



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068953
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 251/72 (2006.01) C09B 29/33 (2006.01)
C09B 67/04 (2006.01) C09B 67/10 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) C09D 11/32 (2014.01)
C09D 17/00 (2006.01) C09D 7/41 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C07C 251/72 (2013.01)
C09B 29/33 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0155091
(22) 출원일자 2023년11월10일
심사청구일자 2023년11월10일

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

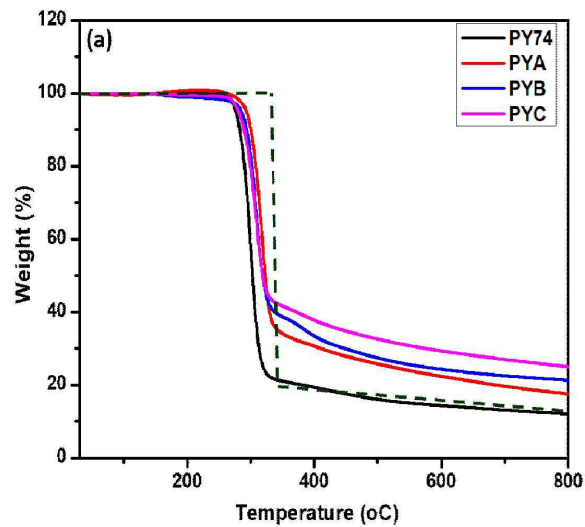
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 황색 안료 조성물

(57) 요약

본 발명은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 황색 안료 조성물에 관한 것으로, 광 내구성 및 내열성이 우수하여 장기간 색상 변화를 억제할 수 있으며, 이를 페인트 조성물 및 잉크젯 기록용 잉크 등에 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09B 67/0002 (2013.01)

C09B 67/0015 (2013.01)

C09B 67/006 (2013.01)

C09D 11/32 (2013.01)

C09D 17/003 (2013.01)

C09D 7/41 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186818
과제번호	20015952
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
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

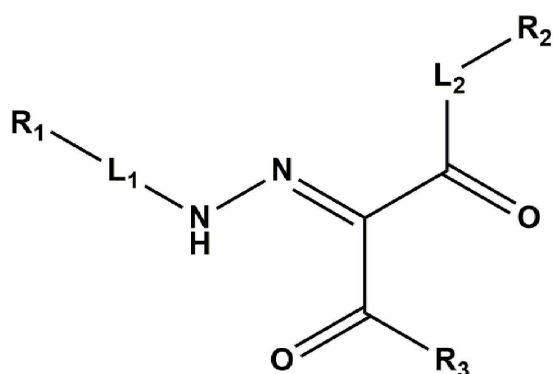
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

L_1 및 L_2 는 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,

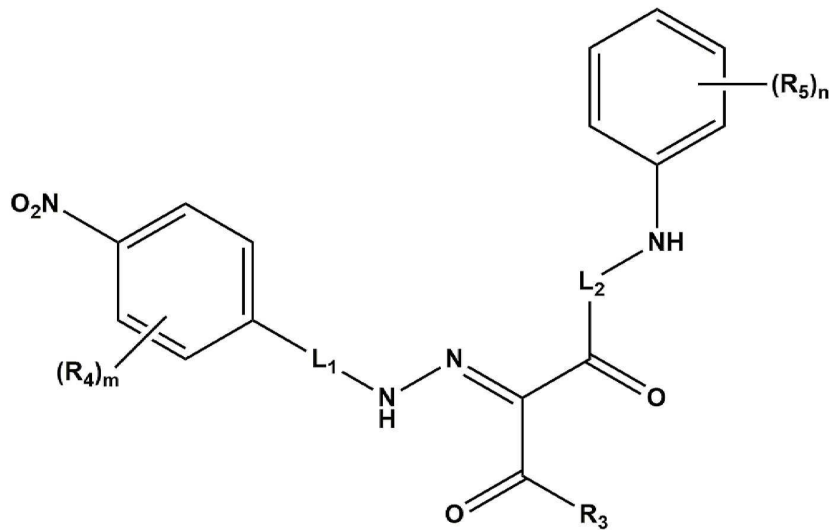
R_1 내지 R_3 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 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 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

[화학식 2]



여기서,

L_1 , L_2 , 및 R_3 은 제1항에서 정의한 바와 같고,

m 은 1 내지 4의 정수이며,

n 은 1 내지 5의 정수이며,

R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카르복실기, 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 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2 는 단일결합인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R_3 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화합물은 분자 내 수소결합을 형성할 수 있는 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

황색 안료 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 안료 조성물은 분산액 또는 분말 형태인
황색 안료 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 안료 조성물은 자외선에 대한 광 내구성 및 내열성이 우수한
황색 안료 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는
페인트 조성물.

청구항 11

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는
잉크젯 기록용 잉크.

청구항 12

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는
착색용 코팅 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 황색 안료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 화상 기록재료로서는 특히 컬러 화상을 형성하기 위한 재료가 주류이고, 구체적으로는 잉크젯 방식의 기록재료, 감열 전사 방식의 기록재료, 전자사진방식의 기록재료, 전사식 할로겐화은 감광재료, 인쇄잉크, 기록펜 등이 많이 이용되고 있다. 또한, 촬영 기기에서는 CCD 등의 촬영 소자에 있어서, 디스플레이에서는 LCD나 PDP에 있어서 컬러 화상을 기록하고 재현하기 위해서 컬러 필터가 사용되고 있다.

[0003] 이들 컬러 화상기록재료나 컬러 필터에서는 풀컬러 화상을 표시 또는 기록하기 위해서, 소위 가법 혼색법이나 감법 혼색법의 3원색의 색소(염료나 안료)가 사용되고 있지만, 바람직한 색 재현역을 실현할 수 있는 흡수 특성을 갖고, 또한 여러가지의 사용 조건, 환경 조건에 견디는 견고한 색소가 없는 것이 실정이며, 이에 대한 개선이 강하게 요구되고 있다.

[0004] 상기의 각 용도에서 사용하는 염료나 안료에는 색재현성 상 바람직한 흡수 특성을 갖을 것이 요구되며, 사용되는 환경조건 하에 있어서의 견뢰성, 예를 들면 내광성, 내열성, 오존 등의 산화성 가스에 대한 내성이 우수한 것 등이 요구되고 있다.

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

[0006] 이 중, 안료 또는 염료로서 요구되고 있는 가장 중요한 성질은, 양호한 색상을 갖고, 광, 습열 및 환경 중의 활성 가스, 그 중에서도 착색력이 높고, 광에 대하여 견고한 특성을 나타내는 것이며, 최근 이를 극복하기 위한

활발한 연구가 진행되고 있는 실정이다.

- [0007] 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 존재한다.
- [0008] 그러나, 이들의 안료는 견뢰성, 특히 내광성이 매우 불량하기 때문에 인자물이 광에 노출됨으로써 안료가 분해되어 퇴색해버려 인자물의 장기간의 보존에 적당하지 않다.
- [0009] 이러한 결점을 개량하기 위해서, 분자량을 크게 하거나 강한 분자간 상호 작용을 가지는 기를 도입하거나 함으로써, 견뢰성을 개선한 아조 안료도 개시되어 있으나, 아직 충분한 정도의 내광성을 발휘하고 있지는 못한 실정이며, 더 나아가, 착색력이 낮아져 색채적 특성이 불량해진다는 일부 결점이 존재하고 있는 실정이다.
- [0010] 이에 상기 결점들을 보완하고, 우수한 착색력을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라 내광성 및 내열성 또한 우수한 신규 안료의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) KR 10-0872823 B1

발명의 내용

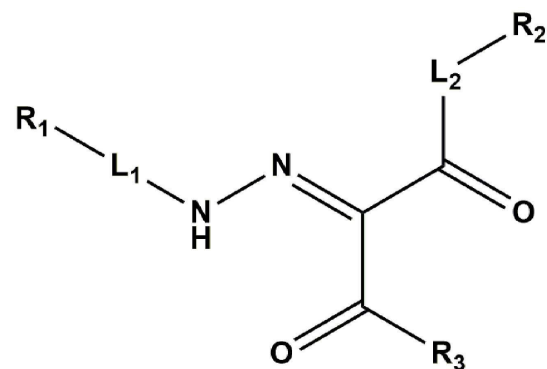
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 황색 안료 조성물을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 광 내구성 및 내열성이 우수하여 장기간 색상 변화를 억제할 수 있는 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 황색 안료 조성물을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 황색 안료 조성물을 포함하는 페인트 조성물 및 잉크젯 기록용 잉크를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

- [0016] [화학식 1]



- [0017]
- [0018] 여기서,
- [0019] L₁ 및 L₂는 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 헤테로 알킬렌기, 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 알킬닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

- [0020] R_1 내지 R_3 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 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 알킬닐기, 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 선택된다.
- [0021] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 황색 안료 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 페인트 조성물은 상기 조성물을 포함하는 것이다.
- [0023] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 잉크젯 기록용 잉크는 상기 조성물을 포함하는 것이다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 착색용 코팅 필름은 상기 조성물을 포함하는 것이다.
- [0025] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0026] 본 명세서에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0030] 본 발명에서 “알킬티오”는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.
- [0031] 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.
- [0032] 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(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리아사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0033] 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.

- [0034] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R' 0-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.
- [0035] 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.
- [0036] 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.
- [0037] 본 발명에서 “아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0038] 본 발명에서 “알킬아미노기”는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0039] 본 발명에서 “아르알킬아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.
- [0040] 본 발명에서 “헤테로아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.
- [0041] 본 발명에서 “헤테로아르알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0042] 본 발명에서 “사이클로알킬”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.
- [0043] 본 발명에서 “헤테로사이클로알킬”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 헤테로사이클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0044] 본 발명에서 “알킬실릴”은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, “아릴실릴”은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.
- [0045] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0046] 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.
- [0047] 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, 할로젠기, 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

- [0048] 본 발명의 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 황색 안료 조성물에 의하면 우수한 착색 효과를 나타낼 수 있을

뿐만 아니라, 광 내구성 및 내열성이 우수하여 장기간 색상을 변화없이 유지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0049]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 열중량분석(TGA) 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 시차 열 분석(DTA)결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 시차 주사 열량 분석(DSC) 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 광분해 실험 결과를 확인할 수 있는 UV-vis 스펙트럼 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 광분해 실험 결과를 확인할 수 있는 사진 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 분말 샘플 및 분산 용액 샘플의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 페인트 샘플의 자외선 조사 시간에 따른 흡광도 감소를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 페인트 샘플의 자외선 조사 전, 후의 색도를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 안료 코팅 박막의 색상 값 소실을 확인하는 사진 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050]

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.

[0051]

안료는 전 세계 컬러 산업에서 중요한 역할을 하는 물질로, 크게 유기 안료와 무기 안료로 구분된다. 그 중, 유기안료는 20세기에 큰 인기를 끌었으며, 페인트, 코팅제, 잉크, 문화재, 플라스틱 및 화장품 등의 응용분야에서 요구되는 화려한 색조를 띄게 하는데 이용되었다.

