



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년05월08일  
(11) 등록번호 10-2107859  
(24) 등록일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 5/02 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0105765  
(22) 출원일자 2014년08월14일  
심사청구일자 2019년08월09일  
(65) 공개번호 10-2015-0026836  
(43) 공개일자 2015년03월11일  
(30) 우선권주장  
14/012,132 2013년08월28일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 50, pp. 3506-3509,  
2011.3.16. 공지\*  
Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 50, pp.  
10910-10917, 2011.8.20. 공지\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**제록스 코포레이션**  
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201  
피.오. 박스 4505  
(72) 발명자  
**제프리 에이치. 배닝**  
미국, 오리건 97124, 힐스보로, 484 노스이스트  
16번가  
**울프강 지. 웨들러**  
미국, 오리건 97062, 투알라틴, 8325 사우스웨스트  
모호크 스트리트, 아파트먼트 236  
**스테판 브이. 드래플**  
캐나다, 온타리오 엠5알 2지3, 토론토, 55에이 에  
버뉴 로드, 스위트 308  
(74) 대리인  
**특허법인태평양**

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **붕소 서브프탈로시아닌 화합물들 및 제조방법**

**(57) 요약**

붕소 서브프탈로시아닌 잔기, 붕소 서브프탈로시아닌 잔기의 주위 환형기들에서의 다수의 용해성 치환체들 및 붕소 서브프탈로시아닌 잔기의 붕소 원자에서의 축 방향 (axial) 치환체를 포함한 화합물. 다수의용해성 치환체들은 산소 또는 황 함유 관능기 및 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자들을 포함하는 8개 이상의 탄소원자들의 치환 또는 미치환, 선형, 분지형 또는 환형, 지방족 또는 방향족 말단 히드로카르빌기를 포함한다. 축방향 치환체는 할로겐, 알킬옥시, 아릴옥시, 아릴알킬옥시, 할로알킬옥시, 에스테르, 카르보닐 치환된 알킬, 카르보닐 치환된 할로알킬, 알킬아릴옥시, 할로알킬아릴옥시, 알킬 술폰닐, 할로알킬 술폰닐, 알킬아릴 술폰닐 및 할로알킬아릴 술폰닐로 이루어진 군에서 선택된다. 화합물은 다음 화합물들 중 하나는 아니다: a) 폐녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, b) 클로로트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, 또는 c) 3-펜타데실페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌. 또한 화합물 제조방법이 교시된다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

프탈로니트릴 화합물을 붕소 할라이드 염과 반응시켜 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체를 형성하는 단계; 및

상기 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체를 카르복실산과 반응시켜 마젠타 색을 제공하는 착색제 화합물을 형성하는 단계;를 포함하는 착색제 화합물의 제조 방법으로서,

상기 프탈로니트릴 화합물은 그 길이가 8개 이상의 탄소 원자인 치환 또는 미치환, 선형, 분지형 또는 환형, 지방족 또는 방향족 말단 히드록카르빌기로 치환된 산소 또는 황 함유 관능기를 포함하고, 상기 히드록카르빌기는 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자를 함유하며,

상기 카르복실산은 다음 식을 갖는 착색제 화합물의 제조 방법:



여기에서, R<sub>5</sub>는 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 치환 또는 미치환 알킬이다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 프탈로니트릴 화합물은 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>50</sub> 알킬 폐녹시 치환된 프탈로니트릴 또는 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>50</sub> 알킬 술폰 치환된 프탈로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 붕소 할라이드 염은 삼염화붕소인 방법.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 프탈로니트릴 화합물은 알킬술피드-프탈로니트릴 화합물, 산화제 및 용매를 혼합하여 알킬 술폰 치환된 프탈로니트릴을 형성함으로써 제조되는 방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

청구항 10

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 붕소 서브프탈로시아닌 화합물들 및 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 잉크젯 인쇄방법은 실온에서 고체이고 액체 상승 온도에서 액체인 잉크를 사용한다. 이러한 잉크를 고체 잉크, 핫멜트 잉크, 상 변화 잉크 및 기타 등으로 부른다. 예를들면, 미국특허번호 4,490,731는 기록매체 예컨대 종이에 인쇄하기 위하여 상 변화 잉크를 분배하는 장치는 개시한다.

[0003] 일반적으로, 핫멜트 상 변화 잉크는 주변 온도에서는 고상이지만, 잉크젯 인쇄장치의 상승 작동 온도에서는 액상이다. 분사 온도에서, 액체 잉크 방울들이 인쇄장치에서 토출되고, 잉크 방울들이 직접 또는 중간 가열된 전달 벨트 또는 드럼을 통해 기록매체 표면에 접촉되면, 신속하게 고화되어 예정된 고화 잉크 방울들 패턴이 형성된다.

[0004] 컬러 인쇄용 상 변화 잉크는 전형적으로 상 변화 잉크 양립성 착색제와 조합되는 상 변화 잉크 캐리어 조성물을 포함한다. 핫멜트 고체 잉크 프린터는 때로 135°C 및 그 이상의 프린트헤드 온도에서 작동하므로, 때로 이러한 상대적으로 높은 작동 온도에 견딜 수 있는 열적으로 안정하고 왁스-용해성 착색제들이 적용되어야 한다. 이러한 착색제들의 예시로는 미국특허번호 6,472,523에 개시된 프탈로시아닌 염료이다. 이들 착색제는 핫멜트 잉크 조성물로 적합한 시안 염료로 알려진 높은-채도의 프탈로시아닌 발색단 구조들이다. 프탈로시아닌 염료는 왁스 잉크 환경에서 염료 용해도를 증가시키는 왁스 치환체들을 포함한다.

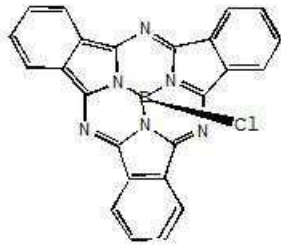
[0005] 진실로 “선명한” 마젠타 염료는 핫멜트 잉크 용해성이 낮고 안정한 형태는 획득하기 더욱 어렵다. 대부분 상업적으로 입수되는 마젠타 염료는 고체 잉크용 성능 요건들을 만족하지 못한다. 고체 잉크용으로 알려진 마젠타 염료의 하나의 예시로는 미국특허번호 6,998,493에 개시된 왁스 용해성 로다민 염료이다. 주로 "경제적 규모"로 인하여, 이러한 염료는 고객 위조로 제조되어 매우 고가이다. 또한, 상기 염료는 잉크 매트릭스를 통해 퍼지는 문제점이 있고, 수일 내로 쉽게 다른 색상의 인쇄물 영역으로 번져나간다.

[0006] 화학분야에서 포괄적인 폐녹시 치환된 구리 프탈로시아닌 및 붕소 서브프탈로시아닌 합성방법 또한 잘 알려져 있다. 이러한 염료는 일반적으로 현재의 핫멜트 잉크 플랫폼에서 용해성이 아주 낮아 사용할 수 없다. 염료 용해도 결여로 인하여 일반적으로 염료 응집 및/또는 석출과 같은 잉크 배합물에서 문제점들이 유발된다고 알려져 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 염료 산업에서 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드로 알려진 마젠타 염료는 제조가 어렵고 용해도 문제로 더욱 학문적 대상이 되고 있다. 하기 식 1의 화합물 참고.



붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드  
CAS [36530-06-0]

(1)

[0008]

[0009]

공지 마젠타 염료의 하나 이상의 문제점들을 해결하고 및/또는 마젠타 염료 대안을 제공할 수 있는 새로운 마젠타 염료 화합물들 및 이러한 화합물들 제조방법은 본 분야에서 한 단계 진보된 것이라 고려된다. 더불어, 상기 화학 중간 화합물들을 이용한 다중 고객-맞춤 염료, 예컨대 시안 및 마젠타 염료 제조 능력은 잠재적으로 비용을 상당히 감소시킬 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010]

본 발명은 새로운 마젠타 염료 화합물들, 및 이러한 화합물들 제조방법에 관한 것이고, 하나 이상의 다음과 같은 이점들을 제공한다: 핫멜트 잉크 조성물에서의 용해도, 왁스-기체의 조성물에서의 용해도, 상대적으로 높은 프린트헤드 온도에서 사용할 때 충분한 열적 안정성, 상대적으로 낮은 에너지 시스템들 및/또는 낮은 프린트헤드 온도 시스템들에서 적용 가능성, UV 경화 시스템들에서의 사용 가능성, 양호한 내광성, 염료 퍼짐 최소화 경향, 제조 비용 절감, 물성 단점들을 해결하기 위한 여러 차원에서의 개질 가능성 및/또는 상이한 용도로의 염료 화합물 맞춤형, 또는 공지 중간 화합물들을 이용한 제조 가능성.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011]

본 발명의 실시태양은 붕소 서브프탈로시아닌 잔기, 붕소 서브프탈로시아닌 잔기의 주위 환형기들에서의 다수의 용해성 치환체들 및 붕소 서브프탈로시아닌 잔기의 붕소 원자에서의 축 방향 (axial) 치환체들을 포함한 화합물에 관한 것이다. 다수의 용해성 치환체들은 산소 또는 황 함유 관능기 및 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자들을 포함하는 8개 이상의 탄소원자들의 치환 또는 미치환, 선형, 분지형 또는 환형, 지방족 또는 방향족 말단 히드로카르빌기를 포함한다. 축방향 치환체는 할로젠, 알킬옥시, 아릴옥시, 아릴알킬옥시, 할로알킬옥시, 에스테르, 카르보닐 치환된 알킬, 카르보닐 치환된 할로알킬, 알킬아릴옥시, 할로알킬아릴옥시, 알킬 술폰닐, 할로알킬 술폰닐, 알킬아릴 술폰닐 및 할로알킬아릴 술폰닐로 이루어진 군에서 선택된다. 화합물은 다음 화합물들 중 하나는 아니다: a) 페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, b) 클로로트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, 또는 c) 3-펜타데실페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌.

[0012]

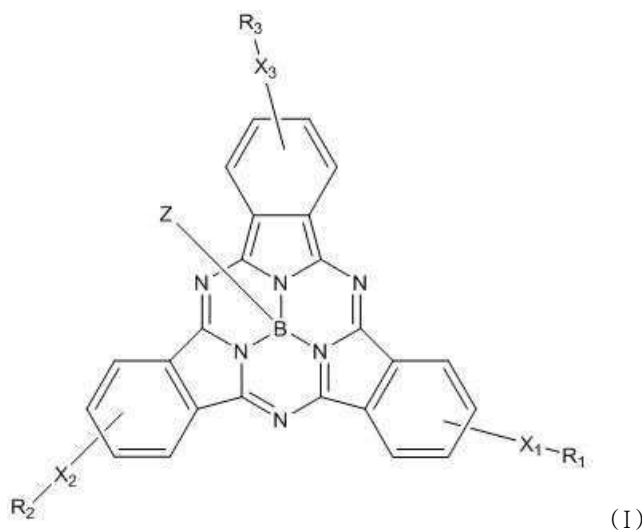
본 발명의 실시태양은 착색제 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 상기 방법은 프탈로니트릴 화합물을 붕소 할라이드 염과 반응하여 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체를 형성하는 단계를 포함한다. 프탈로니트릴 화합물은 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자들을 포함하는 8개 이상의 탄소원자들의 치환 또는 미치환, 선형, 분지형 또는 환형, 지방족 또는 방향족 말단 히드로카르빌기로 치환되는 산소 또는 황 함유 관능기를 포함한다. 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체는 알코올, 카르복실산 및 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 산소 함유 화합물과 반응하여 마젠타 색을 제공하는 착색제 화합물을 형성한다.

[0013]

또 다른 본 발명의 실시태양은 화합물에 관한 것이다. 화합물은 다음 방법으로 제조된다: 프탈로니트릴 화합물과 붕소 할라이드 염의 반응으로 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체를 형성하는 단계, 이때 프탈로니트릴 화합물은 선택적으로 하나 이상의 헤테로원자들을 포함하는 8개 이상의 탄소원자들의 치환 또는 미치환, 선형, 분지형 또는 환형, 지방족 또는 방향족 말단 히드로카르빌기로 치환되는 산소 또는 황 함유 관능기를 포함하고; 및 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체와 알코올, 카르복실산 및 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 산소 함유 화합물의 반응으로 마젠타 색을 제공하는 착색제 화합물 형성단계. 화합물의  $L^*a^*b^*$  색공간 값들은 다음과 같다:  $a^*$  값은 약 35 내지 약 53;  $b^*$  값은 약 24 내지 약 40; 및  $L^*$  값은 약 40 내지 약 60. 화합물은 다음 화합물들 중 하나는 아니다: a) 페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, b) 클로로트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, 또는 c) 3-펜타데실페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브

프탈로시아닌.

- [0014] 본 발명의 실시태양은 마젠타 착색제 화합물 및 마젠타 착색제 화합물 형성을 위한 중간 화합물들에 관한 것이다. 착색제 화합물은 치환된 붕소 서브프탈로시아닌 화합물이고, 이는 붕소 서브프탈로시아닌 잔기 주위 환형기들에 결합되는 다수의 용해성 치환체들을 포함한다. 또한 축방향 치환체가 서브프탈로시아닌 잔기의 붕소 원자에 결합된다.
- [0015] 용해성 치환체들은 8개 이상의 탄소원자들을 포함하는 말단 방향족 또는 지방족 히드로카르빌기에 결합되는 산소 또는 황 함유 관능기를 포함한다. 히드로카르빌기는 치환 또는 미치환, 선형 분지형 또는 환형이고, 하나 이상의 헥테로 원자들, 예컨대 산소, 질소 또는 황을 포함한다. 적합한 히드로카르빌기들의 예시로는 알킬, 아릴 알킬, 알킬아릴 및 아릴기들을 포함한다.
- [0016] 히드로카르빌기들에서 탄소원자들 개수는 원하는 왁스-기계의 조성물, 예컨대, 예를들면, 상 변화 잉크 조성물에서 착색제 화합물 용해성을 획득할 수 있도록 변한다. 실시태양에서, 말단 히드로카르빌은 선형 또는 분지형 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>50</sub> 알킬들, 예컨대 C<sub>12</sub> 내지 C<sub>20</sub> 또는 C<sub>25</sub> 알킬들이다. 실시태양에서, 알킬기들은 약 15 탄소원자들의 선형 알킬들이다.
- [0017] 용해성 치환체들의 알킬기가 결합하는 산소 또는 황 함유 관능기는 원하는 프탈로니트릴 중간체 형성을 위한 충분한 반응성을 가지는 임의의 적합한 기이다. 적합한 관능기들의 예시로는 아릴옥시, 술폭시, 황, 산소 또는 술포닐 기들을 포함한다.
- [0018] 본 발명의 마젠타 착색제들에서 축방향 치환체는 붕소 원자에 위치하고 임의의 적합한 산소 함유기일 수 있다. 축방향 치환체들은 잉크 베이스에서 염료 용해도 개선 기능 및/또는 예를들면, 열적 분해에 대한 및/또는 내광성에 대한 안정성을 제공하는 안정화제로 기능한다. 적합한 축방향 치환체들 예시로는 알콕시, 예컨대 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시; 아릴옥시, 아릴알킬옥시, 할로알킬옥시, 예컨대 불소화 또는 과불소화 메톡시, 에톡시 또는 프로폭시; 에스테르, 예컨대 아세틸 또는 트리플루오로아세틸; 카르보닐 치환된 알킬들; 카르보닐 치환된 할로알킬들; 알킬아릴옥시; 할로알킬아릴옥시; 알킬 술포닐, 예컨대 메탄 술포닐; 할로알킬 술포닐, 예컨대 트리플루오로메탄 술포닐; 알킬아릴 술포닐, 예컨대 도데실벤젠 술포닐; 및 할로알킬아릴 술포닐을 포함한다.
- [0019] 본 발명의 중간 화합물들은 상기 마젠타 착색제 화합물과 유사하지만, 붕소 원자에 결합되는 축 방향 치환기가 다르다. 중간 화합물에서 적합한 축방향 치환기는 할로겐, 예컨대 염소 및 브롬 기들이다. 중간 화합물들은 본 발명의 마젠타 화합물과 용해도 특성을 유사하지만, 일부 경우에는 상이한 색채, 예컨대 보라색 또는 일부 기타 색채일 수 있다.
- [0020] 실시태양에서, 착색제 화합물은 식 I의 화합물이다:



- [0021]
- [0022] 식 중:
- [0023] X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, 및 X<sub>3</sub> 는 각각, 서로 독립적으로, 0, S, SO, 또는 SO<sub>2</sub>이고;

[0024] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 및 R<sub>3</sub> 은 각각, 서로 독립적으로:

[0025] (1) 치환 및 미치환 알킬을 포함한 알킬, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 알킬에 존재하고;

[0026] (2) 치환 및 미치환 아릴을 포함한 아릴, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 아릴에 존재하고;

