(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09D 17/00

(45) 공고일자 2004년07월27일
(11) 등록번호 10-0425406
(24) 등록일자 2004년03월19일

(21) 출원번호 10-1996-0015679
(22) 출원일자 1996년05월11일

(65) 공개번호 10-1996-0041300
(43) 공개일자 1996년12월19일

(30) 우선권주장 1394/95 1995년05월12일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 존 잠보우니스
스위스연방 4056 바젤 마이엔가쎄 27

만프레드 호프만
스위스연방 1723 마를리 루트 벨-에어 38

(74) 대리인 장수길
장수길

심사관 : 김봉기

(54) 구조화안료코팅및그제조방법및용도

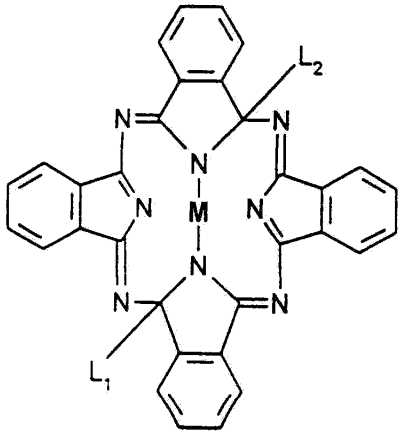
요약

본 발명은 기판, 및 이 기판 표면 위의 하기 식 (I) 또는 (II)로 표시되는 안료 또는 그 유도체 1종 이상으로 이루어지는 1층 이상의 안료 코팅으로 구성되고,

$A(D_1)(D_2)_x$ (I) Pc (II)

(식 중, A는 D_1 및 x개의 D_2 에 결합된 질소 원자들을 함유하는 퀴나크리돈, 안트라퀴논, 페릴렌, 인디고, 아조, 퀴노프탈론, 이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 프탈로시아닌 또는 디케토피롤로피롤계 발색단기이고, A에 존재하는 각 질소 원자는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2개의 D_1 또는 D_2 에 결합될 수 있으며, D_1 및 D_2 는 수소이고, x는 0 내지 4의 정수이며, Pc는 프탈로시아닌계 발색단이다)
이 코팅은,
(a) 식 (III) 또는 (IV)의 잠재 안료 1종 이상의 용액 또는 용융물로 기판을 도포하는 단계, 및

$A(D_3)(D_4)_x$ (III)



(IV)

(b) D_3 및 D_4 기를 제거하고 수소로 치환시키거나 또는 L_1 및 L_2 기를 제거하여, 잠재 안료를 부분적으로 또는 완전히 그의 불용성 안료 형태로 전환시키는 단계에 의해 도포되는 것인 재료의 제조 방법을 제공한다.
또한, 본 발명은 이 방법으로 제조된 구조화 재료, 이 재료의 칼라 필터로서의 용도 또는 디지탈 정보의 영구 저장을 위한 용도, 및 광원으로 조사하고 반사광 또는 투과광의 세기를 측정함으로써 그 위에 저장된 디지탈 정보를 판독하는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 가용성 안료 전구체를 사용하여 기판과 안료 코팅으로 이루어지는 재료를 제조하는 방법, 이 방법에 의해 제조되는 특정 재료, 및 이 재료의 칼라 필터로서의 용도 또는 디지탈 정보의 영구 저장을 위한 용도에 관한 것이다.
유럽 특허 제648 770호, 동 제648 817호 및 문헌 [Angewandte Chemie 68 /4, 제133-150면 (1956) 및 J. Org. Chem. 22 , 제127-132면 (1957)]로부터 유기 안료는 그와 다른 색을 갖는 가용성 유도체로 전환될 수 있다고 알려져 있다. 이들 유도체는 형광 염료 또는 환원(還元) 염료로 이루어진다. 그러나, 이들 염료의 특성은 각종 착색 목적에는 적합하지 않은데, 그 특성의 예로는 광안정성이 불량하고 이동 경향이 크며 용융점 또는 형광성이 낮다는 것이 있다. 기판 중에 용해된 상기 부류의 염료는 초기 안료로 재전환될 수 있거나 또는 상이한 결정 변태를 갖는 안료로 전환될 수 있다.
이와 달리, 높은 등급의 안료는 광안정성이 우수하고 착색하고자 하는 기판 중에 극히 적은 정도로 용해되거나 또는 전혀 용해되지 않는다. 마첸트(A.B. Marchant)의 문헌 ['Optical Recording', 제360-371면, Addison-Wesley Publ. Co., 1990], 케른(W. Kern) 및 보센(L. Vossen)의 문헌 ['Thin Film Processes' (1978)] 및 일본국 특허 제88/118 098호에 따르면, 유기 안료를 직접 기판 위에 승화(증착 도포)시킬 수는 있으나, 그의 열 안정성이 제한되어 있어 승화를 수행하기 위해서는 통상적으로 높은 진공이 필요하다[H. Nakazumi 등, J. Soc. Dyers Col. 106 /11, 제367면 (1990)].
따라서, 승화는 착색된 제품을 효율적으로 대량 생산하는데는 적합하지 않은 매우 더디고 힘이 들며 비경제적인 코팅 기술이다. 더우기, 결정 성장을 조절하기가 어려워 승화에 의해 얻은 코팅은 원하지 않는 크기의 안료 입자를 포함하거나 원하는 정도로 균일 및 균질하게 착색되지 않는 경우가 종종 있다. 승화법은 고해상도 패턴을 제조하는데 사용될 수 없고, 안료 입자들이 기판 또는 장치 위의 원하지 않는 위치에 도포된다는 문제가 있다.
따라서, 안료는 거의 언제나 내부 착색 방법에만 사용되는데, 즉 이들은 코팅 조성물 또는 인쇄용 잉크 중에서 적합한 기판, 예를 들면 플라스틱 과립, 막 또는 섬유 중에 간단히 분산된다. 그러나, 내부 착색에 있어서는 특히 매우 미세한 안료 입자의 경우 레올로지의 문제를 일으키거나, 안료가 기판의 광안정성에 악영향을 주거나 또는 기판의 특성과 관련하여 만족스럽지 못한 안료 안정성의 문제를 일으킨다는 단점이 있다.
또한, 균일한 착색을 위해서는 높은 전단 에너지 및(또는) 높은 온도로 유기 안료를 장시간 분산시킬 필요가 있다. 이것은 기판 중에 혼입시키는 동안 직접 수행할 수 있거나, 또는 안료 조성물 또는 마스터배치(masterbatch)를 제조할 때 미 리 수행할 수 있다.
또한, 내부 착색 방법에 있어서는 최종 용도 및 소정의 결과에 따라, 주어진 발색단의 상이한 안료 변종(예: 투명 또는 불투명 형태), 상이한 표면 처리 또는 상이한 결정 변태에 의존해야 한다. 그 결과 불필요하고 비경제적으로 재고 범위가 넓어지게 된다.

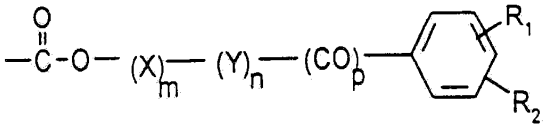
더우기, 결합제를 사용하는 경우 시간이 경과함에 따라 안료에 포함된 전구체가 원하지 않는 반응을 일으켜 착색 생성물을 형성할 수 있다.
따라서, 이제까지 결합제를 사용하지 않는 간단한 도포법에 대한 요구를 만족시키지는 못했다.
본 발명은 기판, 및 이 기판 표면 위의 하기 식 (I) 또는 (II)로 표시되는 안료 또는 그 유도체 1종 이상으로 이루어지는 1층 이상의 안료 코팅으로 구성되고,

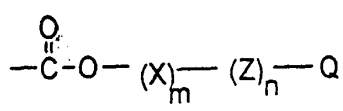
$$A(D_1)(D_2)_x \quad (I) \qquad\qquad Pc \quad (II)$$

(식 중,
A는 D_1 및 x개의 D_2에 결합된 질소 원자들을 함유하는 퀴나크리돈, 안트라퀴논, 페릴렌, 인디고, 아조, 퀴노프탈론, 이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 프탈로시아닌 또는 디케토피롤로피롤계 발색단기이고, A에 존재하는 각 질소 원자는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2개의 D_1 또는 D_2에 결합될 수 있으며,
D_1 및 D_2는 수소이고,
x는 0 내지 4의 정수이며,
Pc는 프탈로시아닌계 발색단이다)
이 코팅은,
(a) 하기 식 (III)의 잠재 안료 또는 그 유도체 1종 이상, 또는 하기 식 (IV)의 잠재 안료 또는 그 유도체 또는 위치 이성질체 1종 이상의 용액 또는 용융물로 기판을 도포하는 단계, 및

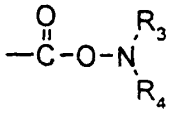
$$A(D_3)(D_4)_x \quad (III)$$

[식 (III) 중, A 및 x는 식 (I)에서 정의한 바와 같고, 단 A는 D_3 및 x개의 D_4에 결합된 질소 원자들을 함유하며, A에 존재하는 각 질소 원자는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2개의 D_3 또는 D_4에 결합될 수 있고, D_3 및 D_4는 서로 독립적으로 하기 식(Va), (Vb) 또는 (Vc)의 기들이다]

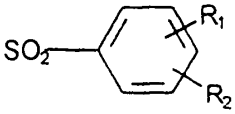

(Va)

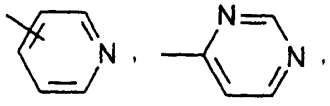

(Vb)

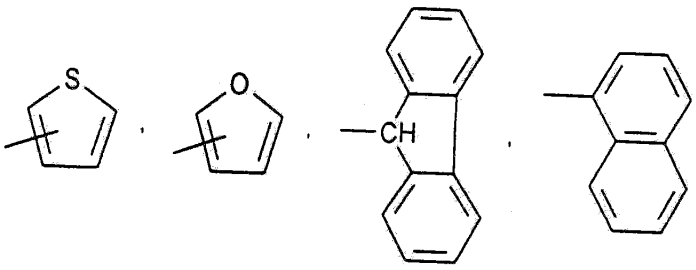
또는

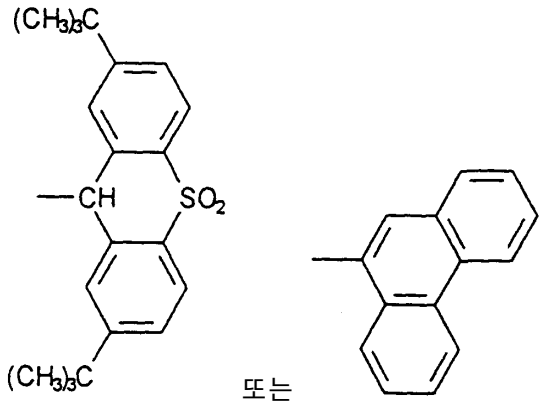

(Vc)