[0052]

유기 안료 중 아조 안료는 노란색, 주황색, 빨간색과 같은 다양한 색상을 생성하며, 특히, 안료 산업에서의 상업적 중요성으로 인해 유기 황색 아조 안료의 생산량이 가장 우세하였다. 황색 안료 중 대표적인 물질인 P.Y.74는 우수한 착색력 및 색상의 선명함 등으로 오늘날 안료 산업에서 주로 이용되는 안료 물질 중 하나이다.

[0053]

다만, 모든 안료 및 염료에서 광 내구성 문제는 큰 화두로 여겨지고 있으며, 상기 P.Y.74 또한 우수한 착색력 등을 나타내기는 하나, 햇빛이나 자외선에 노출될 경우, 쉽게 분해되는 바, 광 내구성이 불량하다는 문제가 있다.

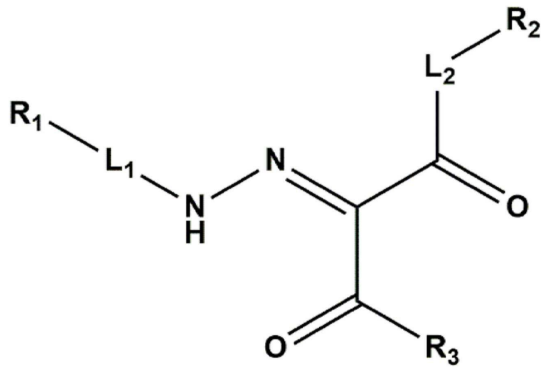
[0054]

이에, 본 발명자는 기존 P.Y.74의 착색력은 유지하면서도, 광 내구성 및 내열성 등을 보다 극대화시킬 수 있는 신규 안료용 화합물을 연구하던 중, 본 발명의 신규 유기 화합물이 우수한 착색력을 나타낼 뿐만 아니라, 케토 카르보닐 중심에 높은 전자 밀도를 형성하도록 함으로써, 분자 내 수소결합의 강도를 높여 기존 안료의 문제를 극복하고 광 내구성 및 내열성을 극대화시킬 수 있음을 확인하였다.

[0055]

본 발명의 신규 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0056] [화학식 1]



[0057]

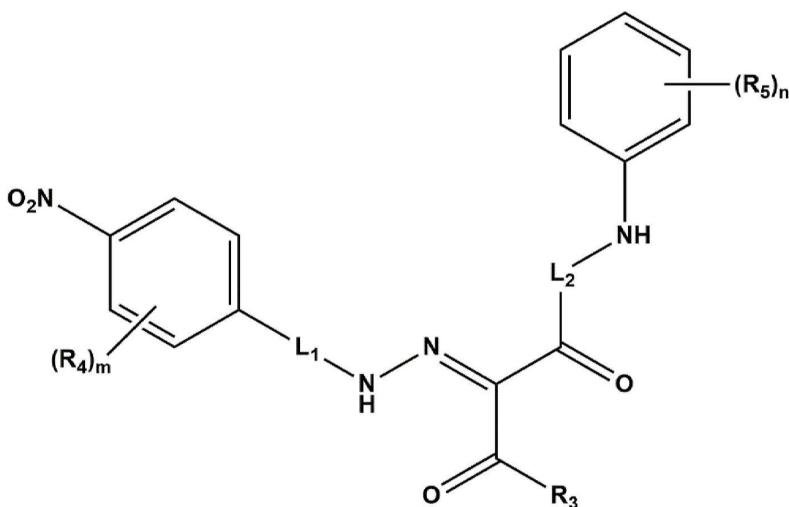
[0058] 여기서,

[0059] L_1 및 L_2 는 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,

[0060] R_1 내지 R_3 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 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 선택된다..

[0061] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

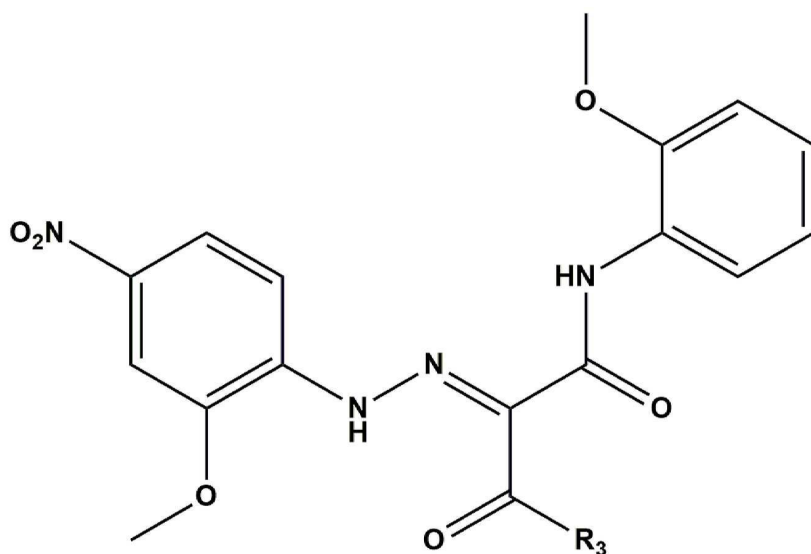
[0062] [화학식 2]



[0063]

[0064] 여기서,

- [0065] L_1 , L_2 , 및 R_3 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
- [0066] m 은 1 내지 4의 정수이며,
- [0067] n 은 1 내지 5의 정수이며,
- [0068] R_4 및 R_5 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카르복실기, 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 선택된다.
- [0069] 바람직하게는, 상기 R_4 및 R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기인 것이다.
- [0070] 한편, 상기 L_1 및 L_2 는 단일결합일 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0072] [화학식 3]



- [0073]
- [0074] 여기서,
- [0075] R_3 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.
- [0076] 바람직하게는, 상기 R_3 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.
- [0077] 한편, 상기 화합물은 분자 내 수소결합을 형성할 수 있는 화합물인 것이다.
- [0078] 보다 바람직하게는 상기 R_3 는 tert-부틸기(tert-butyl), 에틸기(ethyl) 및 아이소프로필기(isopropyl)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것으로, 이에 의할 경우, 보다 강력한 분자 내 수소 결합을 형성할 수 있는 특징이 있으며, 이를 통해 발색단 부분을 효과적으로 보호함으로써 내열성 및 광 내구성을 극대화시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 따른 황색 안료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 안료 조성물은 분산액 또는 분말 형태일 수 있다.
- [0081] 구체적으로, 상기 안료 조성물이 분산액 형태일 경우의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 415 내지 420nm, 구체적으로, 418nm에서 날카롭고 좁은 피크를 나타낼 수 있으며, 상기 안료 조성물이 안료 스핀 코팅 필름의 고체 상태일 경우, UV-vis 흡수 스펙트럼은 350 내지 450 및 470 내지 490nm에서 넓은 피크를 나타낼 수 있다.
- [0082] 상기 안료 조성물은 자외선에 대한 광 내구성 및 내열성이 우수한 것이다.
- [0083] 즉, 본 발명 화합물은 강한 분자 내 수소결합을 형성할 수 있는 특징이 있으며, 이를 통해 발색단을 보호함을

통해 광 내구성 및 내열성을 향상시킬 수 있는 것으로, 상기 화합물을 포함하는 안료 조성물 또한 광 내구성 및 내열성이 우수한 특징이 있다.

- [0084] 보다 바람직하게는, 상기 안료 조성물은 분산액 형태인 것으로, 본 발명 화합물이 분산액 형태로 존재하는 경우, 저장 안정성이 향상되어 열 안정성 및 광 내구성이 극대화될 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 쇠상의 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 염료와는 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, 광 내구성, 내오존성 등의 내구성도 우수한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0091] 보다 구체적으로, 상기 안료용 조성물은 자외선에 대한 우수한 광 내구성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 열 안정성을 나타낼 수 있는 것이다.
- [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, 광 내구성, 열 안정성 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, 디메틸술폰사이드, 술폰란, 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, 콜로이드 분산수지 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, 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 디알킬술포숙신산염, 알킬디아릴에테르디술포산염, 알킬인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산염, 나프탈렌술포산포르말린 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, 디에틸렌글리콜에테르, 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 황색 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 미만이면 기록 헤드의 노즐면에 액체가 넘쳐 흘러 정상으로 인자할 수 없을 경우가 있다. 한편, 60mN/m을 초과하면, 인자 후의 기록 매체로의 침투성이 낮어져 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 이상 4.5mPa·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)를 사용하고, 23℃에서 전단속도를 1400s^{-1} 로 하여 행했다.
- [0118] 한편, 잉크에는 상기 각 성분에 더해져, 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, 폴리비닐피롤리돈, 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, 시클로텍스트린, 대환상 아민류, 텐드리머, 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] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 페인트 조성물은 상기 황색 안료 조성물을 포함하는 것이다.
- [0123] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 착색용 코팅 필름은 상기 황색 안료 조성물을 포함하는 것이다.

[0125] 실험 재료의 준비 및 분석 방법

[0126] P.Y.74, 2-methoxyaniline, 2-methoxy-4-nitroaniline, methyl 3-oxopentanoate, methyl 4-methyl-3-oxopentanoate, and methyl 4,4-dimethyl-3-oxopentanoate는 TCI로부터 구입하여 이용하였다. 한편, 수산화칼륨(KOH), 아질산나트륨(NaNO_2), 아세트산나트륨(NaOAc) 및 황산(H_2SO_4)은 Alfa Aesar 으로부터 주문하여 이용하였다. HPLC급 자일렌, 테트라히드로푸란(THF), 아세톤, 헥산, 디클로로메탄(DCM), 에틸아세테이트 용매를 사용하였으며, Samchun Pure Chemical Co.로부터 공급받아 이용하였다. DISPERBYK®-2015는 BYK Korea LLC에서 공급받았으며, Polidisp binder 용액(아크릴산 에스테르 및 스티렌 공중합체)은 Resiquimica로부터 구입하여 이용하였다.

[0127] 한편, FT-IR 측정은 Burker(ALPHA-P) 적외선 분광계를 이용하여 측정하였고, 핵 자기 공명 스펙트럼(FT-NMR)은 CDCl_3 용매를 사용하여 Burker's Advance III 600MHz(600MHz)를 이용하여 측정하였다. Sciex 1290 Infinity II/Triple TOF 5600 Plus) 분광기는 고해상도 질량 분석을 수행하기 위해 사용되었으며, Mettler-Toledo(TGA/DSC1) 열 분석기는 열중량 분석(TGA)에 사용되었다.

