(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0133086
(43) 공개일자 2024년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 277/58 (2006.01) *C09B 29/033* (2006.01)
C09B 29/08 (2006.01) *C09B 56/00* (2006.01)
C09D 11/322 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C07D 277/58 (2013.01)
C09B 29/0081 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0026604
(22) 출원일자 2023년02월28일
심사청구일자 2023년02월28일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
라주 펜탈라
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 바이오응용화학연구소
(74) 대리인
원대규

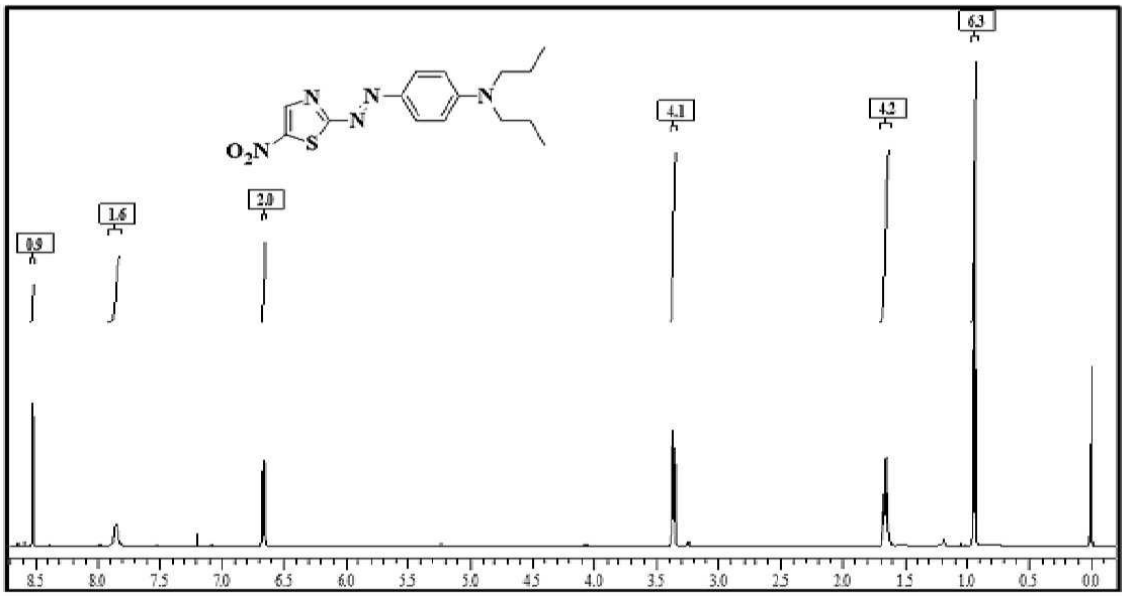
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 시안 안료 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 시안 안료 조성물에 관한 것으로, 수분산성 및 내광성이 우수하여 장기간 색상 변화를 억제할 수 있으며, 이를 잉크젯 기록용 잉크에 적용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09B 29/08 (2013.01)
C09B 56/005 (2013.01)
C09D 11/322 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179551
과제번호	20015952
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-패키지형 사업
연구과제명	VOCs를 포함하지 않는 내광성 4이상의 고내구성 친환경 수분산 안료잉크 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2021.04.01 ~ 2024.12.31

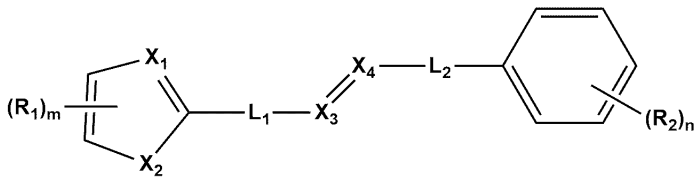
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

m은 0 내지 2의 정수이며,

n은 0 내지 5의 정수이며,

X_1은 N 및 $C(R_3)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X_2는 $N(R_4)$, $C(R_5)(R_6)$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X_3 및 X_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 및 $C(R_7)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

R_1 내지 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 L_1, L_2 및 R_1 내지 R_7이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기

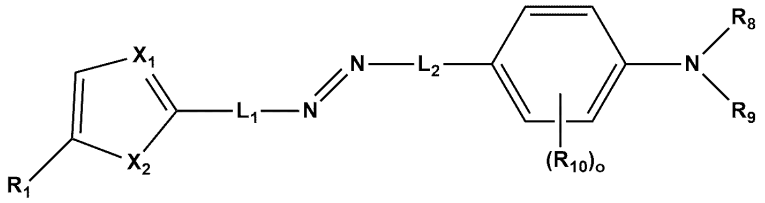
로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

R_1, X_1, X_2, L_1 및 L_2는 제1항에서 정의한 바와 같고,

o는 0 내지 4의 정수이며,

R_8 내지 R_{10}은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 R_8 내지 R_{10}이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2는 단일결합인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X_1은 N인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 X_2는 S인 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

시안 안료 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 안료용 조성물은 자외선에 대한 우수한 내광성을 나타내는 것인

시안 안료 조성물.

청구항 8

제6항에 따른 조성물을 포함하는 잉크젯 기록용 잉크.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 시안 안료 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 프린팅용 잉크젯 잉크산업은 1980년대 주력 사업인 PC 공급과 더불어 인쇄문화의 핵심 부품소재로 거대 시장규모를 형성하고 있다. 산업계에 있어서 인쇄업계, 광고업계, 교육기관, 의류업계 등에서는 산업의 획기적인 성장을 주도하는 역할을 하는 산업으로 발전하였고, 최근 잉크젯 프린터의 경우 해상도는 2,400 dpi, 인쇄속도는 70 ppm급 고속 기술 프린터 기술 개발과 더불어 잉크소재는 염료형보다 내열성과 내광성을 가지는 안료형으로 진화되고 있다.

[0003] 상기 용도로 이용되는 안료는 다음과 같은 성질을 구비하고 있을 필요가 있다. 즉, 색재현성상 바람직한 흡수 특성을 갖는 것, 사용되는 환경조건 하에 있어서의 견뢰성, 예를 들면 내광성, 내열성, 오존 등의 산화성 가스에 대한 내성이 우수할 것 등이 요구되고 있다.

[0004] 더 나아가, 색소가 안료인 경우에는 또한, 물이나 유기 용제에 실질적으로 불용이며 내약품 견뢰성이 양호한 것 및 입자로서 사용해도 분자 분산 상태에 있어서의 바람직한 흡수 특성을 손상하지 않는 것 등의 성질도 구비하고 있을 필요가 있다.

[0005] 상기 요구 특성은 분자간 상호 작용의 강약으로 컨트롤할 수 있지만, 양자는 트레이드 오프의 관계가 되기 때문에 양립되는 것이 곤란하다.

[0006] 또한, 안료를 사용하는데 있어서는 그 외에도, 소망의 투명성을 발현시키기 위해서 필요한 입자 지름 및 입자 형태를 갖는 것, 사용되는 환경조건 하에 있어서의 견뢰성, 예를 들면 내광성, 내열성, 오존 등의 산화성 가스에 대한 내성, 그 밖의 유기 용제나 아황산 가스 등으로의 내약품 견뢰성이 양호한 것, 사용되는 매체 중에 있어서 미소 입자까지 분산되고, 또한 그 분산 상태가 안정한 것 등의 성질도 필요하다.

