

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C09B 63/00

(11) 공개번호 특2000-0016141
(43) 공개일자 2000년03월25일

(21) 출원번호	10-1998-0709709	(87) 국제공개번호	WO 1997/45493
(22) 출원일자	1998년11월28일	(87) 국제공개일자	1997년12월04일
번역문제출일자	1998년11월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/07993		
(86) 국제출원출원일자	1997년05월13일		
(81) 지정국	AP ARIP0특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 케냐 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 오스트리아 스위스 독일 덴마크 핀란드 영국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그 루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본		
(30) 우선권주장	8/672,386 1996년05월30일 미국(US)		
(71) 출원인	엥겔하드 코포레이션 스티븐 아이. 밀러 미국 08830-0770 뉴저지주 아이셀린 피.오. 박스 770 우드 애비뉴 101 하이스, 바이론, 지. 미국 44023 오하이오주 차그린 폴스 캣츠 덴 로드16871 김영, 주성민		
(72) 발명자			
(74) 대리인			

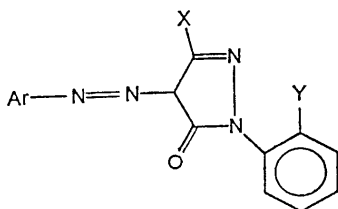
심사청구 : 없음

(54) 안료 조성물

요약

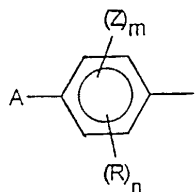
하기 화학식 1을 특징으로 하는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물이 개시되어 있다.

<화학식 1>



식 중, X는 히드록시카르빌, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술폰산 아마이드기이고, Y는 히드록시카르빌, 할로겐 또는 히드록시카르빌록시기이고, Ar은 하기 화학식 2를 특징으로 하는 방향족 잔기이다.

<화학식 2>



식 중, A는 할로겐기이고, Z는 각각 독립적으로 -COOH 또는 -SO₃H기이거나 또는 이러한 기들의 염이고, m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시카르빌, 히드록시카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드, 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이다.

아조 염료의 제조 방법, 이 방법에 의해 제조된 염료 조성물, 및 이러한 염료로부터 유도된 아조 안료도 또한 개시되어 있다. 상기 안료 조성물을 함유하는 도료, 잉크 및 플라스틱 조성물이 개시되어 있다.

명세서

기술분야

본 발명은 신규한 아조 녹황색 안료, 아조 염료, 이들의 제조 방법, 및 이러한 안료를 함유하는 도료, 플라스틱 및 잉크 조성물에 관한 것이다.

배경기술

컬러 인덱스 (Colour Index) (C.I.) 피그먼트 옐로우 (P.Y.) 14 및 17과 같은 디아릴리드 아조 옐로우는 플라스틱에 선명한 녹황색 색상을 부여하기 위해 전형적으로 과거 반 세기 동안 사용되어 왔다. 그러나, 아즈 (R. Az) 등의 문헌 (Dyes and Pigments, 15, 1 (1991))에는 대부분의 플라스틱 가공에 사용되는 온도 (예를 들어, 250-330 °C) 보다 낮은 온도인 200 °C를 넘는 온도에서 플라스틱이 가공되는 경우, 디아릴리드 옐로우는 잠재적 발암성 부산물 (예를 들어, 3,3'-디클로로벤지딘)로 분해되는 것으로 보고되어 있다. 따라서, 오늘날 대부분의 플라스틱 가공업자들은 아세토아세트-2-메틸아닐리드로 커플링되는 디아조화된 4-아미노-3-니트로벤젠-1-술포산의 칼슘 염인 C.I. 피그먼트 옐로우 62:1을 사용한다. C.I. P.Y. 62:1이 선명한 녹황색을 부여하지만, 이것은 착색 강도면에서 C.I. P.Y. 17의 단지 약 3분의 1이고, 보다 높은 플라스틱 가공 온도에서는 어두워지는 경향이 있다. 보다 양호한 열 안정성을 갖는 보다 강한 녹황색 안료가 요구된다.

1-페닐-3-메틸-5-피라졸론 또는 그의 유도체로 커플링시키므로써 제조되는 아조 옐로우 안료는 당업계의 보통의 숙련자들에게 공지되어 있으나, 이들 안료는 적황색이므로 C.I. P.Y. 62:1 및 C.I. P.Y. 17과 같은 녹황색을 대신하기에는 적합하지 않다.

예를 들어, 일본 특허 JP 제50-67841호 (1975년, Fuji Shikiso K.K.)에는 여러 피라졸론 유도체로 커플링되는 디아조화된 2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠-1-술포산의 알칼리 토금속 염인 적황색 안료가 개시되어 있으며, 이 안료에는 1-(4'-클로로페닐)-3-메틸-5-피라졸론 및 1-페닐-3-카르베톡시-5-피라졸론이 포함된다.

독일 공개공보 명세서 제2616981호에는 1-(3'-술포페닐)-3-메틸-5 피라졸론 (3-술포-PMP)으로 커플링되는 디아조화된 2-아미노-4,5-디클로로벤젠-1-술포산의 칼슘 염 (C.I. 피그먼트 옐로우 183)이 기재되어 있다.