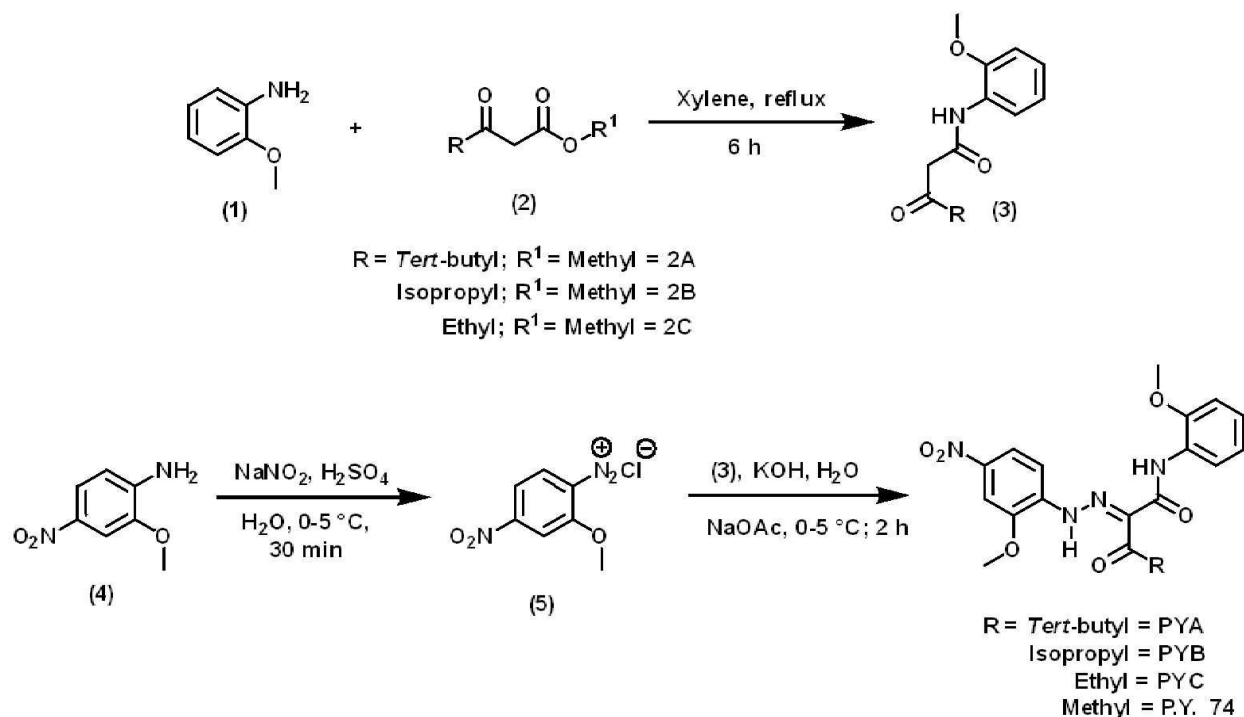
[0128] 한편, 액체 샘플의 경우 UV-가시광선 스펙트럼을 Agilent 8453 분광 광도계로 기록했으며, 유리관에 대한 스핀 코팅은 220VAC, 50/60Hz 출력의 SF-100NA 스핀 코터를 사용하여 수행되었다.

[0129] 스핀 코팅 필름 UV-가시선 스펙트럼은 Shimadzu UV-26000 분광 광도계를 사용하여 기록되었으며, XRD 측정은 Bragg-Brentano 기하학(θ - θ 스캔 모드)에서 작동하고, 1D 검출기(LYNXEYE)가 장착된 Bruker D8 ADVANCE X선 회절계(40kV/40mA)에서 수행되었다.

[0131] 제조예

[0132] 본 발명 화합물을 제조하는데 사용된 합성 경로를 하기 scheme 1에 나타내었다:

[0133] [scheme 1]



[0134]

[0135] 세 가지 유형의 커플링제(3)를 각각 제조하기 위해, 2-메톡시 아닐린과 세 가지 다른 유형의 β -케토 에스테르 사이에서 축합 반응이 수행되었다. 한편, 순수한 커플러(coupler) 제품은 간단한 컬럼 크로마토그래피 정제를 사용하여 이러한 반응이 완료된 후 쉽게 분리되었다.

[0136] 이후, 저온에서 황산의 존재 하에 아질산나트륨을 사용하여 4-니트로-2-아니시딘에 대한 고전적인 디아조화 반응을 수행하였다. 이어서, 제조된 디아조늄 염을 앞서 제조한 커플링제로 처리하여 본 발명의 각 화합물을 합성

한 후, 마지막으로, 디클로로메탄 용매로부터 단순 재결정화를 통해 본 발명의 순수한 화합물을 수득하였다. 이후 건조단계를 거친 이들 화합물은 분석에 직접 사용되었다.

[0137] 커플링제(3)의 제조

[0138] 2-메톡시아닐린(1)(1.0 g, 8.126 mmol)과 케토에스테르(2)(8.938 mmol)의 혼합물을 자일렌(10 mL)에 녹인 후, 반응액을 Dean-Stark 환류 냉각기를 이용하여 6시간 동안 환류시킨 후, 반응 용액을 실온으로 냉각시켰다. 이후, 물(20 mL)을 첨가하고 에틸 아세테이트(2 x 20 mL)로 추출하였다. 이후 합해진 에틸 아세테이트 용액을 농축하고, 컬럼 크로마토그래피(헥산 중 5% 에틸아세테이트)를 통해 각각의 순수한 화합물(3)을 생성하였다.

[0139] [N-(2-Methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-3-oxopentanamide (3a)]

[0140] Pale brown gummy liquid;

[0141] Yield: (1.47 g, 73%);

[0142] FT-IR (ν/cm^{-1}): 3258 (amide -NH), 2984 (=C-H), 2975 (-C-H), 1714 (keto -C=O), 1653 (amide -C=O), 1535 (C=C), 1163 (C-O), 1105 (C-N);

[0143] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 8.41 (brs, 1H), 8.26 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 6.97 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.58 (s, 2H), 1.13 (s, 9H);

[0144] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 211.0, 162.6, 147.3, 126.4, 122.9, 119.8, 119.0, 109.0, 54.8, 44.2, 43.6, 24.8;

[0145] HRMS: Calculated (m/z) for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ 250.1443 found (m/z) is 250.1441 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0146] [N-(2-Methoxyphenyl)-4-methyl-3-oxopentanamide (3b)]

[0147] Pale brown gummy liquid;

[0148] Yield: (1.35 g, 71%);

[0149] FT-IR (ν/cm^{-1}): 3260 (amide -NH), 2982 (=C-H), 2980 (-C-H), 1718 (keto -C=O), 1655 (amide -C=O), 1533 (C=C), 1162 (C-O), 1106 (C-N);

[0150] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 9.33 (brs, 1H), 8.25 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 6.98 (td, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.87 (td, J = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 6.82 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 3.85 (s, 3H), 3.55 (s, 2H), 2.68 (sept, J = 6.9 Hz, 1H), 1.10 (d, J = 6.9 Hz, 6H);

[0151] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 209.5, 162.5, 147.3, 126.4, 123.0, 119.8, 119.0, 109.0, 54.8, 46.8, 41.1, 16.7;

[0152] HRMS: Calculated (m/z) for $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ 236.1287 found (m/z) is 236.1282 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0153] [N-(2-Methoxyphenyl)-3-oxopentanamide (3c)]

[0154] Pale brown gummy liquid;

[0155] Yield: (1.29 g, 72%);

[0156] FT-IR (ν/cm^{-1}): 3262 (amide -NH), 2983 (=C-H), 2974 (-C-H), 1715 (keto -C=O), 1651 (amide -C=O), 1534 (C=C), 1165 (C-O), 1101 (C-N);

[0157] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 9.21 (brs, 1H), 8.25 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.98 (td, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.87 (td, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 8.2, 0.9 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.50 (s, 2H), 2.55 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.03 (t, J = 7.1 Hz, 3H);

- [0158] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 206.1, 162.3, 147.3, 126.4, 123.0, 119.9, 119.0, 109.0, 54.8, 48.8, 36.2, 6.4;
- [0159] HRMS: Calculated (m/z) for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_3$ 222.1130 found (m/z) is 222.1124 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
- [0160] 본 발명 화합물의 제조
- [0161] 4-니트로-2-아니시딘 화합물(4)(0.5g, 2.975mmol)을 50mL 비커에 담긴 물(5mL)에 용해시켰다. 상기 용액에 황산 (96%, 0.65 mL)을 천천히 첨가하고 약 1시간 동안 교반하여 화합물(1)을 완전히 용해시키고, 이를 0 내지 5℃로 냉각시켰다. 디아조늄염을 형성하기 위해 NaNO_2 (5 mL의 물 중 2.975 mmol) 용액을 상기 냉각된 용액에 적가하고 30분 간 계속 교반 하였다.
- [0162] 앞서 합성한 각각의 화합물(3)(2.975mmol)을 또 다른 100mL 비이커에 넣고 0 내지 5℃에서 수산화나트륨 수용액 (15mL 물 중 3.867mmol)에 첨가하였다. 이어서, 디아조늄염 용액을 천천히 첨가하고, 고체 아세트산 나트륨을 첨가하여 용액의 pH를 4 내지 5로 유지하며, 반응물을 1시간 동안 교반하였다. 이후, 완전한 노란색 고체 침전 물이 형성되었고, 이를 여과한 후, 물로 세척하였다. 분리된 색소를 건조시킨 후 디클로로메탄으로 재결정화하여 순수한 색소를 수득하였다.
- [0163] [2-(2-(2-Methoxy-4-nitrophenyl)hydrazono)-N-(2-methoxyphenyl)-4,4-dimethyl-3-oxopentanamide (PYA)]
- [0164] Bright yellow solid;
- [0165] Yield: (1.08 g, 85%);
- [0166] mp: 315 ° C;
- [0167] FT-IR (ν/cm^{-1}): 3209 (amide -NH), 3147 (hydrazone -NH), 2980 (=C-H), 2946 (-C-H), 1651 (keto -C=O), 1592 (amide -C=O), 1510 (-NO₂), 1455 (C=C), 1324 (-NO₂), 1246 (C-O), 1085 (C-N);
- [0168] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 14.81 (brs, 1H), 11.78 (brs, 1H), 8.33 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.05 (td, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.92 (td, J = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 6.87 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 4.0 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 1.41 (s, 9H);
- [0169] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 205.0, 161.5, 148.4, 146.6, 142.6, 136.2, 126.9, 125.7, 123.9, 120.1, 119.7, 117.1, 112.1, 109.2, 105.5, 55.5, 55.3, 44.2, 28.6;
- [0170] HRMS: Calculated (m/z) for $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_6$: 429.1774, found (m/z): 429.1796 $[\text{M}+\text{H}]^+$.
- [0171] [2-(2-(2-Methoxy-4-nitrophenyl)hydrazono)-N-(2-methoxyphenyl)-4-methyl-3-oxopentanamide (PYB)]
- [0172] Bright yellow solid;
- [0173] Yield: (1.05 g, 86%);
- [0174] mp: 324 ° C;
- [0175] FT-IR (ν/cm^{-1}): 3201 (amide -NH), 3165 (hydrazone -NH), 2966 (=C-H), 2939 (-C-H), 1665 (keto -C=O), 1595 (amide -C=O), 1504 (-NO₂), 1458 (C=C), 1323 (-NO₂), 1250 (C-O), 1083 (C-N);
- [0176] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ 14.74 (brs, 1H), 11.63 (brs, 1H), 8.45 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 8.01 (dd, J = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.15 (td, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.02 (td, J = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 6.97 (dd, J = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 4.10 (s, 3H), 4.01 (s, 3H), 3.97 (sept, J = 6.9 Hz, 1H), 1.27 (d, J = 6.7 Hz, 6H);
- [0177] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ 205.3, 162.2, 149.4, 147.6, 143.9, 137.0, 127.9, 126.8, 124.9, 121.0,

120.8, 118.0, 113.3, 110.3, 106.6, 56.5, 56.0, 34.7, 19.5;

[0178] HRMS: Calculated (m/z) for $C_{20}H_{23}N_4O_6$: 415.1618, found (m/z): 415.1602 $[M+H]^+$.