[식 (Va), (Vb) 및 (Vc) 중,
m, n 및 p는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,
X는 C_1-C_{14} 알킬렌, C_2-C_{14} 알케닐렌, C_2-C_{14} 알키닐렌, C_4-C_{12} 시클로알킬렌 또는 C_4-C_{12} 시클로알케닐렌이며,
Y는 -V-$(CH_2)_q$-기이고,
Z는 -V-$(CH_2)_r$-기이며,
V는 C_3-C_6 시클로알킬렌이고,
q는 1 내지 6의 수이며,
r은 0 내지 6의 수이고,
R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_6 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, CN, NO_2, 치환되지 않거나 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 페닐, 또는 페녹시이고,
Q는 수소, CN, $Si(R_1)_3$, $C(R_5)(R_6)(R_7)$기이며,
여기서 R_5, R_6 및 R_7은 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, R_5, R_6 및 R_7 기 중 적어도 하나는 할로겐,


기(여기서, R_1 및 R_2는 상기에 정의한 바와 같음), SO_2R_8 또는 SR_8 기(여기서, R_8은 C_1-C_4 알킬임), $CH(R_9)_2$ 기(여기서, R_9은 치환되지 않거나 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 페닐임), 또는



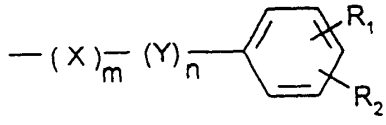




또는

기이며,

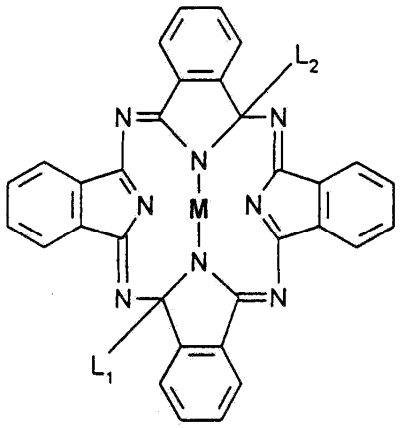
R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는



기이거나,

(식 중, X, Y, R_1, R_2, m 및 n은 상기에 정의한 바와 같음)

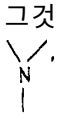
R_3 및 R_4 가 이들이 결합된 질소 원자와 함께 피롤리디닐, 피페리딜 또는 모르폴리닐기를 형성한다]



(IV)

[식 (IV) 중, L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 할로겐, C_1-C_{18} 알콕시, C_2-C_{18} 디알킬아미노, C_1-C_{18} 시클로알킬아미노, C_1-C_6 알킬피페리디노 또는 모르폴리노이고, M은 2개의 수소이거나 또는 적어도 2가의 금속 이온이다]

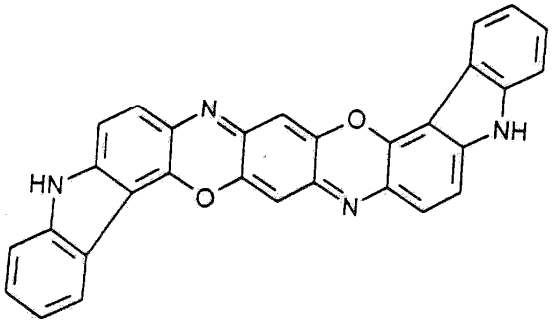
(b) D_3 및 D_4 기를 제거하고 수소로 치환시키거나 또는 L_1 및 L_2 기를 제거하여, 잠재 안료를 부분적으로 또는 완전히 그의 불용성 안료 형태로 전환시키는 단계에 의해 도포되는 것인 재료의 제조 방법이 제공된다.

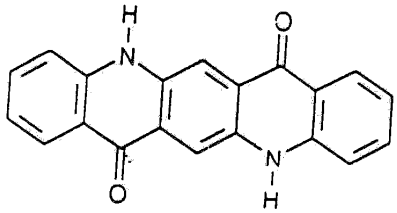
염료의 A기에서, D_1, D_2, D_3 또는 D_4 기에 결합된 각 질소 원자는 바람직하게는 적어도 1개의 카르보닐기에 직접 인접하거나, 또는 이들 각 질소 원자는 카르보닐기에 공액 첨가된다. 염료 라디칼 중의 모든 질소 원자가 D_1, D_2, D_3 또는 D_4 기에 결합할 필요는 없을 뿐더러 그것이 적합하지 않은 경우도 있고, 오히려 소망하는 경우, $A(D_1)(D_2)_x$ 및 $A(D_3)(D_4)_x$ 가 A기 중에 추가로  =N-, -NH- 또는 $-NH_2$ 기를 함유할 수 있다.

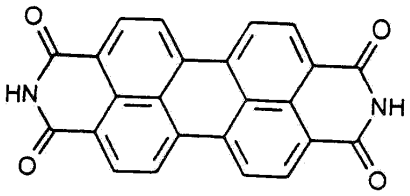
반면, D_1, D_2, D_3 또는 D_4 기 중 하나 이상이 단일 질소 원자에 결합될 수 있는데, 예를 들면 발색단이 $-NH_2$ 기를 함유하는 경우에는 2개여서 그의 A기는 -NH · 또는 -NH:일 수 있다.

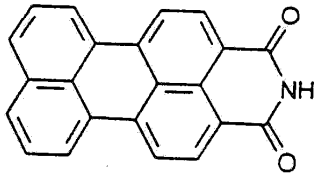
A는 하기 기본 구조를 갖는 공지된 발색단기로서 그 예로는 하기 식의 기들 또는 이들의 공지된 유도체가 포함된다.