[0027] (3) 치환 및 미치환 아릴알킬을 포함한 아릴알킬, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 아릴알킬의 아릴 또는 알킬에 존재하고; 또는

[0028] (4) 치환 및 미치환 아릴알킬을 포함한 알킬아릴, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 알킬아릴의 아릴 또는 알킬에 존재하고; 및

[0029] Z는:

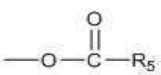
[0030] (1) OR<sub>4</sub>, 여기에서 R<sub>4</sub> 은:

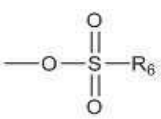
[0031] (A) 치환 및 미치환 알킬을 포함한 알킬, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 알킬에 존재하고;

[0032] (B) 치환 및 미치환 아릴을 포함한 아릴, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 아릴에 존재하고;

[0033] (C) 치환 및 미치환 아릴알킬을 포함한 아릴알킬, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 아릴알킬의 아릴 또는 알킬에 존재하고; 또는

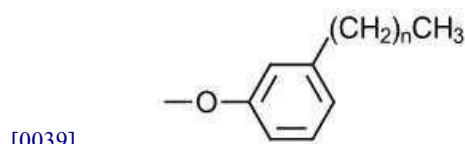
[0034] (D) 치환 및 미치환 아릴알킬을 포함한 알킬아릴, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 알킬아릴의 아릴 또는 알킬에 존재하고;

[0035] (2)  , 여기에서 R<sub>5</sub> 은: 치환 및 미치환 알킬을 포함한 알킬, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 알킬에 존재하고; 또는

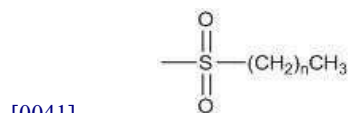
[0036] (3)  , 여기에서 R<sub>6</sub> 은: 치환 및 미치환 알킬을 포함한 알킬, 여기에서 헤테로 원자들은 선택적으로 알킬에 존재하고; 및

[0037] 단 Z가 할로젠이면, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, 및 X<sub>3</sub> 는 각각, 서로 독립적으로, S, SO, 및 SO<sub>2</sub> 로 이루어진 군에서 선택된다.

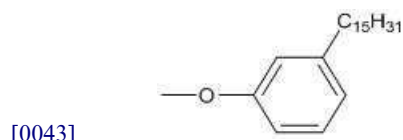
[0038] 실시태양에서, X<sub>1</sub>R<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, 및 X<sub>3</sub>R<sub>3</sub> 기들은 다음으로 이루어진 군에서 선택된다:



[0040] 또는



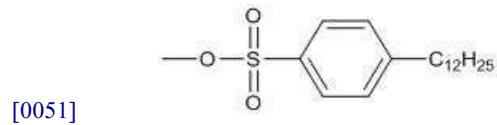
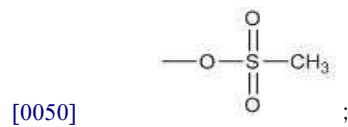
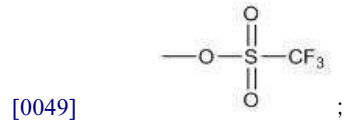
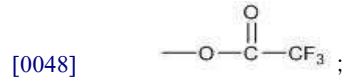
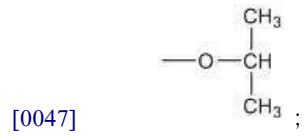
[0042] 식 중 n은 약 8 내지 약 50의 정수이다. 실시태양에서, X<sub>1</sub>R<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, 및 X<sub>3</sub>R<sub>3</sub> 은 각각 다음과 같다.



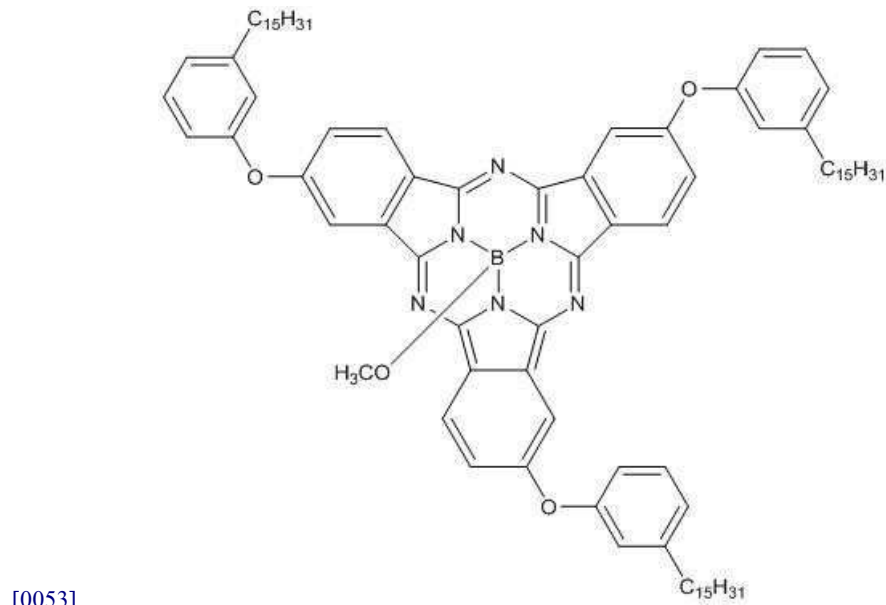
[0044] 실시태양에서, 식 I 화합물들의 Z 기는 다음으로 이루어진 군에서 선택된다:

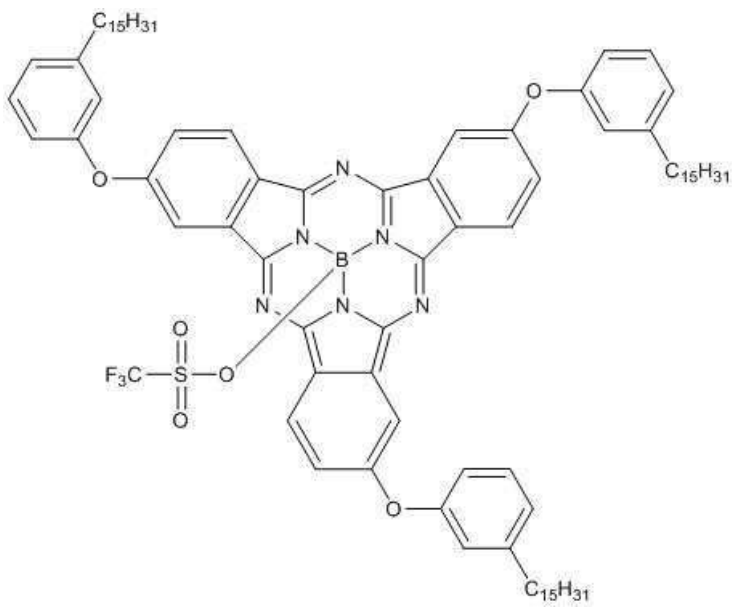
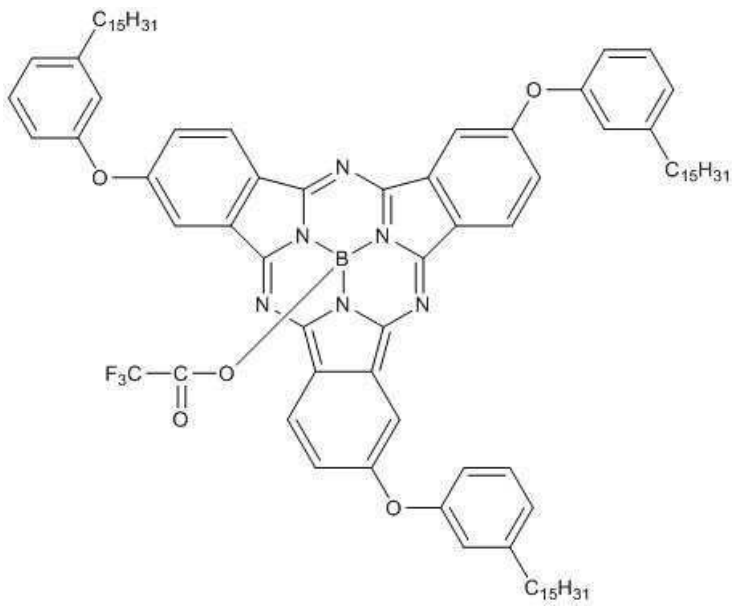
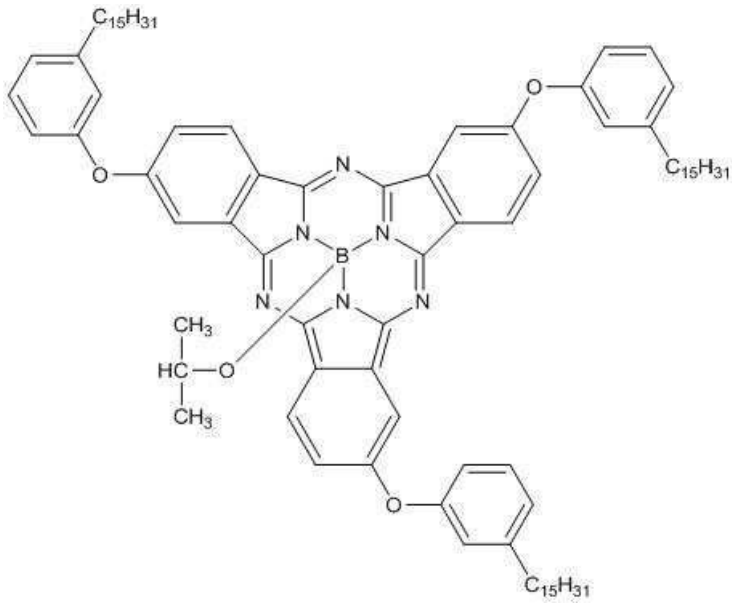
[0045] Cl;