[0179] [2-(2-(2-Methoxy-4-nitrophenyl)hydrazono)-N-(2-methoxyphenyl)-3-oxopentanamide (PYC)]

[0180] Bright yellow solid;

[0181] Yield: (0.97 g, 82%);

[0182] mp: 323 ° C;

[0183] FT-IR (ν/cm^{-1}): 3225 (amide -NH), 3171 (hydrazone -NH), 2970 (=C-H), 2938 (-C-H), 1670 (keto -C=O), 1593 (amide -C=O), 1508 (-NO₂), 1459 (C=C), 1323 (-NO₂), 1247 (C-O), 1086 (C-N);

[0184] ^1H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 14.68 (brs, 1H), 11.61 (brs, 1H), 8.36 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H), 7.91 (dd, J = 8.9, 2.2 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.05 (td, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.92 (td, J = 7.8, 1.1 Hz, 1H), 6.87 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 4.0 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.03 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.17 (t, J = 7.3 Hz, 3H);

[0185] ^{13}C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ 202.1, 161.9, 149.3, 147.6, 143.8, 137.0, 129.0, 126.8, 124.9, 121.0, 120.8, 117.9, 113.3, 110.3, 106.6, 56.5, 56.0, 31.3, 8.8;

[0186] HRMS: Calculated (m/z) for $C_{19}H_{21}N_4O_6$: 401.1461, found (m/z): 401.1452 $[M+H]^+$.

[0187] 본 발명 화합물이 포함된 스핀 코팅 필름의 제작

[0188] 본 발명의 상기 각 화합물이 포함된 안료와 분산제를 1:1 비율로 혼합하여 안료 페이스트를 제조하였다. 이 혼합물에 결합액(Polidisp) 1.0g을 첨가하고 실온에서 완전히 혼합하였다. 또한, 혼합 중, 소량의 탈이온수(~100 μ L)를 첨가하여 혼합하였으며, 최종적으로 균일한 안료 페이스트(페인트)를 얻었다.

[0189] 이 안료 페이스트를 유리 슬라이드 위에 증착하고, 실온에서 3분간 700rpm의 회전 속도를 사용하여 스핀 코터로 코팅하여, 유리 기판 상에 균일한 매트를 생성하였다. 이후, 안료가 코팅된 유리를 80°C에서 1시간 동안 유지하여 용매를 증발시켰다.

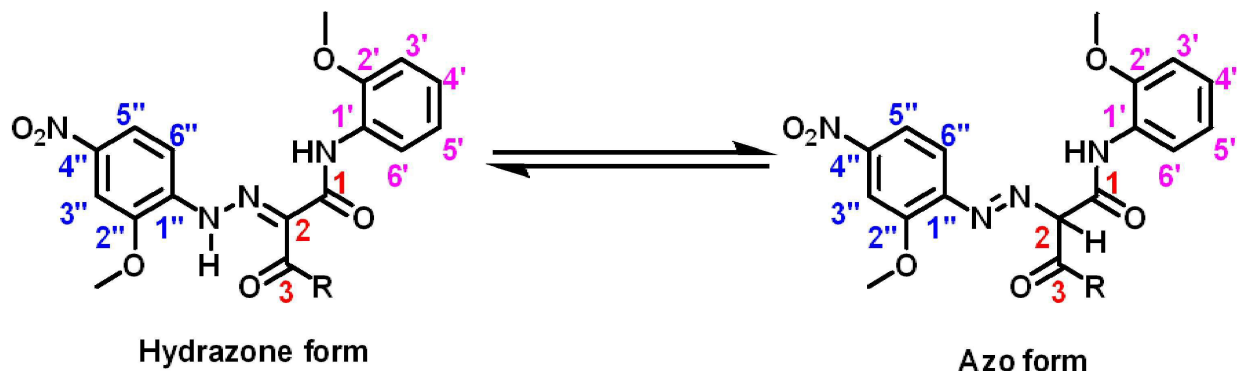
[0190] 수동 마이크로미터로 측정한 해당 샘플의 두께는 $30 \pm 5 \mu m$ 였으며, 이 샘플은 UV 램프를 조사하여 안료의 광 안정성을 연구하는 데 사용되었다. 구체적으로, 상기 안료가 코팅된 박막을 입방체 챔버에 넣고 25cm 거리에서 UV 램프에 노출시키는 방법으로 광 내구성을 측정하였다. 이때, UV 램프(~254nm, USHIO Japan)가 장착된 큐빅 챔버는 $36W/m^2$ 의 전력으로 연결시켰으며, 상기 각 샘플은 총 100시간 동안 처리되었으며, 매 20시간 간격으로 이 샘플을 사용하여 UV-가시광선 흡수 스펙트럼 및 색도를 기록하였다.

[0192] 실험예

[0193] 본 발명 화합물의 특성 분석

[0194] P.Y.74 및 본 발명 화합물은 하기 scheme 2와 같은 서로 다른 토토머 형태(tautomeric form)로 존재할 수 있다:

[0195] [scheme 2]



[0196]

[0197] FT-IR 스펙트럼으로부터 카르보닐 및 -NH 신축 주파수의 특징적인 피크 위치를 고려하면, 본 발명 화합물은 독점적으로 히드라존 형태(hydrazone form)로 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

[0198] 구체적으로, 아미드 -NH/히드라존 -NH 그룹의 존재를 확인할 수 있는 3300 cm^{-1} 내지 3150 cm^{-1} 의 범위에서 매우 약한 흡수 밴드를 관찰할 수 있다. 이러한, 약한 흡수 밴드는 아미드 -NH/히드라존 -NH 그룹과 카르보닐 그룹의 산소 원자 사이에 강한 분자 내 수소 결합이 존재함에 따른 결과이다.

[0199] 한편, 방향족(=C-H), 흡수 밴드는 2900 내지 3000 cm^{-1} 에서 확인되었다. 또한, 두 개의 카르보닐(C=O) 특성 연신 주파수는 케톤에서 유래한 1651 cm^{-1} (PYA), 1665 cm^{-1} (PYB), 1673 cm^{-1} (P.Y.74)과 아미드 진동에서 유래한 1594 cm^{-1} (PYA, PYB, PYC 및 P.Y.74)에서 나타난다. 이러한 안료의 경우, PYA, PYB 및 PYC의 케토 카르보닐 연신 주파수가 P.Y. 74에 비해 낮은 것은 케토기의 전자 공여(유도 효과)가 증가하고 -NH 작용기와의 강력한 분자 내 수소 결합에 관여하기 때문이다. 이 안료에 대해 1504 내지 1512 cm^{-1} 및 1323 내지 1335 cm^{-1} 의 영역에서 두 개의 강한 흡수 밴드가 관찰되었으며, 이를 통해, -NO₂ 그룹의 존재를 확인할 수 있다. 또한 스펙트럼에서 C-O 및 C-N 스트레칭 주파수는 1248 cm^{-1} 및 1085 cm^{-1} 에서 나타남을 확인할 수 있다.

[0200] 이러한 결과를 통해, 본 발명의 화합물의 구조는 FT-IR 스펙트럼에서 예상되는 모든 작용기 특성 대역을 포함하고 있는 것으로 확인되었다.

[0201] 한편, ¹H NMR 스펙트럼에서 두 개의 넓은 singlet 신호가 14.8 내지 14.7 ppm 및 11.8 내지 11.6 ppm 범위에서 나타났는데, 이는 각각 히드라존 -NH 및 아미드 -NH 그룹에서 공명하는 신호를 나타내는 것이며, 이 양성자의 다운필드 이동은 -NH 양성자가 강한 분자 내 수소 결합에 관여하기 때문인 것이다.

[0202] 이와 같은 두 가지 광범위한 -NH 신호를 관찰함으로써 본 발명 화합물을 포함하는 안료가 히드라존 토토머릭 형태로 존재한다는 것이 확인되었다.

[0203] 한편, 분자가 아조 형태인 경우, ¹H NMR 스펙트럼은 지방족 영역에 있는 하나의 메틴(-CH₂-) 양성자뿐만 아니라 3.0 내지 3.5 ppm 에 가까운 하나의 -NH 양성자만을 확인할 수 있다. 그러나, 이러한 특성은 ¹H NMR 스펙트럼에서 관찰되지 않는다. 따라서 ¹H NMR은 분자가 아조 토토머 형태가 아닌 히드라존 토토머 형태로 존재한다는 것을 확인할 수 있는 것이다.

[0204] 또한, 먼저 아미드 그룹에서 8.33 내지 8.45 ppm 영역에 나타나는 이중 이중자 신호는 6' 양성자에 해당하며, 이는 -OMe기의 메타 위치(-I 효과)로 인해 더 차폐되어 있다. 이 양성자는 각각 5' 및 4' 양성자와의 오르토(J = 8.0 Hz) 및 메타 커플링(J = 1.4 Hz)에 관여하게 된다. 이와 마찬가지로, 3' 양성자는 6.97 내지 6.87 ppm 에서 이중선의 이중선으로 나타나며, -OMe 그룹에 대한 오쏘 위치로 인해 차폐된다(+M effect). 4' 양성자와의 오쏘 결합 상수는 J = 8.2 Hz 이며, 5' 양성자와의 메타 결합 상수는 J = 1.1 Hz 로 확인되었다.

[0205] 다음으로, 4' 및 5' 양성자는 7.15 내지 7.05 ppm (3' 및 5' 양성자와의 J = 7.8 오쏘 커플링 및 1.4 Hz 메타 커플링) 및 7.02 내지 6.92 ppm (J)에서 이중선의 삼중선으로 나타났다. 또한, 니트로페닐 히드라존 그룹에서 5'' 양성자는 8.01 내지 7.93 ppm 에서 이중선의 이중선으로 나타났다.

