



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0038248
(43) 공개일자 2008년05월02일

(51) Int. Cl.

C09B 23/06 (2006.01) *C09B 69/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7007171

(22) 출원일자 2008년03월25일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년03월25일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/065331

국제출원일자 2006년08월16일

(87) 국제공개번호 WO 2007/023112

국제공개일자 2007년03월01일

(30) 우선권주장

05107843.4 2005년08월26일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.

스위스 체하-4057 바젤 클라이스트라쎄 141

(72) 발명자

파일러 레온하르트

독일 79589 빙첸 외틀링거블릭 6

라이만 토마스

스위스 체하-4334 시셀린 보데네커슈트라쎄 15데

(74) 대리인

이범래

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 옥소놀 염료를 함유하는 착색제 조성물

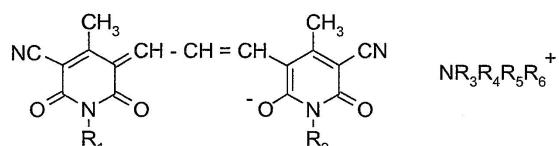
(57) 요 약

본 발명은

화학식 I의 옥소놀 염료(i) 및

하나 이상의 셀룰로스 니트레이트 결합제(ii)를 포함하는 착색제 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₂-C₆알킬 잔기이고,R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나, 하이드록시- 또는 아미노-치환될 수 있으며 임의로 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₄알킬 잔기이며,R₆은 치환되지 않거나, 하이드록시- 또는 아미노-치환될 수 있으며 임의로 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₄알킬 잔기이다.

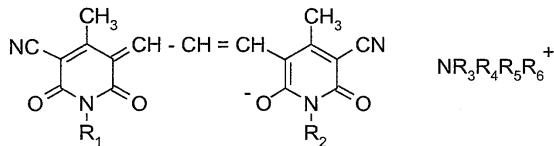
특허청구의 범위

청구항 1

화학식 I의 옥소놀 염료(i) 및

하나 이상의 셀룰로스 니트레이트 결합제(ii)를 포함하는 착색제 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₂-C₆알킬 잔기이고,

R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나, 하이드록시- 또는 아미노-치환될 수 있으며 임의로 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₄알킬 잔기이며,

R₆은 치환되지 않거나, 하이드록시- 또는 아미노-치환될 수 있으며 임의로 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₄알킬 잔기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 프탈레이트, 시트레이트 및 아디페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 가소제를 추가로 포함하는, 착색제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₄-C₅알킬 잔기인, 착색제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 n-부틸 또는 n-펜틸 잔기인, 착색제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₂-C₆알킬 잔기인, 착색제 조성물.

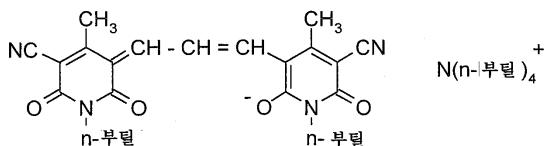
청구항 6

제5항에 있어서, R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 각각 n-부틸 잔기인, 착색제 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 화학식 II의 착색제 조성물.

화학식 II



청구항 8

하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료 및/또는 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 착색제 조성물을 반-합성 또는 합성 소수성 섬유 재료에 도포하거나, 혼입시킴을 포함하는, 반-합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 날염방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 반-합성 또는 합성 소수성 섬유 재료가 폴리에스테르 섬유를 포함하는 날염방법.

청구항 10

하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료 및/또는 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 착색제 조성물을 종이, 플라스틱 필름 또는 금속 포일에 도포하거나, 혼입시킴을 포함하는, 종이, 플라스틱 필름 또는 금속 포일의 착색 또는 날염(printing) 방법.

청구항 11

반-합성 또는 합성 소수성 섬유 재료, 종이, 플라스틱 필름 또는 금속 포일의 착색 또는 날염시 하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료 및/또는 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 착색제 조성물의 용도.

청구항 12

제8항 내지 제10항 중의 어느 한 항의 방법에 따라 수득한 착색 또는 날염된 재료.

청구항 13

잉크-젯 날염시 하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료 및/또는 제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 착색제 조성물의 용도.

명세서

- <1> 본 발명은 열안정성 옥소놀 염료 및 이를 포함하는 착색제 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 날염용 착색제에서 및 중합체성 물질을 착색시키기 위한 열안정성 옥소놀 염료의 용도에 관한 것이다.
- <2> 옥소놀 염료와 적외선-흡수성 그룹을 갖는 중합체의 배합물이 국제 공개공보 제WO 2001/94123호로부터 공지되어 있다.
- <3> 일본 공개특허공보 제2001-342364호에는 일반적으로 날염용 착색제에서 및 또한 고도로 가용성인 화합물의 언급 없이 추가의 적용시 옥소놀 염료의 용도가 기재되어 있다.
- <4> 하나 이상의 옥소놀 염료 및 하나 이상의 금속 착물을 포함하는 조성물이 국제 공개공보 제WO 03/042989호로부터 공지되어 있다.
- <5> 몇몇 옥소놀 염료, 이의 제조방법 및 플라스틱 또는 중합체성 입자의 착색방법 및 날염용 잉크 및 날염용 착색제에서의 이의 용도가 국제 공개특허공보 제WO 05/030876호에 기재되어 있다.
- <6> 영국 공개특허공보 제2,156,373호에는 사진용 어셈블리에 사용하기 위한 표백가능한 염료, 예를 들면, 화학식 II의 화합물이 교시되어 있다.