미국 특허 제4,980,458호에는 3-술포-PMP로 커플링되는 디아조화된 2-아미노-4,5-디클로로벤젠-1-술포산의 혼합된 나트륨, 암모늄 또는 반-칼슘 염이 기재되어 있다. 미국 특허 제4,594,411호에는 3-술포-PMP로 커플링되는 디아조화된 2-아미노-5-아세틸아미노벤젠-1-술포산, 2-아미노-5-메톡시벤젠-1-술포산, 2-아미노-5-메틸벤젠-1-술포산 또는 2-아미노-5-클로로벤젠-1-술포산의 칼슘 염이 기재되어 있다.

미국 특허 제5,047,517호에는 3-술포-PMP로 커플링되는 디아조화된 2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠-1-술포산의 칼슘 염 (C.I. 피그먼트 옐로우 191)이 기재되어 있다. 독일 공개공보 명세서 제4111348호에는 3-술포-PMP로 커플링되는 디아조화된 2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠-1-술포산의 스트론튬 염이 기재되어 있다.

또한, 1-(4'-메틸페닐)-3-메틸-5-피라졸론 (PTMP)으로 커플링되는 디아조화된 3,3'-디클로로벤지딘으로부터의 안료는 C.I. 피그먼트 오렌지 34로서 공지되어 있다.

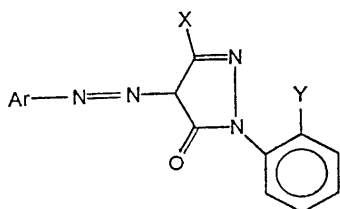
그러나, 상술한 특허 문헌에 기재되어 있는 안료들은 중간 색조의 황색 내지 적황색이다. 따라서, 색상 강도 및 열 안정성과 같은 특성에 있어서 개선된 성능을 나타내는 녹황색 안료는 여전히 요구된다.

<발명의 개요>

본 발명은 착색제로서 사용하기에 적합한 녹황색 안료, 이러한 안료의 제조에 유용한 염료 조성물 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

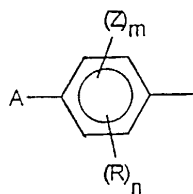
본 발명의 일 실시양태는 하기 화학식 1을 특징으로 하는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

화학식 1



식 중, X는 히드로카르빌, 카르복실산 에스테르, 술포산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술포산 아마이드기이고, Y는 히드로카르빌, 할로겐 또는 히드로카르빌록시기이고, Ar은 하기 화학식 2를 특징으로 하는 방향족 잔기이다.

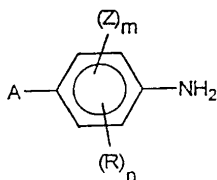
화학식 2



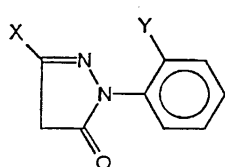
식 중, A는 할로겐기이고, Z는 각각 독립적으로 $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기이거나 또는 이러한 기들의 염이고, m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드로카르빌, 히드로카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이다.

본 발명의 또다른 실시양태는 (i) 하기 화학식 3을 특징으로 하는 1종 이상의 방향족 아민의 1종 이상의 디아조늄 성분을 (ii) 하기 화학식 4를 특징으로 하는 1종 이상의 커플링 성분으로 커플링시키는 것을 포함하는 아조 염료의 제조 방법에 관한 것이다.

화학식 3



화학식 4



식 중,

A는 할로겐기이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드로카르빌, 히드로카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이고, Z는 각각 독립적으로 $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기이거나 또는 이러한 기들의 염이고, m은 1 또는 2이며,

X는 히드로카르빌, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술폰산 아마이드기이고, Y는 히드로카르빌, 할로겐 또는 히드로카르빌록시기이다.

본 발명의 또다른 실시양태는 상기 방법에 의해 제조되는 아조 염료 조성물, 및 이들 염료의 금속화에 의해 제조되는 아조 안료에 관한 것이다.

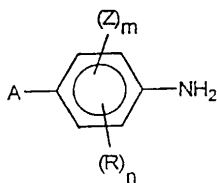
본 발명의 또다른 실시양태는 본 발명의 아조 안료 조성물을 함유하는 도료, 플라스틱 및 잉크 조성물에 관한 것이다.

〈바람직한 실시양태의 설명〉

상술한 바와 같이, 본 발명은 아조 안료, 아조 염료 및 이들의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 아조 염료는 먼저, 1개 이상의 산기 또는 알칼리 금속 또는 이들의 암모늄 염을 함유하는, 본 발명에 사용하기에 적합한 1종 이상의 방향족 아민을 디아조화시켜 디아조늄 성분을 형성하고, 그 후에 디아조늄 성분을 본 발명에 사용하기에 적합한 피라졸론 커플링제로 이루어진 커플링 성분으로 커플링시켜 원하는 염료를 형성하므로써 제조된다.

본 발명의 목적에 적합한 방향족 아민은 하기 화학식 3을 특징으로 하는 것들이다.

