에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0333] 안료 G-1을 안료 G-7로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 7을 얻었다.

[0334] <실시예 8>

[0335] 100mL의 가지 플라스크에, 3,6-다이플루오로-4,5-비스(4-페녹시카보닐페녹시)프탈로나이트릴(2.00g), 및 벤조나이트릴(4mL)을 넣고, 질소 분위기하에서, 125℃에서 1시간 교반했다.

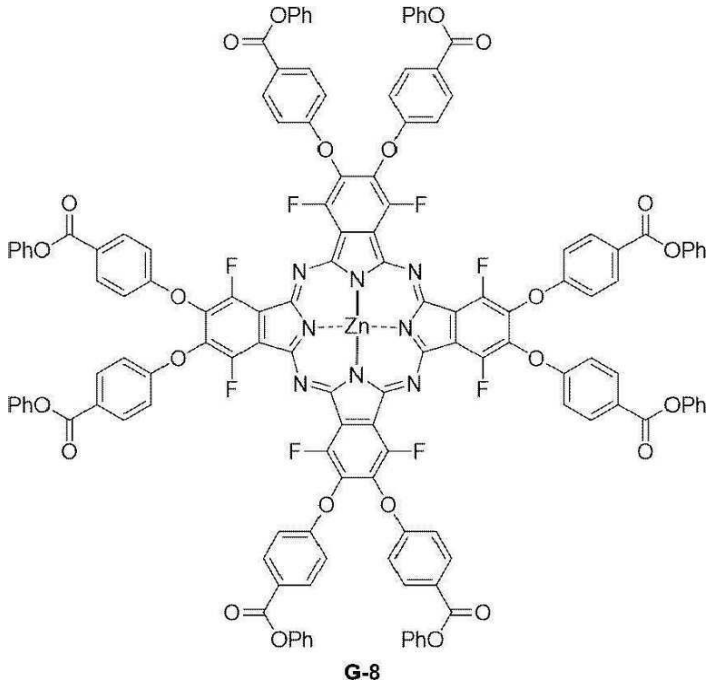
[0336] 계속해서 아이오딘화 아연(0.326g)을 넣고 170℃에서 4시간 교반하여 반응시키면 결정이 석출되었다. 가지 플라스크 내를 25℃까지 냉각하여 여과 채취하고, 얻어진 결정을 벤조나이트릴 50mL로 세정하여 안료 G-8(녹색 안료)을 얻었다.

[0337] 수량은 0.246g, 수율은 10%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이고, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0338] MALDI-TOFMS에 의하여 안료 G-8이, 이하의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 2420([M+1]⁺)).

[0339] 또한, 상기 안료 G-8의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 2.0배였다.

[0340] [화학식 35]



[0341]

[0342] 안료 G-8에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행하고, 3° ~7° 에 있어서의 회절 피크의 수를 확인 했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

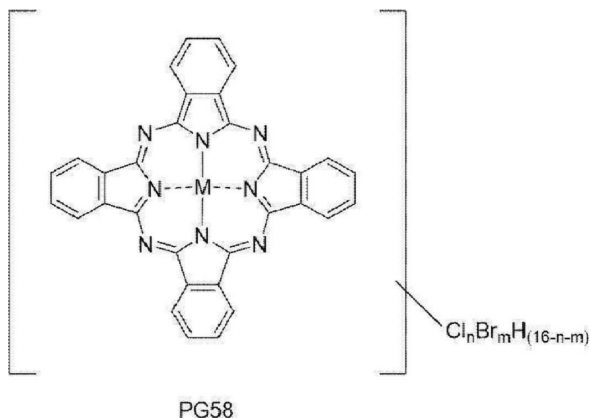
[0343] 안료 G-1을 안료 G-8로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 8을 얻었다.

[0344] <비교예 1>

[0345] C. I. Pigment Green 58(이하, "PG58이라고도 기재한다.")을 준비했다. PG58의 구조를 이하에 나타낸다. PG58의 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 0.005질량% 미만이며, 염료가 아니라, 안료인 것이 확인되었다.

[0346] 안료 G-1을 PG58로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 안료 분산액 A를 얻었다.