화학식 II

- <7>
- <8> 이들 표백가능한 염료는 사진용 어셈블리에 혼입되는 경우, 진행 동안 사진에 유용한 종을 방출시킨다.
- <9> 본 발명의 목적은, 유기 용매에 매우 쉽게 용해되고 단지 드물게 물에 용해되며 80°C 이하의 온도에서 안정하고

가용성 날염용 염료, 목재 착색제(wood stains)로서 및 극성 플라스틱의 착색시 사용될 수 있는, 높은 착색 강도를 갖는 화합물을 제공하는 것이다. 이는, 현재까지 공지된 화합물을 사용하여 만족스럽게 성취될 수 없었다. 당해 기술분야에 공지된 옥소놀 염료는 유기 용매에 충분히 가용성이지 않으며 승온에서 바람직한 안정성을 갖지 않는다. 당해 기술분야에 공지된 옥소놀 염료는 약 30°C의 온도에서 이미 종종 개시되는 고체-상태 소결에 대한 강한 경향을 나타낸다.

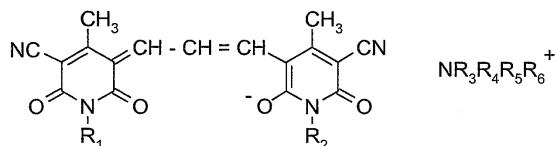
<10> 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 질소원자에 결합한 저분자량 알킬 쇄를 함유하는, 선택된 암모늄염 형태의 특정 옥소놀 염료가 상기한 목적을 실질적인 정도로 성취함이 밝혀졌다. 국제 공개공보 제W0 05/030876호의 교시는 착색 강도가 높으며 유기 용매에 충분히 가용성인 옥소놀 염료에 대해서만 촛점이 맞추어져 있다. 대조적으로, 본 발명은, 고체 상태에서의 개선된 내열성으로 인해 우수한 저장 안정성에 대한 최근의 시장 요구조건을 충족 시킴을 추가의 특징으로 하는 옥소놀 염료에 대해 교시되어 있다.

<11> 본 발명은

<12> 하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료(i) 및

<13> 하나 이상의 셀룰로스 니트레이트 결합제(ii)를 포함하는 착색제 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



<14>

<15> 상기 화학식 I에서,

<16> R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₂-C₆알킬, 바람직하게는 C₄-C₅알킬 잔기이고,

<17> R₃, R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환되지 않거나, 하이드록시- 또는 아미노-치환될 수 있으며 임의로 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₄알킬 잔기이며,

<18> R₆은 치환되지 않거나, 하이드록시- 또는 아미노-치환될 수 있으며 임의로 산소원자에 의해 차단될 수 있는 C₂-C₁₄알킬 잔기이다.

<19> 임의로, 본 발명에 따르는 착색제 조성물은 프탈레이트, 시트레이트 및 아디페이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 가소제를 추가로 포함한다.

<20> R₁ 및/또는 R₂가 n-부틸 또는 n-펜틸인 착색제 조성물이 특히 바람직하다.

<21> R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 각각 독립적으로 선형 또는 분지형 C₂-C₆알킬 잔기인 착색제 조성물이 또한 바람직하고, R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 각각 n-부틸 잔기인 착색제 조성물이 보다 바람직하다.

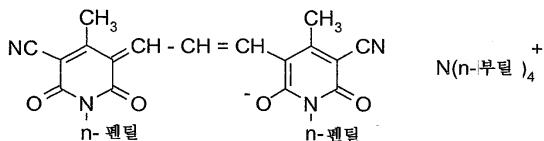
<22> 화학식 II, III 또는 IV의 옥소놀 염료를 포함하는 착색제 조성물이 특히 바람직하다.

<23> 화학식 II



<24>

화학식 III



<25>

화학식 IV



<26>

<27> 화학식 I의 옥소놀 염료 및 본 발명에 따르는 착색제 조성물은 날염용 착색제 또는 날염용 페이스트를 제조하는데 적합하다.

<28> 결합제로서 사용되는 본 발명의 착색제 조성물의 셀룰로스 니트레이트는 문자량 및 질소 함량과 같은 이러한 인자들이 크게 변할 수 있다. 질소 함량이 약 13중량% 이하인 셀룰로스 니트레이트가 바람직하다. 질소 함량이 약 11.5 내지 약 13중량%인 셀룰로스 니트레이트가 특히 바람직하다. 상이한 점도 및 상이한 질소 함량에서의 광범위한 범위의 셀룰로스 니트레이트가 유용하다. 결합제는 유기 용매 또는 이의 혼합물에 쉽게 용해되어야 한다. 예를 들면, 에탄올과 같은 저급 알콜에서 적합한 용해도를 나타내는 알콜 가용성 셀룰로스 니트레이트가 바람직하다. 그러나, 케톤 가용성 셀룰로스 니트레이트도 적합하다.

<29> 셀룰로스 니트레이트 대신에, 폴리(염화비닐-코비닐 아세테이트)가 하나 이상의 화학식 I[여기서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 상기 정의한 바와 같다]의 옥소놀 염료를 포함하는 착색제 조성물에서 결합제로서 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 폴리(염화비닐-코비닐 아세테이트)의 문자량은 약 15,000 내지 약 44,000이며, 유리 전이온도는 약 40 내지 약 80°C이다.