〈화학식 3〉



식 중, A는 할로겐기이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드로카르빌, 히드로카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이고, Z는 각각 독립적으로 -COOH 또는 -SO₃H기이거나 또는 이러한 기들의 염이고, m은 1 또는 2이다.

본 명세서 및 청구의 범위에서 사용되는 "히드로카르빌"이라는 용어는 실질적으로 기의 탄화수소 특성에 영향을 미치지 않는 에테르, 에스테르, 니트로 또는 할로겐과 같은 치환기를 함유할 수 있는 탄화수소기를 포함하는 것을 의미한다.

본 발명에 사용하기에 적합한 방향족 아민은 파라 위치에서 치환된 할로겐 기를 갖고, 각각 독립적으로 할로겐, 히드로카르빌, 히드로카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기인 0, 1 또는 2 R기를 함유할 수 있다. 할로겐기는 임의의 할로겐일 수 있지만, 염소 및 브롬이 일반적으로 사용되며, 염소는 할로겐 치환기의 가장 바람직한 예이다. 히드로카르빌기는 독립적으로 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬 또는 알카릴기일 수 있다. 예를 들어, R이 치환되지 않은 아릴기인 경우, 방향족 아민은 비페닐 아민이다. R이 알킬기인 경우, 알킬기는 일반적으로 탄소 원자 1 내지 4개를 함유할 것이다. 본 명세서에 사용되는 "저급 알킬"은 탄소 원자 1 내지 4개를 함유하는 알킬기를 의미한다. R이 히드로카르빌록시기인 경우, 히드로카르빌 잔기는 상기 논의된 임의의 히드로카르빌기일 수 있지만, 히드로카르빌록시기는 일반적으로 탄소 원자 1 내지 약 4 또는 그 이상을 함유하는 알콕시기이다. 바람직한 R기는 메틸, 에틸 및 클로로기이다.

본 발명에 사용하기에 적합한 방향족 아민은 또한 1 또는 2개의 -COOH 및 -SO₃H 산기, 또는 이들의 염을 함유한다. 한 바람직한 실시양태에서, 방향족 아민은 -SO₃H기 또는 그의 염을 함유한다. 바람직하게는, 이들 산기들은 아민기에 인접하게 존재한다 (오르쏘).

Z가 술폰산기이고 m이 1인 방향족 아민의 예에는 2-아미노-5-클로로-4-에틸벤젠-1-술폰산, 2-아미노-5-클로로-4-메틸벤젠-1-술폰산, 2-아미노-5-클로로벤젠-1-술폰산, 2-아미노-4,5-디클로로벤젠-1-술폰산, 2-아미노-5-브로모-4-에틸벤젠-1-술폰산 등이 포함된다.

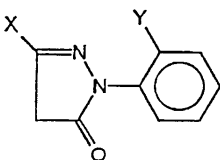
Z가 카르복실산기이고 m이 1인 방향족 아민의 예에는 2-아미노-5-클로로-4-메톡시벤조산, 2-아미노-5-클로로-4-메틸벤조산 등이 포함된다. 술폰산 및 카르복실산으로 치환된 방향족 아민은 그 자체로 사용되거나 또는 이들의 염으로서 사용될 수 있다. 바람직한 염의 예에는 나트륨 및 칼륨 염과 같은 알칼리 금속 염이 포함된다.

2종 이상의 임의의 방향족 아민의 혼합물은 본 발명의 범위내에 든다.

방향족 아민의 디아조화는 무기산과 같은 적절히 강한 산과 함께 알칼리 금속 아질산염 또는 저급 알킬 아질산염을 사용하는 당업계의 숙련자들에게 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 유용한 무기산의 예에는 염산 및 황산이 포함된다. 니트로실 황산도 또한 사용될 수 있다. 디아조화 반응은 약 -20 내지 +30 °C, 바람직하게는 0 내지 20 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 요구되는 것은 아니지만, 몇몇 디아조화 반응 (및 후속하는 커플링 반응)에는 비이온계, 음이온계 또는 양이온계 표면 활성제와 같은 표면 활성제, 및 임의로는 예를 들어, 방초산, 저급 알칸올, 디옥산, 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 디메틸 술폰, 피리딘 또는 N-메틸 피롤리돈과 같은 적절한 유기 용매를 포함시키는 것이 유리할 수 있다.

본 발명의 목적에 유용한 피라졸론 커플링제는 하기 화학식 4로 나타내진다.

〈화학식 4〉



식 중, X는 히드로카르빌, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술폰산 아마이드기이고, Y는 히드로카르빌, 할로겐 또는 히드로카르빌록시기이다. 히드로카르빌록시기는 일반적으로 탄소 원자 1 내지 약 4개를 함유한다. 전형적으로, X는 탄소 원자 1 또는 2개를 함유하는 저급 알킬기, 바람직하게는 에틸기이다. 유용한 X기로는 또한 탄소 원자 1 또는 2개를 함유하는 알코올의 카르복실산 에스테르, 바람직하게는 에틸 에스테르가 있다. 또다른 유용한 X기로는 아릴기, 바람직하게는 페닐기가 있다.