- [0206] 이러한 양성자 하향 필드 이동은, 강하게 전자를 끌어당기는 $-\text{NO}_2$ 그룹에 대한 오쏘 위치 때문이다. 관찰된 결합 상수 J 값의 8.9Hz는 6'' 양성자와의 오쏘 결합이고 2.2Hz는 3'' 양성자와의 메타 결합과 관련된다. 또한, 나머지 3'' 및 6'' 양성자는 7.86 내지 7.76ppm 및 7.73 내지 7.60ppm에서 이중선으로 나타난다.
- [0207] 한편, 3'' 양성자는 전자를 강하게 끌어당기는 $-\text{NO}_2$ 그룹과 오쏘 위치에 있기 때문에 6'' 양성자보다 더 많이 벗겨져 있다. 3'' 양성자는 5'' 양성자와의 메타결합에 참여($J = 2.2\text{Hz}$)한 반면, 6'' 양성자는 5'' 양성자와 오쏘 결합에 참여한다($J = 8.9\text{Hz}$). 지방족 영역에서는 2''와 2' $-\text{OCH}_3$ 양성자가 4.1과 3.91ppm에서 단일항으로 공명하는 것으로 확인되었다. tert-부틸 그룹에 해당하는 PYA의 경우 1.41ppm에서 뚜렷하고 날카로운 단일선이 검출되었으며, 화합물 PYB의 이소프로필 그룹의 경우 칠중선 및 이중선 피크가 각각 3.97ppm 및 1.27ppm에서 확인되었다. 반면 PYC는 에틸 그룹에 해당하는 각각 3.03ppm과 1.17ppm에서 사중선 및 삼중선 신호를 생성하였다.
- [0208] 한편, ^{13}C NMR 스펙트럼에서 케토 및 아마이드 카보닐은 205ppm과 161ppm에서 공명하는 것으로 확인되었다. $-\text{OCH}_3$ 그룹에 직접 부착된 방향족 탄소($\text{C}2'$ 및 $\text{C}2''$)는 다운필드에서 약 148ppm과 146ppm으로 나타났으며, 질소에 직접 부착된 방향족 탄소($\text{C}1''$, $\text{C}4''$, $\text{C}1'$)는 142, 136 및 126ppm에서 공명하는 것으로 확인되었다. 125ppm의 피크는 $\text{C}2$ 이민 탄소에 해당하며, 이를 통해, 분자가 히드라존 토토머 구조로 존재함을 확인할 수 있는 것이다.
- [0209] 분자가 아조 형태인 경우, 활성화된 메틸렌 그룹($\text{O}=\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$)은 78ppm에 가까워야 하나, 이런 특징적인 피크는 관찰되지 않는다. 따라서 히드라존 구조로 존재함을 확인할 수 있다. 나머지 모든 다른 수소화된 방향족 sp^2 탄소는 123($\text{C}4'$), 120($\text{C}5'$), 119($\text{C}6'$), 117($\text{C}3''$), 112($\text{C}5''$), 109($\text{C}6''$) 및 105($\text{C}3'$)에서 공명하는 것으로 확인되었으며, 지방족 영역에서는 산소 원자의 유도 효과로 인해 두 개의 $-\text{OCH}_3$ 그룹이 벗겨지고 56 및 55ppm에서 공명함이 확인되었다.
- [0210] PYA의 tert-부틸 그룹에서 3차 탄소와 메틸 탄소는 각각 44와 28ppm이며, PYB에서는 이소프로필 그룹에서 2차 탄소와 메틸 탄소가 각각 34ppm과 19ppm이며, PYC의 경우 에틸 그룹 탄소는 31 및 8ppm에서 공명함을 확인하였다.
- [0211] 이와 같은 수치 값의 도출을 바탕으로 합성된 본 발명 화합물 각각의 화학구조를 확인하였다.
- [0212] 액체 및 고체 샘플의 UV-vis 스펙트럼 실험 결과
- [0213] 상업용 P.Y.74 및 본 발명 화합물(PYA, PYB 및 PYC)은 테트라히드로퓨란 및 클로로포름 용매에 용해된다. $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 용액(클로로포름)이 제조되었으며, 이를 최대 흡수 파장(λ_{max})을 결정하는 데 사용하였다. 모든 화합물은 평면형이며 우수한 공액 π -전자 시스템을 가지고 있다.
- [0214] 결과적으로, 액체 상태의 화합물은 가시광선 영역($\sim 418 \text{ nm}$)에서 단일의 강하고 좁은 흡수 밴드를 나타내는 것을 확인하였다. 이 경우, 아세토아세트아닐리드 그룹의 치환기(알킬 그룹 + I 효과)는 안료의 흡수 스펙트럼에 영향을 미치지 않는다.
- [0215] 또한, 안료 스핀 코팅 필름의 UV-가시광선 스펙트럼은 350 내지 450nm 범위의 넓은 흡수 밴드를 표시하며, 그 옆에는 약간 더 긴 파장(470 내지 490nm)에서 솔더 피크가 나타난 것을 확인하였다. 이러한 특징은 주로 강한 대면 분자간 π - π 상호 작용의 형성에 기인하는 것이다.
- [0216] 열중량분석(TGA), 시차 열 분석(DTA) 및 시차 주사 열량 분석(DSC) 결과
- [0217] 상업용 P.Y.74 및 본 발명 화합물(PYA, PYB 및 PYC)의 TGA, DTA 및 DSC 분석 결과를 각각 도 1 내지 3에 나타내었다. 해당 실험을 통해, 고체 샘플의 온도 증가가 샘플의 열 분해 뿐만 아니라 열 평가(thermal evaluation)와도 연관되어 있음을 확인하였다.
- [0218] 구체적으로, 샘플에서는 P.Y.74의 경우 온도가 265.8°C 까지 증가했으며, PYA의 경우 290.3°C , PYB의 경우 277.3°C , PYC의 경우 266.1°C 까지 증가함을 확인하였다. 이는 DTA 곡선의 흡열 피크에 해당하며, 이는 주로 안료 분말에서 물 분자가 제거되기 때문이다.
- [0219] 이는 TGA 그래프의 모든 연구 샘플에 대해, $\sim 3\%$ 의 초기 중량 손실을 나타낸다. 두 번째 영역에서 DTA 곡선의 흡열 피크는 P.Y.74의 경우, 대략 335.8°C , PYA의 경우 343.1°C , PYB의 경우 342.5°C , PYC의 경우 336.5°C 의 중

양에 위치하며, 이는 수산화 이온의 분해에 해당한다고 할 것입니다.

- [0220] 두 번째 영역의 중량 손실은, P.Y.74의 경우 약 78%, PYA의 경우 약 65%, PYB의 경우 약 61%, PYC의 경우 약 57%이며, TGA 그래프에서 290 내지 400 범위로 표시된다.
- [0221] 그래프에 따르면, 안료 고체는 530℃까지 안정적이며, 이 온도 이상에서는 큰 손실이 없는 것으로 확인된다. 이 과정을 통해 이 샘플은 무게의 약 80%가 손실되는 것이다. DSC 곡선을 통해 알 수 있는 고체의 용융 온도는 P.Y.74가 333.42℃, PYA가 315.78℃, PYB가 324.24℃, PYC가 323.88℃인 것을 확인할 수 있다.
- [0222] 광 분해 실험 결과
- [0223] 상업용 P.Y. 74와 본 발명의 화합물은 다른 일반적인 유기 용매에 비해 테트라히드로푸란과 클로로포름에 더 잘 용해된다. 이에, 본 발명 화합물에 대해, 테트라히드로푸란을 이용하여 2.5×10^{-5} M 용액으로 제조하였다. 이 용액은 나사 캡이 달린 3.5mL(10mm) 큐벳에 넣기 전에 가스를 제거하였다.
- [0224] 이들 샘플 용액은 모두 25cm 거리에서 할로겐 램프에 노출시켰다. 각 10분 간격마다 UV-가시선 흡수 스펙트럼을 기록하여 각각 도 4에 나타내었으며, 각 시간 간격 별로의 사진 이미지를 도 5에 나타내었다.
- [0225] 스펙트럼에서 상업용 P.Y.74는 30분 이내에 완전히 변색된 것을 확인할 수 있는 반면, 본 발명의 화합물은 우수한 광안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0226] 특히, PYA는 가장 우수한 광안정성을 나타내는 것을 확인되었으며, 이는 분자 내 강한 수소 결합이 광안정성을 향상시켰기 때문이라 할 것이다.
- [0227] 또한, 본 발명 화합물의 우수한 광안정성은 FT-IR 및 ^1H NMR 분광법을 통해서도 확인할 수 있으며, 이는 도 6 및 7에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에서 PYA 분자는 강한 분자 내 수소 결합(피발로일 그룹의 +I 효과 및 내광성 향상에 유리)으로 인해 1651cm^{-1} 에서 더 낮은 피발로일 카르보닐 신축 주파수를 나타내었으며, 또한, ^1H NMR에서 PYA 분자 하이드로겐 -NH는 다른 안료와 비교할 때, 더 많이 벗겨져 있으며 다운필드(δ 14.81ppm)에서 관찰되었다. 더 많은 벗겨짐 효과는 주로 피발로일 카르보닐기와 강한 분자 내 수소 결합에 참여하기 때문이다(도 7).
- [0228] 관찰된 안료의 광안정성 순서는 PYA>PYB>PYC> P.Y.74로, 광분해 과정에서 합성된 본 발명 화합물을 포함하는 안료의 UV-가시선 흡수 스펙트럼은, 약 416nm의 흡광도를 가지며, 250 내지 350nm 영역에서는 흡광도가 관찰되지 않았다.
- [0229] 따라서, 이들 분자의 광분해는 가시광선에 의해 시작된 것이다. 광분해가 진행되는 동안 416 nm의 흡광도는 서서히 감소했으며, 280 내지 295 nm에서 새로운 흡광도가 관찰되었는데, 이는 주요 색소 발색단이 여전히 가시광선 범위에 남아 있으며, 불안정한 광생성물을 생성하기 위해 분해가 진행 중임을 확인할 수 있는 것이다. THF 탈기 용액에서 이러한 합성된 분자의 광분해 메커니즘은 Type-I 광화학 반응을 따르고 P.Y.74와 유사한 광분해 생성물을 생성할 수 있다.
- [0230] Powder X-ray diffraction (XRD) 실험 결과
- [0231] 분말 X선 회절 실험을 진행하였다(도 8).
- [0232] 본 발명의 안료 조성물은 CuK α 특성 X선에 대한 브래그 각($2\theta \pm 0.2^\circ$)의 10 내지 15° 및 25 내지 28° 의 범위에서 회절 피크를 나타내는 것이다.
- [0233] 구체적으로, PYA의 분말 XRD 패턴은 브래그 각($2\theta \pm 0.2^\circ$)에서 0.16 내지 0.58의 결정 입자 범위로 26.76° 및 11.81° 에서 날카로운 반사를 나타내었다. 회절 프로파일은 상업용 P.Y.74와 유사하고, 이에 비해 약간 더 선명한 것을 확인할 수 있다.
- [0234] 이러한 결정성 피크는 특정 수치 범위 내에 존재하며, 날카로운 결정성은 대부분 평면 형태로 존재하는 분자를 선호하는 강한 분자 내 수소 결합에 기인하는 것이다.
- [0235] 또한, PYA 분산 용액의 XRD 패턴에서는 분말 PYA에 비해, 회절 프로파일이 약간 더 날카로운 것으로 나타나 안료 분산액에서 입자 크기 및 저장 안정성이 향상되었음을 확인할 수 있다(도 8). 또한, PYA 분산 패턴에서 낮은 각도에서 비정질 상 기여도는 대부분 아크릴 폴리머의 비정질 상에 의해 지배된다. 안료 분자는 분산 상태에서 양호한 순서로 배열되고 분자간 $\pi-\pi$ 상호 작용의 형성으로 인해 자기 조립을 거쳐 날카로운 결정성을 갖게 된

다.

[0236] 페인트 샘플의 비색 측정 실험 결과

[0237] 페인트 필름의 광 분해 실험은 상기 페인트 필름 샘플에 다양한 시간 간격으로 UV 램프를 조사하여 실험하였다. 20시간 마다 조사된 샘플을 UV 챔버에서 꺼내어 고체 상태의 UV-vis 스펙트럼과 색도를 기록하였다. 또한 고체 상태 UV-vis 스펙트럼으로부터 열화 비율을 계산했으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0238] 한편, 색도 다이어그램 (도 10)에서 본 발명 화합물은 P.Y.74와 유사한 색조를 나타내며, UV 램프와 상호 작용하기 전 밝은 노란색 영역에 위치한다. 이러한 필름을 UV 램프에 100시간 동안 노출시키면, 색도 포인트가 더 희미한 영역으로 이동하게 된다.