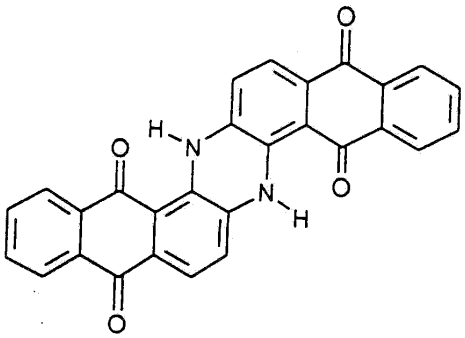
$A(H)(H)_x$

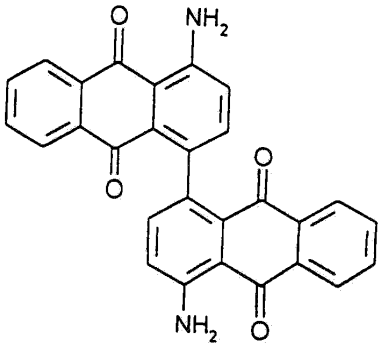


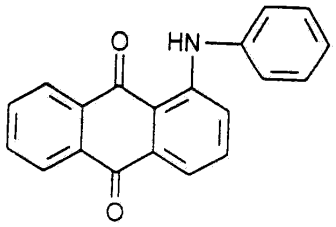


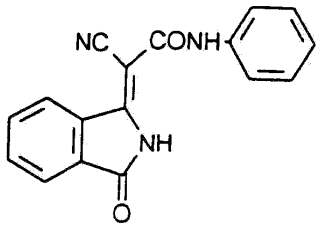


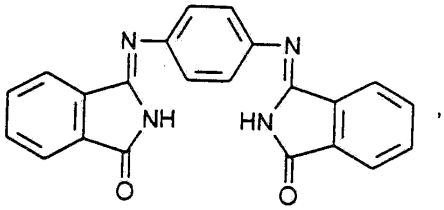


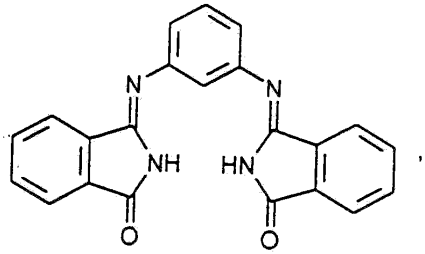


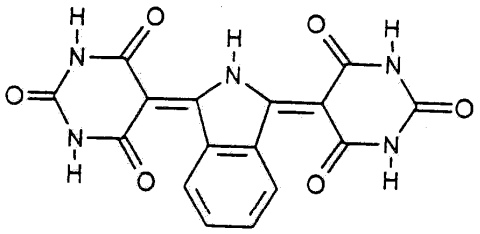


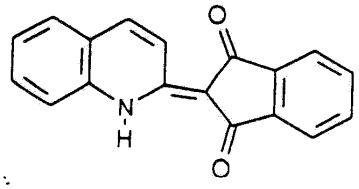


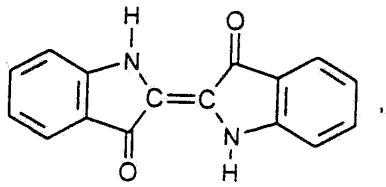

NC
CONH
NH
O

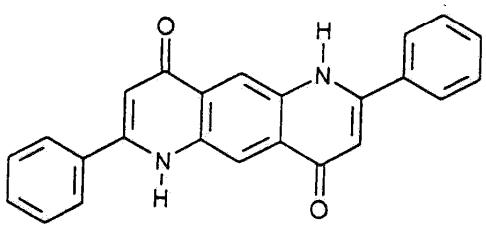

N
N
NH
HN
O
O

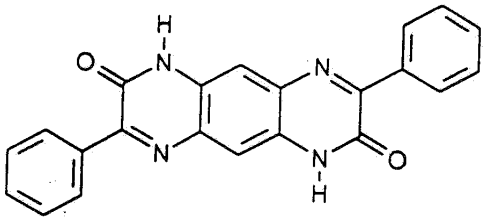

N
N
NH
HN
O
O

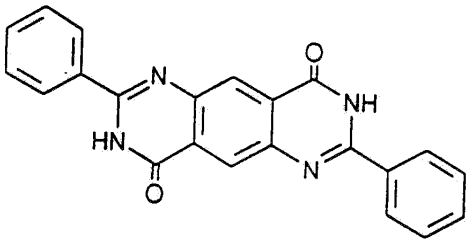

H
N
O
O
N
H
H
N
O
O
H
N
O
N
H

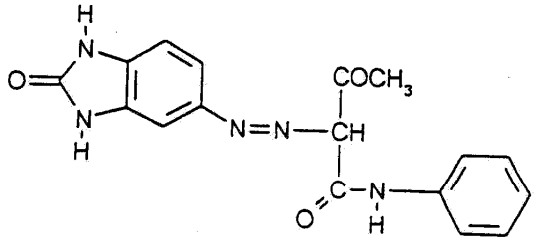

O
N
H
O

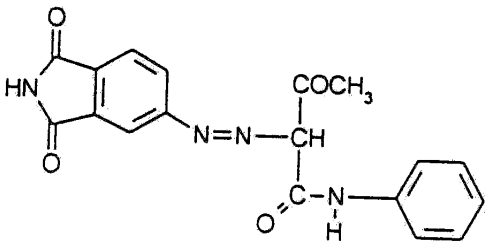


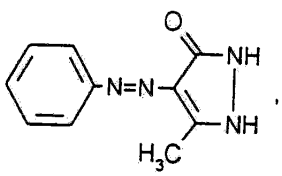


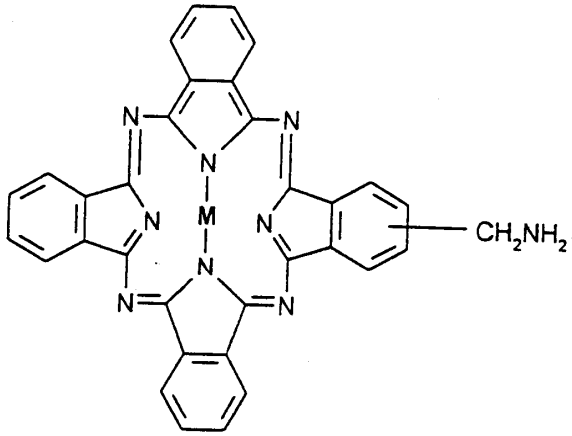






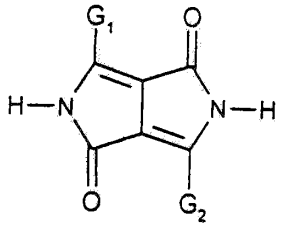


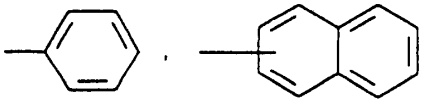
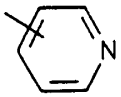




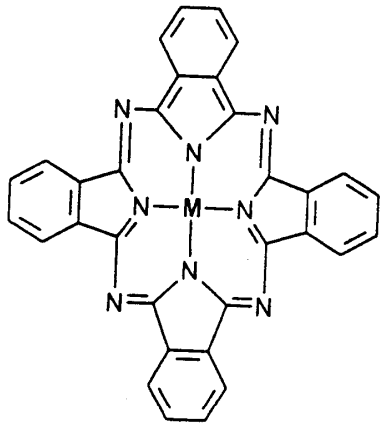
또는

(식 중, M은 상기에 정의한 바와 같음)



(식 중, G_1 및 G_2 는 서로 독립적으로  또는  의 기임)

Pc는 하기 기본 구조를 갖는 프탈로시아닌 또는 그의 공지된 유도체이다.



식 중, M은 예를 들면 H_2, Mg, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Pd, Cd, Sn, Ce, Hg, Pb 또는 Bi이며, 특히 2가 금속이다.

가능한 유도체의 예는 상술한 바와 같은 기본 구조를 갖는 모노- 또는 폴리치환된 발색단이며, 특히 프탈로시아닌의 경우, 금속이 금속 산화물, 금속염 또는 금속 착화합물 형태, 예를 들면 -Ti(O)-, -V(O)-, -Fe(OH)- 또는 $-[Co^{+}(NH_3)_2]Cl^{-}$-인 것들이다. 필요에 따라, 탄소 골격 위의 치환기는 예를 들면 직접 결합을 통해 또는 카르보닐, 카르보닐옥시, 옥시카르보닐 술포닐 또는 술피닐을 통해 결합된 할로겐, 니트로, 아미노, 히드록실, C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_6 시클로알킬, C_1-C_4 알콕시, C_1-C_{18} 알킬티오, C_1-C_{18} 알킬아미노, C_2-C_{18} 디알킬아미노 또는 C_1-C_{18} 시클로알킬아미노일 수 있다.

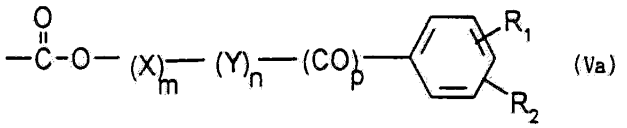
X에서 C_1-C_{14} 알킬렌 또는 C_4-C_{12} 시클로알킬렌은 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌 또는 시클로알킬렌, 예를 들면 메틸렌, 디메틸렌, 트리메틸렌, 1-메틸메틸렌, 1,1-디메틸메틸렌, 1-에틸디메틸렌, 1,1-디메틸디메틸렌, 1-에틸-1-메틸디메틸렌, 1,1-디메틸트리메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 테트라메틸렌, 1,1-디메틸테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 데카메틸렌, 1,1-디메틸데카메틸렌, 1,1-디에틸데카메틸렌, 테트라데카메틸렌, 1,2-시클로부틸렌, 1,2-시클로펜틸렌, 1,2-시클로헥실렌, 1,4-시클로헥실렌 또는 2,2,6-트리메틸-1,4-시클로헥실렌이다.

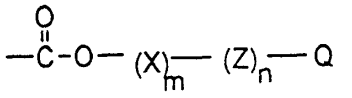
X에서 C_2-C_{14} 알케닐렌, C_2-C_{14} 알키닐렌 또는 C_4-C_{12} 시클로알케닐렌은 직쇄 또는 분지쇄 알케닐렌, 알키닐랜 또는 시클로알케닐렌, 예를 들면 비닐렌, 알릴렌, 메트알릴렌, 1-메틸-2-부테닐렌, 1,1-디메틸-3-부테닐렌, 2-부테닐렌, 2-헥세닐렌, 3-헥세닐렌, 1-메틸-2,6-부트-3-이닐렌 또는 1,4-시클로헥실렌이다.

할로겐 치환기는 예를 들면 요오드 또는 불소, 특히 브롬 및 바람직하게는 염소이다.

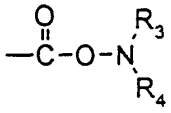
C_1-C_6 알킬의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-아밀, t-아밀 또는 헥실이 있고, C_1-C_{18} 알킬의 예로는 이들 외에 추가로 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실이 포함된다.

C_5-C_6 시클로알킬의 예로는 시클로펜틸, 특히 시클로헥실이 있다.
C_3-C_6 시클로알킬렌의 예로는 시클로프로필렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 특히 시클로헥실렌이 있다.
C_1-C_4 알콕시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시 또는 부틸옥시가 있고, C_1-C_{18} 알콕시의 예로는 이들 외에 추가로 헥실옥시, 데실옥시, 도데실옥시, 헥사데실옥시 또는 옥타데실옥시가 포함된다.
C_1-C_{18} 알킬티오의 예로는 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 부틸티오, 옥틸티오, 데실티오, 헥사데실티오 또는 옥타데실티오가 있다.
C_1-C_{18} 알킬아미노의 예로는 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노, 헥실아미노, 데실아미노, 헥사데실아미노 또는 옥타데실아미노가 있다.
C_2-C_{18} 디알킬아미노의 예로는 디메틸아미노, 디에틸아미노, 메틸프로필아미노, 에틸헥실아미노, 메틸데실아미노, 디옥틸아미노 또는 에틸헥사데실아미노가 있으며, 양 알킬기의 탄소 원자수를 함께 센다.
C_1-C_{18} 시클로알킬아미노의 예로는 피롤리디노, 피페리디노, 메틸피롤리디노, 메틸피페리디노, 디메틸피롤리디노, 디메틸피페리디노, 도데실피롤리디노, 도데실피페리디노, 바람직하게는 피페리디노, 4-메틸피페리디노, 4-에틸피페리디노, 4-프로필피페리디노 및 4-부틸피페리디노가 있다.
본 발명의 방법에서는 식 (III)의 잠재 안료 중 x가 0 또는 1이고 D_3 및 D_4 가 서로 독립적으로 하기식의 기들인 것이 흥미롭다.

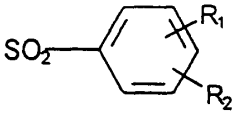

(Va)


(Vb)

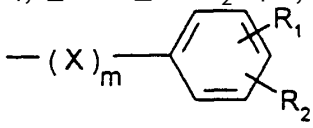
또는


(Vc)

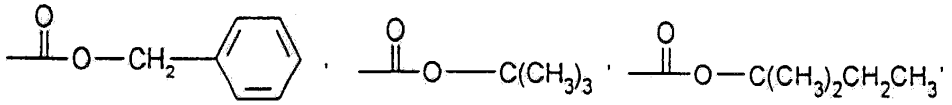
[식 중,
n 및 p는 모두 0이고,
m은 0 또는 1이며,

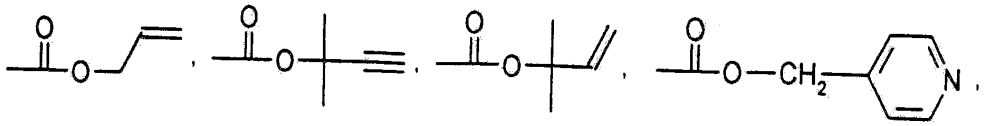

기,

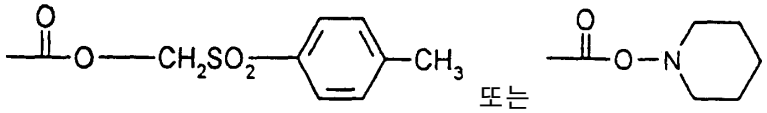
Q는 수소, CN, CCl_3, SO_2CH_3 또는 SCH_3 이고,
X는 C_1-C_4 알킬렌 또는 C_2-C_5 알케닐렌이며,
R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬, 메톡시, 염소 또는 NO_2 이고,


기이거나, 또는

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_4 알킬 또는 R_3 및 R_4 가 함께 피페리딜기를 형성한다]
이들 중, x가 1이고 D_3 및 D_4 가 동일한 것으로 하기 식의 기들인 방법이 특히 흥미롭다.