전형적으로, Y는 저급 알킬 또는 할로겐기이다. 할로겐기는 임의의 할로겐일 수 있으나, 염소 및 브롬이 일반적으로 사용되며, 염소는 할로겐 치환기의 가장 바람직한 예이다. 일반적으로, 저급 알킬기는 탄소 원자 1 또는 2개를 함유하고, 메틸기는 바람직한 치환기이다. 특히 유용한 실시양태는 Y가 메틸기인 경우이다.

본 발명의 목적에 유용한 피라졸론 커플링제의 예에는 1-(2'-메틸페닐)-3-메틸-5-피라졸론, 1-(2'-클로로페닐)-3-메틸-5-피라졸론, 1-(2'-메톡시페닐)-3-메틸-5-피라졸론, 1-(2'-메틸페닐)-3-카르베톡시-5-피라졸론 등이 포함된다.

임의의 피라졸론 성분 2종 이상의 혼합물은 본 발명의 범위내에 든다.

본 발명의 목적에 유용한 커플링 반응은 바람직하게는 디아조늄 성분을 커플링 성분에 첨가함으로써 수행될 수 있으나, 커플링 성분이 디아조늄 성분에 첨가될 수도 있다. 커플링은 일반적으로 약 -20 내지 약 80 °C, 바람직하게는 약 20 내지 약 65 °C의 온도에서 행해진다. 디아조화 반응에서와 같이, 커플링은 디아조화 반응에 대해 상술한 모든 것들과 같은 적절한 표면 활성제 또는 유기 용매의 존재하에 수행될 수 있다.

한 실시양태에서, 커플링 성분은 알칼리 금속 수산화물 수용액과 같은 염기성 용액에 용해되고, 아세트산과 같은 묽은 산을 사용하여 재침전된다.

또다른 실시양태에서, 디아조늄 성분은 일반적으로 화학양론적으로 약간 과량의 커플링 성분을 사용하여 커플링된다. 즉, 1 당량의 디아조늄 성분은 1 당량 보다 약간 많은 커플링 성분과 커플링된다.

본 발명의 또다른 실시양태에서, 본 발명의 안료의 분산성은 커플링 이전, 커플링 동안 또는 커플링이 완료된 후, 또는 하기에 논의되는 금속화 후에 알칼리-가용성 수지-유사 생성물을 첨가함으로써 개선될 수 있다. 여러 수지-유사 물질이 이러한 목적으로 첨가될 수 있고, 이들에는 예를 들어, 로진 수지, 중합체 로진, 수지 비누, 말레산로진 수지와 같이 화학적으로 변성된 로진 수지, 알키드 수지, 및 보다 높은 산가를 갖는 다른 합성 탄화수소 수지, 또는 이들 수지들의 조합물이 포함된다. 수지는 염을 형성할 수 있는 유리 카르복실기를 갖는 생성물중에 존재할 수 있거나 또는 부분적으로 또는 완전히 예를 들어, 알칼리 금속 이온을 갖는 염의 형태로 존재할 수 있다. 미분된 불용성 물질, 예를 들어 알칼리 토금속 황산염 및 탄산염, 이산화티탄 또는 점토 물질, 또는 매우 미분된 유기 플라스틱 물질의 존재하에 커플링 반응을 수행하는 것도 또한 유리할 수 있다.

상술한 커플링 반응에 의해 제조되는 아조 염료 조성물은 술폰산염 또는 카르복실산 염을 형성하는 2가 금속 염에 의해 금속화될 수 있다. 이것은 또한 레이킹 (laking)으로서 공지되어 있고, 아조 안료를 형성한다. 금속 염은 알칼리 토금속, 망간, 니켈 또는 아연, 또는 이들 금속의 2종 이상의 혼합물의 염일 수 있다. 알칼리 토금속 염이 바람직하다. SrCl_2 및 CaCl_2 와 같은 알칼리 토금속 염이 이러한 목적에 특히 유용하다. 금속화는 바람직하게는 존재하는 모든 디아조늄 성분의 커플링이 완료된 후에 금속 염을 염료에 첨가함으로써 달성될 수 있거나, 또는 디아조늄 성분에 금속 염을 포함시키므로써 염료가 형성될 때 금속화가 일어난다.

대부분의 응용분야에서, 충분한 밝기 및 착색 강도를 달성하기 위해 아조 안료를 가열하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 금속화 생성물은 상술한 수지 비누 또는 다른 가용성 수지의 존재하에 가압하에 100 °C를 넘는 온도에서, 또는 약 1 내지 3 시간 동안 환류 온도까지 가열될 수 있다.

금속화의 완료 후, 아조 안료는 여과에 의해 수계 반응 슬러리로부터 회수되어 안료의 프레스케이크 (presscake)를 형성하며, 이것은 커플링 반응에서 형성된 과량의 산, 염기 및 염이 제거되도록 열수 (예를 들어, 40-60 °C)로 세척된다. 프레스케이크는 전형적으로 그의 체적의 약 10 내지 20 배의 열수로 세척된다. 필터 케이크는 일반적으로 여과물이 염소 이온에 대해 단지 약간 양의 시형값을 제공할 때까지 세척된다. 세척된 프레스케이크는 건조되고 분쇄되어 조 분말 또는 미분된 분말의 형태로 사용될 수 있다. 별법으로, 본 발명의 아조 안료는 올레오수지상 전색제내로 분산되어 플러싱된 기재가 제조되거나, 또는 수성 전색제내로 분산되어 수분산액이 제조될 수 있다.