[0239] 한편, 본 발명 각 화합물이 코팅된 박막의 사진 이미지(UV에 노출되지 않은 영역과 UV에 노출된 영역)를 도 11에 나타내었다.

[0240] 도 9 내지 11에서 확인할 수 있는 바와 같이, P.Y. 74는 본 발명 화합물에 비해 광분해에 더 취약한 것을 확인할 수 있으며, 구체적으로, 약 70%의 분해를 겪는 것을 확인할 수 있다.

[0241] 반면, 본 발명 화합물 중, PYA는 약 6%의 분해율을 나타낸 바, 자외선에 대한 저항력이 우수하다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 본 화합물이 분자 내 강한 수소 결합을 형성할 수 있기 때문이다.

[0242] 이와 대조적으로, P.Y.74는 본 발명 화합물에 비하여 약한 분자 내 수소 결합을 형성하는 바, 아조 발색단이 파괴될 확률이 더 높아 광 내구성이 떨어지며, 이에 더 많은 변색을 관찰할 수 있는 것이다.

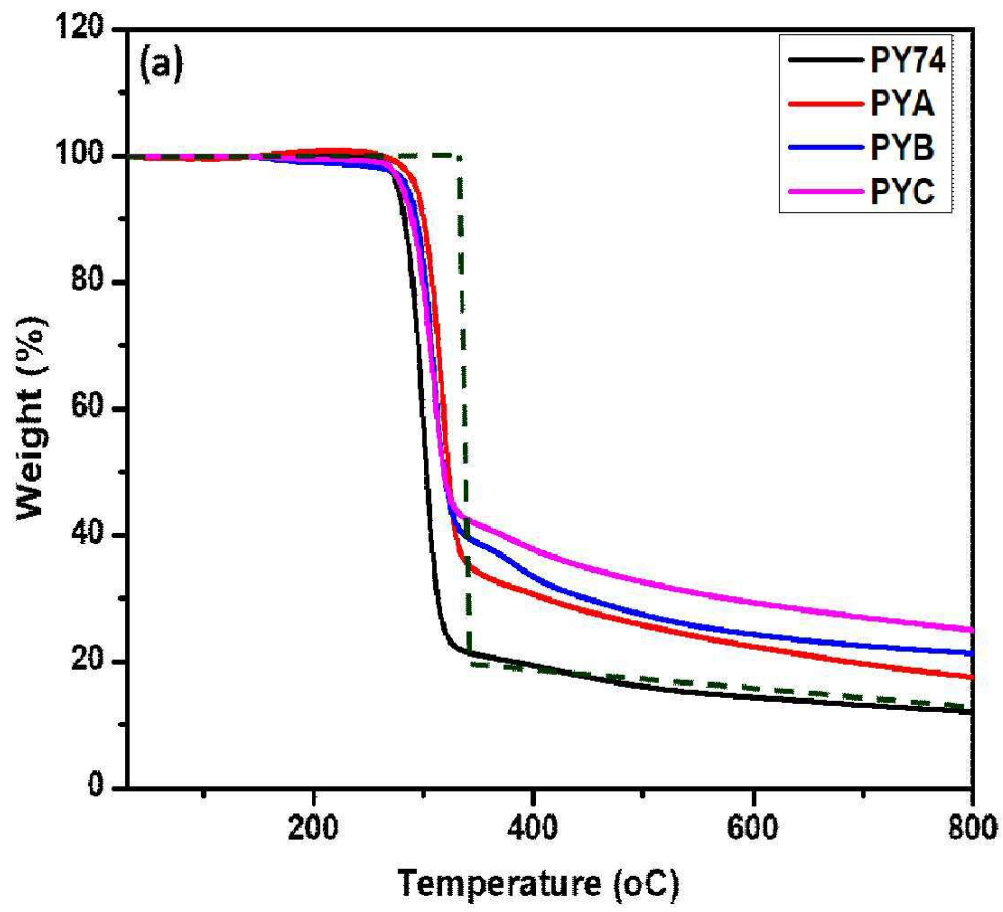
[0243] 상기 실험 결과를 종합하면, 본 발명의 신규 화합물은 대부분 히드라존 형태로 존재함을 확인하였다. 한편, 액체 샘플의 UV-vis 흡수 스펙트럼은 415 내지 420nm, 구체적으로, 418nm에서 날카롭고 좁은 밴드를 나타낸다는 것을 확인하였고, 안료 스핀 코팅 필름의 고체 상태 UV-vis 흡수 스펙트럼은 350 내지 450 및 470 내지 490nm에서 넓은 피크를 나타냄을 확인하였다.

[0244] 한편, TGA 데이터에 따르면, 이 화합물은 최대 290℃까지 열적으로 안정적이라는 것을 확인하였으며, 안료 용액의 광분해 실험에 따르면, 특히, PYA 화합물은 다른 화합물에 비해 우수한 광 내구성을 나타냄을 확인하였다. 상기 PYA의 강한 광 내구성은 주로 피발로일그룹과 히드라존 발색단 사이에 강한 분자 내 수소 결합에 의한 것이다. 또한, 본 발명의 안료 조성물은 분산성이 우수하며, 기존 P.Y.74와 유사한 색지수를 나타낼 뿐만 아니라, 광 내구성 및 내열성은 더 우수하다고 할 것이다.

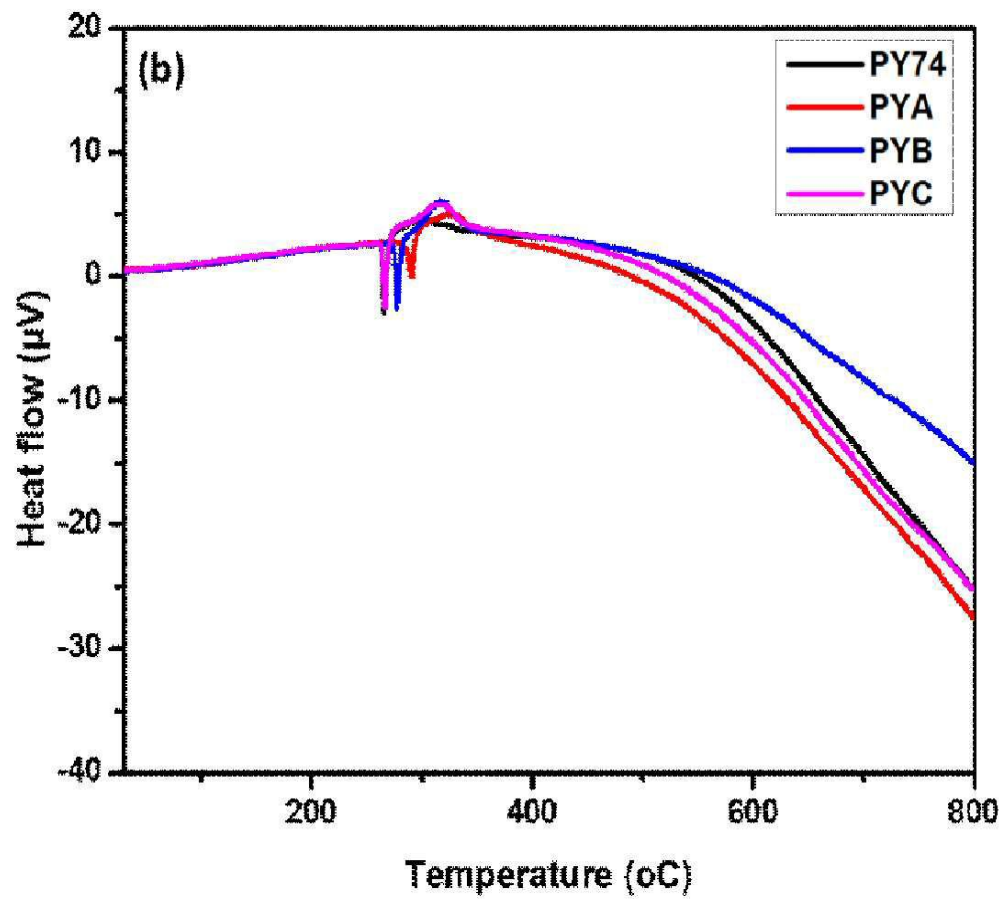
[0246] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