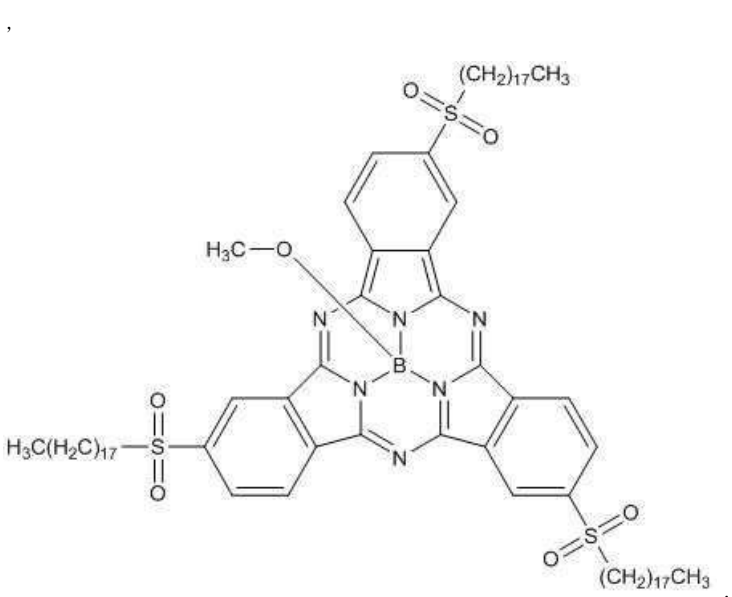
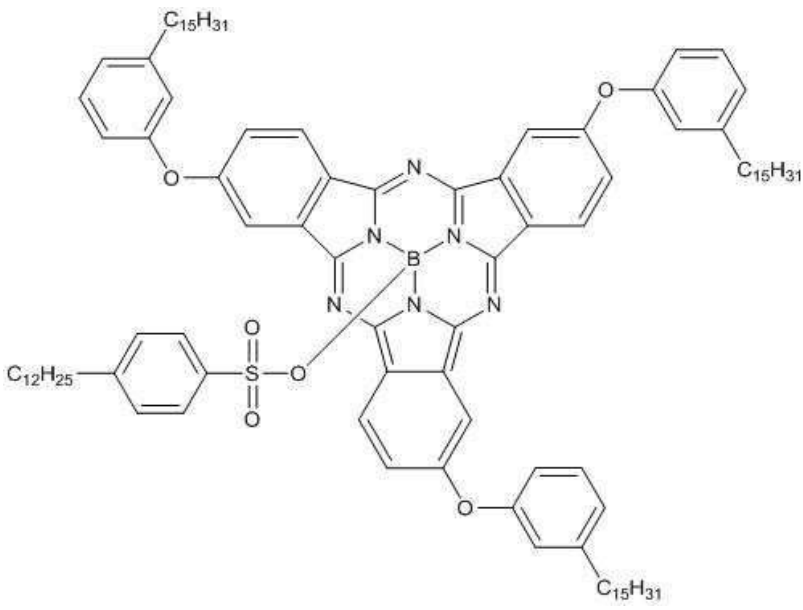
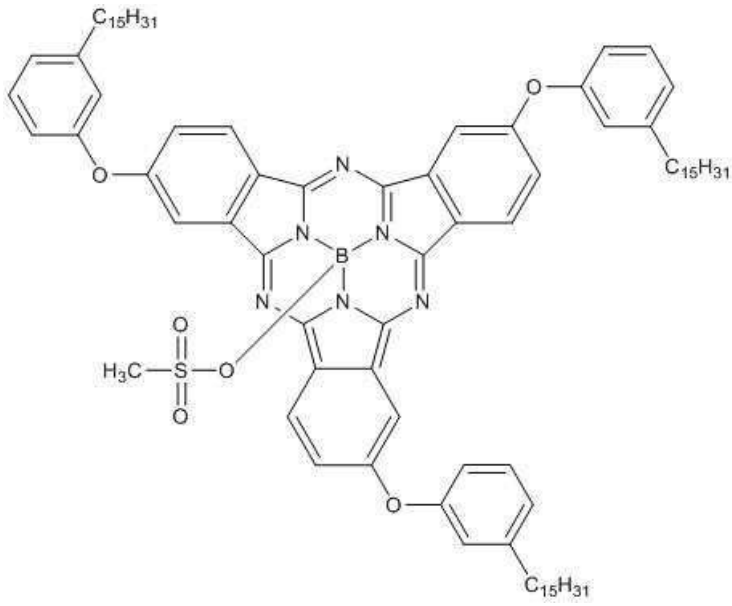
[0046] OCH<sub>3</sub>;



[0052] 본 발명의 착색제 화합물들의 특정 실시예들은 다음을 포함한다:

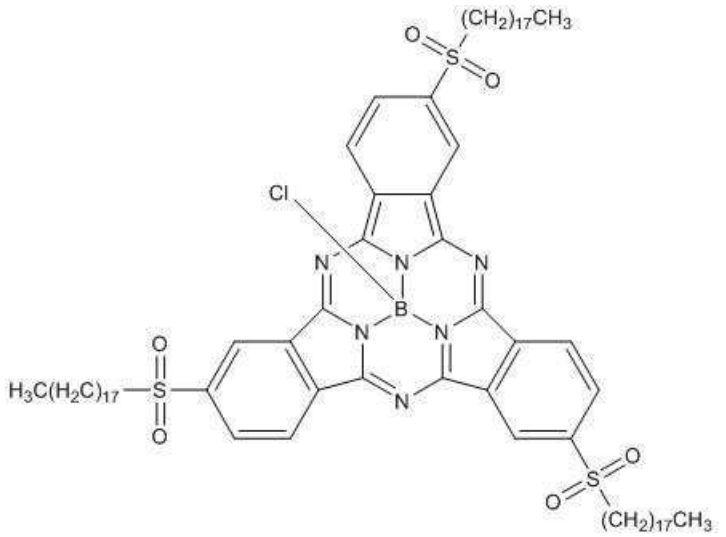






[0061] L\*a\*b\* 색공간은 잘 알려진 색채 시스템이고 명도에 대한 L\* 및 반대-색 치수들의 a\* 및 b\*을 이용하여 색을 정의한다. 실시태양에서, 본 발명의 착색제 화합물들은 다음의 L\*a\*b\* 색공간 값들을 가진다: L\* 값은 약 40 내지 약 60, 예컨대 약 43 내지 약 57, 또는 약 45 내지 약 55; a\* 값은 약 35 내지 약 53, 예컨대 약 38 내지 약 50, 또는 약 40 내지 약 48; 및 b\* 값은 약 -24 내지 약 -40, 예컨대 약 -26 내지 약 -38, 또는 약 -28 내지 약 -36. 더불어, 착색제 화합물들의 c\* 값은 약 49 내지 약 60이고, c\*은 색도 측정치이다. 실시태양에서, Z이 할로겐이 아니면, 화합물의 L\*a\*b\* 색공간 값들은 다음과 같다: a\* 값은 약 35 내지 약 53; b\* 값은 약 24 내지 약 40; 및 L\* 값은 약 40 내지 약 60.