본 발명의 안료 조성물은 개선된 색상 강도, 열 안정성을 제공하며, 플라스틱, 도료 및 잉크의 착색제로서 유용하다.

따라서, 본 발명은 또한 다량의 도료 전색제, 잉크 전색제 또는 플라스틱, 및 소량의 본 발명의 조성물로 이루어지는 도료, 잉크 및 플라스틱 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 조성물이 유용한 도료, 잉크 및 플라스틱 조성물은 당업계의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 그 예로는 인쇄 잉크, 래커, 열가소성 및 열경화성 물질, 천연 수지 및 합성 수지, 폴리스티렌 및 그의 혼합된 중합체, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 폴리아크릴산 화합물, 폴리비닐 화합물, 예를 들어 폴리비닐 클로라이드 및 폴리비닐 아세테이트, 폴리에스테르 및 고무, 및 또한 비스코스로 제조된 필라멘트, 및 셀룰로스 에테르, 셀룰로스 에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 예를 들어 폴리글리콜 테레프탈레이트, 및 폴리아크릴로니트릴이 포함된다. 이것은 또한 대체로 종이의 안료 인쇄 및 채색에 유용하다.

우수한 내열성으로 인해, 안료는 특히 예를 들어, 폴리스티렌 및 그의 혼합된 중합체, 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 및 상응하는 혼합된 중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리에스테르, 특히 폴리에틸렌 글리콜 테레프탈레이트 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 및 폴리에스테르 기재의 상응하는 혼합된 축합 생성물과 같은 플라스틱의 채색에 대체로 적합하다.

예를 들어, 잉크 (R.H. Leach, editor, "The Printing Ink Manual", Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., London (1988), 특히 282-591 페이지), 도료 (C.H. Hare, "Protective Coatings", Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), 특히 63-288 페이지), 및 플라스틱 (T.G. Webber, "Coloring of Plastics", John Wiley & Sons, New York (1979), 특히 79-204 페이지)에 관해서는 선행문헌 참조. 상기 참고문헌들은 본 명세서에서 잉크, 도료 및 플라스틱 조성물의 이들의 교시에 대해 참고문헌으로서 인용되고, 본 발명의 조성물이 사용될 수 있는 배합물 및 전색제는 일정량의 착색제를 포함한다. 예를 들어, 안료는 오프셋 석판 잉크에 10 내지 15%의 수준으로 사용될 수 있고, 나머지는 겔화되거나 겔화되지 않은 탄화수소 수지, 알키드 수지, 왁스 화합물 및 지방족 용매를 함유하는 전색제이다. 안료는 또한 예를 들어, 이산화티탄, 아크릴계 락티스 (lactices), 유착제, 물 또

는 용매를 포함할 수 있는 다른 안료와 함께 내부 도료 조성물에 1 내지 10%의 수준으로 사용될 수 있다. 안료는 또한 예를 들어, 폴리에틸렌에 플라스틱 색상 농도 20 내지 30% 수준으로 사용될 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명의 조성물 및 이들의 제조 방법을 예증한다. 하기 실시예, 그밖에 명세서 및 청구의 범위에서 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량부 및 중량%이고, 온도는 섭씨 온도이며, 압력은 대기압이거나 또는 그 근방이다.

실시예

<실시예 1>

수산화나트륨 4 부를 함유하는 열수 (~60 °C) 370 부에 2-아미노-5-클로로-4-메틸벤젠-1-술폰산 (C 아민) 22.2 부를 용해시키고, 20. 보메 염산 26.0 부를 사용하여 C 아민을 재침전시키고, 얼음을 첨가하여 0 °C의 슬러리로 만들고, 물 21 부에 용해된 아질산나트륨 7.0 부를 첨가하고, 슬러리를 0-10 °C에서 60 분 동안 교반시키므로써 디아조 슬러리를 제조하였다.

수산화나트륨 4.5 부를 함유하는 물 300 부에 1-(2'-클로로페닐)-3-메틸-5-피라졸론 (OCPMP) 23.0 부를 용해시키고, 10% 아세트산 67.5 부를 사용하여 OCPMP를 재침전시키고, pH를 6.5로 조정하고, 슬러리를 65 °C로 가열하므로써 커플링제 슬러리를 제조하였다.

10% 수산화나트륨을 첨가하므로써 pH를 6.0-6.5로 유지하고 온도를 60-65 °C로 유지하면서 20 분에 걸쳐 디아조 슬러리를 커플링제 슬러리로 커플링시켰다. 슬러리를 1 시간 동안 교반시킨 후, 얻은 슬러리 1을 동일한 양으로 4 부분으로 분리하였다.