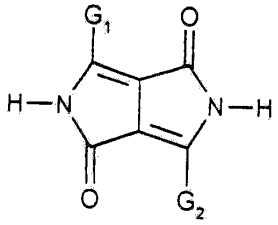




또는

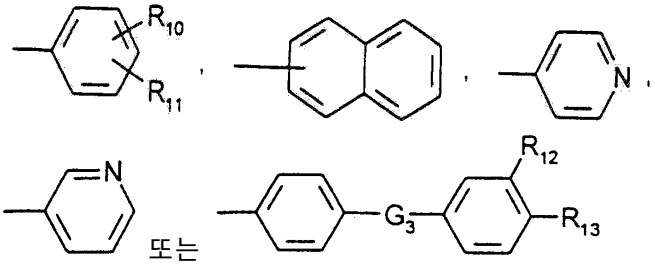
또한, 본 발명의 방법에서는 식 (IV)의 잠재 안료 중 L_1 및 L_2 가 서로 독립적으로 C_2-C_{18} 디알킬아미노 또는 C_1-C_{18} 시클로알킬아미노인 것을 사용하는 방법이 특히 흥미롭다.
식 (III) 및 (IV)의 잠재 안료는 유럽 특허 제648 770호, 동 제648 817호 및 문헌 [Angewandte Chemie 68 /4, 제133-150면 (1956) 또는 J. Org. Chem. 22 , 제 127-132면 (1957)] 등에 그 합성법이 기재되어 있는 공지 물질이다. 또한, 이들 중 일부는 신규한 물질이라 하더라도 이들은 일반적으로 공지된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다.
식 (IV)의 잠재 안료는 L_1 및 L_2 가 5/19 위치인 것 대신에 L_1 및 L_2 가 예를 들면 5/6, 5/13, 5/26, 5/28, 6/13 또는 6/20인 그의 위치 이성질체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 다수의 경우, 상기 합성법에 의해 어떠한 위치 이성질체가 생성되는가는 확실하지 않다.
식 (I)의 화합물 중에서 바람직한 것은 다음과 같다.

i) 하기 식의 2,5-디히드로피롤로[3,4-c]피롤;

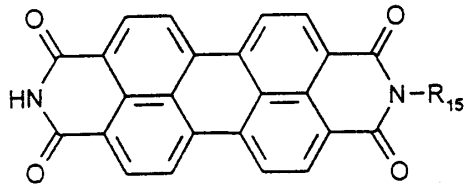


(VI)

[식 중,
G_1 및 G_2 는 서로 독립적으로 하기 식

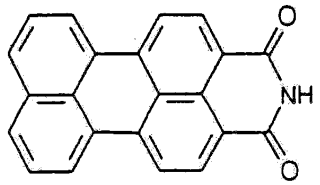


의 기이고, G_3 는 -O-, $-NR_{14}$-, -N=N- 또는 $-SO_2$-이며,
R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 수소, 염소, 브롬, C_1-C_4 알킬, C_1-C_6 알콕시, C_1-$_6$ 알킬아미노, CN 또는 페닐이고,
R_{12} 및 R_{13} 은 수소이며,
R_{14} 은 수소, 메틸 또는 에틸이다]
ii) 하기 식의 페릴렌카르복시미드:



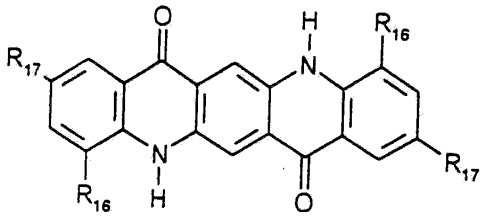
(VIIa)

또는



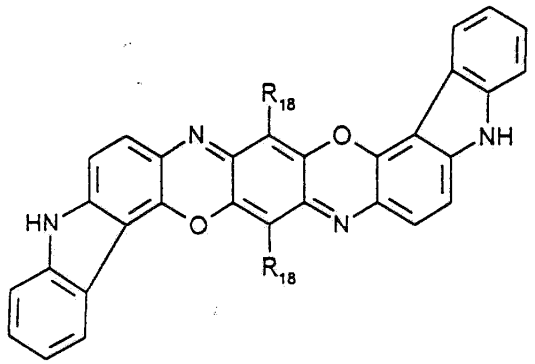
(VIIb)

[식 중, R_{15} 은 수소, C_1-C_6 알킬, 치환되지 않거나 또는 할로겐 또는 C_1-C_4 알킬로 치환된 페닐, 벤질 또는 페네틸이다]
iii) 하기 식의 퀴나크리돈:



(VIII)

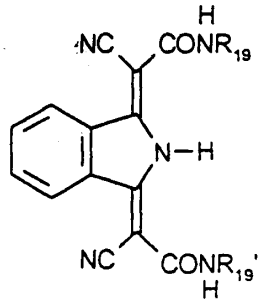
[식 중, R_{16} 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 페닐이다]
iv) 하기 식의 디옥사진;



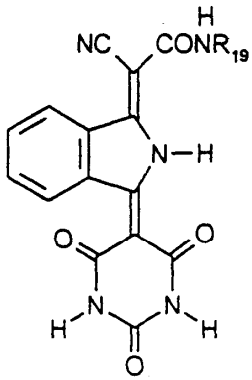
(IX)

[식 중, R_{18} 은 수소, 할로겐 또는 C_1-C_{18} 알킬이다]

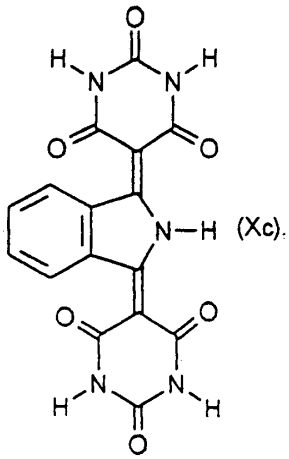
v) 하기 식의 이소인돌린;



(Xa),

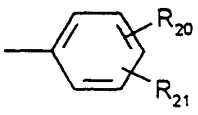


(Xb)

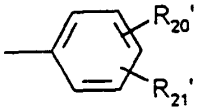


(Xc).

또는



[식 중, R_{19} 는 수소, C_1-C_{18} 알킬, 벤질 또는

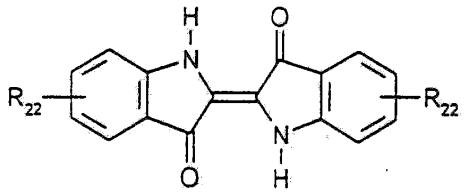


기이고,

R_{19}'는

기이며, 여기서 R_{20}, R_{21}, R_{21}' 및 R_{21}'는 서로 독립적 으로 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐 또는 트리플루오로메틸이다]

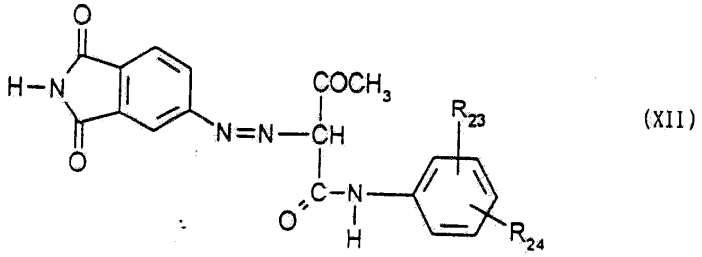
vi) 하기 식의 인디고 유도체;



(XI)

[식 중, R_{22} 는 수소, CN, C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐이다]

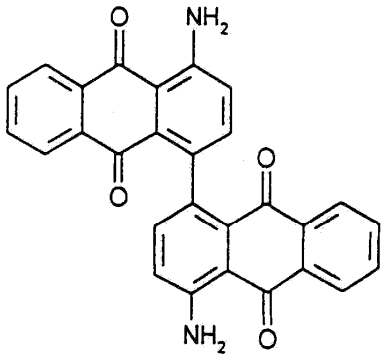
vii) 하기 식의 벤즈이미다졸론아조 화합물;



(XII)

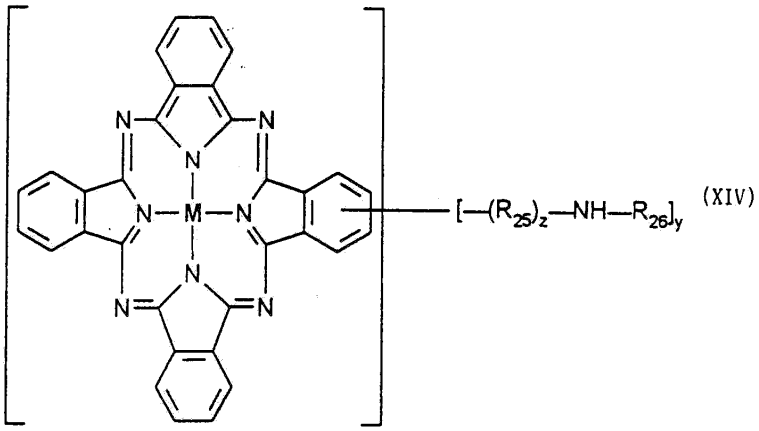
[식 중, R_{23} 및 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시이다]

viii) 하기 식의 안트라퀴논오이드 화합물; 및



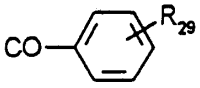
(XIII)

ix) 하기 식의 프탈로시아닌.



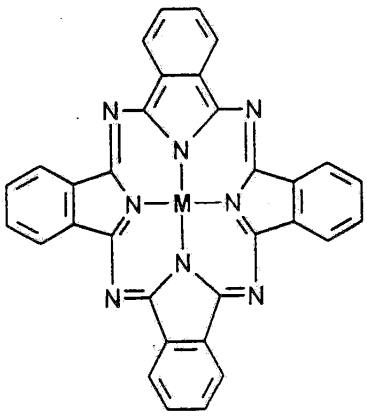
(XIV)

[식 중,
M은 H_2, Zn, Cu, Ni, Fe, TiO 또는 VO이고,
R_{25}은 $-CH(R_{27})-$ 또는 $-SO_2-$이며,

R_{26}은 수소, C_1-C_4 알킬, $-NHR_{27}$, $-NHCOR_{28}$, $-COR_{28}$ 또는  이고,
R_{27}은 수소 또는 C_1-C_4 알킬이며,
R_{28}은 C_1-C_4 알킬이고.
R_{29}은 수소, 할로겐, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시이며,
z는 0 또는 1이고,
y는 1 내지 4의 수이다]

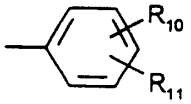
식 (II)의 화합물 중에서 바람직한 것은 다음과 같다.

x) 하기 식의 프탈로시아닌.



(XV)

[식 중, M은 H_2, Zn, Cu, Ni, Fe, TiO 또는 VO이다]

식 (VI)의 피롤로피롤 중에서 특히 바람직한 것은 G_1 및 G_2가 동일한 것이며, 이 중 G_1 및 G_2가 동일한 것으로서 식  의 기(여기서, R_{10} 및 R_{11}은 서로 독립적으로 수소, 메틸, t-부틸, 염소, 브롬, CN 또는 페닐이며, 특히 바람직 하게는 R_{11}이 수소이다)인 것이다.

프탈로시아닌 중에서는, 식 (XIV)에서 M이 H_2, Cu 또는 Zn이고 R_{25}이 $-CH_2-$ 또는 $-SO_2-$이며 R_{26}이 수소, $-NHCOCH_3$ 또는 벤조일이고 R_{27}이 수소이며 z가 1인 것이 바람직하고, 식 (XV)에서 M이 H_2, Cu 또는 Zn인 것이 바람직하다.