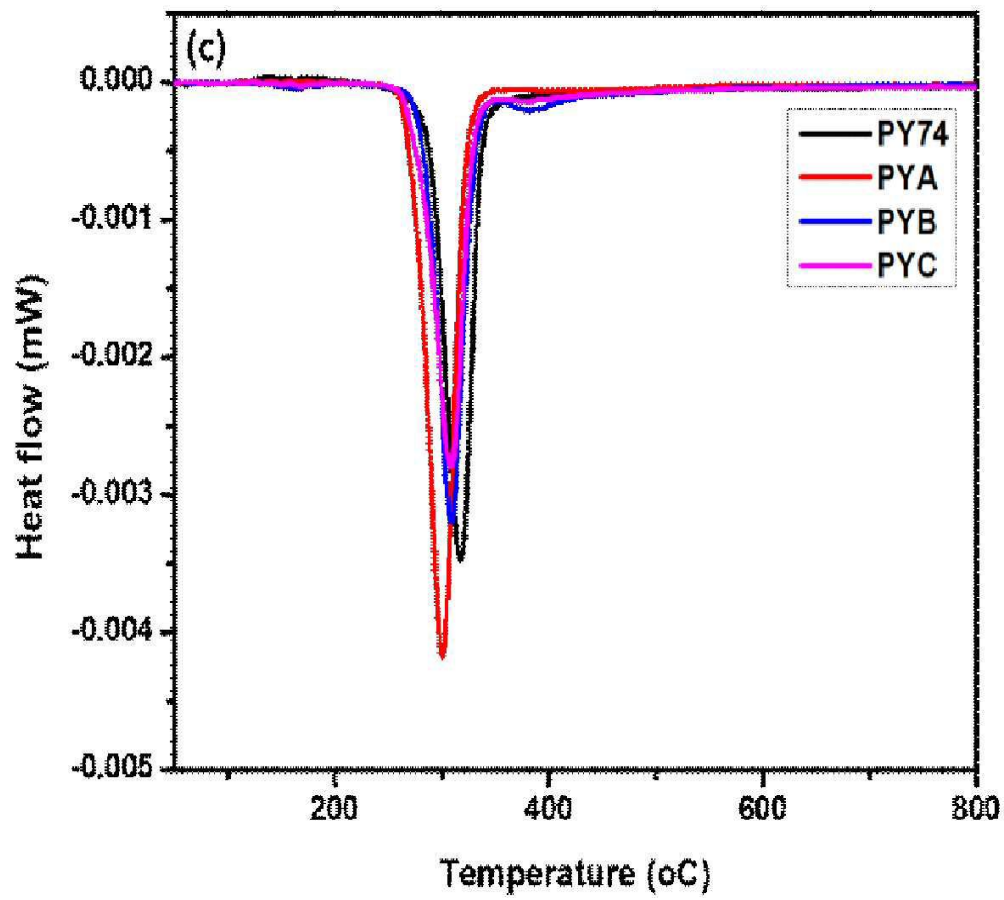
도면1



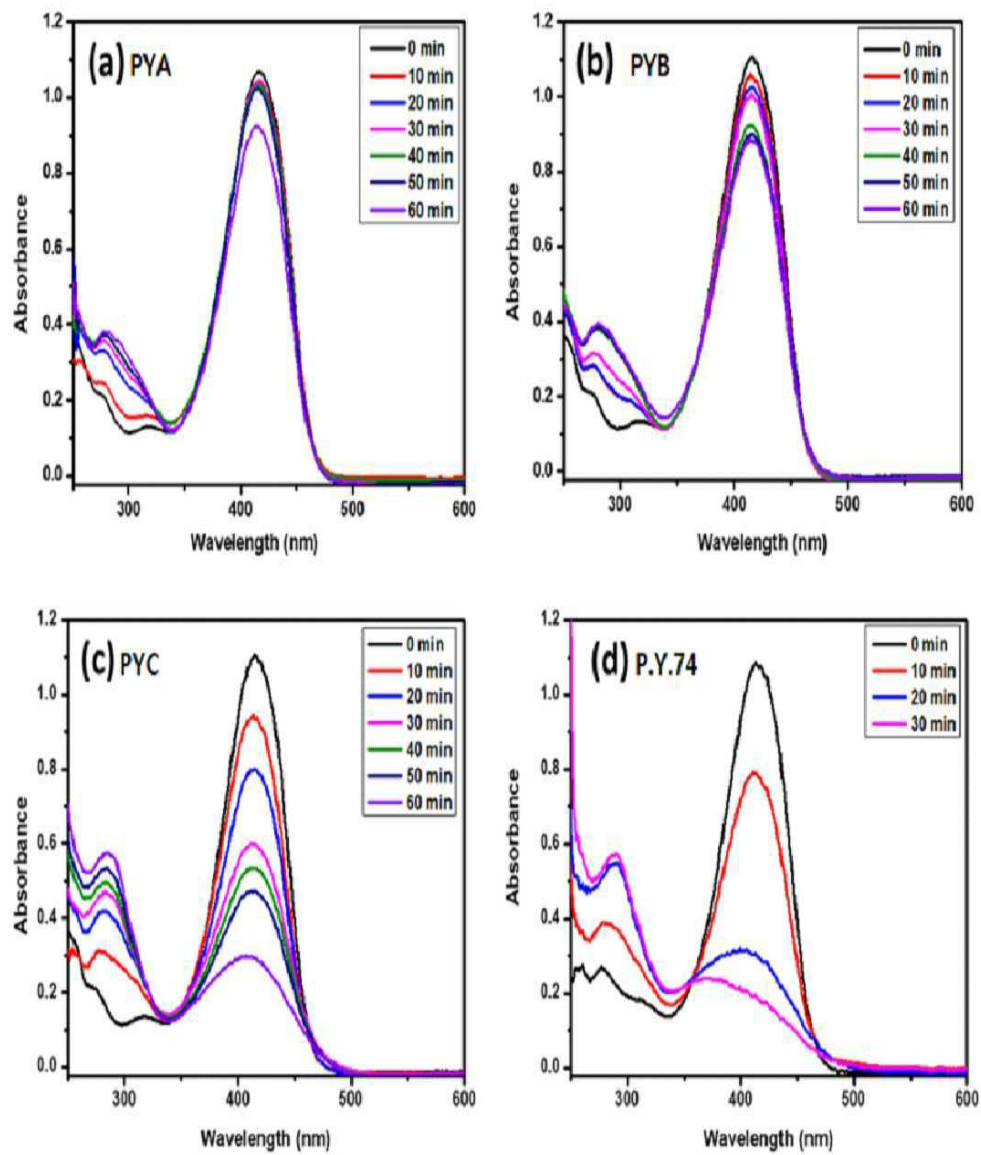
도면2



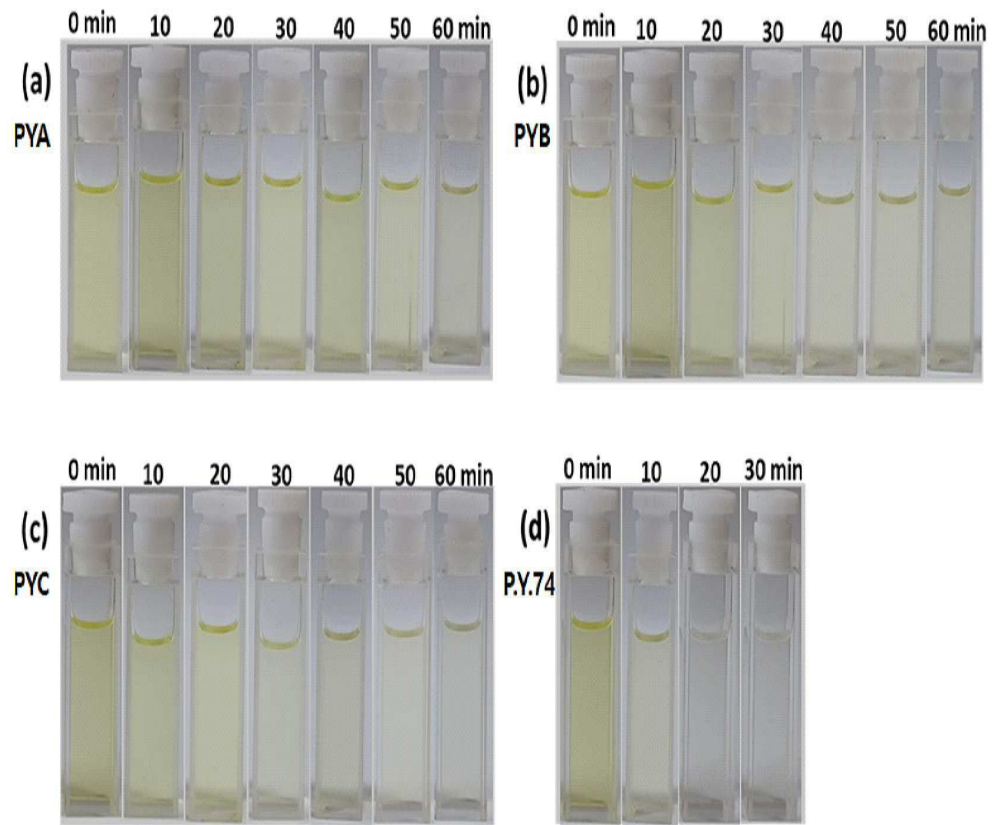
도면3



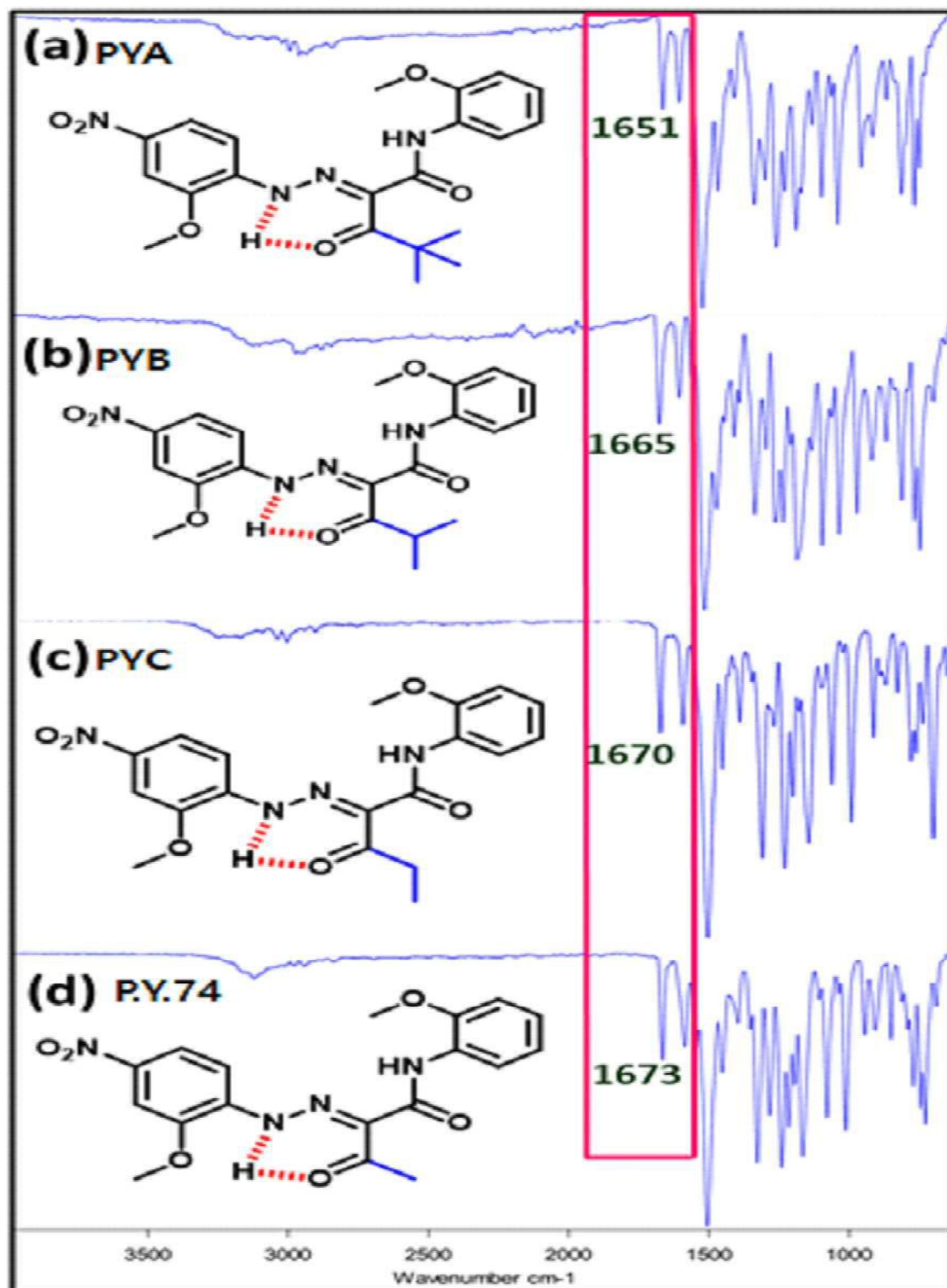
도면4