<실시예 1-1>

40-45 °C의 슬러리 1 한 부분 (525 부)에 30% 염화칼슘 2수화물 용액 12.3 부를 첨가하였다. 이어서, 슬러리를 가열하여 30 분 동안 끓이고, 40 °C 미만으로 냉각하여 여과시켰으며, 필터케이트를 세척하여 70 °C에서 방새 건조시켰으며, 오스터라이저 (Osterizer)에서 분쇄하여 실시예 1-1의 미분 안료를 얻었다.

<실시예 1-2>

염화칼슘 용액 대신에 30% 질산스트론튬 용액 17.6 부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 1-2의 안료를 얻었다.

<실시예 1-3>

염화칼슘 용액 대신에 10% 황산망간 1수화물 용액 42.5 부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 1-3의 안료를 얻었다.

<실시예 1-4>

염화칼슘 용액 대신에 30% 황산아연 7수화물 용액 24.0 부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 1-4의 안료를 얻었다.

<실시예 2>

OCPMP 슬러리가 고온의 10% 아세트산에 용해된 N-탈로우알킬 프로필렌디아민 2.2 부를 함유하고, 커플링 동안 pH를 5.0-5.2로, 온도를 27-25 °C로 유지하고, 염화칼슘 용액을 25 °C에서 첨가하고, 안료 슬러리를 10 분 동안 60-65 °C로 가열하여 유지한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 2의 안료를 얻었다.

<실시예 3>

커플링 동안 pH를 5.0-5.2로, 온도를 27-25 °C로 유지하고, 커플링 후에 pH를 7.1로 높이고, 고온의 10% 수산화나트륨에 용해된 스테이벨리트 (Staybelite) 로진 용액 4.8 부를 첨가하고, 염화칼슘 용액을 27 °C에서 첨가하고, 안료 슬러리를 10 분 동안 60-65 °C로 가열하여 유지한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 3의 안료를 얻었다.

<실시예 4>

OCPMP를 용해시켜 재침전시키지 않고, 그의 슬러리가 황산화 피마자유의 나트륨 염 4.6 부 및 아세트산나트륨 9.6 부를 함유하고, 염화칼슘 용액을 65 °C에서 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 4의 안료를 얻었다.

<실시예 5>

C 아민 대신에 2-아미노-5-클로로-4-메틸벤젠-1-술폰산 (에틸 C 아민) 23.7 부를 사용하여 디아조를 제조하고, OCPMP를 용해시켜 재침전시키지 않고, 그의 슬러리가 황산화 피마자유의 나트륨 염 2.3 부 및 아세트산나트륨 9.6 부를 함유하고, 염화칼슘 용액을 65 °C에서 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 5의 안료를 얻었다.

<실시예 6>

C 아민 대신에 2-아미노-5-클로로-4-메틸벤젠-1-술폰산 (에틸 C 아민) 23.7 부를 사용하여 디아조를 제조하고, OCPMP 슬러리가 고온 (~50 °C)의 10% 아세트산에 용해된 N-탈로우알킬 프로필렌디아민 2.2 부를 함유하고, 커플링 동안 pH를 5.0-5.2로, 온도를 25-22 °C로 유지하고, 커플링 후 pH를 9.2로 높이고, 염화칼슘 용액을 23 °C에서 첨가하고, 안료 슬러리를 15 분 동안 끓인 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 6의 안료를 얻었다.

<실시예 7>

1-(2-메틸페닐)-3-메틸-5-피라졸론 21.1 부를 사용하여 커플링제를 제조하고, 염화칼슘을 47 °C에서 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 실시예 9의 안료를 얻었다.

<대조예 1>

1-(4'-클로로페닐)-3-메틸-5-피라졸론 23.0 부를 사용하여 커플링제를 제조하고, N-탈로우알킬 프로필렌디아민 2.2 부를 고온 (~50 °C)의 10% 아세트산에 용해시켜 pH를 5.2로 조정하고, 커플링 동안 pH를 5.0-5.2로 유지하고, 염화칼슘 용액을 100 °C에서 첨가하고, 슬러리를 10 분 동안 끓인 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 대조예 1의 안료를 얻었다.

<대조예 2>

2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠-1-술폰산 (2B 산) 22.2 부를 사용하여 디아조를 제조하고, 1-(4'-클로로페닐)-3-메틸-5-피라졸론 23.0 부를 사용하여 커플링제를 제조하고, N-탈로우알킬 프로필렌디아민 2.2 부를 고온 (~50 °C)의 10% 아세트산에 용해시켜 pH를 5.2로, 온도를 25 °C로 조정하고, 커플링 동안 pH를 5.0-5.2로, 온도를 25-21 °C로 유지하고, 슬러리를 30 분 동안 끓인 후에 염화칼슘 용액을 첨가하고, 이어서 추가로 10 분 동안 끓인 것을 제외하고는 실시예 1-1의 수순을 반복하여 대조예 2의 안료를 얻었다.