<30> 본 발명에 따르는 착색제 조성물을 사용하여 날염용 착색제 또는 날염용 페이스트를 제조하기 위해, 가소제를 첨가하여 형성된 잉크 이미지에 대해 충분한 방수성 및 내마모성을 제공하는 것이 바람직하다. 가소제는 바람직하게는 디부틸프탈레이트, 디페닐프탈레이트, 디메틸프탈레이트, 디사이클로헥실프탈레이트, 부틸프탈릴 부틸글리콜레이트 및 부틸벤질프탈레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 알킬 또는 아릴 프탈레이트이다. 시트르산 에스테르도 적합하다.

<31> 본 발명은 또한 임의로 기타 염료와 함께 날염용 착색제 또는 날염용 페이스트를 제조하기 위한 화학식 I의 옥소놀 염료 또는 본 발명에 따르는 착색제 조성물의 용도, 및 수득한 날염용 착색제 또는 날염용 페이스트에 관한 것이다.

<32> 날염용 착색제 또는 날염용 페이스트에 첨가될 옥소놀 염료의 양은 목적하는 착색 강도에 따르는데; 일반적으로, 날염될 물질을 기준으로 하여, 0.01 내지 15중량%, 특히 0.02 내지 10중량%의 양이 적합한 것으로 입증되었다.

<33> 날염을 위해, 통상적인 증점제, 예를 들면, 개질되거나 비개질된 천연 제품, 예를 들면, 알기네이트, 브리티쉬 고무(British gum), 아라비아 고무, 결정 고무, 캐롭 가루(carob flour), 트라가칸트, 카복시메틸 셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스, 전분 또는 합성 제품, 예를 들면, 폴리아크릴아미드, 폴리아크릴산 또는 이의 공중합체, 또는 폴리비닐 알콜이 사용될 것이다.

<34> 날염용 페이스트는 또한, 경우에 따라, 산 공여체, 예를 들면, 부티로락톤 또는 인산수소나트륨, 방부제, 봉쇄제, 유화제, 유기 용매, 예를 들면, 알콜, 에스테르, 툴루엔 및 크실렌, 결합제, 예를 들면, 니트로셀룰로스 및 비닐 공중합체, 연화제, 예를 들면, 시트르산, 산화제, 탈기제, 광안정화제 및 UV 안정화제를 포함한다.

<35> 날염을 위해, 날염용 페이스트를 날염될 재료의 전체 표면 또는 이의 일부에 직접 도포하는데, 통상적인 유형의 날염기, 예를 들면, 플렉소그래피/인타글리오(intaglio) 날염기, 오프셋 날염기, 회전 또는 평판-필름 날염기가 사용되는 것이 유리하다. 본 발명에 따르는 날염용 페이스트가 또한 전사 날염에 적합하다.

- <36> 화학식 I의 옥소놀 염료 또는 본 발명에 따르는 착색 조성물은 또한 언급한 재료, 특히 폴리에스테르 재료에 매우 우수한 사용중인 견로도 특성(in-use fastness properties)을 부여한다.
- <37> 화학식 I의 옥소놀 염료 또는 본 발명에 따르는 착색 조성물은 날염용 잉크, 바람직하게는 잉크-젯 방법에 사용되는 잉크의 제조에 사용될 수도 있다.
- <38> 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료 또는 본 발명에 따르는 하나 이상의 착색제 조성물을 포함하는 잉크-젯 날염 방법에 사용되는 잉크에 관한 것이다.
- <39> 잉크에 존재하는 화학식 I의 옥소놀 염료의 총양은 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5 내지 35 중량%, 특히 1 내지 30중량%, 보다 특히 1 내지 20중량%이다. 특히 바람직한 하한은 1.2중량%, 특히 1.5중량%이다. 특히 바람직한 상한은 15중량%, 특히 10중량%이다.
- <40> 본 발명에 따르는 잉크는 하나 이상의 셀룰로스 니트레이트 결합제를 포함한다. 셀룰로스 니트레이트 결합제는 이들의 에스테르-가용성 유형(질소 함량: 약 12%) 및 에스테르에도 가용성인 알콜-가용성 유형(질소 함량: 약 11%)으로의 니트로화도에 따라 분류된다. 이들 둘 다의 유형은 중합도에 따라 가변적으로 공급되어 가변적인 수준의 용액 점도를 제공한다. 저점도, 알콜-가용성 등급은 날염용 잉크에 특히 적합하다. 이들의 용액 점도는 기타 수지에 비해 매우 높아서, 농도는 12 내지 18%로 제한된다. 경질 수지(예: 말레산 수지)를 첨가하여 고체 함량을 증가시켜, 막 특성을 개선시키고 날염물의 광택을 증가시킨다.
- <41> 상기한 셀룰로스 니트레이트 결합제가 매우 취성이기 때문에, 잉크 필름이 탄성(즉, 연질화됨)인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따르는 잉크는 바람직하게는 프탈레이트, 시트레이트 및 아디페이트의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 가소제를 포함한다. 첨가한 가소제의 양은 셀룰로스 니트레이트를 기준으로 하여, 35 내지 50중량%이다.
- <42> 잉크는 바람직하게는 가용화제 또는 습윤제, 예를 들면, C₁-C₄-알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2급-부탄올, 3급-부탄올 또는 이소부탄올; 아미드, 예를 들면, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드; 케톤 또는 케톤 알콜, 예를 들면, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디아세톤 알콜; 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산; 질소-함유 혜테로사이클릭 화합물, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈 또는 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈; 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 분자량 100 내지 800의 저분자량 폴리에틸렌 글리콜, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 200, 폴리에틸렌 글리콜 300, 폴리에틸렌 글리콜 400 또는 폴리에틸렌 글리콜 600, 특히 분자량 150 내지 400의 폴리에틸렌 글리콜, 또는 저분자량 폴리프로필렌 글리콜, 예를 들면, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 P 400 또는 폴리프로필렌 글리콜 P 425; 폴리알킬렌 글리콜의 C₁-C₄알킬 에테르, 예를 들면, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에탄올 또는 2-[2-(2-에톡시에톡시)에톡시]에탄올; C₂-C₆알킬렌 글리콜 또는 티오글리콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올, 티오디글리콜, 헥실렌 글리콜; 추가로 폴리올, 예를 들면, 글리세롤 또는 1,2,6-헥산트리올; 또는 다가 알콜, 예를 들면, 2-메톡시에탄올 또는 1-메톡시프로판-2-올의 C₁-C₄알킬 에테르를 포함한다.
- <43> 보다 구체적으로, 잉크는 분자량 150 내지 400의 폴리에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, N-메틸-2-피롤리돈 및 글리세롤, 특히 테트라에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 400, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 글리세롤로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 가용화제 또는 습윤제를, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 30중량%, 특히 5 내지 25중량%, 보다 특히 20 내지 25중량%의 양으로 포함한다.
- <44> 잉크는 또한 가용화제, 예를 들면, ε-카프로락탐을 포함할 수 있다.
- <45> 본 발명에 따르는 잉크에서 습윤제로서, 예를 들면, 우레아 또는 락트산나트륨(유리하게는 50 내지 60% 수용액 형태) 및 글리세롤 및/또는 프로필렌 글리콜의 혼합물도 바람직하게는 0.1 내지 30중량%, 특히 2 내지 30중량%의 양으로 고려된다.
- <46> 잉크는 특히 점도 조절을 위해 천연 또는 합성 기원의 중점제를 포함할 수 있다.
- <47> 언급할 수 있는 중점제의 예는 시판중인 알기네이트 중점제, 전분 에테르 및 캐롭 가루 에테르, 특히 알긴산나트륨을 그 자체로 포함하거나, 특히 바람직하게는 카복시메틸 셀룰로스 20 내지 25중량%와 함께, 개질된 셀룰로스, 예를 들면, 메틸, 에틸, 카복시메틸, 하이드록시에틸, 메틸하이드록시에틸, 하이드록시프로필 또는 하이드