[0062] Z는 할로젠인 것을 제외하고 본 발명의 중간 화합물들은 상기 식 I과 유사하다. 이러한 중간 화합물의 예시는 다음에 제시된다:



[0063] 실시태양에서, 본 발명의 화합물들은 다음을 포함하지 않는다: a) 페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, b) 클로로트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌, 또는 c) 3-펜타데실-페녹시트리스펜타데실페녹시붕소서브프탈로시아닌.

[0065] 또한 본 발명은 착색제 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 실시태양에서, 본 방법은 프탈로니트릴 화합물과 붕소 할라이드 염의 반응단계를 포함한다. 형성된 서브프탈로시아닌 중간체는, 예를들면, 상기의 임의의 중간 화합물들이다. 중간 화합물은 적어도 하나의 산소 함유 화합물, 예컨대 알코올, 카르복실산 및 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물들과 반응하여 마젠타 색을 제공하는 착색제 화합물을 형성한다.

[0066] 본 방법에 사용되는 프탈로니트릴 화합물들은 적어도 8개의 탄소원자들을 가지는 말단 방향족 또는 지방족 히드록시카르빌로 치환된 산소 또는 황 함유 관능기를 포함한다. 히드록시카르빌기는 치환 또는 미치환, 선형, 분지형 또는 환형이고, 하나 이상의 헤테로 원자들, 예컨대 산소, 질소 또는 황을 포함한다. 적합한 히드록시카르빌기의 예시로는 알킬, 아릴알킬, 알킬아릴 및 아릴기들을 포함한다.

[0067] 실시태양에서, 프탈로니트릴 화합물들은 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>50</sub> 알킬 페녹시 치환된 프탈로니트릴 및 C<sub>10</sub> 내지 C<sub>50</sub> 알킬 술폰 치환된 프탈로니트릴, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 또한 기타 장쇄 알킬 치환된 프탈로니트릴 화합물들이 사용 가능하다. 본 발명의 착색제 화합물들 제조에 사용 가능한 상업적으로 입수 프탈로니트릴 화합물 중 하나는 Jeffrey H. Banning 등의 미국특허 6,472,523에 개시된 4-(3-펜타데실페녹시)-프탈로니트릴이다.

[0068] 본 발명의 방법에 적용되는 알킬 술폰 치환된 프탈로니트릴 화합물들은 임의의 적합한 방법으로 제조된다. 실시태양에서, 알킬술폰드-프탈로니트릴 화합물의 황 원자는 산화되어 술폰닐 관능기를 형성한다. 이는 임의의 원하는 방식, 예컨대 알킬술폰드-프탈로니트릴 전구체를 하나 이상의 용매, 예컨대 메틸이소부틸케톤 및/또는 빙초산에 녹이고; 이어 술폰드기를 강 산화제, 예컨대 과산화수소로 반응시켜 달성된다.

[0069] 임의의 적합한 붕소 할라이드 염이 사용된다. 실시태양에서, 붕소 할라이드 염은 삼염화붕소 또는 삼브롬화붕소이다.

[0070] 프탈로니트릴 화합물 및 붕소 할라이드 염은 임의의 적합한 방식으로 반응하여 원하는 붕소 서브프탈로시아닌

클로라이드 중간체를 형성한다. 실시태양에서, 프탈로니트릴 화합물들은 비-수성 용매, 예컨대 자일렌 또는 톨루엔과 혼합한다. 혼합물로부터 모든 또는 실질적으로 모든 물은 임의의 적합한 방법으로, 예컨대 불활성가스 분위기, 예컨대 질소에서 가열 또는 딥 스타크 트랩으로 제거된다. 형성된 혼합물은 선택적으로 비-수성 용매에 용해되는 붕소 할라이드 염과 조합되어, 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체를 형성한다.

[0071] 붕소 서브프탈로시아닌 클로라이드 중간체는 적합한 산소 함유 화합물과 혼합되고, 붕소 원자에 결합된 축방향 치환체인 할로겐 원자를 치환한다. 적합한 산소 함유 화합물들의 예시로는 알코올, 페놀, 카르복실산 및 술폰산이다.

[0072] 본 발명 방법에서 산소 함유 화합물로 사용되는 적합한 알코올은 다음 식의 화합물들을 포함한다:

[0073]  $R_4OH$ ,

[0074] 여기에서  $R_4$  은 다음으로 이루어진 군에서 선택된다: 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 치환 또는 미치환 알킬들; 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 치환 또는 미치환 아릴들; 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 치환 또는 미치환 아릴알킬들; 및 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 치환 또는 미치환 알킬아릴들. 특정 실시예들로는 메탄올, 에탄올 및 이소프로필 알코올을 포함한다.

[0075] 적합한 카르복실산 실시예들은 다음 식을 가지는 것들을 포함한다:

[0076]  $R_5COOH$

[0077] 여기에서  $R_5$  은 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 치환 또는 미치환 알킬이다. 특정 실시예들은 아세트산, 프로판산, 트리플루오로아세트산 및 과불소화 프로판산을 포함한다.

[0078] 적합한 술폰산 실시예들은 다음 식을 가지는 것들을 포함한다:

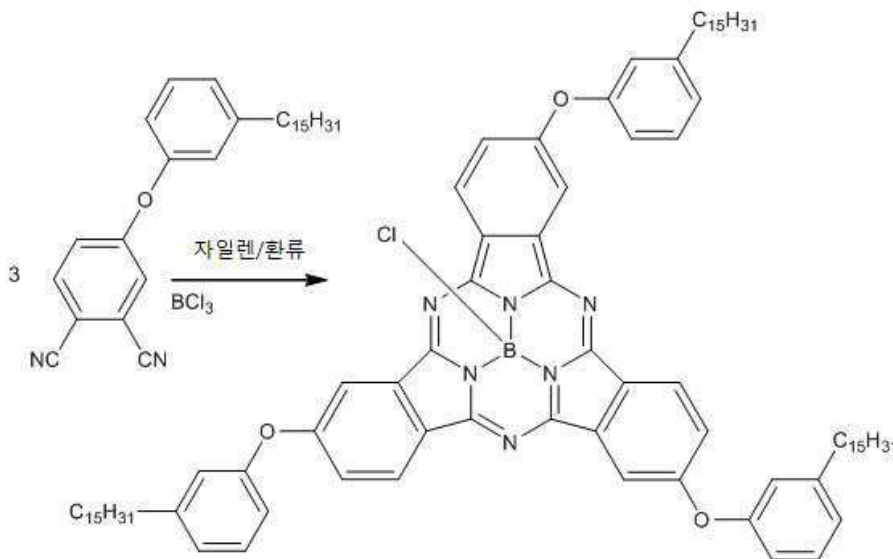
[0079]  $R_6SO_3H$

[0080] 여기에서  $R_6$  은 선택적으로 하나 이상의 헤테로 원자들을 함유하는 치환 또는 미치환 알킬이다. 특정 실시예들은 트리플루오로메탄 술폰산, 메탄 술폰산 및 도데실벤젠 술폰산을 포함한다.

[0081] 실시예들

[0082] 달리 언급되지 않는 한 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0083] 실시예 1A

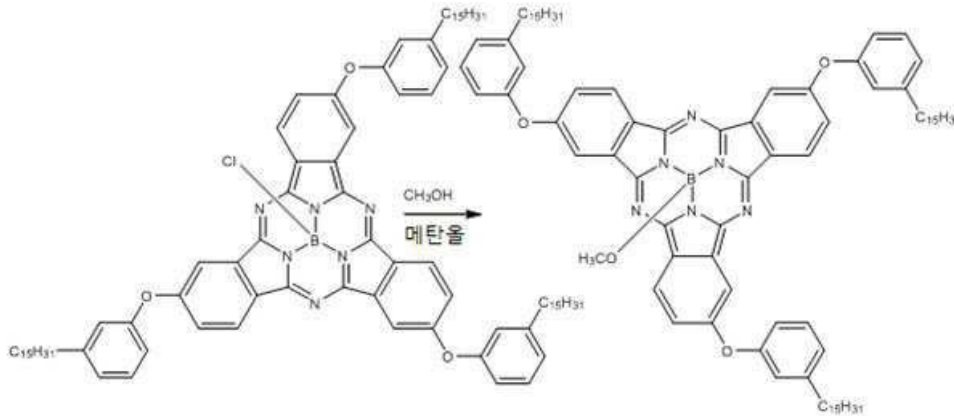


[0084]

[0085] 딥-스타크 트랩, 응축기, 및 TEFLON 코팅 교반 자석이 구비된 500mL 3-구, 환저 플라스크에 미국특허 6,472,523

실시예 I에 기재된 바에 따라 제조된 50.0g 4-(3-펜타데실페녹시)-프탈로니트릴 화합물, 및 300mL 자일렌을 충전하였다. 플라스크를 자석 교반160℃ 오일조, 응축기, 단-스타크 장치, 및 질소 블랭킷 (light nitrogen blanket)에 두었다. 20 시간 환류하여 모든 물을 제거하고, 주사기 및 분리막을 통하여 건조 조건들에서42mL의 자일렌 중 1.0M 삼염화붕소 (실제 BCl<sub>3</sub> 약 4.5g)를 첨가하였다. 용액은 보라색으로 변화하였다. 생성물은 하기 좌측 화합물로 판단되었다.