[0347] [화학식 36]



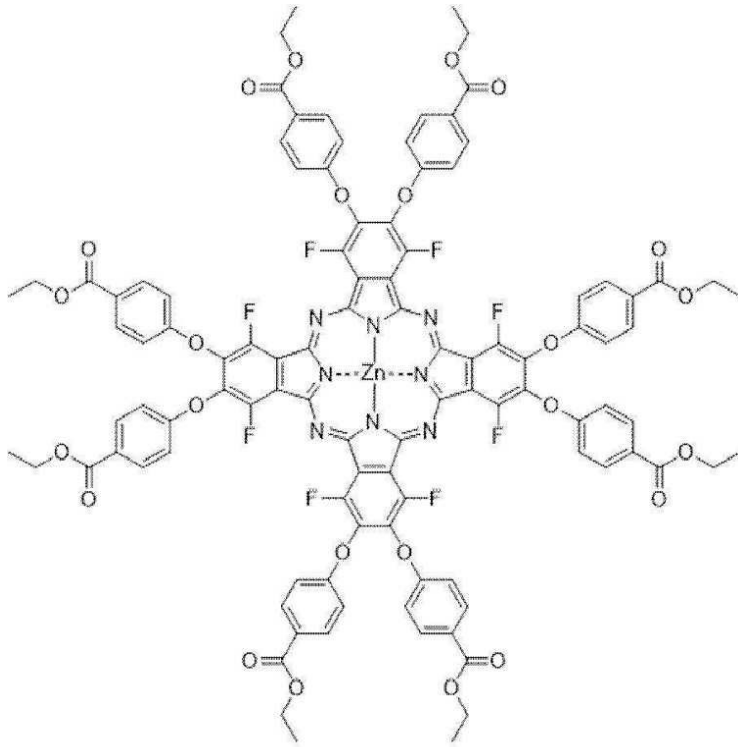
[0348]

[0349] <비교예 2>

[0350] 일본 공개특허공보 평05-345861호의 실시예 30에 근거하여, 하기 화합물 G-9를 합성했다. 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 5질량%이며, 염료인 것이 확인되었다.

[0351] 화합물 G-9에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행한 결과, 회절 각도 2θ: 2° ~60° 에 있어서, 피크가 보이지 않았다.

[0352] [화학식 37]



G-9

[0353]

[0354] <비교예 3>

[0355] 100mL의 가지 플라스크에, 3,6-다이플루오로-4,5-비스(4-페녹시카보닐페녹시)프탈로나이트릴(6.50g), 및, 벤조나이트릴(26mL)을 넣고, 질소 분위기하에서, 120℃에서 1시간 교반했다.

[0356] 계속해서 아이오딘화 아연(1.06g)을 넣어 140℃에서 2시간 교반하고, 추가로, 170℃에서 9시간 교반하여, 반응을 진행시켰다. 가지 플라스크 내를 25℃까지 냉각하고, 메탄올 60mL로 재침전을 행하여, 석출한 결정을 여과 채취했다.

[0357] 얻어진 결정을, 실리카젤 칼럼 크로마토그래피(전개 용매: 아세트산 에틸/헥세인=1/1[v/v])에 의하여 정제하여, 화합물 G-10을 얻었다.

[0358] 수량은 3.02g, 수율은 45%이며, 25℃의 아세톤에 대한 용해도는 2.0질량%이고, 염료인 것이 확인되었다.

[0359] MALDI-TOFMS에 의하여 화합물 G-10은, 안료 G-8과 동일한 구조의 화합물인 것을 특정했다(MALDI-TOFMS: 2420([M+1]⁺)).

[0360] 또한, 상기 화합물 G-10의 제조에 있어서, 프탈로나이트릴 화합물의 사용량에 대한, 용매의 사용량의 비는, 질량 기준으로, 4.0배였다.

[0361] 화합물 G-10에 대하여, 실시예 1과 동일하게, 분말 X선 회절을 행한 결과, 회절 각도 2θ: 2° ~60° 에 있어서, 피크가 보이지 않았다.

[0362] <<내광성 평가>>

[0363] 안료 분산액 1과, 폴리우레테인 수지(하이드란(등록 상표) AP-40F(DIC(주)제)) 및 이온 교환수를 혼합하여, 안료 함유율 10질량%, 폴리우레테인 수지 불휘발분 함유율 2질량%의 수성 안료 분산액 1을 제조했다.