록시프로필메틸 셀룰로스와 혼합하여 포함된다. 예를 들면, 폴리(메트)아크릴산 또는 폴리(메트)아크릴아미드를 기본으로 하는 합성 중점제를 추가로 언급할 수 있다.

<48> 잉크는 이러한 중점제를, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 0.01 내지 2중량%, 특히 0.01 내지 1중량%, 보다 특히 0.01 내지 0.5중량% 함유한다.

<49> 잉크는 완충 물질, 예를 들면, 봉사, 보레이트, 포스페이트, 폴리포스페이트 또는 시트레이트를 포함할 수도 있다. 언급할 수 있는 예에는 봉사, 봉산나트륨, 사봉산나트륨, 인산이수소나트륨, 인산수소 이나트륨, 트리폴리인산 나트륨(sodium tripolyphosphate), 펜타폴리인산 나트륨 및 또한 시트르산나트륨이 있다. pH 값을, 예를 들면, 4 내지 9, 특히 5 내지 8.5로 확정하기 위해, 완충 물질은 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 특히 0.1 내지 3중량%, 보다 특히 0.1 내지 1중량%의 양으로 사용된다.

<50> 잉크에 존재할 수 있는 추가의 첨가제는 계면활성제 또는 습윤제이다.

<51> 고려중인 계면활성제 또는 습윤제는 시판중인 음이온성 또는 비이온성 계면활성제이다.

<52> 또한, 잉크는 또한 통상의 첨가제, 예를 들면, 소포제 또는 특히 진균 및/또는 세균 성장을 억제하는 물질을 포함한다. 이러한 첨가제는 일반적으로 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1중량%의 양으로 사용된다.

<53> 적합한 방부제 포름알데히드-수득제(formaldehyde-yielding agents), 예를 들면, 파라포름알데히드 및 트리옥산, 특히 포름알데히드 수용액, 예를 들면, 30 내지 40중량%의 포름알데히드 용액, 이미다졸 화합물, 예를 들면, 2-(4-티아졸릴)벤즈이미다졸, 티아졸 화합물, 예를 들면, 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온 또는 2-n-옥틸-이소티아졸린-3-온, 요오드 화합물, 니트릴, 폐놀, 할로알킬티오 화합물 또는 피리딘 유도체, 특히 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온 또는 2-n-옥틸-이소티아졸린-3-온을 포함한다.

<54> 잉크는 개별 성분을, 예를 들면, 목적하는 양의 에탄올 또는 물과 함께 혼합함으로써 통상적인 방식으로 제조될 수 있다. 잉크에 존재하는 혼탁된 물질 및 불용성 성분은, 예를 들면, 기공 크기 0.2 내지 0.5μm의 필터를 통해 여과함으로써 제거한다.

<55> 점도가 1 내지 40mPa · s, 특히 1 내지 20mPa · s, 보다 특히 1 내지 10mPa · s인 잉크가 바람직하다.