[0086] 실시예 1B



[0087]

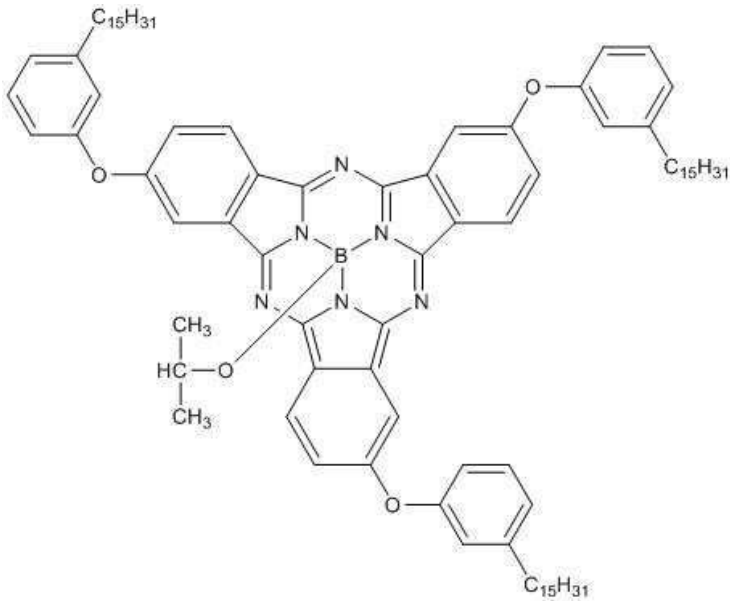
[0088] 실시예 1A에 기재된 첨가 반응 1시간 경과 후, 용액을 1L 메탄올로 퀀칭시키고 밤새 식혔다. 오일성 고체가 잔류하도록 메탄올 용액을 기울여 분리한 후 톨루엔으로 회수하였다. 진한 마젠타 색이 톨루엔 용액에 나타났다. 고체 생성물을 밤새 건조하게 방치하면 색이 죽는다. 고체를 톨루엔 또는 헥산에 용해시킨 후 건조하면, 아름다운 마젠타 색이 영구적으로 남는다. 구조는 상기 우측 식과 같다고 판단되었다.

[0089] 실시예 2A

[0090] 단-스타크 트랩, 응축기, 및 TEFLON 코팅 교반 자석이 구비된 500mL 3-구, 환저 플라스크에 본원에 전체가 참조 문헌으로 통합되는 미국특허 6,472,523 실시예 I에 기재된 바에 따라 제조된 8.75g 4-(3-펜타데실페녹시)-프탈로니트릴 화합물, 및 200mL 자일렌을 충전하였다. 플라스크를 자석 교반 160℃ 오일조, 응축기, 단-스타크 장치, 및 질소 블랭킷에 두었다. 20 시간 환류하여 모든 물을 제거하고, 주사기 및 분리막을 통하여 건조 조건들에서20mL의 자일렌 중 1.0M 삼염화붕소를 첨가하였다. 용액은 보라색으로 변화하였다.

[0091] 실시예 2B

[0092] 실시예 2A에 기재된 첨가 반응 1시간 경과 후, 용액을 700mL 이소프로판올로 퀀칭시키고 밤새 식혔다. 오일성 고체가 잔류하도록 이소프로판올 용액을 기울여 분리하였다. 구조는 하기 식과 같다고 판단되었다.



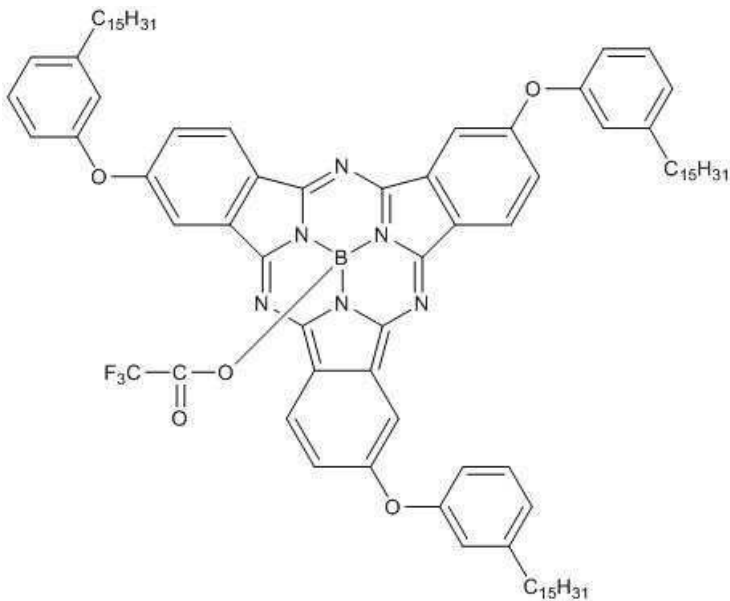
[0093]

[0094]

실시예 3

[0095]

실시예 1A를 반복하였다. 실시예 1A에 기재된 첨가 반응 1 시간 후, 용액을 5g 트리플루오로아세트산이 있는 1L 메탄올로 킨칭하고, 20min 동안 교반, 교반 중지하여 밤새 식혔다. 오일성 고체가 잔류하도록 메탄올 용액을 기울여 분리한 후 톨루엔으로 회수하였다. 진한 마젠타 색이 톨루엔 용액에 나타났다. 구조는 하기 식과 같다고 판단되었다.



[0096]

[0097]

실시예 4

[0098]

실시예 1A를 반복하였다. 환류하고 실시예 1A에 기재된 첨가 반응 1 시간 후, 용액을 동일하게 (즉, 1/3씩 3개의 비이커들) 나누고 다음을 포함한 3개의 1L 비이커들에:

[0099]

A) 1.9g 트리플루오로메탄술폰산 함유500mL 메탄올

[0100]

B) 1.2g 메탄술폰산 함유500mL 메탄올

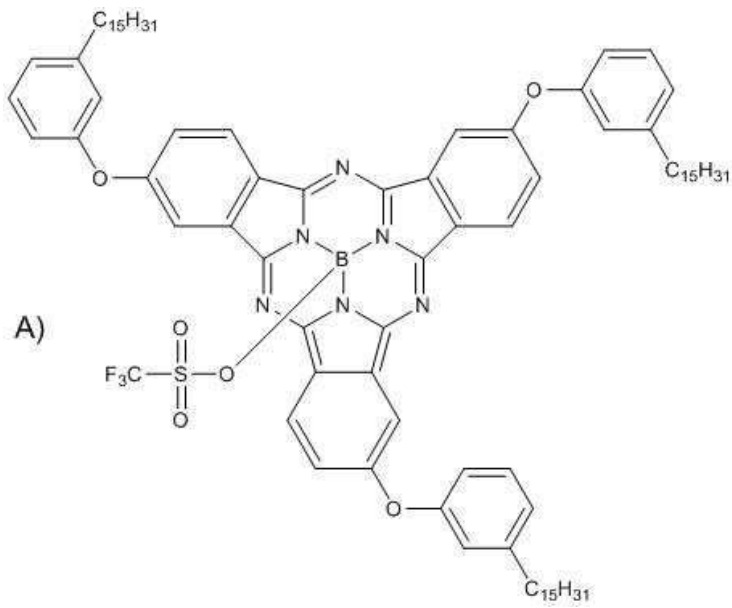
[0101]