[0364] 하기 성분을 혼합하여, 착색 조성물 1을 얻었다.

[0365] (착색 조성물 1의 조성)

[0366] · 수성 안료 분산액 1(불휘발분 4.5질량%) 40질량부

- [0367] · 1,2-헥세인다이올 5질량부
- [0368] · 글리세린 10질량부
- [0369] · 서피놀465(계면활성제, 에어프로덕츠·앤드·케미컬즈사제) 1질량부
- [0370] · 이온 교환수 44질량부
- [0371] 안료 분산액 1을 안료 분산액 2~안료 분산액 8로 변경한 것 이외에는 상기한 방법과 동일하게, 착색 조성물 2~착색 조성물 8을 얻었다.
- [0372] 안료 분산액 1을 안료 분산액 A로 변경한 것 이외에는 상기한 방법과 동일하게, 착색 조성물 A를 얻었다.
- [0373] 수성 안료 분산액 1을 화합물 G-9로 변경한 것 이외에는 상기한 방법과 동일하게, 착색 조성물 B를 얻었다.
- [0374] 수성 안료 분산액 1을 화합물 G-10으로 변경한 것 이외에는 상기한 방법과 동일하게, 착색 조성물 C를 얻었다.
- [0375] 잉크젯 프린터(후지필름(주)제, 상품명: 머티리얼 프린터 DMP-2850)에 의하여, 착색 조성물 1~착색 조성물 8 및 착색 조성물 A~착색 조성물 C를 이용하여, 아트지 상에 화상을 형성했다.
- [0376] 상기 화상에, 웨더 미터(아틀라스사제, Ci65)를 이용하여, 제논광(85000룩스)을 100시간 조사하고, 제논광의 조사 후의 반사 농도를, 반사 농도계(엑스라이트사제, 상품명: X-Rite ilPro)를 이용하여 측정했다.
- [0377] 또한, 제논광의 조사 전의 화상의 반사 농도는 1.0으로 설정했다.
- [0378] 제논광의 조사 전후에서의 화합물 잔존율(%)을 하기 식으로부터 산출하고, 하기 평가 기준에 근거하여, 평가했다. 평가 결과를 표 1에 정리했다.
- [0379] 또한, 화합물 잔존율(%)이 높을수록, 화상에 포함되는 프탈로사이아닌 화합물이 내광성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0380] $\text{화합물 잔존율}(\%) = (\text{제논광의 조사 후의 솔리드 이미지의 반사 농도}) / (\text{제논광의 조사 전의 솔리드 이미지의 반사 농도} = 1.0) \times 100$
- [0381] (평가 기준)
- [0382] A: 화합물 잔존율이 80% 이상이었다.
- [0383] B: 화합물 잔존율이 70% 이상, 80% 미만이었다.
- [0384] C: 화합물 잔존율이 70% 미만이었다.
- [0385] <<응집 억제성 평가>>
- [0386] 상기 내광성 평가에 있어서 사용한 잉크젯 프린터에 의하여, 착색 조성물 1~착색 조성물 8 및 착색 조성물 A~착색 조성물 C를 이용하여, 100매의 종이(A4 사이즈) 상에 화상을 형성했다.
- [0387] 형성한 화상을 육안에 의하여 관찰하고, 하기 평가 기준에 근거하여, 평가했다. 평가 결과를 표 1에 정리했다.
- [0388] (평가 기준)
- [0389] A: 100매의 종이에 형성된 화상에 있어서, 흐림 등의 불균일이 보이지 않았다.
- [0390] B: 100매의 종이에 형성된 화상에 있어서, 약간 흐림 등의 불균일이 보였다.
- [0391] C: 100매의 종이에 형성된 화상에 있어서, 흐림 등의 불균일이 보였다.
- [0392] D: 100매의 종이에 형성된 화상에 있어서, 흐림 등의 불균일이 많이 보였다.
- [0393] <<보존 안정성 평가>>
- [0394] 오븐에 의하여 45℃로 한 환경에 있어서, 착색 조성물 1~착색 조성물 8 및 착색 조성물 A~착색 조성물 C를 7일간 보존했다.
- [0395] 보존 전후의 착색 조성물의 점도를 측정하고, 점도 증가 비율(보존 후의 점도-보존 전의 점도)/보존 전의 점도 $\times 100$ 을 구하여, 하기 평가 기준에 근거하여, 평가했다. 평가 결과를 표 1에 정리했다.