[0007] 특히, 양호한 색상을 갖고, 광, 습열 및 환경 중의 활성 가스, 그 중에서도 착색력이 높고, 광에 대하여 견고한 안료가 강하게 요구되고 있는 실정이다.

[0008] 즉, 안료에 대한 요구 성능은 색소 분자로서의 성능이 요구되는 염료에 비하여 다방면에 걸쳐, 색소 분자로서의 성능뿐만 아니라, 색소 분자의 집합체로서의 고체(미립자 분산물)로서의 상기 요구 성능을 모두 만족할 필요가 있다. 결과적으로, 안료로서 사용할 수 있는 화합물군은 염료에 비하여 매우 한정된 것이 되고 있고, 고성능의 염료를 안료로 유도했다고 하여도 미립자 분산물로서의 요구 성능을 만족할 수 있는 것은 수는 적고, 용이하게 개발할 수 있는 것은 아니다. 이것은 컬러 인덱스에 등록되어 있는 안료의 수가 염료의 수의 1/10에도 달하지 않는 것으로부터도 확인된다.

[0009] 아조 안료는 색채적 특성인 색상 및 착색력이 우수하기 때문에 인쇄 잉크, 잉크젯용 잉크, 전자 사진 재료 등에 널리 사용되고 있다. 이들 중, 가장 전형적으로 사용되고 있는 아조 안료는 옐로우디아릴리드 안료, 레드나프톨 아조 안료이다. 디아릴리드 안료로서는 예를 들면, C.I.피그먼트 · 옐로우 12, 동 13, 동 17 등이 열거된다. 나프톨 아조 안료로서는 C.I.피그먼트 · 레드 208, 동 242 등이 열거된다.

[0010] 그러나, 이들의 안료는 견뢰성, 특히 내광성이 매우 뒤떨어지기 때문에 인자물이 광에 노출됨으로써 안료가 분해되어 퇴색해버려 인자물의 장기간의 보존에 적당하지 않다.

[0011] 이러한 결점을 개량하기 위해서, 분자량을 크게 하거나 강한 분자간 상호 작용을 가지는 기를 도입하거나 함으로써, 견뢰성을 개선한 아조 안료도 개시되어 있으나, 이와 같이 개량된 안료에 있어서도 예를 들면, 내광성이 개선되고는 있지만 아직 불충분하고, 착색력이 낮아져 색채적 특성이 뒤떨어진다는 일부 결점이 존재하고 있는 실정이다.

[0012] 이에 상기 결점들을 보완하고, 우수한 착색력을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 내광성 또한 우수한 신규한 안료의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) KR 10-0872823 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 시안 안료 조성물을 제공하는 것이다.

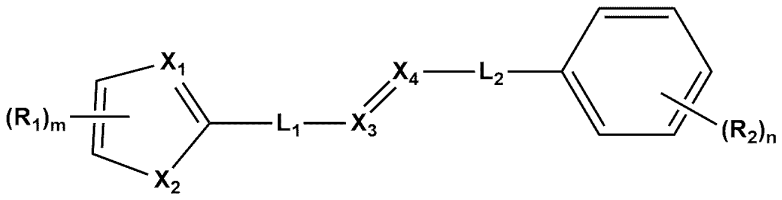
[0015] 본 발명의 다른 목적은 수분산성 및 내광성이 우수하여 장기간 색상 변화를 억제할 수 있는 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 시안 안료 조성물을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규한 유기 화합물을 포함하는 시안 안료 조성물을 포함하는 잉크젯 기록용 잉크를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 신규한 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 여기서,

[0021] m은 0 내지 2의 정수이며,

[0022] n은 0 내지 5의 정수이며,

[0023] X_1은 N 및 $C(R_3)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0024] X_2는 $N(R_4)$, $C(R_5)(R_6)$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0025] X_3 및 X_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 및 $C(R_7)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0026] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20

의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0027] R_1 내지 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0028] 상기 L_1, L_2 및 R_1 내지 R_7이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0029] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 시안 안료 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 잉크젯 기록용 잉크는 상기 조성물을 포함하는 것이다.

[0031] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0032] 본 명세서에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0033] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0034] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0035] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl)등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0036] 본 발명에서 "알킬티오"는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.

[0037] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0038] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] 본 발명에서 “아릴옥시”는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R’O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R’는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본 발명에서 “알콕시”는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0043] 본 발명에서 “아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.

[0044] 본 발명에서 “알킬아미노기”는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0045] 본 발명에서 “아르알킬아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0046] 본 발명에서 “헤테로아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.

[0047] 본 발명에서 “헤테로아르알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0048] 본 발명에서 “시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0049] 본 발명에서 “헤테로시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0050] 본 발명에서 “알킬실릴”은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, “아릴실릴”은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[0051] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0052] 본 발명에서 “인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다”는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0053] 본 명세서에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0054] 본 발명의 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 시안 안료 조성물에 의하면 시안(cyan) 색상으로의 우수한 착색 효과를 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 수분산성 및 내광성이 우수하여 장기간 색상 변화를 억제할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ^{1}H NMR Spectra 분석 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ^{13}C NMR Spectra 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 FT-IR Spectra 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 HRMS Spectra 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ^{1}H NMR Spectra 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ^{13}C NMR Spectra 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 FT-IR Spectra 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 HRMS Spectra 분석 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 고체 상태에서의 상태 및 이를 용매에 용해시킬 경우 나타나는 색상을 시각적으로 관찰한 결과이다.

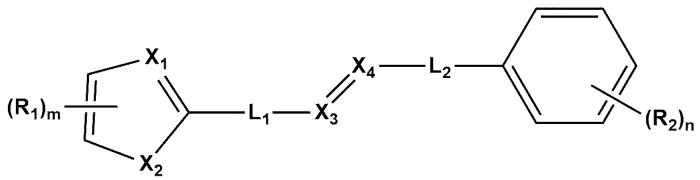
도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 용매에 용해시킨 후의 시각적 관찰 결과 및 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0057] 본 발명의 신규한 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0058] [화학식 1]

[0059] 

[0060] 여기서,

[0061] m은 0 내지 2의 정수이며,

[0062] n은 0 내지 5의 정수이며,

[0063] X_1은 N 및 $C(R_3)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0064] X_2는 $N(R_4)$, $C(R_5)(R_6)$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0065] X_3 및 X_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 및 $C(R_7)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0066] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌

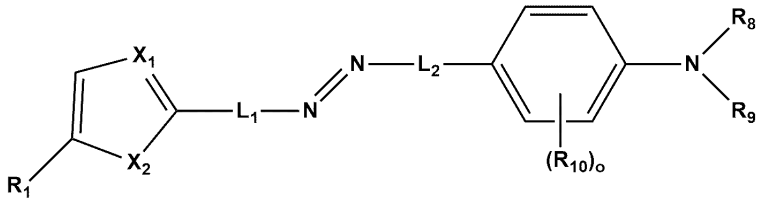
기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0067] R_1 내지 R_7은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0068] 상기 L_1, L_2 및 R_1 내지 R_7이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0069] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0070] [화학식 2]

[0071] 

[0072] 여기서,

[0073] R_1, X_1, X_2, L_1 및 L_2는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0074] o는 0 내지 4의 정수이며,

[0075] R_8 내지 R_{10}은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

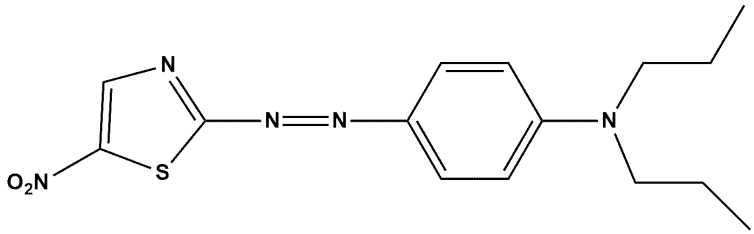
[0076] 상기 R_8 내지 R_{10}이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0077] 구체적으로, 상기 L_1 및 L_2는 단일결합일 수 있다.