<56> 본 발명에 따르는 잉크는, 작은 구멍으로부터 잉크가 액적 형태로 배어나와서 이미지가 형성되는 평판 기재 위로 보내지는 기록 시스템에 사용하기에 적합하다. 적합한 기재에는, 예를 들면, 종이, 플라스틱 필름 또는 텍스타일 섬유 재료(textile fibre materials), 바람직하게는 종이 또는 플라스틱 필름, 특히 플라스틱-피복된 종이가 포함된다. 적합한 기록 시스템에는, 예를 들면, 종이 날염 또는 텍스타일 날염용의 시판중인 잉크-젯 날염기가 포함된다.

<57> 본 발명에 따르는 잉크로 날염될 수 있는 종이의 예로는, 시판중인 잉크-젯 용지, 사진 용지(photo paper), 광택 용지, 플라스틱-피복된 용지, 예를 들면, 엡손(Epson) 잉크-젯 용지, 엡손 사진 용지, 엡손 광택 용지, 엡손 광택 필름, HP 스페셜 잉크-젯 용지, 엔캐드(Encad) 사진 광택 용지 및 일포드(Illford) 사진 용지를 언급할 수 있다. 본 발명에 따르는 잉크를 사용하여 날염할 수 있는 플라스틱 필름은, 예를 들면, 투명하거나 흐릿하고/불투명하다. 적합한 플라스틱 필름은, 예를 들면, 3M 투명 필름(Transparency Film)이다. 광택 용지, 예를 들면, 엡손 광택 용지가 바람직하다.

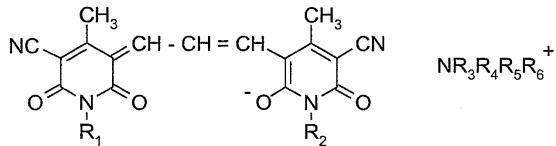
<58> 텍스타일 섬유 재료로서, 특히 질소-함유 또는 하이드록시 그룹-함유 섬유 재료, 예를 들면, 셀룰로스, 실크, 올 또는 합성 폴리아미드, 특히 실크로 이루어진 텍스타일 직조물(woven textile fabric)이 고려된다.

<59> 잉크-젯 날염 방법의 경우, 개별적인 잉크 액적을 조절된 방식으로 노즐로부터 기재 위로 분무시킨다. 주로 연속 잉크-젯 방법 및 드롭-온-디맨드형 방법(drop-on-demand method)이 이러한 목적에 사용된다. 연속 잉크-젯 방법의 경우, 액적(dl) 연속적으로 생성되고, 날염 공정에 요구되지 않은 액적은 용기(receptacle)로 배출되고 재순환된다. 한편, 드롭-온-디맨드형 방법의 경우, 액적이 바람직하게 생성되어 날염에 사용되는데, 즉 액적은 단지 날염 공정에 요구되는 경우에만 생성된다. 액적의 생성은, 예를 들면, 피에조 잉크-젯 헤드 또는 열 에너지(버블 젯)에 의해 수행될 수 있다. 본 발명에 따르는 공정의 경우, 피에조 잉크-젯 헤드에 의한 날염이 바람직하지만, 연속 잉크-젯 방법에 따른 날염도 바람직하다.

<60> 화학식 I의 옥소놀 염료는, 예를 들면, 유기 용매 및 염기의 존재하에 화학식 V의 화합물 1몰 및 화학식 VI의 화합물 1몰을 화학식 VII의 화합물 1몰과 반응시켜 화학식 I의 화합물을 형성하는, 공지된 그 자체의 방법에 따라 제조될 수 있다.

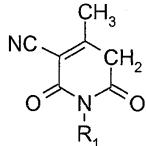
<61>

화학식 I



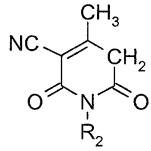
<62>

화학식 V



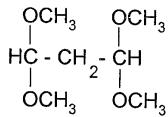
<63>

화학식 VI



<64>

화학식 VII



<65>

<66> 상기 화학식 I, V, VI 및 VII에서,

<67> $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ 및 R_6 은 상기한 바와 같은 정의 및 바람직한 의미를 갖는다.

<68> 암모늄 양이온은 상응하는 수산화물로부터 유도된다.

<69> 용매는 이러한 경우 물 또는 유기 극성 용매, 예를 들면, 알콜, 아미드, 케톤 또는 아민일 수 있다. 아민(예: 피리딘, 트리에틸아민)이 용매로서 사용되는 경우, 상응하는 피리디늄 또는 트리에틸암모늄 염을 수득하는데, 이를 상응하는 목적하는 양이온으로 처리함으로써 수용성 생성물로 전환시킬 수 있다. 동등하게, 무기 염기를 사용하여 상응하는 옥소놀을 제조하여, 또한 고도의 가용성 염료를 수득한다. 반응 온도는 일반적으로 실온(대략 20°C) 내지 사용한 용매의 비점일 수 있다.

<70> 화학식 V 내지 VII의 화합물은 공지되어 있거나, 공지된 그 자체의 방식으로 제조할 수 있다.

<71> 본 발명에 따르는 염료가 가용성인 유기 용매는, 예를 들면, 선형, 분지형 또는 사이클릭 알콜, 선형, 분지형 또는 사이클릭 케톤, 카복실산 에스테르, 톨루엔 및 크실렌이다.

<72> 화학식 I의 옥소놀 염료는 극성 용매, 특히 메탄올, 에탄올, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸에틸 케톤 및 이소부틸메틸 케톤에 특히 매우 쉽게 용해된다.