[0396] 또한, 착색 조성물의 점도는, 도키 산교(주)제의 점도계 RE85L(로터: 1° 34'×R24, 측정 범위 0.6~1200mPa·s)을 사용하고, 25℃로 온도 조절을 실시한 상태에서 측정했다.

[0397] (평가 기준)

[0398] A: 점도 증가 비율이, 10% 이하였다.

[0399] B: 점도 증가 비율이, 10% 초과였다.

[0400] [표 1]

	종류		2°~60°에 있어서의 회절 피크	3°~7°에 있어서의 회절 피크의 유무	내광성 평가	응집 억제성 평가	보존 안정성 평가
실시예 1	G-1	안료	4.26° 6.06° 6.20°	유	A	B	A
실시예 2	G-2	안료	4.32° 6.05°	유	A	A	A
실시예 3	G-3	안료	5.50°	유	A	A	A
실시예 4	G-4	안료	3.91° 4.13° 4.50°	유	A	A	A
실시예 5	G-5	안료	4.20° 5.71°	유	A	A	A
실시예 6	G-6	안료	3.93° 4.14° 4.29° 4.36° 5.37° 5.93°	유	A	A	A
실시예 7	G-7	안료	3.99° 5.28° 5.30°	유	A	A	A
실시예 8	G-8	안료	4.02° 5.78°	유	A	A	A
비교예 1	PG58	안료	25.5° 26.4°	무	A	C	B
비교예 2	G-9	염료	-	무	C	B	A
비교예 3	G-10	염료	-	무	C	B	A

[0401]

<실시예 9>

[0403] 20질량부의 안료 G-1과, 10질량부의 솔스퍼스(등록 상표) 32000(폴리머 분산제, 루브리졸사제, 중량 평균 분자량 32,000)과, 70질량부의 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(용매)를 혼합하고, 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈를 충전하며, 볼 밀을 이용하여 2시간 분산을 행하여, 안료 분산액 1A를 얻었다.

[0404] <실시예 10>

[0405] 안료 G-1을 안료 G-5로 변경한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여, 안료 분산액 5A를 얻었다.

[0406] <실시예 11>

[0407] 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트를, 3-에톡시프로피온산 에틸로 변경한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 하여, 안료 분산액 1B를 얻었다.

[0408] <실시예 12>

[0409] 20질량부의 안료 G-1과, 10질량부의 솔스퍼스(등록 상표) 32000(폴리머 분산제, 루브리졸사제, 중량 평균 분자량 32,000)과, 70질량부의 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트(용매)와, 7질량부의 N-메틸피롤리돈(아마이드 용매)을 혼합하고, 직경 0.5mm의 지르코니아 비즈를 충전하며, 볼 밀을 이용하여 2시간 분산을 행하여, 안료 분산액 1C를 얻었다.

[0410] <<평가>>

[0411] 안료 분산액 1A, 안료 분산액 5A, 안료 분산액 1B, 안료 분산액 1C에 대하여, 상기와 동일하게, 내광성 평가, 응집 억제성 평가 및 보존 안정성 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0412] [표 2]

	종류		2°~60° 에 있어서의 회절 피크	3°~7°에 있어서의 회절 피크의 유무	분산제의 함유	내광성 평가	응집 억제성 평가	보존 안정성 평가
실시예 9	G-1	안료	4.26° 6.06° 6.20°	유	유	A	A	A
실시예 10	G-5	안료	4.20° 5.71°	유	유	A	A	A
실시예 11	G-1	안료	4.26° 6.06° 6.20°	유	유	A	B	A
실시예 12	G-1	안료	4.26° 6.06° 6.20°	유	유	A	B	B

[0413]

[0414]

2022년 9월 29일에 출원된 일본 특허출원 2022-157096의 개시는 참조에 의하여 본 개시에 인용된다.

[0415]

본 개시에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술 규격이 참조에 의하여 인용되는 것이 구체적이고 또한 개개에 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 개시 중에 참조에 의하여 인용된다.

도면

도면1