도포되는 기판은 그의 화학 조성 및 형태에 있어서 전혀 중요하지 않다. 기판은 예를 들면 금속, 금속 산화물, 플라스틱, 비금속, 또는 유리, 자기, 증백 처리, 프라임 처리 또는 도포 처리된 강철과 같은 복합 재료, 알루미늄, 규소, 인듐/주석 산화물, 비소화갈륨, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아크릴레이트, 폴리스티렌 및 이들의 혼합물, 합금 또는 공중합체로 이루어질 수 있다. 이들은 예를 들면 판, 금속 패널, 막, 관, 섬유, 편직물, 병, 적층물 또는 웨이퍼 형태의 임의의 물품 및 제품을 구성할 수 있다.

기판 재료가 플라스틱으로 이루어지는 경우, 플라스틱은 바람직한 임의의 고 분자량 유기 물질, 예를 들면 비닐 중합체[예: 폴리스티렌, 폴리-α-메틸스티렌, 폴리-p-메틸스티렌, 폴리-p-히드록시스티렌, 폴리-p-히드록시페닐스티렌, 폴리(메틸아크릴레이트) 및 폴리(아크릴아미드) 및 상응하는 메타크릴산 화합물, 폴리(메틸말레이트), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(메타크릴로니트릴), 폴리(염화비닐), 폴리(불화비닐), 폴리(염화비닐리덴), 폴리(불화비닐리덴), 폴리(비닐아세테이트), 폴리(메틸비닐에테르) 및 폴리(부틸비닐에테르)], 포름알데히드 및 아세트알데히드 와 같은 C_1-C_6 알데히드로부터 유도된 노볼락, 및 치환되지 않거나 또는 1 또는 2개의 C_1-C_9 알킬기, 1 또는 2개의 할로겐 원자 또는 페닐 고리에 의해 치환된 비시클릭 또는 바람직하게는 모노시클릭 페놀[예: o-, m- 또는 p-크레졸, 크실렌, p-t-부틸페놀, p-클로로페놀 또는 p-페닐페놀, o-, m- 또는 p-노닐페놀] 또는 1개 이상의 페놀성 기를 갖는 화합물[예: 레조르시놀, 비스(4-히드록시페닐)메탄 또는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판], 말레이미드 및(또는) 말레산 무수물로부터 유도된 중합체(예: 말레산 무수물과 스티렌의 공중합체), 폴리(비닐피롤리돈), 생체 중합체 및 이들의 유도체(예: 셀룰로오즈, 전분, 키틴, 치토산, 젤라틴, 제인, 에틸셀룰로오즈, 니트로셀룰로오즈, 셀룰로오즈 아세테이트 및 셀룰로오즈 부티레이트), 천연 수지 및 합성 수지(예: 고무, 카제인, 실리콘 및 실리콘 수지, ABS, 우레아- 및 멜라민-포름알데히드 수지, 알키드 수지, 페놀성 수지, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드/이미드, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리카르보네이트, 폴리아릴렌, 폴리아릴렌 술파이드, 폴리에톡시드, 폴리올레핀 및 폴리알카디엔)가 있다.

바람직한 고분자량 유기 물질은 셀룰로오즈 에테르 및 셀룰로오즈 에스테르(예: 에틸셀룰로오즈, 니트로셀룰로오즈, 셀룰로오즈 아세테이트 또는 셀룰로오즈 부티레이트), 천연 수지 또는 부가 중합 또는 축합 수지와 같은 합성 수지(예: 아미노 수지, 특히 우레아- 및 멜라민-포름알데히드 수지, 알키드 수지, 페놀성 수지, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴 리아미드, 폴리우레탄, ABS, 폴리산화페닐렌, 실리콘 및 실리콘 수지 및 이들의 혼합물)이다.

코팅 공정을 위하여 잠재 안료는 단순히 용융시키거나 또는 바람직하게는 적합한 용매 중에 용해시킨다. 잠재 안료들의 혼합물을 사용할 수도 있는데, 개별 성분들을 함께 또는 순차적으로 용융시키거나 또는 적합한 용매 중에 용해시켜서 비교적 낮은 혼합물 융점 또는 비교적 고농도로 얻을 수 있다. 잠재 안료는 바람직하게는 다소 승온에서, 편리하게는 30 ℃ 내지 용매의 비점에서 교반하면서 용해시킨다.

적합한 용매는 통상의 모든 용매, 그 중에서도 탄화수소, 알코올, 아미드, 니트릴, 니트로 화합물, N 헤테로시클, 에테르, 케톤 및 에스테르이며, 필요에 따라 모노- 또는 폴리불포화 또는 염화될 수도 있는데, 그 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 디에틸에테르, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 2-메톡시에탄올, 에틸아세테이트, 테트라히드로푸란, 디옥산, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 니트로벤젠, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, N-메틸피롤리돈, 피리딘, 피콜린, 퀴놀린, 트리클로로에탄, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 아니솔 및 클로로벤젠이 있다. 용매의 또다른 예는 다수의 대조표 및 참고 문헌에 기재되어 있다. 단일 용매 대신 2종 이상의 용매의 혼합물을 사용할 수도 있다.

바람직한 용매는 도포하고자 하는 기판을 전혀 용해시키지 않거나 또는 매우 천천히 용해시키는 것, 및 비점이 40 ℃ 내지 170 ℃인 것으로, 특히 방향족 탄화 수소, 알코올, 에테르, 케톤 및 에스테르가 있다. 특히 바람직한 것은 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 아세톤, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 테트라히드로푸란 및 디옥산 및 이들의 혼합물이다.

용매 중의 잠재 안료의 바람직한 농도는 포화 농도의 약 80 내지 99 %인데, 일부의 경우에는 용질이 미리 침전되는 일이없이 과포화 용액을 사용할 수 있다. 다수의 식 (III) 및 (IV)의 잠재 안료에 대하여 최적 농도는 약 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다.

용매 및 그 최적 농도는 용액의 물성, 예를 들면 밀도, 증기압 및 특히 점도를 고려하여 선택한 코팅 기술의 요건에 맞게 선택해야 한다.

용해되지 않은 입자, 예를 들면 먼지, 안료 입자 또는 다른 불순물들이 용액에 함유되어 있거나, 또는 복잡한 코팅 기술, 예를 들면 스핀 코팅법을 사용하는 경우에는, 용액을 사용하기 전에 여과시키는 것이 바람직한데, 특히 유리하게는 극미세공을 갖는 필터를 사용하여 여과시킨다. 먼지가 없는 환경, 예를 들면 청정실도 바람직하다.

도포는 침지법, 분무법, 프린팅법, 커튼 코팅법, 나이프 코팅법 또는 스핀 코팅법과 같은 소망하는 어떠한 공지 기술에 의해서도 수행될 수 있다. 이러한 통상의 기술 및 이들의 잇점 및 단점들은 다수의 문헌에 잘 기재되어 있다. 특히 유리하고 균일한 코팅은 스핀 코팅법에 의해 얻어진다.

코팅 과정에서 기판을 전체적으로 도포하거나 바람직하게는 그 표면 중 일부만을 도포하여 착색된 패턴을 형성할 수 있다. 프린팅 판의 패턴을 따라 패턴이 형 성되는 프린팅법과 같이 일부 코팅 기술은 자동적으로 패턴이 형성되는 반면, 다른 코팅 기술들은 분무법에서의 스텐실과 같은 통상의 패턴 보조체를 사용할 수 있다. 본 발명의 방법 중 단계 (a)에서는 기판이 그 표면 중 일부만 도포되는 것이 바람직하다.

코팅 공정 후, 용매의 일부 또는 전체를 예를 들면 0.1 내지 1.0 바아에서 증발시켜 제거하는 것이 편리하다. 용매는 바람직하게는 배기 후드에서 용매의 인화점 이하 1 내지 50℃의 온도 및 0.7 내지 1.0 바아의 압력하에 그 잔량이 잠재 안료를 기준으로 하여 50 중량% 이하가 되도록 증발시킨다.

이어서, 기판에 코팅으로서 도포된 잠재 안료를 부분적으로 또는 완전히 그의 불용성 안료 형태로 전환시킨다. 이 경우, 식 (III) 중의 D_3 기 및 적합한 경우 D_4 기를 제거시키거나 또는 식 (IV) 중의 L_1 기 및 적합한 경우 L_2 기를 제거시킬 필요가 있다. 식 (III)의 잠재 안료의 경우에는 이 단계가 쉽게 이루어지는데, D_3 기 및 적합한 경우 D_4 를 단편화하고 발색단기 위에서 수소 원자로 치환시킨다. 식 (IV)의 잠재 안료의 경우, L_1 및 L_2 가 수소 원자로 치환되지 않는다 하더라도(즉, 형식 제거가 이루어짐), 마찬가지로 상기 단계는 쉽게 이루어진다.

잠재 안료를 그의 불용성 형태로 전환시키는 단계 (b)는 열 처리(특히 열원의 직접 가열에 의해 또는 적외선 조사에 의해 예를 들면 50 내지 400 ℃, 바람직하게는 100 내지 200℃의 온도에서 가열시킴), 광분해 처리(예를 들면 파장 375 nm 이하의 UV광으로 조사함) 또는 화학 처리(염산, 트리플루오로아세트산, 삼불화붕소, 암모니아 또는 4-디메틸아미노피리딘과 같은 유기 또는 무기 브뢴스테드 또는 루이스 산 또는 염기의 증기에 노출시킴)에 의해 매우 쉽게 수행할 수 있다. 상기 전환 방법들을 혼용할 수도 있는데, 예를 들면 비집속 또는 특히 바람직하게는 집속 레이져 비임으로 조사하는 경우, 488 및 514 nm에서 선을 갖는 아르곤 이온 레이져 비임, 약 10 μm에서 선을 갖는 CO_2 레이저 비임, 또는 1064 nm에서 그의 주선을 갖는 Nd:YAG 레이져 비임을 주파수를 배가시켜서 또는 배가시키지 않고 사용할 수 있다.

잠재 안료를 그의 불용성 형태로 전환시키는 단계 (b)의 조건을 선택함으로써 안료 코팅의 구조, 특히 안료의 입도에 재생적으로 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 상이한 조건 하에서 미세(직경 0.1 μm이하), 중간(직경 약 0.1 내지 1 μm) 또는 조야(직경 1 μm 이상)한 안료 입자를 얻을 수 있다. 다수의 경우, 전환 도중 기판 자체를 약간의 승온(약 50 내지 80 ℃)에서 가열하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서, 잠재 안료는 정량적으로 전체 영역에 걸쳐 그의 불용성 안료 형태로 전환될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 단계 (b)를 선택된 영역에서만 수행하여 구조화된 칼라 패턴을 매우 쉽게 얻을 수 있다. 이 구조물의 해상도는 전환에 사용되는 수단의 치수, 즉 예를 들면 열원으로서 사용되는 열전쌍의 치수, 또는 조사 수단으로서 사용되는 집속 또는 비집속 광 비임의 직경 에 의존한다.