[0078] 보다 구체적으로, 상기 X_1은 N이며, 상기 X_2는 S일 수 있다.

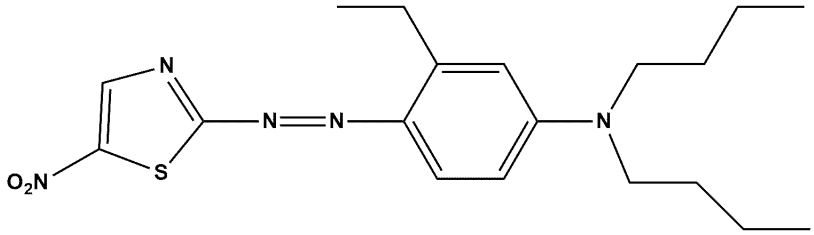
[0079] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0080] [화학식 3]



[0081]

[0082] [화학식 4]



[0083]

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 시안 안료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0085] 안료는 색소 분자간의 강력한 상호 작용에 의한 응집 에너지에 의해, 분자끼리가 서로 견고하게 서로 결합하고 있는 상태의 것이다. 이 상태를 만들기 위해서는 분자간의 반데르발스력, 분자간 수소 결합이 필요하다.

[0086] 분자간의 반데르발스력을 강화하기 위해서는 분자에 방향족기, 극성기 및/또는 헤테로 원자의 도입 등이 요구된다. 또한, 분자간 수소 결합을 형성시키기 위해서는 분자로의 헤테로 원자에 결합한 수소 원자를 함유하는 치환기의 도입 및/또는 전자 공급성의 치환기의 도입 등이 필요하다. 분자 전체의 극성이 높은 쪽이 더욱 바람직하며, 이를 위해서는 예를 들면, 알킬기 등 쇄상의 기는 짧은 쪽이 바람직하고, 분자량/아조기의 값은 작은 쪽이 바람직하다고 생각된다.

[0087] 이들의 관점으로부터 안료 분자는 아미드 결합, 술폰아미드 결합, 에테르 결합, 술폰기, 옥시카르보닐기, 이미드기, 카르바모일아미노기, 헤테로환, 벤젠환 등을 함유하는 것이 바람직하다.

[0088] 이에, 본 발명의 안료 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 그 특이적인 구조에 의해 색소 분자의 분자간 상호작용을 형성하기 용이하여 안료로 이용할 수 있는 특징이 있는 것이다.

[0089] 안료는 물이나 유기용매 등에 분자 분산 상태로 용해시켜서 사용하는 염료 와는 달리, 용매 중에 분자 집합체 등의 고체 입자로서 미세하게 분산시켜 사용하는 것이다.

[0090] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 특정한 구조를 가짐으로써, 착색력, 색상 등의 색체적 특성에 있어서 우수한 특성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 내광성, 내오존성 등의 내구성도 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

[0091] 보다 구체적으로, 상기 안료용 조성물은 자외선에 대한 우수한 내광성을 나타낼 수 있다.

[0092] 한편, 본 발명의 상기 안료 조성물은 구체적으로는 안료 분산물일 수 있으며, 상기 안료 분산물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이것에 의해 색체적 특성, 내구성 및 분산 안정성이 우수한 안료 분산물로 이용할 수 있다.

[0093] 본 발명의 안료 조성물 또는 안료 분산물은 수계이어도 비수계이어도 무방하나, 수계의 안료 분산물인 것이 바람직하다. 본 발명의 수계 안료 분산물 또는 안료 조성물에 있어서 안료를 분산시키는 수성의 액체는 물을 주성분으로 하고, 더 나아가, 친수성 유기용제를 첨가한 혼합물을 사용할 수 있다.

[0094] 상기 친수성 유기 용제로서는 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 벤질알콜 등의 알콜류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥산디올, 펜탄디올, 글리세린, 헥산트리올, 티오디글리콜 등의 다가 알콜류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르 등의 글리콜 유도체, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, 모르폴린, N-에틸모르폴린, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 폴리에틸렌이민, 테트라메틸프로필렌디아민 등의 아민, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 술포란, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, 2-옥사졸리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 아세토니트릴, 아세톤 등 사용될 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명의 수계 안료 분산물에는 수성 수지를 포함할 수 있다. 수성 수지로서는 물에 용해하는 수용해성의 수지, 물에 분산되는 수분산성의 수지, 콜로이달 디스퍼션 수지 또는 그들의 혼합물이 열거된다. 수성 수지로서 구체적으로는 아크릴계, 스티렌-아크릴계, 폴리에스테르계, 폴리아미드계, 폴리우레탄계, 불소계 등의 수지가 사용될 수 있다.

[0096] 본 발명에 있어서의 수계 안료 분산물이 수성 수지를 함유하는 경우, 그 함유율은 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 안료에 대하여 0 내지 100질량%로 할 수 있다.

[0097] 또한, 안료의 분산 및 화상의 품질을 향상시키기 위해서, 계면활성제 및 분산제를 사용할 수 있다. 계면활성제로서는 음이온성, 비이온성, 양이온성, 양쪽 이온성의 계면활성제가 열거되고, 어느 쪽의 계면활성제를 사용해도 무방하나, 음이온성 또는 비이온성의 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0098] 본 발명에 있어서의 수계 안료 분산물 또는 조성물이 계면활성제를 함유하는 경우, 그 함유율은 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 안료에 대하여 0 내지 100질량%로 할 수 있다.

[0099] 한편, 음이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 지방산염, 알킬황산 에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬나프탈렌술폰산염, 디알킬술포숙신산염, 알킬디아릴에테르디술폰산염, 알킬인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산염, 나프탈렌술폰산포르말린 축합물, 폴리옥시에틸렌알킬인산 에스테르염, 글리세롤보레이트 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세롤 지방산 에스테르 등이 사용될 수 있다.

[0100] 비이온성 계면활성제로서는 예를 들면, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 폴리옥시에틸렌옥시프로필렌블록 코폴리머, 소르비탄지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨지방산 에스테르, 글리세린지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 불소계, 실리콘계 등이 사용될 수 있다.