<안료의 시험>

색채효과에 대해, 안료를 고밀도 폴리에틸렌 사출 성형 칩에서 1:19 (안료:이산화티탄)의 농도로 하기와 같이 시험하였다: 안료 0.125 부, 이산화티탄 2.375 부 및 고밀도 폴리에틸렌 (솔베이 (Solvay) T50-2000-G) 500 부의 혼합물을 도료 셰이커상에서 셰이킹하여 균일하게 만든 후, 30 톤 바텐펠트 (Battenfeld)기에서 232 °C에서 사출 성형시켰다. 맥베스 컬러-아이 (Macbeth Color-Eye) (거울 부재가 포함됨, 광역)로 성형 칩의 분광광도 값을 측정하여 시바 이르갈리트 옐로우 (Ciba Irgalite Yellow) WSR (C.I. P.Y. 62:1)에 대한 겉보기 강도 및 광원 D 10 도하에서의 CIE L*a*b* 색조 각을 얻어 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

안료	겉보기 강도 (%)	색조 각 (°)
옐로우 WSR (P.Y. 62)	표준 (K/S=2.6464)	95.0
실시예 1-1	+76	92.5
실시예 1-2	+64	92.4
실시예 1-3	+69	92.9
실시예 1-4	+44	93.3
실시예 2	+62	92.1
실시예 3	+18	93.5
실시예 4	+77	92.6
실시예 5	+78	92.5
실시예 6	+65	93.2
실시예 7	+68	90.6
대조예 1	+51	87.8
대조예 2	+62	84.2
옐로우 HGR (P.Y. 191)	+32	86.4
옐로우 K2270 (P.Y. 183)	+27	84.6

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예들의 안료는 높은 녹색 색조 각을 나타내었고, P.Y. 62 보다 훨씬 더 큰 강도를 나타냈으며 (일반적으로 60-80%만큼), 일반적으로 대조예, P.Y. 191 및 P.Y. 183 보다 상당히 더 강한 색상 강도를 나타내었다. 대조적으로, 대조예들의 안료는 본 발명의 실시예들의 녹색 색조 보다는 중간/적색 색조의 P.Y. 191 및 P.Y. 183에 유사한 색조이었다. 본 발명의 실시예들의 황색 안료는 예상외로 P.Y. 62의 녹색 색조를 나타낸 반면, 대조예들의 안료는 선행기술의 피라졸론 안료의 예상되는 중간/적색 색조이었다.

열 안정성을 위해, 안료를 고밀도 폴리에틸렌 사출 성형 칩에서 0.1 phr 매스톤 (masstone)으로서 하기와 같이 시험하였다: 안료 0.50 부 및 고밀도 폴리에틸렌 (솔베이 T50-2000-G) 500 부의 혼합물을 도료 셰이커상에서 셰이킹하여 균일하게 만든 후, 30 톤 바텐펠트기에서 90 초 동안 다양한 온도로 유지시킨 후에 사출 성형시켰다. 성형 칩에 대해 232 °C에서 맥베스 컬러-아이 (거울 부재가 포함됨, 광역)로 성형 칩의 분광광도 값을 측정하여 헌터 (Hunter) CIELab 델타 E, 델타 L 및 델타 b 값을 얻었으며, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

델타 E			델타 L		델타 b	
온도 (°C)	WSR	실시예 2	WSR	실시예 2	WSR	실시예 2
246	2.14	0.29	0.76	-0.18	0.14	0.10
260	4.62	1.90	1.54	-0.82	0.13	-0.23

274	7.99	2.34	2.70	-0.88	0.05	-0.21
288	8.04	2.58	2.58	-0.92	-0.24	-0.13
316	7.85	1.62	-3.89	-0.52	-5.23	-0.13

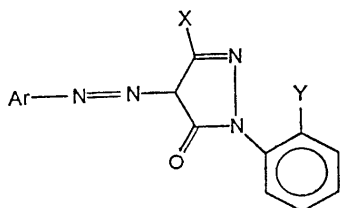
상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 2의 안료는 246 °C에서는 무시할만큼 델타 E 값을 나타내었으나, 260 °C 내지 316 °C에서는 비교적 일정한, 작은 델타 E 값 (1.6-2.6)을 나타내었다. 대조적으로, P.Y. 62 (WSR)는 246 °C에서 작은 델타 E 값을, 260 °C 내지 316 °C에서는 큰 델타 E 값을 나타내었다. 이와 같이 더 낮은 델타 E 값에 의해, 본 발명에서 열 안정성이 예상외로 상당히 개선되었음이 예증된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

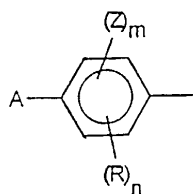
하기 화학식 1을 특징으로 하는 1종 이상의 화합물을 포함하는 조성물.

〈화학식 1〉



식 중, X는 히드록카르빌, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술폰산 아마이드기이고, Y는 히드록카르빌, 할로겐 또는 히드록카르빌록시기이고, Ar은 하기 화학식 2를 특징으로 하는 방향족 잔기이다.

〈화학식 2〉



식 중, A는 할로겐기이고, Z는 각각 독립적으로 -COOH 또는 -SO₃H기이거나 또는 이러한 기들의 염이고, m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드록카르빌, 히드록카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이다.