선택적 전환을 위하여 레이져 비임을 사용하는 경우, 얻어진 구조화 칼라 패턴에서 특히 고해상도를 갖는 구조화된 칼라 패턴은 그 해상도가 예를 들면 1 μm 내지 1 mm, 바람직하게는 5 내지 200 μm, 특히 바람직하게는 10 내지 50 μm일 수 있다. 본 명세서에서 해상도는 공선에 의해 분리된 2개의 연속선 사이의 가능한 최소 간격으로 이해된다. 레이져 비임 및 열전쌍을 사용하여 간단하고 신속한 방법으로 구조화 칼라 패턴을 얻을 수 있는데, 예를 들면 레이져 마킹 장치를 사용하거나 또는 레이져 프린터 또는 열 프린터의 공지 기술과 유사한 방법을 사용한다. 이러한 조작은 바람직하게는 프로그램화된 제어 방식, 특히 바람직하게는 완전 자동화된 프로그램화 제어 방식, 편리하게는 메모리 프로그램화된 제어 방식, 또는 고정 또는 가변 데이타를 갖는 컴퓨터를 사용하여 수행한다. 구조화 칼라 패턴은 임의로 선택할 수 있는데, 예를 들면 나선형, 막대 코드, 문자 또는 문서 자획으로 배열되어 기하학적 또는 예술적으로 고안된 형태(예: 상표 심볼)를 갖는 연속 화소들로 이루어질 수 있다.

고해상도를 필요로 하지 않는 경우, 예를 들면 장식을 목적으로 하는 경우, 단계 (a)에서 상술한 바와 같이 제조한 칼라 패턴을 단계 (b)에서 전체 영역에 걸쳐 불용성 안료 형태로 전환시키는 방법을 적용할 수 있다. 그러나, 단계 (a)에서 목적하는 칼라 패턴의 일반적인 윤곽을 제조한 후, 단계 (b)에서 목적하는 고해상도 칼라 패턴을 불용성 안료 형태로 전환시킬 수도 있다. 마찬가지로, 고정된 또는 프로그래밍가능한 마스크, 예를 들면 스텐실 또는 액정 스크린을 통해 조사시켜서 양호한 해상도를 갖는 구조물을 제조할 수도 있다.

단계 (b)를 선택된 영역에서만 수행하는 경우, 안료 코팅을 갖는 영역 뿐만아니라 전환되지 않은 잠재 안료를 함유하는 영역도 남게 된다. 잠재 안료를 불용성 안료 형태로 전환시키는 조건이 잠재 안료의 안정성과 비교하여 온화한 경우, 잠재 안료의 일부를 단지 부분적으로 전환시켜서 안료 코팅이 여전히 가용성 부분을 함유하게 할 수도 있다. 두 경우에 있어서, 단계 (a) 및 (b) 이후에 바람직하게는 잔존하는 잠재 안료를 제거하는 단계 (c)를 추가로 수행한다.

잔존하는 잠재 안료는 바람직하게 용매의 보조를 받아 제거하는데, 예를 들면 역류로 침지시키거나, 또는 솔질, 교반 또는 초음파와 같은 기계적 보조하에 또는 보조없이 예를 들면 가압 주사기 또는 압축 스팀을 사용하여 세척함으로써 제거한다. 바람직하게는 코팅 공정에서 사용한 것과 동일한 용매를 사용한다. 회수된 잔존 잠재 안료의 용액은 직접 또는 세척후 예를 들면 여과시켜서 재사용할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 안료 코팅을 기판에 도포한 후, 다른 안료 코팅을 동일한 방식으로 도포하여 기판이 2층 이상의 안료 코팅을 갖도록 할 수 있다. 이 공정은 원리적으로 원하는 만큼 반복할 수 있다.

따라서, 본 발명은 2층 이상의 안료 코팅을 각 안료 코팅에 대하여 단계 (a) 내지 (c)를 반복하면서 연속 도포에 의해 기판 표면에 도포하는 방법도 제공한다.

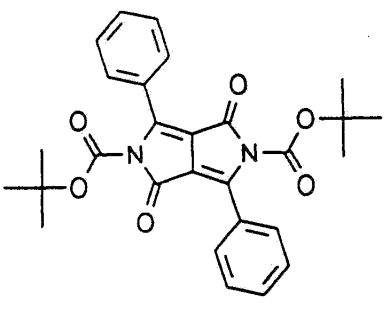
본 발명에 따른 방법은 놀랍게도 안정성이 높고 매우 균질 및 균일하며 투명한 코팅을 제공할 수 있다. 칼라 패턴의 외부 엣지에는 전환 방법에서의 해상도 및 기판의 열전도도에 따라 그 폭이 달라지는 협소 영역이 존재하는데, 예를 들어 고집속 레이져를 사용하는 경우 그 폭은 5 내지 10 μm 이하이다. 안료 코팅 두께의 균일성은 잠재 안료의 두께에 상응하는데, 코팅 방법에 따라 ± 25 % 미만, 통상적으로는 ± 10 % 미만에서 변하고, 원심 분리와 같은 정밀 코팅 기술의 경우에는 편차가 ± 1 % 미만으로 감소한다. 정성적으로, 반사 스펙트럼은 모든 점들에서 균등한 불투명도를 갖고, 정량적으로 이것은 코팅 두께에 의해서만 달라진다.

이와 별도로, 안료 코팅은 잠재 안료가 그의 불용성 안료 형태로 전환되는 영역에서 실질적으로 균일하다. 특히, 매우 균일하게 분산된 미세 안료 입자(예: 직경 ≤ 0.1 μm)를 얻을 수 있어서 상당히 투명하고 선명한 색상이 얻어진다. 안료 코팅은 잠재 안료를 그 불용성 안료 형태로 전환시키는 처리를 하지 않은 영역이 전체적으로 존재하지 않아서,

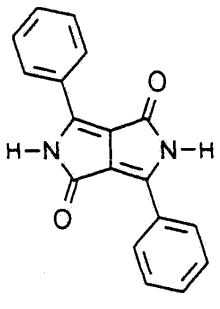
이들 영역의 광학 투명도는 알기판의 광학 투명도에 상당한다.
따라서, 본 발명은 기판, 및 이 기판 표면 위의 식 (I) 또는 (II)로 표시되는 1종 이상의 안료로 이루어지는 1층 이상의 안료 코팅으로 구성되고, 이 코팅은 기판 표면의 한 부분 위에서 실질적으로 균일하며 기판 표면의 남은 부분이 존재하지 않는 것인 재료도 제공된다.
외부 영향으로부터 보호하기 위하여, 본 발명에 따른 재료에는 추가로 보호용 코팅, 예를 들면 상술한 바와 같은 1종의 플라스틱과, 필요에 따라 안료 특성을 추가로 개선시키기 위한 첨가제, 예를 들면 힌더드(hindered) 아민과 같은 광안정화제, 히드록시벤조페논, 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐트리아진 또는 옥살아닐리드와 같은 UV 흡수제 등을 함유하는 코팅 물질을 제공할 수 있다. 2층 이상의 안료 코팅을 갖는 경우, 개별 코팅들 사이에 보호용 코팅을 제공하여 이어서 도포되는 안료 코팅을 기판에 직접 도포하는 대신 이 중간 코팅에 도포하도록 할 수도 있다.
본 발명에 따른 재료는 1층 이상의 안료 코팅을 가질 수 있다. 2층 이상의 안료 코팅을 기판에 도포하는 경우, 넓거나 또는 샤프한 흡수띠와 같이 상이한 흡수도를 갖거나 또는 450 nm 및(또는) 550 nm 또는 650 nm와 같이 상이한 최대 흡수값을 갖는 식 (I) 또는 (II)로 표시되는 안료 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 코팅이 바람직하다. 이 경우, 각 안료 코팅은 도포 범위가 서로 다른 독립적 패턴을 형성하여 그 결과 다색화 패턴을 형성하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 기판이 동일한 도포 범위를 갖는 패턴들을 형성하지 않고 상이한 흡수도 및(또는) 상이한 최대 흡수값을 갖는 다수의 안료 코팅들로 도포되는 것인 재료도 제공한다.
이 종류의 재료 중에서, 안료 코팅이 청색, 녹색 및 적색 영역을 제공하는 성질 및 배열을 갖는 안료들로 이루어지고 기판이 투명한 재료가 특히 바람직하다.
상이한 색을 갖는 다수의 안료 코팅들 대신, 동일한 또는 동일하게 착색된 안료들을 함유하는 두께가 다른 다수의 안료 코팅을 가질 수도 있다. 이들 코팅이 중첩되는 영역에서는 중첩의 성질에 따라 상이한 색 농도를 갖는 패턴들이 생성된다. 1층 이상의 안료 코팅을 갖는 각 화소에서 중첩된 모든 안료 코팅들의 농도를 합한 값인 총 흡수도는 최소 흡수값의 배수인 것이 바람직하다. 최소 흡수값은 가장 얇은 안료 코팅의 흡수값으로 이 가장 얇은 코팅이 다른 어느 안료 코팅과도 중 첩되지 않는 화소에서 나타난다. 유리한 안료 코팅들은 그들의 상대적 코팅 두께(또는 그들의 상대적 흡수값)가 1, 2, 4, 8... 2^n 비율이어서 중첩의 조절에 의해 중간값을 가질 수도 있는 것이다. 또한, 상이한 코팅 두께를 상이한 색상의 안료 코팅과 조합할 수도 있다.
본 발명에 따른 재료는 장식용 착색에 사용할 수 있다. 그러나, 이들의 바람직한 용도는 디지탈 정보의 영구 저장에 사용하는 것이며, 특히 바람직한 것은 칼라 필터로서의 용도로서 이는 상술한 바와 같이 투명 기판과 청색, 녹색 및 적색 안료 코팅을 갖는 영역으로 이루어지는 재료에 특히 적합하다. 본 발명의 재료를 칼라 필터로서 또는 디지탈 정보의 저장을 위해 사용하는 경우 특히 유리한 점은, 이에 대응하는 가용성 염료에 비해 해상도가 높고 투명성이 크며 우수한 안료 저장성을 갖고 내부 착색 방법에 비해 실질적으로 더 얇은 코팅을 형성한다는 것이다.
본 발명에 따른 재료를 디지탈 정보를 저장하는데 사용하는 경우, 이 정보는 재료를 광원, 예를 들면 접속 레이져 비임으로 조사하고 반사광 또는 투과광의 세기를 측정함으로써 판독할 수 있는데, 실질적으로 더 적은 에너지가 소모되므로 바람직하다. 안료 코팅은 균일성 및 안정성을 갖기 때문에 판독 성능을 감소시키지 않으면서 빈번하고 정확한 판독 조작을 가능하게 한다. 상이한 두께를 갖는 다수의 동일한 중첩 안료 코팅들을 갖는 재료는 상이한 세기의 신호를 발생시켜서 단위 화소당 많은 비트가 저장되도록 할 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 재료 위에 저장된 디지탈 정보를 광원을 조사하고 반사광 또는 투과광의 세기를 측정함으로써 판독하는 방법을 추가로 제공한다.
하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다.