[0101] 본 발명의 비수계 안료 분산물 또는 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 비수계 비히클에 분산시켜 형성되는 것이다. 비수계 비히클에 사용되는 수지는 예를 들면, 석유 수지, 카제인, 셀락, 로진변성 말레인산 수지, 로진변성 페놀 수지, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 환화 고무, 염화 고무, 산화 고무, 염산 고무, 페놀 수지, 알키드 수지, 폴리에스테르 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 아미노 수지, 에폭시 수지, 비닐 수지, 염화비닐, 염화비닐-아세트산 비닐 공중합체, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리우레탄 수지, 실리콘 수지, 불소 수지, 건성유, 합성 건성유, 스티렌/말레인산 수지, 스티렌/아크릴 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 벤조구아나민 수지, 멜라민 수지, 요소수지염소화 폴리프로필렌, 부티랄 수지, 염화 비닐리덴 수지 등이 사용될 수 있다. 한편, 비수계 비히클로서, 광경화성 수지를 사용할 수 있다.

[0102] 또한, 비수계 비히클에 사용되는 용제로서는 예를 들면, 톨루엔이나 크실렌, 메톡시벤젠 등의 방향족계 용제, 아세트산 에틸이나 아세트산 부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 아세트산 에스테르계 용제, 에톡시에틸프로피오네이트 등의 프로피오네이트계 용제, 메탄올, 에탄올 등의 알콜계 용제, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용제, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제, 헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제, N,N-디메틸포름아미드, γ-부티로락탐, N-메틸-2-피롤리돈, 아닐린, 피리딘 등의 질소 화합물계 용제, γ-부티로락톤 등의 락톤계 용제, 카르바민산 메틸과 카르바민산 에틸의 48:52의 혼합물과 같은 카르바민산 에스테르 등이 사용될 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 잉크젯 기록용 잉크는 상기 시안 안료 조성물을 포함할 수 있다.

[0104] 구체적으로, 본 발명의 잉크젯 기록용 잉크는 상기 안료 분산물 또는 조성물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 수용성 용매, 물 등을 혼합해서 조제된다. 단, 특별히 문제가 없는 경우에는 상기 본 발명의 안료 분산물 또는 조성물을 그대로 사용할 수 있다.

[0105] 본 발명의 잉크 중의 안료 분산물 또는 조성물의 함유 비율은 기록 매체 상에 형성한 화상의 색상, 색농도, 색상, 투명성 등을 고려하면, 본 발명의 잉크 100 중량부 중에 본 발명의 안료를 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하 함유하는 것이 바람직하고, 0.2 중량부 이상 10 중량부 이하 함유하는 것이 보다 바람직하고, 1 내지 10 중량부 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0106] 또한, 본 발명의 잉크에는 본 발명의 안료와 함께, 다른 안료를 병용할 수 있으며, 2종류 이상의 안료를 병용하는 경우에는 안료의 함유량의 합계가 상기 범위로 되어 있는 것이 바람직하다.

[0107] 본 발명의 잉크젯 기록용 잉크에 사용되는 수용성 용매로서는 다가 알콜류, 다가알콜류 유도체, 질소 함유 용매, 알콜류, 황함유 용매 등이 사용될 수 있다.

[0108] 구체예로서는 다가 알콜류에서는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,5-펜탄디올, 1,2,6-헥산트리올, 글리세린 등이 사용될 수 있다.

[0109] 한편, 상기 다가 알콜 유도체로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디글리세린의 에틸렌옥사이드 부가물 등이 사용될 수 있다.

[0110] 또한, 상기 질소 함유 용매로서는 피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥실피롤리돈, 트리에탄올아민 등이, 알콜류로서는 에탄올, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 벤질알콜 등의 알콜류가, 황함유 용매로서는 티오디에탄올, 티오디글리세롤, 술포란, 디메틸술폭시드 등이 각각 사용될 수 있다. 한편, 추가적으로, 탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌 등을 사용할 수도 있다.

[0111] 본 발명에 사용되는 수용성 용매는 단독으로 사용할 수도 있으며, 2 종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 수용성 용매의 함유량으로서는 잉크 전체의 1 질량% 이상 60 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이상 40 질량% 이하로 사용된다.

[0112] 잉크 중의 수용성 용매량이 1 질량%보다도 적을 경우에는 충분한 광학 농도가 얻어지지 않을 경우가 존재하고, 반대로 60 질량%보다도 많을 경우에는 액체의 점도가 커지고, 잉크액체의 분사 특성이 불안정하게 될 경우가 존재한다.

[0113] 한편, 본 발명의 잉크젯 기록용 잉크의 바람직한 물성은 하기와 같다.

[0114] 잉크의 표면 장력은 20mN/m 이상 60mN/m 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 20mN 이상 45mN/m 이하이고, 더욱 바람직하게는 25mN/m 이상 35mN/m 이하이다. 표면 장력이 20mN/m 미만이 되면 기록 헤드의 노즐면에 액체가 넘쳐 흘러 정상으로 인자할 수 없을 경우가 있다. 한편, 60mN/m을 초과하면, 인자 후의 기록 매체로의 침투성이 늦어져 건조 시간이 늦어지는 경우가 있다.

[0115] 또한, 상기 표면 장력은 상기와 동일한 윌헬미형 표면장력계(Wilhelmy Surface Tension Balance)를 이용하여, 23℃, 55% RH의 환경 하에서 측정했다.

[0116] 잉크의 점도는 1.2mPa·s 이상 8.0mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5mPa·s 이상 6.0mPa·s 미만, 더욱 바람직하게는 1.8mPa·s 이상4.5mPa·s 미만인 것이 바람직하다. 점도가 8.0mPa·s보다 클 경우에는 토출성이 저하할 경우가 있다. 한편, 1.2mPa·s보다 작을 경우에는 장기 분사성이 악화할 경우가 있다.

[0117] 또한, 상기 점도의 측정은 회전점토계 레오매트115(Contraves Co. 제작)을 사용하고, 23℃에서 전단속도를 $1400s^{-1}$로 하여 행했다.

[0118] 한편, 잉크에는 상기 각 성분에 더해서, 상기의 바람직한 표면장력 및 점도가 되는 범위에서, 물이 첨가될 수 있다. 물의 첨가량은 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 잉크 전체에 대하여 10 질량% 이상 99 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상 80 질량% 이하일 수 있다.

[0119] 또한 필요에 따라서, 토출성 개선 등의 특성 제어를 목적으로 하여 폴리에틸렌이민, 폴리아민류, 폴리비닐피롤

리돈, 폴리에틸렌글리콜, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 다당류 및 그 유도체 기타 수용성 폴리머, 아크릴계 폴리머 에멀션, 폴리우레탄계 에멀션, 친수성 라텍스 등의 폴리머 에멀션, 친수성 폴리머겔, 시클로덱스트린, 대환상 아민류, 덴드리머, 크라운에테르류, 요소 및 그 유도체, 아세트아미드, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제 등을 사용할 수 있다.

[0120] 또한, 도전율, pH를 조정하기 위해서, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속류의 화합물, 수산화암모늄, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등의 질소 함유 화합물, 수산화칼슘 등의 알칼리 토류 금속류의 화합물, 황산, 염산, 질산 등의 산, 황산 암모늄 등의 강산과 약알칼리의 염 등을 사용할 수 있다.

[0121] 한편, pH 완충제, 산화 방지제, 방미제, 점도 조정제, 도전제, 자외선 흡수제 등, 당해 분야의 통상의 기술자가 잉크의 함유 성분으로 포함시킬 수 있는 성분들은 추가적으로 포함될 수 있는 것으로 정의한다.