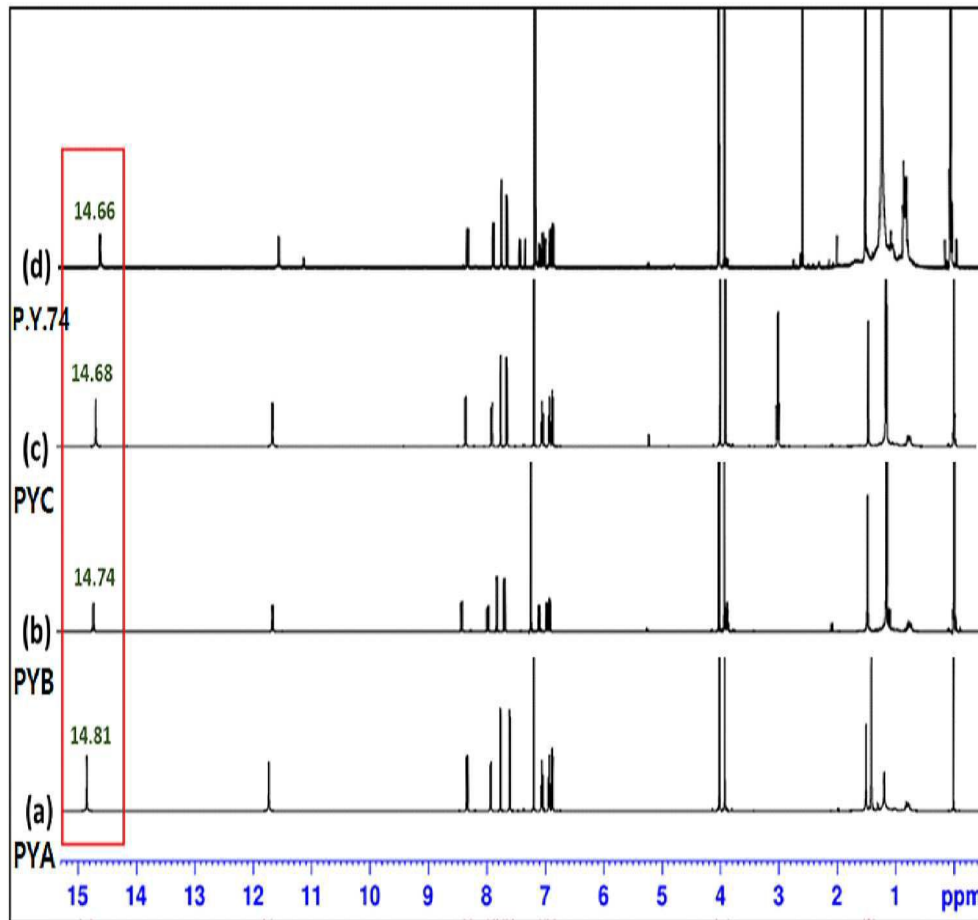
도면5



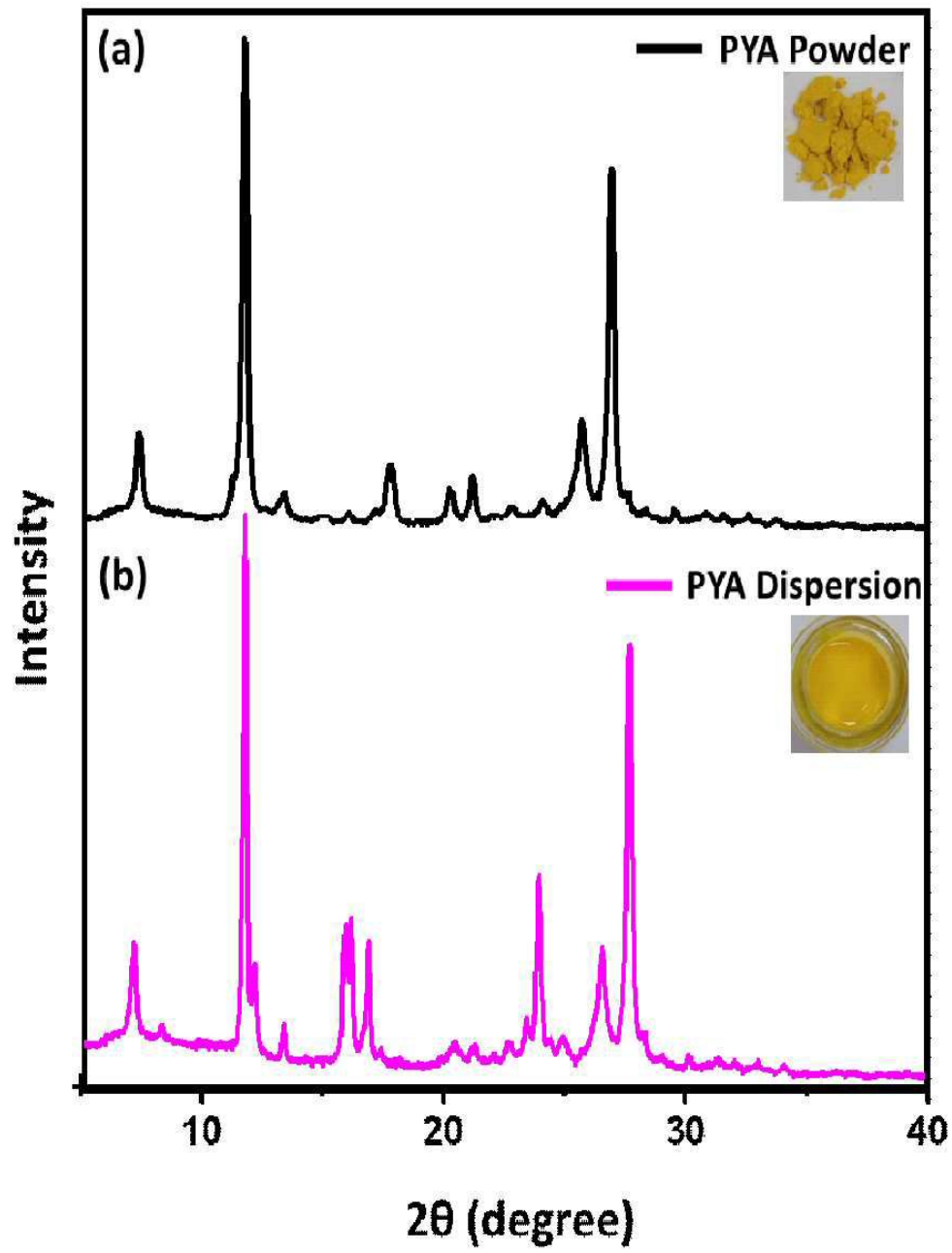
도면6



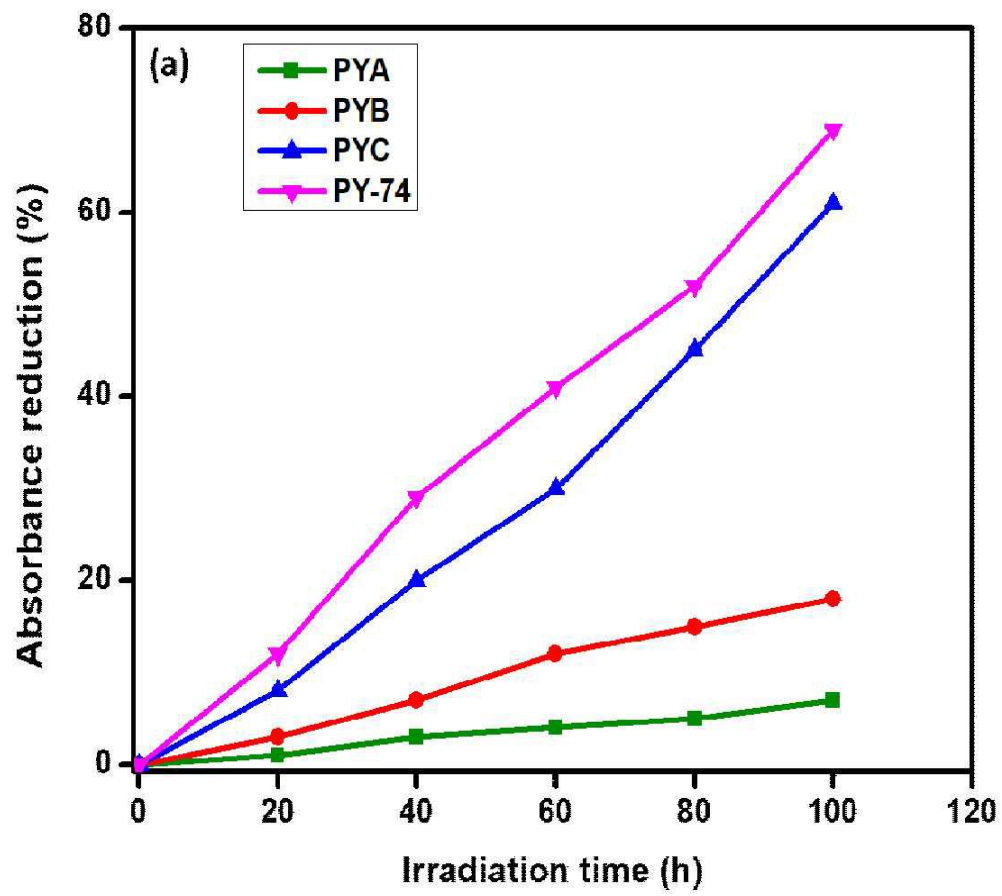
도면7



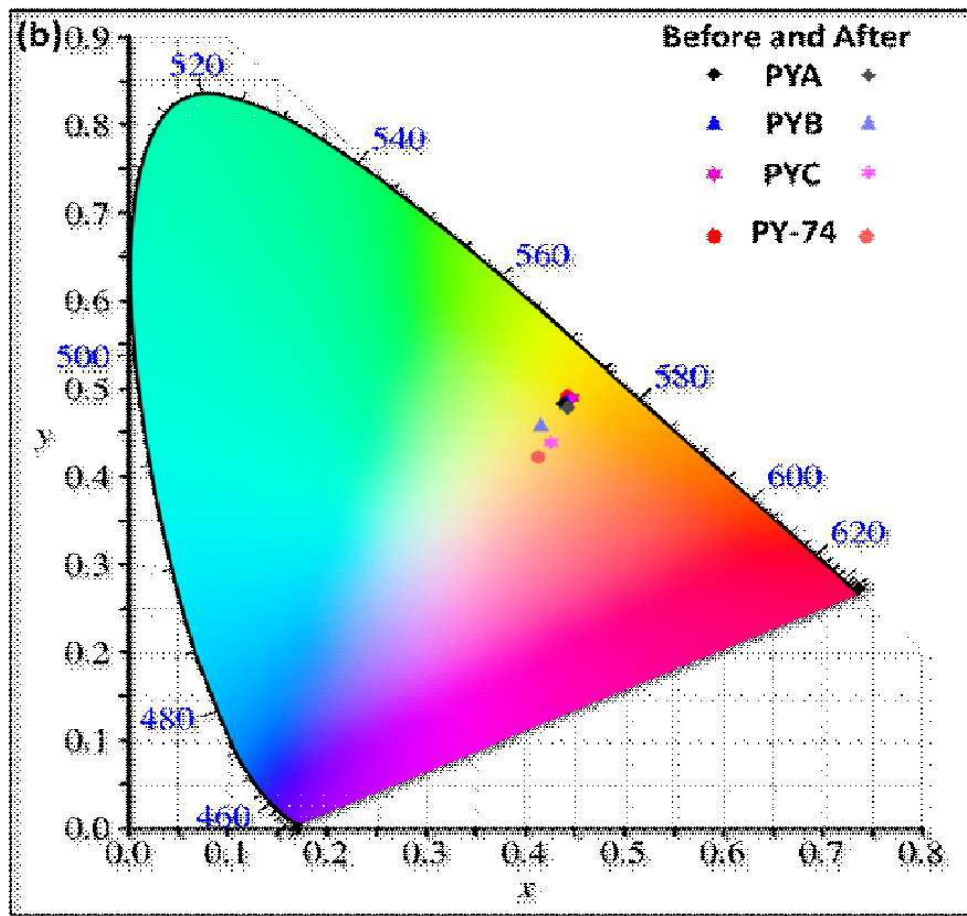
도면8



도면9



도면10



도면11