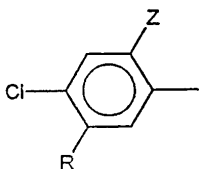
청구항 2

제1항에 있어서, X가 저급 알킬기인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, Ar이 하기 화학식 5의 방향족 잔기인 조성물.

화학식 5



식 중, R은 할로겐, 히드록카르빌, 히드록카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, Z는 -COOH 또는 -SO₃H기이거나 또는 이들의 염이다.

청구항 4

제1항에 있어서, X가 저급 알킬기이고, Y가 저급 알킬기 또는 클로로기인 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, X가 메틸기이고, Y가 클로르기인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, n이 1이고, R이 에틸기이고, Z가 $-SO_3H$ 기 또는 그의 염이고, m이 1인 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산 염이 알칼리 금속 또는 암모늄 염인 조성물.

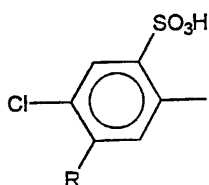
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 산 염이 알칼리 토금속, 망간, 니켈 또는 아연 염인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, Ar이 하기 화학식 6의 방향족 잔기인 조성물.

화학식 6

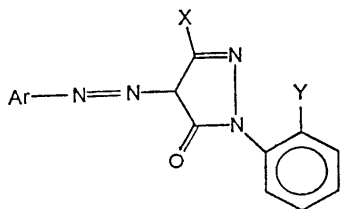


식 중, R은 할로겐 또는 저급 알킬기이다.

청구항 10

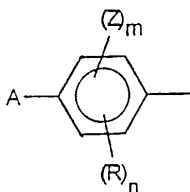
하기 화학식 1의 1종 이상의 화합물을 포함하는 아조 안료 조성물.

〈화학식 1〉



식 중, X는 히드록시카르빌, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술폰산 아마이드기이고, Y는 히드록시카르빌, 할로겐 또는 히드록시카르빌록시기이고, Ar은 하기 화학식 2를 특징으로 하는 방향족 잔기이다.

〈화학식 2〉



식 중, A는 할로겐기이고, Z는 각각 독립적으로 $-COOH$ 또는 $-SO_3H$ 기의 염이고, m은 1 또는 2이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드록시카르빌, 히드록시카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이다.

청구항 11

제10항에 있어서, Z가 알칼리 토금속, 망간, 니켈 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된 2가 금속의 술폰산 염인 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서, X 및 Y가 각각 저급 알킬기이고, a가 1인 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, X 및 Y가 메틸기인 조성물.

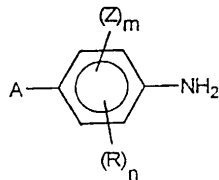
청구항 14

제10항에 있어서, n이 1이고, R이 에틸기 또는 클로르기인 조성물.

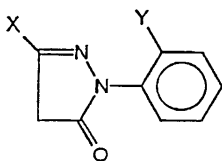
청구항 15

(i) 하기 화학식 3을 특징으로 하는 1종 이상의 방향족 아민의 1종 이상의 디아조늄 성분을 (ii) 하기 화학식 4의 1종 이상의 커플링 성분으로 커플링시키는 것을 포함하는 아조 염료의 제조 방법.

〈화학식 3〉



〈화학식 4〉



식 중,

A는 할로겐기이고, R은 각각 독립적으로 할로겐, 히드로카르빌, 히드로카르빌록시, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드, 이미다졸론, 술폰산 아마이드 또는 니트로기이고, n은 0, 1 또는 2이고, Z는 각각 독립적으로 -COOH 또는 -SO₃H기이거나 또는 이러한 기들의 염이고, m은 1 또는 2이며,

X는 히드로카르빌, 카르복실산 에스테르, 술폰산 에스테르, 카르복실산 아마이드 또는 술폰산 아마이드기이고, Y는 히드로카르빌, 할로겐 또는 히드로카르빌록시기이다.

청구항 16

제15항에 있어서, X 및 Y가 저급 알킬기이고, a가 1인 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, X 및 Y가 메틸기이고, R이 에틸기 또는 클로르기이고, n이 1이고, Z가 -SO₃H기 또는 그의 염이고, m이 1인 방법.

청구항 18

제15항에 따라 제조된 아조 염료가 1개 이상의 알칼리 토금속, 망간, 니켈 또는 아연으로 금속화되는 방법.

청구항 19

제15항의 방법에 따라 제조된 조성물.

청구항 20

제18항의 방법에 따라 제조된 조성물.

청구항 21

도료 전색제 및 제10항의 조성물을 포함하는 도료 조성물.

청구항 22

도료 전색제 및 제18항의 조성물을 포함하는 도료 조성물.

청구항 23

다량의 잉크 전색제 및 제10항의 조성물을 포함하는 잉크 조성물.

청구항 24

잉크 전색제 및 제18항의 조성물을 포함하는 잉크 조성물.

청구항 25

플라스틱 물질 및 제10항의 조성물을 포함하는 플라스틱 조성물.

청구항 26

플라스틱 물질 및 제18항의 조성물을 포함하는 플라스틱 조성물.