[0122] **제조예**

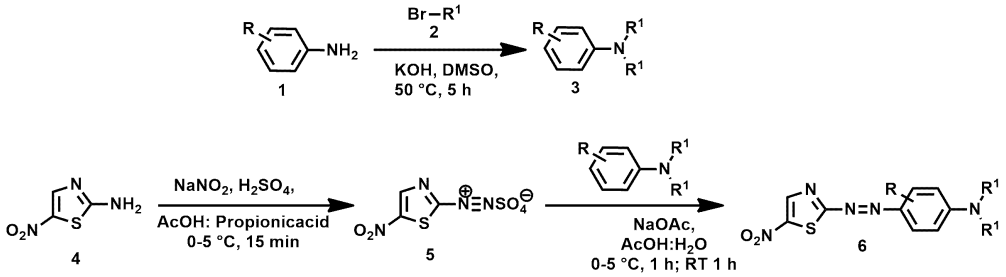
[0123] 실험 재료의 준비 및 분석 방법

[0124] 본 발명의 신규한 유기 화합물의 제조를 위해 이용되는 중간 물질, 용매 등을 sigma Aldrich 및 tokyo chemical industries 로부터 구입하여 정제없이 사용하였다.

[0125] 본 발명 일 실시예에 따른 화합물의 H-NMR 및 C-NMR 은 Bruker 600 instrument를 사용하여 분석하였으며, HRMS는 1290 Infinity II/Triple TOF 5600 plus 질량 분석기에서 기록하였다. 화학적 이동은 ppm으로 분석하였다. 한편, 다중도는 s(단일선), d(이중선), t(삼중선), m(다중선) 및 dd(이중선의 이중선)로 표시하였다.

[0126] 한편, 자외선-가시광선(UV-Visible) 분광 스펙트럼의 분석은 Agilent 8453 device을 이용하여 분석하였다.

[0127] [scheme 1]

[0128] 

[0129] 화합물 3의 제조

[0130] 아닐린 또는 치환된 아닐린(화합물 1) 10.0mmol이 포함된 DMSO 용액(10mL)에 수산화칼륨 20.0mmol 및 브롬화알킬(2) 30.0mmol을 실온에서 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 50℃에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 냉수 10mL을 첨가한 후, 에틸아세테이트(2 x 30mL)로 추출하였다. 유기층을 수득하여, Na_2SO_4로 건조하고 여과하여 생성된 여액을 진공에서 농축하였다. 이후, 컬럼크로마토그래피를 이용하여 화합물 3을 수득하였다.

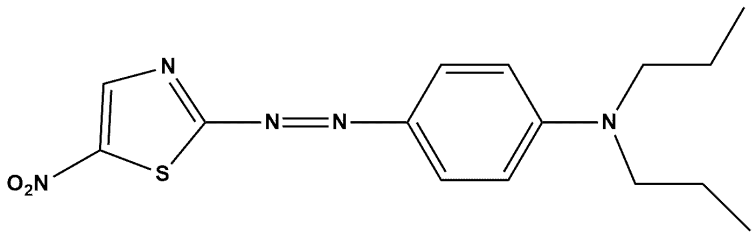
[0131] 화합물 6의 제조

[0132] H_2SO_4 5mL를 둥근 바닥 플라스크에 넣고 0℃로 유지하였다. 여기에 무수 $NaNO_2$(0.95g, 13.783mmol)를 첨가한 후, 혼합물의 온도를 60 내지 65℃까지 승온시켜 니트로실황산(nitrosylsulfuric acid)을 생성하고 1시간 동안 교반한 후, 5℃로 냉각시켰다. 또 다른 둥근 바닥 플라스크에 AcOH 및 프로피온산(propionic acid)의 1:1 혼합물(20mL)를 넣고, 0 내지 5℃를 유지하였다. 여기에, 5-니트로티아졸-2-아민(4)(2g, 13.783mmol)을 적가하고, 15분 동안 교반하였다. 이후, 0 내지 5℃의 온도에서 상기 혼합물에 니트로실황산(nitrosylsulfuric acid)을 첨가하였다. 디아조화염(diazotization salt)의 형성은 TLC(Thin layer chromatography)로 확인하였다. 상기 디아조화염(diazotization salt) 용액(5)을 다음 커플링 반응에 이용하였다.

[0133] 둥근 바닥 플라스크(100mL)에서, 상기 화합물 3(13.783mmol)을 5g의 아세트산나트륨(NaOAc)과 함께 AcOH:H_2O(2:1, 15mL)에 용해시키고 5℃에서 유지하였다. 이 혼합물에 상기 디아조늄화염 용액(화합물 5)을 5℃에서 30분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 10% 아세트산나트륨 수용액을 첨가하여 반응 혼합물의 pH를 4 내지 5로

유지하였다. 반응물을 5℃ 및 25℃(실온)에서 각각 1시간 씩 교반하였다. 이후, 생성된 침전물을 여과하고 산이 제거될 때까지 냉온수로 세척하여 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물(진한 파란색의 고체) 및 화학식 4로 표시되는 화합물(녹색 고체)를 각각 수득하였다:

[0134] [화학식 3]



[0135]

[0136] 구체적으로 도 1 내지 도 4에 따르면, 각각 하기 수치값의 분석 결과를 확인하였으며, 이를 종합할 때 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 구조를 확인할 수 있다.

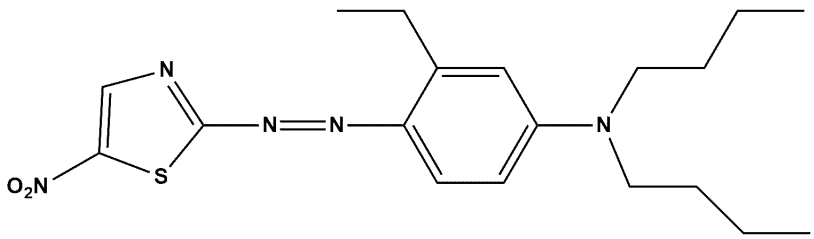
[0137] IR (KBr) (νmax/cm^{-1}): 2960 (=C-H), 2930 (-C-H), 1596 (C=C), 1504 (N=O), 1474 (N=N), 1334 (N-O), 1231 (C-N);

[0138] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 8.51 (s, 1H), 7.90 - 7.80 (m, 2H), 6.66 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.36 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 1.69 - 1.61 (m, 4H), 0.93 (t, J = 7.5 Hz, 6H);

[0139] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 180.7, 153.2, 145.5, 142.8, 141.6, 111.2, 52.3, 19.7, 10.3.

[0140] HRMS: 334.1354 $[M+H]^+$. Calculated for $C_{15}H_{20}N_5O_2S$: 334.1338.

[0142] [화학식 4]



[0143]

[0144] 한편, 도 5 내지 도 8에 따르면, 각각 하기 수치값의 분석 결과를 확인하였으며, 이를 종합할 때 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 구조를 확인할 수 있다.