C) 4.1g 도데실벤젠 술폰산500mL 메탄올로 킨칭하고,

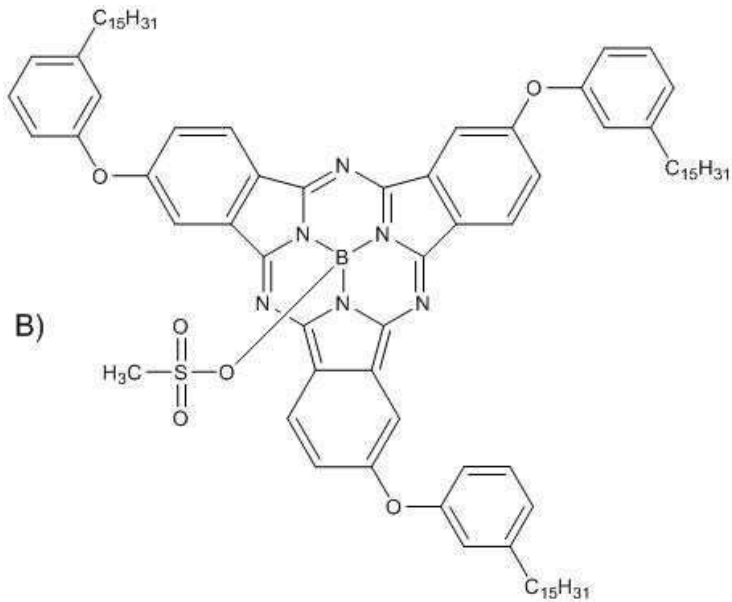
[0102]

용액 A, B 및 C 각각 20분 동안 교반, 교반 중지하고 밤새 식혔다. 메탄올 용액을 기울여 분리하고 오일성 고체를 잔류시켰다. 계속하여 오일성 고체들을 300mL 메탄올로 세척하고 경사 분리하여 진한 적색 고체들을 남기고 이를 염화메틸렌으로 회수하여 용기에 넣고 염화메틸렌을 증발시켰다. 고체들을 톨루엔 용액으로 취할 때 강한

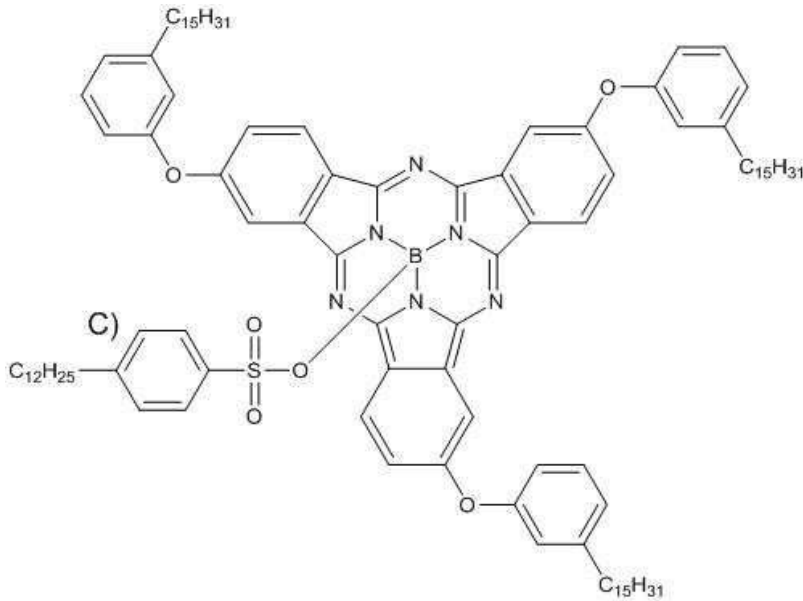
마젠타 색이 나타났다. 공기 중 색채를 상실하지 않고 고체들은 영구히 안정하였다. 구조들은 다음과 같다고 판단되었다:



[0103]



[0104]



[0105]

[0106]

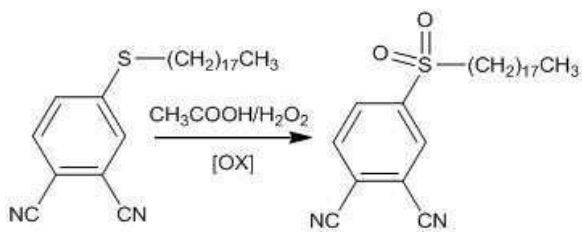
실시예 5

[0107]

응축기, 및 TEFLON 코팅 교반 자석이 구비된 500mL 1-구, 환저 플라스크에 미국특허 6,472,523의 실시예 I에 기재된 바와 같이 제조된 40.0g 4-(3-펜타데실페녹시)-프탈로니트릴 화합물 및 230mL 자일렌을 충전하였다. 플라스크 내용물이 녹을 때까지 실온에서 교반하였다. 얼음조를 이용하여 반응 혼합물을 0°C로 냉각하였다. 이후, 33.3mL 자일렌 중BCl<sub>3</sub>를 30분에 걸쳐 응축기 상부를 통해 투입하였다. 반응 혼합물을 25°C에서 10분 동안 교반하고 60°C 오일조에 넣었다. 오일조 온도를 160°C까지 높이고 진한 적색/보라색이 나타나기 시작하였다. 반응 혼합물을 6시간 동안 가열/교반/환류하였다. 보라색 /마젠타 반응 혼합물을 5g 트리플루오로아세트산 함유 1L 아세톤으로 켄칭, 1시간 교반하여, 시계-유리로 덮고, 2일 동안 냉각 정치하였다. 이후, 1L 메탄올을 첨가하고 혼합물을 2일 정치한 후, 용매를 경사 분리 제거하였다. 진한 마젠타 색의 오일이 남았다. 300mL 메탄올로 분쇄하고 경사 제거하여 진한 마젠타 색의 왁스 고체를 생성하고 염화에틸렌으로 회수하였다. 톨루엔 용액에서 강한 마젠타 색이 나타났다. 고체는 공기 중 색을 잃지 않고 영구적으로 안정하였다.

[0108]

실시예 6A

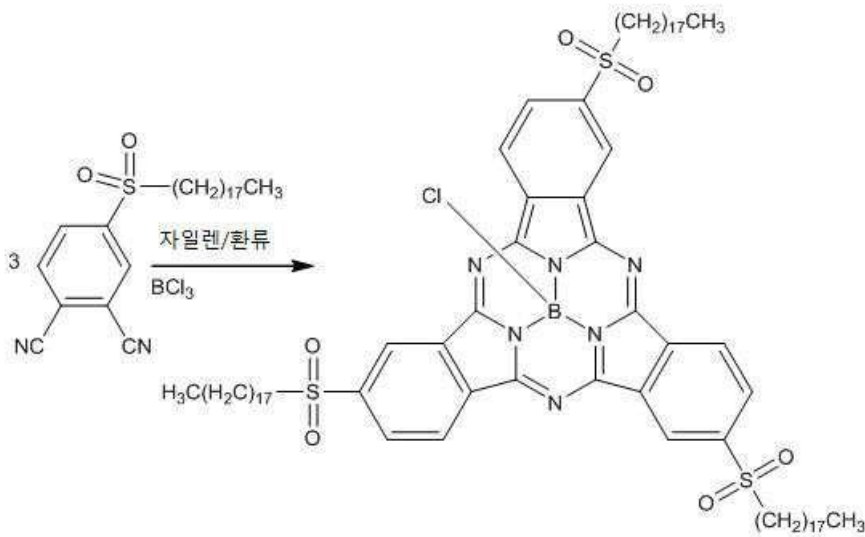


[0109]

[0110]

TELFON 코팅 교반 자석, 응축기, 유리 마개, 및 실리콘 오일조의 일정 압력 적가 깔대기가 구비된 24/40 2L 3-구 플라스크에 25g 4-옥타데실술퍼드-프탈로니트릴, 137g 메틸이소부틸케톤 및 127g 빙초산을 첨가하고 교반하였다. 조 온도를 25°C에서 90°C로 올리고 고체들을 녹였다. 125mL 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 적가 깔대기에 첨가하고 반응 혼합물을 90°C로 교반하면서 서서히 2시간에 걸쳐 투입한 후 다시 90°C에서 1시간 동안 가열하였다. 교반을 중지하고 혼합물을 25°C로 식히고 16시간 동안 정치하였다. 백색 고체 케이크가 플라스크 내용물 위에 형성되었다. 액체를 따라 버리고 고체들을 Buchner 깔대기로 회수하고 냄새가 없어질 때까지 메탄올로 세척하였다. 고체를 건조시키고 박층 크로마토그래피 ("TLC")를 이용하여 출발 S-반응물이 사라짐과 최종 SO<sub>2</sub> 생성물이 나타난 것을 확인하였다. 생성물에 대한 적외선 스펙트럼을 얻었다. 구조는 상기와 같다고 판단되었다.