실시예 1

디옥산 2 ml 중의 식 (XVIa)의 N,N'-비스(t-부톡시카르보닐)-3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 100 mg의 용액을 38 x 26 x 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다.



(XVIa)

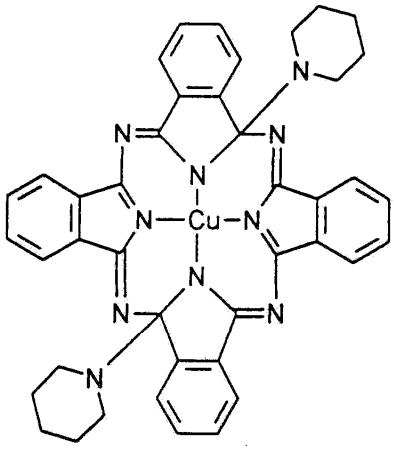


(XVIb)

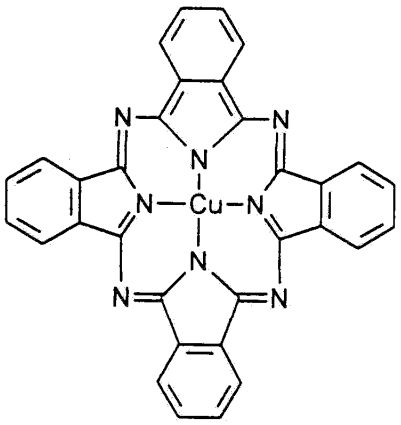
얻어진 코팅을 90 ℃에서 1 분간 건조시켰다. 황색 코팅은 두께가 약 360 nm이고 λ_{max} = 430 nm에서의 광학 밀도가 0.90이었다. 이어서, 도포된 지지체를 200 ℃로 예열시킨 판 위에서 5 분간 가열하였고, 이 때 식 (XVIb)의 2,5-디히드로-3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤의 특정한 적색으로 색 변화를 일으킨다. 얻어진 코팅은 두께가 약 250 nm이고 λ_{max} = 540 nm에서의 광학 밀도가 0.80이었다. 열 처리한 후 얻은 흡수 스펙트럼은 2,5-디히드로-3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤의 것과 동일하였다. 코팅은 뛰어난 투명성 및 균일성을 나타내었다.

실시예 2

디옥산 2 ml 중의 식 (XVIIa)의 류코프탈로시아닌 100 mg의 용액을 38 x 26 x 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다.



(XVIIa)



(XVIIb)

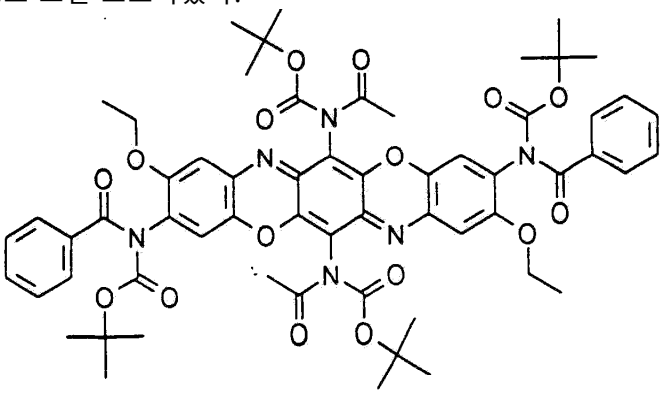
얻어진 코팅을 90°C에서 1 분간 건조시켰다. 담황색 코팅은 두께가 약 320 nm이고 λ_{max} = 311 nm에서의 광학 밀도가 1.05이었다. 이어서, 도포된 지지체를 200 °C로 예열시킨 판 위에서 5 분간 가열하였고, 이 때 식 (XVIIb)의 프탈로시아닌구리의 특정한 청색으로 색 변화를 일으켰다. 얻어진 코팅은 두께가 약 300 nm이고 λ_{max} = 620 nm에서의 광학 밀도가 0.87이었다. 열 처리한 후 얻은 흡수 스펙트럼은 프탈로시아닌구리의 것과 동일하였다. 코팅은 뛰어난 투명성 및 균일성을 나타내었다.

실시예 3

디옥산 2 ml 중의 식 (XVIa)의 N,N'-비스(t-부톡시카르보닐)-3,6-디페닐- 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 100 mg의 용액을 38 × 26 × 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다. 얻어진 코팅을 90 °C에서 2 분간 건조시켰다. 담황색 코팅은 두께가 약 360 nm이고 λ_{max} = 430 nm에서의 광학 밀도가 0.90이었다. 이어서, 도포된 지지체를 25 °C에서 염화수소 증기 중에 30 분간 방치하였고, 이 때 식(XVIb)의 2,5-디히드로-3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤의 특정한 적색으로 색 변화를 일으켰다. 얻어진 코팅은 두께가 약 250 nm이고 λ_{max} = 540 nm에서의 광학 밀도가 0.80이었다. 열 처리한 후 얻은 흡수 스펙트럼은 2,5-디히드로-3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤의 것과 동일하였다. 코팅은 뛰어난 투명성 및 균일성을 나타내었다.

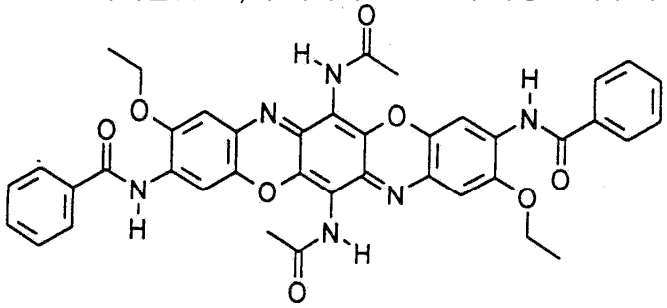
실시예 4

디옥산 2 ml 중의 식 (XVIIIa)의 디옥사진 유도체 100 mg의 용액을 38 x 26 x 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다.



(XVIIIa)

얻어진 코팅을 90 °C에서 1 분간 건조시켰다. 적색 코팅은 두께가 약 120 nm 이고 λ_{max} = 561 nm에서의 광학 밀도가 0.56이었다. 이어서, 도포된 지지체를 200°C로 예열시킨 판 위에서 5 분간 가열하였고, 이 때 식 (XVIIIb = C.I 피그먼트 바이올렛 37)의 디옥사진 안료의 특정한 자주색으로 색 변화를 일으켰다.



(XVIIIb)

얻어진 코팅은 두께가 약 80 nm이고 λ_{max} = 553 nm에서의 광학 밀도가 0.43이었다. 열 처리한 후 얻은 흡수 스펙트럼은 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 것과 동일하였다. 코팅은 뛰어난 투명성 및 균일성을 나타내었다.

실시예 5

디옥산 2 ml 중의 식 (XVIIIa)의 화합물 100 mg의 용액을 38 x 26 x 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다. 얻어진 코팅을 90 ℃에서 1 분간 건조시켰다. 황색 코팅은 두께가 약 120 nm이고 λ_{max} = 561 nm에서의 광학 밀도가 0.56이었다. 이어서, 도포된 지지체를 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 가시선, 주로 488 및 514 nm)을 사용하여 노출시켰다. 이 공정에서, 레이져 비임은 이동식 거울(레이져 마킹 장치)을 사용하여 컴퓨터 제어하에 예정된 속도로 코팅 위로 유도하였다. 1.5 W의 레이져 출력 및 75 내지 400 mm/s로 설정한 기록 속도에 서, 마킹된 영역들은 식 (XVIIIb = C.I 피그먼트 바이올렛 37)의 디옥사진 안료의 특정한 자주색으로 변하였다. 이어서, 지지체를 디에틸에테르 20 ml로 세척하였는데, 마킹된 (불용성) 구조물만이 유리 지지체 위에 뚜렷이 남았다. 해상도는 50 μm 이하였다.

실시예 6

지지체로서 50 x 75 x 2 mm의 폴리카르보네이트 시트[? Makrolon, 바이엘사 (Bayer) 제]를 사용하고 1.0 W의 출력으로 마킹한 것을 제외하고는 실시예 5의 방법을 반복하였다. 그 결과는 실시예 5의 결과에 필적하였다.

실시예 7

0.4 W의 출력으로 UV 거울을 사용하여 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 UV, 주로 351 및 364 nm)에 노출시킨 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 그 결과는 실시예 5의 결과에 필적하였다.

실시예 8

실시예 1과 동일한 방법으로 디옥산 2 ml 중의 식 (XVIa)의 N,N'-비스(t-부톡시카르보닐)-3,6-디페닐-1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 100 mg의 용액을 38 x 26 x 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다. 얻어진 코팅을 90℃에서 1 분간 건조시켰다. 황색 코팅은 두께가 약 360 mm이고 λ_{max} = 430 nm에서의 광학 밀도가 0.90이었다. 이어서, 도포된 지지체를 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 가시선, 주로 488 및 514 nm)를 사용하여 노출시켰다. 2.5 W의 레이져 출력 및 75 mm/s로 설정한 기록 속도에서, 마킹된 영역들은 식 (XVIb)의 디케토피롤로피롤 안료의 특정한 적색으로 색 변화를 일으켰다.

실시예 9

0.8 W의 출력 및 5 mm/s의 기록 속도로 UV 거울을 사용하여 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 가시선, 주로 351 및 364 nm)에 노출시킨 것을 제외하고는 실시예 8의 방법을 반복하였다. 그 결과는 실시예 8의 결과에 필적하였다.

실시예 10

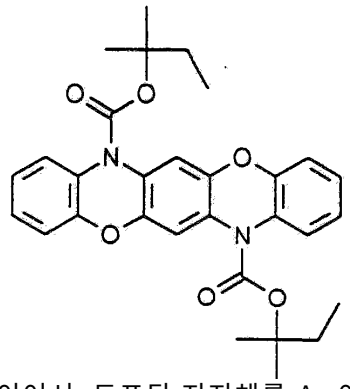
실시예 2와 동일한 방법으로 디옥산 2 ml 중의 식 (XVIIa)의 류코프탈로시아닌 100 mg의 용액을 38 x 26 x 1 mm의 유리 지지체 위에 1000 rpm으로 스핀 도포하였다. 얻어진 코팅을 90 ℃에서 1 분간 건조시켰다. 담황색 코팅은 두께가 약 320 nm이고 λ_{max} = 311 nm에서의 광학 밀도가 1.05이었다. 이어서, 도포된 지지체를 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 가시선, 주로 488 및 514 nm)를 사용하여 노출시켰다. 레이져 출력 2.5 W 및 기록 속도 75 내지 200 mm/s에서, 마킹된 영역들은 식 (XVIIb)의 프탈로시아닌 안료의 특정한 청색으로 색 변화를 일으켰다.