[0145] IR (KBr) (νmax/cm^{-1}): 2956 (=C-H), 2867 (-C-H), 1599 (C=C), 1504 (N=O), 1475 (N=N), 1349 (N-O), 1244 (C-N);

[0146] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 8.57 (s, 1H), 8.03 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 6.59 (dd, J = 9.5, 2.8 Hz, 1H), 6.54 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 3.45 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 3.04 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 170 - 1.64 (m, 4H), 1.46 - 1.39 (m, 4H), 1.32 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 1.00 (t, J = 7.7 Hz, 6H);

[0147] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ 182.9, 154.8, 152.8, 144.1, 140.5, 121.0, 111.6, 111.2, 51.3, 29.7, 25.7, 20.2, 16.7, 13.8.

[0148] HRMS: 390.1983 $[M+H]^+$. Calculated for $C_{19}H_{28}N_5O_2S$: 390.1964.

[0150] **실험예**

[0151] 시각적 관찰 실험

[0152] 본 발명의 상기 신규 유기 화합물의 시안(cyan)색상 안료로의 활용 능력을 확인하기 위해, 시각적 관찰 실험을 진행하였으며, 그 결과는 도 9와 같다.

[0153] 구체적으로, acetone 용매에 상기 화학식 3 및 화학식 4로 표시되는 화합물 각각을 혼합하여 $1x10^{-5}$ M 농도의 용액을 제조한 후, 그 색 변화를 관찰하였다. 그 결과 상기 두 화합물 모두에서 시안(cyan)색으로의 분명한 색변화를 확인하였다.

[0154] 이를 통해, 본 발명의 신규 유기 화합물은 시안색 안료 조성물로 활용 가능함을 확인하였다.

[0155] UV-Visible spectra 분석 실험

[0156] 상기 시각적 관찰 실험결과를 구체적 데이터로 확정하기 위해, UV-Visible 스펙트럼 분석 실험을 진행하였다.

[0157] 도 10을 참조하면, acetone 용액에 포함된 본 발명의 신규 유기 화합물은 500 내지 650 nm 범위에서 브로드한 흡수 피크(peak)가 나타남을 확인할 수 있다.

[0158] 보다 구체적으로, 화학식 3으로 표시되는 화합물의 흡수 피크(peak)는 598 nm에서 최대 피크를 나타내는 것을 확인하였으며, 화학식 4로 표시되는 화합물의 흡수 피크(peak)는 584nm에서 최대 피크를 나타내는 것을 확인하였다.

[0159] 한편, 도 10을 참조하면, C1, C2, 5 및 6 화합물 각각의 경우 색 변화를 확인할 수는 있으나, 본 발명의 화합물에 비해 흐리거나 탁한 색변화를 나타낸 것을 육안으로 확인하였다.

[0160] 한편, 흡수 피크(peak)를 확인한 실험에서도 상기 C1, C2, 5 및 6 화합물들의 경우, 시안색을 나타내는 파장 범위인 500 내지 650 nm 범위 밖의 추가적인 흡수 피크(peak)가 나타남을 확인하여, 뚜렷한 시안색으로의 색변화 효과는 본 발명 화합물에 비해 상대적으로 열등함을 확인할 수 있다.

[0161] 내광성 실험

[0162] 본 발명 화합물의 내광성 실험을 위해, 상기 UV-Visible spectra 분석 실험에 이용된 도 10의 5 및 6 화합물들과 본 발명 화합물의 내광성을 비교 실험하였다.

[0163] 구체적으로, 상기 도 10의 5 및 6 화합물과 본 발명의 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 용해한 10^{-5}M의 에탄올 용액을 준비하였다. 상기 샘플을 30분 간격으로 강제로 UV 광에 노출하고, 흡광도 및 형광 강도를 측정하였다. 유리는 UV 영역에서 에너지를 흡수하는 것으로 잘 알려진 반면 석영은 전체 UV 광을 완전히 투과시키기 때문에 유리 바이알 대신 석영 큐벳을 이용하였다.

[0164] 구체적으로, 에탄올에 용해된 화합물이 완전히 분해되어 더 이상 시안(cyan) 색상을 나타냄이 없이 무색으로 변할 때까지의 시간을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0165]

	시간(분)
화합물 3	190
화합물 4	195
화합물 5	95
화합물 6	90

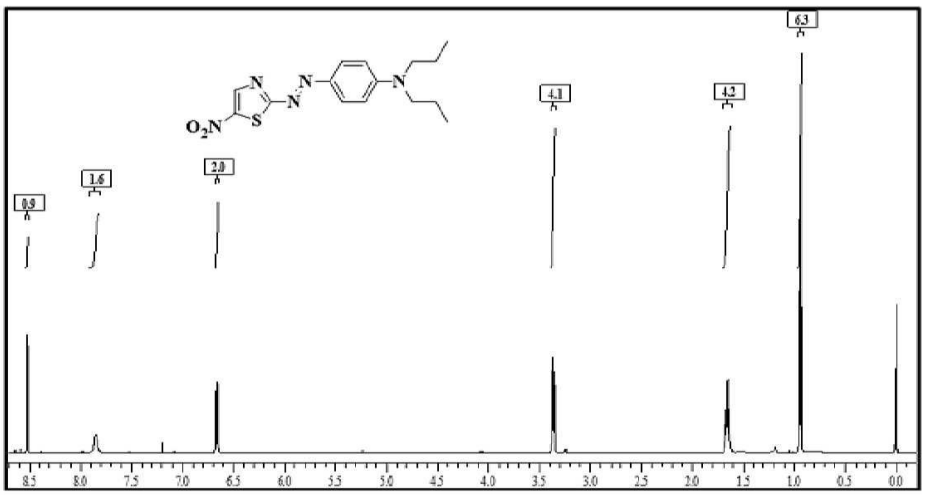
[0166] 상기 표 1을 참고할 때, 화합물 5 및 6의 경우, 각각 95분 및 90분 만에 완전히 분해되는 반면, 본 발명의 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물의 경우, 완전히 분해되는데 각각 190분 및 195분이 걸렸다는 것을 확인할 수 있다.

[0167] 즉, 본 발명 화합물의 경우 자외선에 대한 우수한 내광성을 갖는다는 것을 확인하였으며, 이를 통해 본 발명 화합물을 잉크젯 기록용 잉크 등에 적용하는 경우, 가시성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 내광성이 향상되어 인쇄된 활자를 장시간 가독성 높게 유지할 수 있는 효과가 있다.