[0111] 실시예 6B

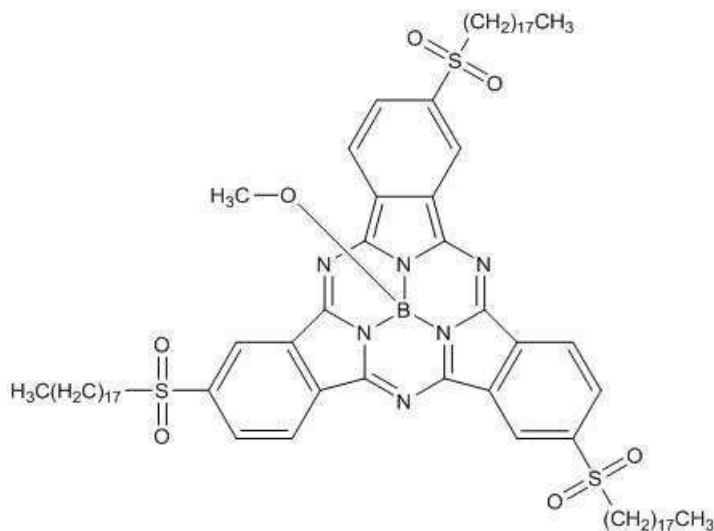


[0112]

[0113] 딘-스타크 트랩, 응축기, 및 TEFLON 코팅 교반 자석이 구비된 500mL 3-구, 환저 플라스크에 실시예 6A의 중간체 8.75g 및 200mL 자일렌을 투입하였다. 플라스크를 자석 교반 160℃ 오일조, 응축기, 딘-스타크 장치 및 질소 블랭킷에 두었다. 5 시간 환류 후 모든 물을 제거하고, 20mL 자일렌 중 1.0M 삼염화붕소를 건조 조건에서 주사기 및 분리막을 통해 첨가하였다. 용액은 보라색으로 변하고 환류를 계속하였다. 구조는 상기와 같다고 판단되었다.

[0114] 실시예 6C

[0115] 실시예 6B에서 BCl<sub>3</sub> 첨가 1 시간 후, 용액을 700mL 메탄올 함유 1L 용기로 켄칭하였다. 샘플을 2일 동안 정치한 후, 용매를 기울여 제거하였다. 진한 마젠타 색의 오일이 남았다. 톨루엔 용액에서 강한 마젠타 색이 나타났다. 구조는 아래와 같다고 판단되었다:



[0116]

[0117] 실시예 7: 잉크 캐리어 제조

[0118] 다음 성분들을 용해, 혼합 및 여과하여 잉크 베이스를 제조하였다:

[0119] 폴리에틸렌 왁스 (PE655, Baker Petrolite, Tulsa, OK, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>50</sub>CH<sub>3</sub>), 43.59 중량부;

[0120] 스테아릴 스테아르아미드 왁스 (KEM아미드® S-180, Crompton Corporation, Greenwich, CT), 19.08 중량부;

- [0121] 1 당량 C-36 이량체 산 (Uniqema, New Castle, DE)과 2당량의 에틸렌 디아민 및 UNICID® 700 (카르복실산 말단기를 가지는 장쇄 탄화수소; Baker Petrolite, Tulsa, OK) (미국특허 6,174,937 실시예 1에 기재된 바에 따라 제조)의 반응으로 획득되는 테트라아미드 수지, 18.94 중량부;
- [0122] 2 당량 ABITOL E 히드로아비에틸 알코올 (Hercules Inc., Wilmington, DE) 및 1 당량 이소포론 디이소시아네이트 (미국특허 5,782,966의 실시예 1에서 제조) 반응으로 획득되는 우레탄 수지, 11.71 중량부;
- [0123] 3당량의 스테아릴 이소시아네이트 및 글리세롤-기재의 알코올 (미국특허 6,309,453 실시예 4에서 제조)의 부가물인 우레탄 수지, 6.48 중량부; 및
- [0124] NAUGUARD® 445 산화방지제 (Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT), 0.20 중량부.
- [0125] 이후, 600 그램의 잉크 캐리어 성분들을 1 리터 비이커에 첨가하고 오븐에서 녹을 때까지 135°C로 가열하였다. 이어, 비이커를 135°C로 설정된 가열 탠들에 넣고 비이커 내용물을 45 분 동안 교반하였다. 형성된 잉크를 Whatman® #3 및 0.2 미크론 NAE 필터들의 조합을 통해 여과한 후 Mott 필터 조립체에 놓았다. 약 31 g의 잉크 캐리어를 몰드에 부어 냉각시켰다.
- [0126] 실시예 8: 잉크 제조
- [0127] 실시예 7에서 제조된 약 30.7g의 잉크 캐리어를 교반 자석 막대가 있는 100 mL 비이커에 넣고 이어 녹을 때까지 135°C 오일조에 두었다. 실시예 4A에서 제조된 약 0.45g의 m-펜타데실페놀 치환된 서브프탈로시아닌 트리플루오로메탄 술폰산 에스테르를 첨가하고 약 3 시간 교반하였다. 마젠타 색상의 잉크를 알루미늄 몰드에 부었다.
- [0128] 실시예 9: 잉크 제조
- [0129] 실시예 7에서 제조된 약 30.9 g의 잉크 캐리어를 교반 자석 막대가 있는 100 mL 비이커에 넣고 이어 녹을 때까지 135°C 오일조에 두었다. 실시예 4B에서 제조된 약 0.57g의 m-펜타데실페놀 치환된 서브프탈로시아닌 메탄 술폰산 에스테르를 첨가하고 3 시간 교반하였다. 마젠타 색의 잉크를 알루미늄 몰드에 부었다.
- [0130] 실시예 10: 잉크 제조
- [0131] 실시예 7에서 제조된 약 30.4 g의 잉크 캐리어를 교반 자석 막대가 있는 100 mL 비이커에 넣고 이어 녹을 때까지 135°C 오일조에 두었다. 실시예 4C에서 제조된 약 0.51g의 m-펜타데실페놀 치환된 서브프탈로시아닌 도데실벤젠 술폰산 에스테르를 첨가하고 3 시간 교반하였다. 마젠타 색의 잉크를 알루미늄 몰드에 부었다.
- [0132] 실시예 11: 잉크 제조
- [0133] 실시예 7에서 제조된 약 30.6g의 잉크 캐리어를 교반 자석 막대가 있는 100 mL 비이커에 넣고 이어 녹을 때까지 135°C 오일조에 두었다. 실시예 3에서 제조된 약 0.51g의 m-펜타데실페놀 치환된 서브프탈로시아닌 트리플루오로아세테이트 에스테르를 첨가하고 3 시간 교반하였다. 마젠타 색의 잉크를 알루미늄 몰드에 부었다.
- [0134] 실시예 12: 지문 및 테이프 퍼짐 측정
- [0135] 실시예 2에서 제조된 m-펜타데실페놀 치환된 서브프탈로시아닌 이소프로필 에테르 착색제 및 실시예 7에서 제조된 잉크 캐리어를 가지는 테스트 잉크를 제조하였다. XEROX® 4200 종이에 잉크로부터 K-프루퍼 인쇄 샘플들을 얻었고, 다음과 같은 "지문" 테스트를 수행하였다. 인쇄물 제조 즉시, 시험자는 조심스럽게 핸드 로션을 손가락에 바르고, 적절한 가압으로 인쇄 표면을 눌렀다. 노출 샘플들을 5일 간 실온에 둔 후, 검사하였다. 특히 높은 잉크 허용범위 영역에서 인쇄 표면의 노출 부위에 약간의 개선이 보였다.
- [0136] 용해성이 높지 않은 염료들은 "석출" 또는 응집되고 상기 "지문" 테스트는 이러한 두 과정들을 촉진한다. 상기 와 같이 결과들은 왁스-기재의 잉크에서 m-펜타데실페놀 치환된 서브프탈로시아닌 이소프로필 에테르 염료의 용해도는 허용 가능하다는 것을 보인다.

- [0137] 2개의 추가 K-프루퍼 인쇄 샘플들을 준비하였다. 인쇄물 제조 즉시, 투명 접착 테이프를 인쇄 및 인쇄되지 않은 영역들 가장자리 부위에 부착하였다. 샘플 중 하나를 60℃로 노출하고, 다른 하나는 주변 온도에 두었다. 5일 후, 양 샘플들에 대하여 인쇄 및 인쇄되지 않은 영역들의 가장자리에서 퍼짐을 검사하였다. 더 높은 온도에 노출된 샘플들은 약간 퍼진 가장가지를 보였고, 실은 샘플은 선명한 가장자리를 유지하였으므로, 테이프 접착-유발 염료 이동성에 대한 충분한 저항성을 보였다.