실시예 11

0.8 W의 출력 및 5 내지 60 mm/s의 기록 속도로 UV 거울을 사용하여 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 가시선, 주로 351 및 364 nm)에 노출시킨 것을 제외하고는 실시예 10의 방법을 반복하였다. 그 결과는 실시예 10의 결과에 필적하였다.

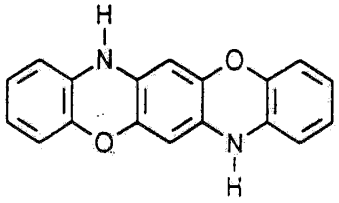
실시예 12

식 (XVIIa)의 화합물 대신 유럽 특허 제648 817호에 개시된 방법으로 제조한 식 (XIXa)의 N,N'-비스(네오펜톡시카르보닐)디옥사진의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 10의 방법을 반복하였다.



(XIXa)

이어서, 도포된 지지체를 Ar 이온 레이져 집속 비임(모든 선은 가시선, 주로 488 및 514 nm)를 사용하여 노출시켰다. 레이져 출력 2.5 W 및 75 내지 200 mm/s의 기록 속도에서, 마킹된 영역들은 식 (XIXb)의 디옥사진 안료의 특정한 자주색으로 색 변화를 일으켰다.



(XIXb).

이어서, 지지체를 디에틸에테르 20 ml로 세척하였는데, 마킹된 (불용성) 구조물만이 유리 지지체 위에 뚜렷이 남았다. 해상도는 50 μm 이하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 1종 이상의 하기 식(III)의 잠재 안료 또는 그의 유도체, 또는 1 종 이상의 하기 식(IV)의 잠재 안료, 그의 유도체 또는 그의 위치 이성질체의 용융물, 또는 1종 이상의 하기 식(III)의 잠재 안료 또는 그의 유도체, 또는 1종 이상의 하기 식(IV)의 잠재 안료, 그의 유도체 또는 그의 위치 이성질체 및 1종 이상의 용매를 포함하는 용액으로 기판을 코팅하는 단계, 및

(b) 상기 잠재 안료를 D_3 및 D_4 기를 제거하고 수소로 치환시키거나 또는 L_1 및 L_2 기를 제거시킴에 의해 부분적으로 또는 완전히 그의 불요엉 안료 형태로 전환시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

기판 및 1층 이상의 안료 코팅을 포함하며, 상기 안료 코팅은 1종 이상의 하기 식 (I) 또는 (II)의 안료 또는 그의 유도체로 구성되고, 상기 기판 위에 존재하는 재료의 제조 방법.

<식 I>

$$A(D_1)(D_2)_x$$

<식 II>

Pc

[상기 식 중,

A는 D_1 및 x개의 D_2 에 결합된 질소 원자들을 함유하는 퀴나크리돈, 안트라퀴논, 페릴렌, 인디고, 아조, 퀴노프탈론, 이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 프탈로시아닌 또는 디케토피롤로피롤계 발색단기이고, A에 존재하는 각 질소 원자는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2개의 D_1 또는 D_2 에 결합될 수 있으며,

D_1 및 D_2 는 수소이고,

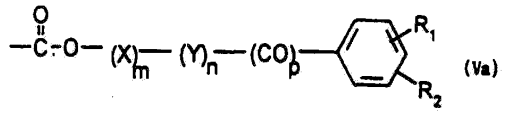
x는 0 내지 4의 정수이며,

Pc는 프탈로시아닌계 발색단이다]

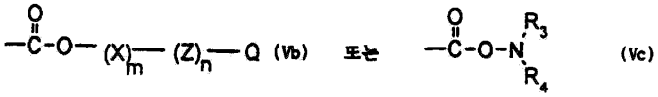
<식 III>

$$A(D_3)(D_4)_x \quad (III)$$

[상기 식 중, A 및 x는 식 (I)에서 정의한 바와 같고, 단 A는 D_3 및 x개의 D_4 에 결합된 질소 원자들을 함유하며, A에 존재하는 각 질소 원자는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2개의 D_3 또는 D_4 에 결합될 수 있고, D_3 및 D_4 는 서로 독립적으로 하기 식(Va), (Vb) 또는 (Vc)의 기이다]



(Va)



(Vb) 또는 (Vc)

[상기 식 (Va), (Vb) 및 (Vc)중,

m, n 및 p는 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

X는 C_1-C_{14} 알킬렌, C_2-C_{14} 알케닐렌, C_2-C_{14} 알키닐렌, C_4-C_{12} 시클로알킬렌 또는 C_4-C_{12} 시클로알케닐렌이며,

Y는 -V-$(CH_2)_q$-기이고,

Z는 -V-$(CH_2)_r$-기이며,

V는 C_3-C_6 시클로알킬렌이고,

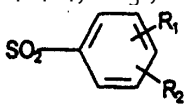
q는 1 내지 6의 수이며,

r은 0 내지 6의 수이고,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_6 알킬, C_1-C_4 알콕시, 할로겐, CN, NO_2, 치환되지 않거나 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐으로 치환된 페닐, 또는 페녹시이고,

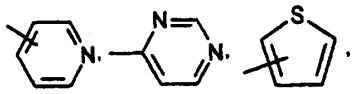
Q는 수소, CN, $Si(R_1)_3$, $C(R_5)(R_6)(R_7)$기이며,

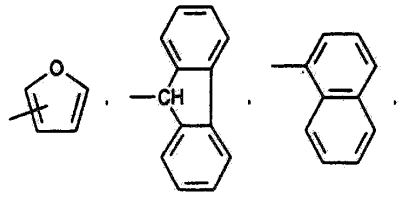
여기서, R_5, R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소 또는 할로겐이고, R_5, R_6 및 R_7 기 중 적어도 하나는 할로겐,

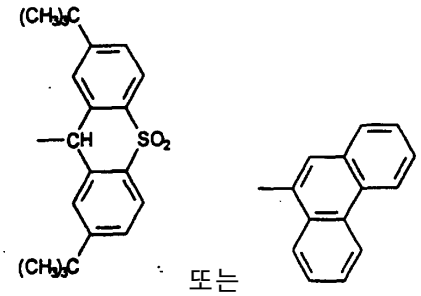


기(여기서, R_1 및 R_2 는 상기에 정의한 바와 같음), SO_2R_8 또는 SR_8 기(여기서, R_8 은 C_1-C_4 알킬임), $CH(R_9)_2$ 기(여기서, R_9 은 치환되지 않거나 또는 C_1-C_4 알킬, C_1-C_4 알콕시 또는 할로겐으

로 치환된 페닐임), 또는



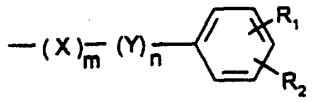




또는

기이며,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는

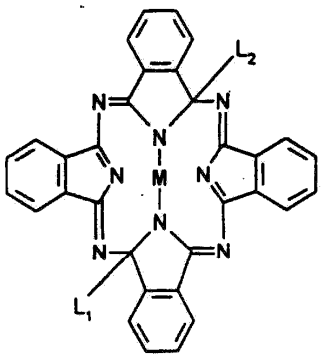


기이거나,

(식 중, X, Y, R_1, R_2, m 및 n은 상기에 정의한 바와 같음)

R_3 및 R_4 가 이들이 결합된 질소 원자와 함께 피롤리디닐, 피페리딜 또는 모르폴리닐기를 형성한다]

<식 IV>



(IV)

[상기 식 중, L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로 할로겐, C_1-C_{18} 알콕시, C_2-C_{18} 디알킬아미노, C_1-C_{18} 시클로알킬아미노, C_1-C_6 알킬피페리디노 또는 모르폴리노이고, M은 2개의 수소이거나 또는 적어도 2가의 금속 이온이다]

청구항 2.

제1항에 있어서, 단계 (a) 및 (b)에 이어서 잔존하는 잠재 안료를 제거하는 단계 (c)를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 단계 (a)에서 기판의 표면 일부만을 코팅시키는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 단계 (a)가 침지법, 분무법, 프린팅법, 커튼 코팅법, 나이프 코팅법 또는 스핀 코팅법에 의해 수행되는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 단계 (a)가 스핀 코팅법에 의해 수행되는 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 단계 (b)가 집속 레이져 비임에 의해 수행되는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 단계 (b)가 열원의 직접 가열(close action)에 의해 수행되는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 단계 (b)가 유기 또는 무기 브뢴스테드 또는 루이스 산 또는 염기의 증기에 노출시켜서 수행되는 방법.

청구항 9.
제1항에 있어서, 단계 (b)가 선택된 영역에서만 수행되는 방법.
청구항 10.
제9항에 있어서, 단계 (b)가 프로그램화 제어 방식으로 수행되는 방법.
청구항 11.
제2항에 있어서, 단계 (c)가 용매의 보조를 받아 수행되는 방법.
청구항 12.
제2항에 있어서, 각 안료 코팅에 대하여 단계 (a) 내지 (c)를 반복하여 안료 코팅층을 연속 도포함으로써, 기판 표면에 2층 이상의 안료 코팅을 도포하는 방법.
청구항 13.
기판 및 1층 이상의 안료 코팅을 포함하며, 상기 안료 코팅은 제1항 기재의 식(I) 또는 (II)로 표시되는 안료 1종 이상으로 구성되고, 상기 기판 위에 존재하고, 상기 코팅은 기판 표면의 일부분 위에는 실질적으로 균일하게 존재하고, 기판 표면의 나머지 부분에는 존재하지 않는 것인 재료.
청구항 14.
제13항에 있어서, 1층 이상의 안료 코팅은 해상도가 10 내지 50 μm인 구조화 착색 패턴을 갖는 재료.
청구항 15.
제13항에 있어서, 보호용 코팅이 추가로 제공되는 재료.
청구항 16.
제13항에 있어서, 기판이 동일한 도포 범위의 패턴을 형성하지 않으며 상이한 흡수도 또는 상이한 최대 흡수값을 갖는 복수 층의 안료 코팅으로 도포되는 재료.
청구항 17.
제16항에 있어서, 안료 코팅이 청색, 녹색 및 적색 영역을 제공하는 성질 및 배열을 갖는 안료들로 구성되고, 기판이 투명한 재료.
청구항 18.
제13항에 있어서, 동일한 또는 동일하게 착색된 안료들을 함유하고, 상이한 두께를 갖는 복수 층의 안료 코팅들이 패턴을 형성하고, 1층 이상의 안료 코팅을 갖는 각 화소에서 중첩된 모든 안료 코팅들의 농도를 합한 값인 총 흡수도가 최소 흡수값의 배수가 되는 재료.
청구항 19.
제 13항에 있어서, 칼라 필터로서 사용되는 재료.
청구항 20.
제 13항에 있어서, 디지탈 정보의 영구 저장용인 재료.