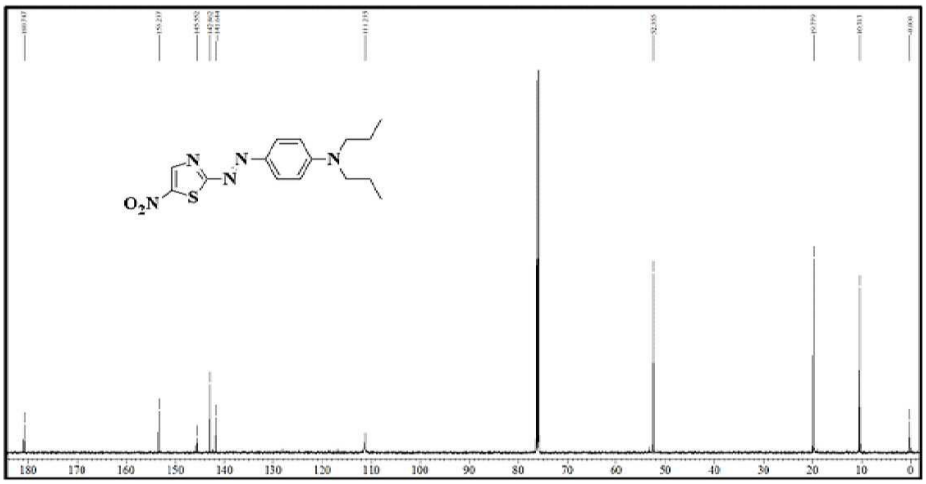
[0169] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

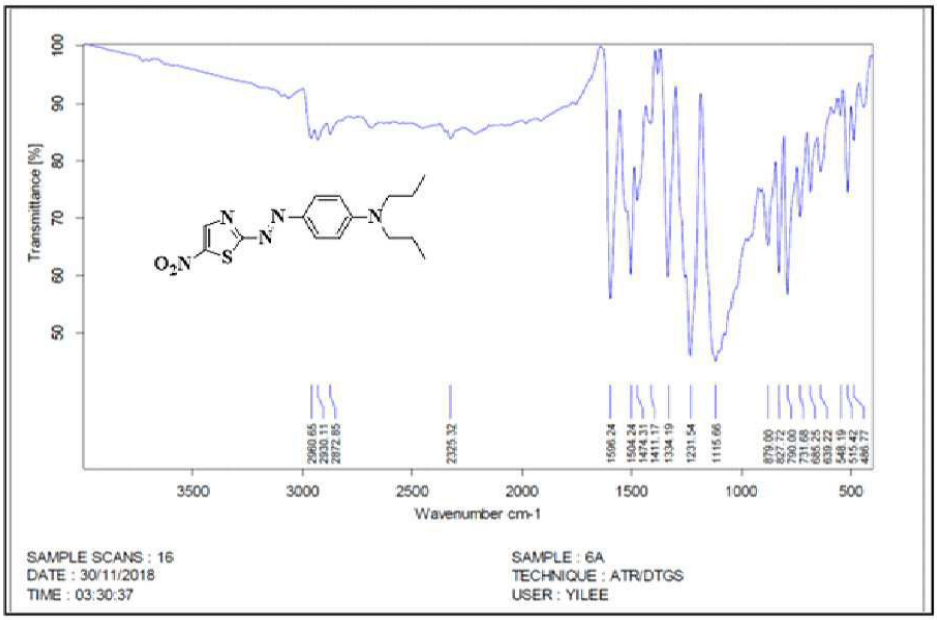
도면1



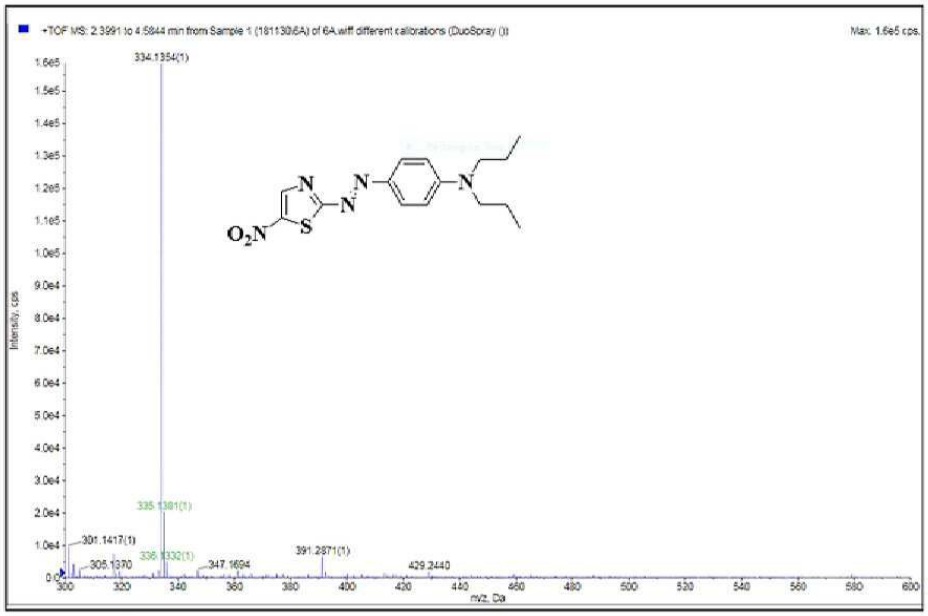
도면2



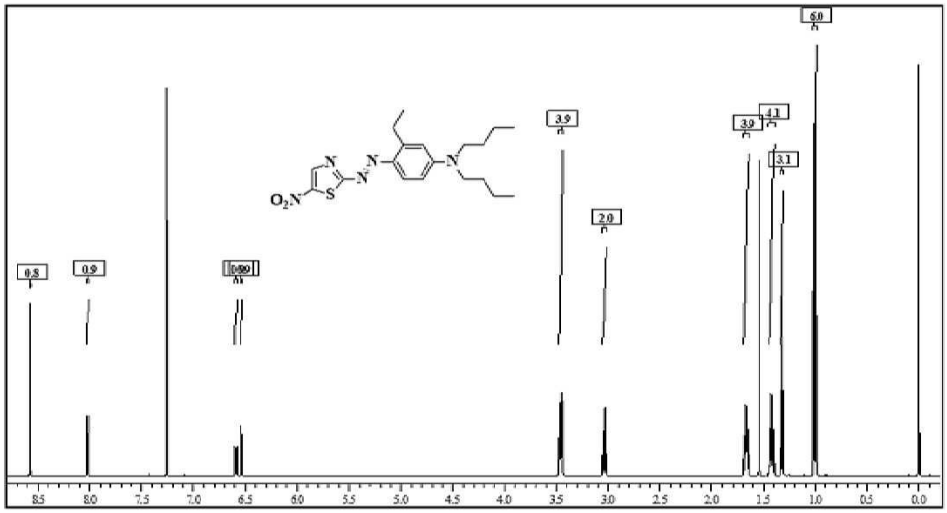
도면3


Transmittance [%]
100
90
80
70
60
50
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber cm-1
2960.65
2930.11
2872.85
2325.32
1596.24
1504.24
1474.31
1411.17
1334.19
1231.54
1115.66
879.00
827.72
790.00
731.68
685.50
639.22
548.19
515.42
486.77
SAMPLE SCANS : 16
DATE : 30/11/2018
TIME : 03:30:37
SAMPLE : 6A
TECHNIQUE : ATR/DTGS
USER : YILEE