<73> 화학식 I의 옥소놀 염료는, 고분자량 유기 재료와 착색적으로 유효한 양의 하나 이상의 화학식 I의 옥소놀 염료를 서로 블렌딩함을 포함하여, 착색된 플라스틱 또는 중합체성 착색 입자를 제조하기 위한 공정에 사용될 수도 있다.

<74> 화학식 I의 옥소놀 염료를 사용하는 고분자량 유기 물질의 착색은, 예를 들면, 밀(roll mills), 혼합 또는 분쇄 장치를 사용하여 이러한 염료를 당해 기재과 혼합시킴으로써, 그 결과 염료가 고분자량 재료에 용해 또는 미세하게 분산시킴으로써 수행된다. 이후, 혼합 염료를 갖는 고분자량 유기 재료를 공지된 방법(예를 들면, 압연, 압축 성형, 압출, 피복, 방사, 뭇기 또는 사출성형) 그 자체에 따라 처리하여, 착색된 재료는 이의 최종 형태를 획득한다. 염료의 혼합은, 예를 들면, 가루 염료 및 분쇄되거나 가루가 된 고분자량 유기 재료 및 임의로 또

한 추가의 성분, 예를 들면, 첨가제를 연속적으로 동시에 압출기의 흡입 영역으로 직접 공급함으로써, 실질적인 가공 단계 직전에 수행할 수도 있는데, 당해 성분은 가공 직전에 혼합한다. 그러나, 일반적으로, 보다 균질하게 착색된 기재를 수득할 수 있기 때문에, 고분자량 유기 물질 내로 염료를 미리 혼합하는 것이 바람직하다.

- <75> 비-경질 금형을 제조하거나 이들의 취성을 감소시키기 위해, 성형 전에 소위 가소제를 고분자량 화합물 내로 혼입시키는 것이 종종 바람직하다. 가소제로서, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르가 사용될 수 있다. 착색 플라스틱 또는 중합체성 착색 입자를 제조하기 위한 공정에서, 착색제를 혼입하기 전에 또는 후에 가소제를 중합체 내로 혼입시킬 수 있다. 상이한 색조를 성취하기 위해, 화학식 I의 염료 이외에 고분자량 유기 재료, 또한 추가의 염료 또는 기타 착색제를 임의로 추가의 첨가제(예: 충전제 또는 건조제)와 함께 임의의 목적하는 양으로 첨가할 수도 있다.
- <76> 열가소성 플라스틱을, 특히 섬유 또는 필름 형태로 착색시키는 것이 바람직하다.
- <77> 착색될 수 있는 바람직한 고분자량 유기 재료는 매우 일반적으로 유전 상수가 2.5 이상인 중합체, 특히 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 및 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS)이다. 폴리에스테르 및 폴리아미드가 특히 바람직하다. 테레프탈산과 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜의 중축합에 의해 수득가능한 선형 방향족 폴리에스테르, 또는 테레프탈산과 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산의 축합 생성물, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBTP); 또한 폴리카보네이트, 예를 들면, α , α -디메틸-4,4'-디하이드록시-디페닐메탄 및 포스겐으로부터 수득한 폴리카보네이트, 또는 폴리비닐 클로라이드 및 폴리아미드, 예를 들면, 폴리아미드-6 또는 폴리아미드-6.6을 기본으로 하는 중합체가 보다 특히 바람직하다.
- <78> 상기한 옥소놀 염료는 상기한 재료, 특히 폴리에스테르 및 폴리아미드 재료에 매우 우수한 사용중인 견뢰도 특성, 특히 우수한 광견뢰도를 갖는 강한 색조를 부여한다.
- <79> 화학식 I의 옥소놀 염료 또는 본 발명에 따르는 착색제 조성물을 반-합성, 특히, 합성 소수성 섬유 재료, 보다 특히 텍스타일 재료의 날염시, 및 또한 종이, 플라스틱 필름 또는 금속 호일, 특히 알루미늄 호일의 날염시 사용될 수도 있다.
- <80> 고려되는 반-합성 텍스타일 재료는 특히 셀룰로스 2½아세테이트 및 셀룰로스 트리아세테이트이다.
- <81> 합성 소수성 텍스타일 재료는 특히 선형, 방향족 폴리에스테르, 예를 들면, 테레프탈산 및 글리콜, 특히 에틸렌 글리콜의 폴리에스테르, 또는 테레프탈산과 1,4-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산의 축합 생성물; 폴리카보네이트, 예를 들면, α , α -디메틸-4,4'-디하이드록시-디페닐-메탄 및 포스겐으로부터 수득한 폴리카보네이트, 및 폴리비닐 클로라이드 및 폴리아미드를 기본으로 하는 섬유로 이루어진다.
- <82> 상기한 옥소놀 염료는 또한 폴리에스테르/울 및 폴리에스테르/셀룰로스성 섬유 블렌드를 날염하는데 매우 적합하다.
- <83> 당해 텍스타일 재료는 각종 가공 형태, 예를 들면, 섬유, 사(yarns) 또는 부직포 형태, 직물 또는 편직물 형태일 수 있다.
- <84> 사용 전에 화학식 I의 옥소놀 염료를 염료 제제로 전환시키는 것이 유리하다. 이를 위해, 염료를 이의 평균 입자 크기가 0.1 내지 10 μm 가 되도록 분쇄한다. 분산제의 존재하에 분산을 수행할 수 있다. 예를 들면, 건식 염료를 분산제와 함께 분쇄하거나, 분산제를 사용하여 페이스트 형태로 혼련시킨 다음, 진공하에 또는 원자화(atomisation)에 의해 건조시킨다. 이와 같이 수득한 제제는, 유기 용매의 첨가 후에, 날염용 착색제 또는 날염용 페이스트를 제조하기 위해 사용할 수 있다.
- <85> 본 발명은 또한 예를 들면, 반-합성 또는 합성 소수성 섬유 재료의 날염 공정, 특히 텍스타일 재료의 날염 공정에서 화학식 I의 옥소놀 염료 또는 본 발명에 따르는 날염용 잉크 조성물을 당해 재료에 도포함을 포함하는, 화학식 I의 옥소놀 염료 및 본 발명에 따르는 착색제 조성물의 상기한 용도에 관한 것이다. 상기한 소수성 섬유 재료는 바람직하게는 텍스타일 폴리에스테르 재료이다.
- <86> 본 발명에 따르는 공정에 의해 처리될 수 있는 추가의 기재 및 또한 바람직한 공정 조건은 보다 상세한 설명에서 알 수 있다.
- <87> 본 발명은 또한 당해 공정을 사용하여 날염됨 소수성 섬유 재료, 바람직하게는 폴리에스테르 텍스타일 재료, 종이 및 플라스틱 필름 또는 금속 호일에 관한 것이다.