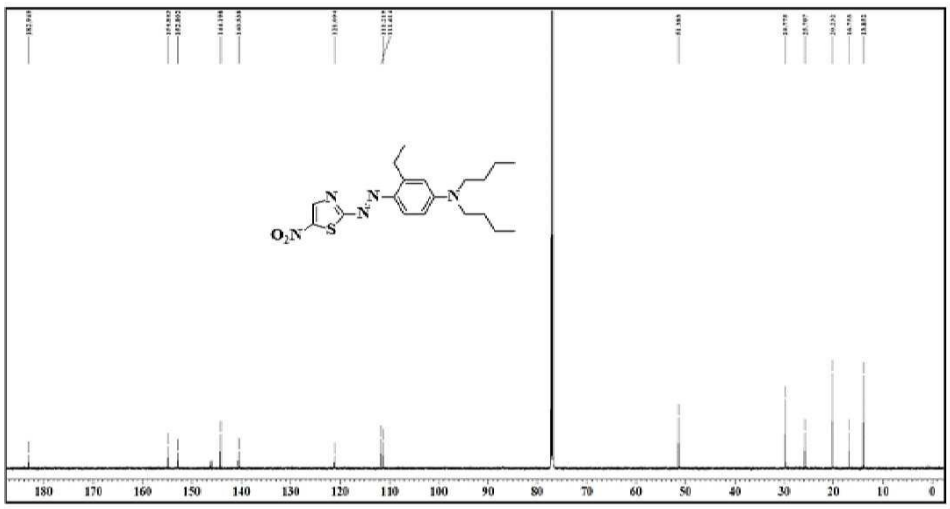
도면4


+TOF MS: 2.3991 to 4.5844 min from Sample 1 (181130(6A) of 6A.wiff different calibrations (DuoSpray ()
Max. 1.6e5 cps.
Intensity, cps
334.1354(1)
335.1381(1)
301.1417(1)
305.1370
336.1332(1)
347.1694
391.2871(1)
429.2440
m/z, Da

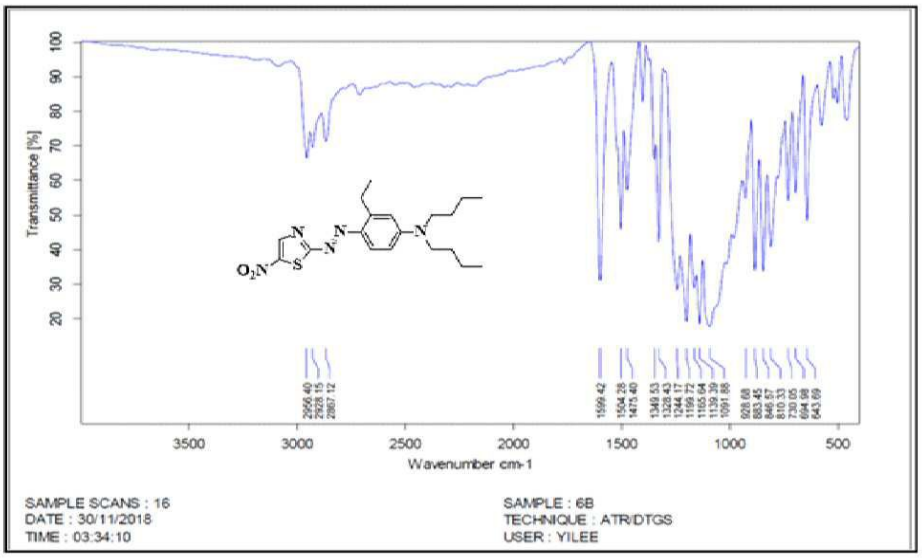
도면5



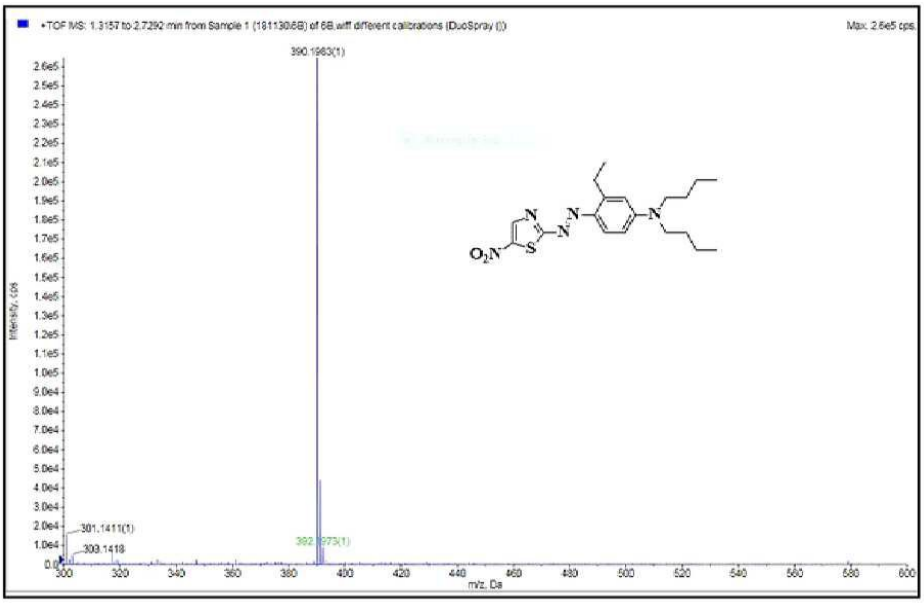
도면6



도면7


Transmittance [%]
Wavenumber cm-1
SAMPLE SCANS : 16
DATE : 30/11/2018
TIME : 03:34:10
SAMPLE : 6B
TECHNIQUE : ATR/DTGS
USER : YILEE

도면8

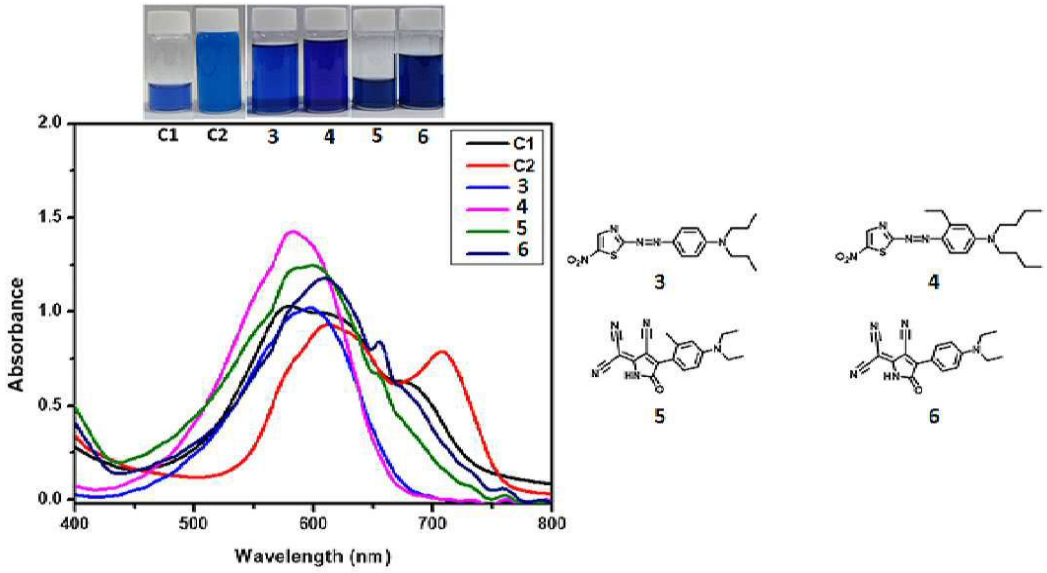

390.1963(1)
301.1411(1)
393.1418
m/z, Da

도면9


CNU-Cyan 1


CNU-Cyan 2

도면10


C1
C2
3
4
5
6
Absorbance
Wavelength (nm)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
400
500
600
700
800