<88> 본 발명에 따르는 화학식 I의 옥소놀 염료는 또한 기타 기록 방법, 예를 들면, 열전사 날염에 적합하다.

<89> 다음 실시예는 본 발명을 예시하려는 것이다. 달리 나타내지 않는 한, 부는 중량부이고, %는 중량%이다. 온도는 °C로 제공된다. 중량부와 용적부 간의 관계는 g(그램)과 cm³ 간의 관계와 같다.

<90> 실시예 1:

<91> 1-부틸-4-메틸-2,6-디옥소-1,2,5,6-테트라하이드로-파리딘-3-카보니트릴 42.92g(0.208mol) 및 아세트산칼륨 9.91g(0.10mol)을 질소하에 n-부탄올 300mℓ에 도입하고, 1,1,3,3-테트라메톡시프로판 16.67g(0.102mol)을 100내지 105°C에서 30분에 걸쳐 첨가한다. 혼합물을 105 내지 110°C에서 교반하에 추가의 4시간 동안 환류시킨다. 진청색 혼탁액이 수득된다. 혼탁액을 50°C로 냉각시킨다. 잔류 용매를 제거하고, 고체를 실온에서 매회 50mℓ n-부탄올로 2회 세척한다. 칼륨염 47.55g(0.098mol)(98% 수율)을 수득한 후에, 당해 고체를 100hPa하에 60°C에서 건조시킨다.

<92> 칼륨염 47.90g(0.098mol)을 탈이온수 400mℓ에 혼탁시킨다. 이후, 생성된 청색 혼탁액을 60°C로 가열하고, n-부탄올 350mℓ에 이어, 테트라부틸암모늄 브로마이드 32.24(0.10mol)를 첨가한다. 5분 후에 유기 상이 분리된다. 잔류 수성 상을 50mℓ n-부탄올로 1회 추출한다. 합한 유기 상을 고진공하에 완전히 농축시킨다. 그 결과, 진청색 결정성 생성물 66.27g(0.096mol)을 수득한다. 1,1,3,3-테트라메톡시프로판에 관련하여, 반응 단계 둘 다에 대한 전체적인 수율은 96%에 상당한다.

<93> ($\lambda_{\text{최대}} = 603\text{nm}$, e = DMF 중의 219203)

<94> 화학식 II



<95>

실시예 2:

<97> 1-펜틸-4-메틸-2,6-디옥소-1,2,5,6-테트라하이드로-파리딘-3-카보니트릴 45.38g(0.206mol) 및 아세트산칼륨 9.91g(0.1mol)을 질소하에 n-부탄올 200mℓ에 도입한 다음, 1,1,3,3-테트라메톡시프로판 16.67g(0.1mol)을 100내지 105°C에서 30분에 걸쳐 첨가한다. 혼합물을 105 내지 110°C에서 교반하에 추가의 4시간 동안 환류시킨다. 진청색 혼탁액이 수득된다. 혼탁액을 50°C로 냉각시킨다. 잔류 용매를 제거하고, 실온에서 녹색 고체를 매회 50mℓ n-부탄올로 2회 세척한다. 칼륨염 47.23g(91% 수율)을 수득한 후에, 당해 고체를 100hPa하에 60°C에서 건조시킨다.

<98> 칼륨염 46.71g(0.098mol)을 탈이온수 400mℓ에 혼탁시킨다. 포름산을 사용하여 pH를 2.6으로 조정한다. 이후, 생성된 청자색 혼탁액을 37°C로 가열하고, n-부탄올 350mℓ에 이어, 테트라부틸암모늄 브로마이드 29.94(0.091mol)를 첨가한다. 60분 후에 유기 상이 분리된다. 잔류 수성 상을 50mℓ n-부탄올로 1회 추출한다. 합한 유기 상을 고진공하에 완전히 농축시킨다. 그 결과, 진청색 결정성 생성물 62.43g(0.087mol)을 수득한다. 1,1,3,3-테트라메톡시프로판에 관련하여, 반응 단계 둘 다에 대한 전체적인 수율은 84%에 상당한다.

<99> ($\lambda_{\text{최대}} = 603\text{nm}$, e = DMF 중의 200169)

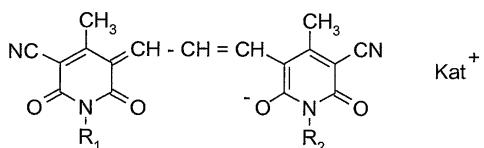
<100> 화학식 III



<101>

<102> 표 1a, 1b, 2a 및 2b에 기재되어 있는 다음 화합물은 실시예 1과 유사하게 제조되었다:

화학식 Ia



<103>

표 1a

R_1	R_2	Kat^+	$\lambda_{\text{최대}}$	ϵ	용해도 (g/l)	
			(DMF)	(DMF)	EtOH	MEK
에틸	에틸	테트라부틸-암모늄	603	217576	5.6	63.2
n-부틸	n-부틸	테트라부틸-암모늄	603	210225	35.5	98
n-펜틸	n-펜틸	테트라부틸-암모늄	603	200169	50	380
2-메틸-프로필	2-메틸-프로필	테트라부틸-암모늄	603	-	4	56.2
n-프로필	n-프로필	테트라부틸-암모늄	603	210231	14	69
에틸	n-부틸	테트라부틸-암모늄	602	191543	14.3	41.4

(MEK = 메틸에틸 케톤)

<104>

표 1b

R_1	R_2	Kat^+	옹집체의 상태	50°C 시험
에틸	에틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브
n-부틸	n-부틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브
n-펜틸	n-펜틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브
2-메틸-프로필	2-메틸-프로필	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브
i-프로필	i-프로필	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브
n-프로필	n-프로필	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브
에틸	n-부틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	파지티브

<105>

표 2a

비교 시험

R ₁	R ₂	Kat ⁺	$\lambda_{\text{최대}}$ (DMF)	ϵ (DMF)	용해도 (g/l)	
					EtOH	MEK
i-프로폭시- 프로필	i-프로폭시- 프로필	프리멘 81R	603	176999	84.0	207.0
i-프로폭시- 프로필	i-프로폭시- 프로필	테트라펜틸 암모늄	오일성 생성물			
i-프로폭시- 프로필	i-프로폭시- 프로필	테트라 옥틸-암모늄				
i-프로폭시- 프로필	에틸	테트라펜틸 암모늄	603	172654	45	32
i-프로폭시- 프로필	에틸	프리멘 81R	603	203223	188	338
i-프로폭시- 프로필	에틸	테트라부틸- 암모늄	603	221412	146	231
i-프로폭시- 프로필	메틸	테트라부틸- 암모늄	603	-	21.3	28.5
i-프로폭시- 프로필	n-부틸	테트라부틸- 암모늄	603	203834	197	339
2-메톡시- 에틸	2-메톡시- 에틸	테트라부틸- 암모늄	오일성 생성물			

표 2b

비교 시험

<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Kat⁺</u>	<u>용접체의 상태</u>	<u>50°C 시험</u>
i-프로폭시-프로필	i-프로폭시-프로필	프리멘81R	오일	네가티브
i-프로폭시-프로필	i-프로폭시-프로필	테트라펜틸암모늄	오일	네가티브
i-프로폭시-프로필	i-프로폭시-프로필	테트라옥틸-암모늄	오일	네가티브
i-프로폭시-프로필	에틸	테트라펜틸암모늄	오일	네가티브
i-프로폭시-프로필	에틸	프리멘81R	결정성 분말	네가티브
i-프로폭시-프로필	에틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	네가티브
i-프로폭시-프로필	메틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	네가티브
i-프로폭시-프로필	n-부틸	테트라부틸-암모늄	결정성 분말	네가티브
2-메톡시-에틸	2-메톡시-에틸	테트라부틸-암모늄	오일	네가티브

<107>

<108>

50°C 시험은 50°C에서의 핫-에어 캐비넷(hot-air cabinet)에서 18시간에 걸쳐 시험될 생성물의 저장을 포함한다. 과지티브 시험 결과는, 당해 생성물이 열처리 후에도 고체 및 분말 상태로 존재함을 나타낸다. 당해 생성물이 소결 공정을 진행하고/하거나 개시하여 당해 온도에서 용용되기 시작한다면, 시험 결과는 네가티브로 분류된다.

<109>

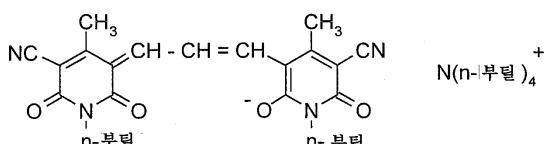
실시예 3(날염용 착색제):

<110>

화학식 II의 염료 2.0중량%를 균질한 용액을 수득할 때까지, 다음 화합물로 이루어진 제형 98.0중량% 내에서 교반한다:

<111>

화학식 II



<112>

- NC AH 27(20% ATBC)[에탄올에 가용성인, 아세틸 트리부틸 시트레이트 20중량%를 함유하는 니트로셀룰로스] 12.0중량%

<114>

- 허콜린(Hercolyn) DE[발수제] 2.0중량%

<115>

- 에톡시프로판올 10.0중량%

<116>

- 에틸 아세테이트 20.0중량% 및

<117>

- 에탄올 56.0중량%

<118>

날염용 착색제는 종이, 플라스틱 필름 또는 금속 호일에 선명한 진청색을 제공한다.