

(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
 C09C 3/10

(45) 공고일자 2005년06월16일  
 (11) 등록번호 10-0420904  
 (24) 등록일자 2004년02월19일

(21) 출원번호 10-1996-0044104  
 (22) 출원일자 1996년10월05일

(65) 공개번호 10-1997-0021215  
 (43) 공개일자 1997년05월28일

(30) 우선권주장 9520493.9 1995년10월07일 영국(GB)

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

(72) 발명자 맥퍼슨, 이안 알렉산더  
 영국 스코틀랜드 피에이2 9엘디 렌프류셔 파이슬리하워 애비뉴 12

프레이저, 이아인 프랭크  
 영국 스코틀랜드 케이에이25 7제이에스 킬버니 스토니홀름 로드 45

맥레난, 알리슨  
 영국 스코틀랜드 피에이11 3에이치에이치 렌프류셔 브리지 오브 웨어  
 트리플리 로드 18

(74) 대리인 장수길

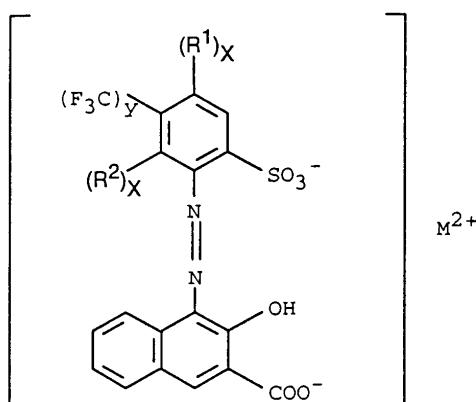
심사관 : 이동우

(54) 착색된 플라스틱조성물

요약

본 발명은 고분자량 물질 및 효과적인 착색량의 하기 화학식의 아조계 안료를 함유하는 플라스틱 조성물에 관한 것이다:

<화학식 1>



상기 식에서, M은 Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Mn이거나 이들 둘 이상의 혼합물이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 염소 또는 메틸이며, x는 0 또는 1이고, y는 0 또는 1이며, x와 y의 합은 0이고, 단, 고분자량 물질이 폴리비닐 염화물일 때, y는 0이다.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 착색된 플라스틱 조성물, 이와 같은 조성물에서 사용하기에 적절한 신규 아조계 안료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

특정의 아조계 안료는 플라스틱을 착색시키기 위하여 사용될 때 매우 우수한 고온 안정성을 가진다는 사실이 발견되었다.

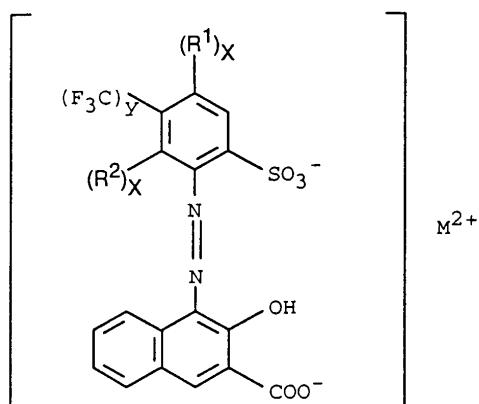
##### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고분자량 물질 및 신규 아조계 안료를 포함하는 플라스틱 조성물을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

따라서, 일면에서, 본 발명은 고분자량 물질 및 하기 화학식 1의 아조계 안료를 함유하는 플라스틱 조성물을 제공한다:

화학식 1



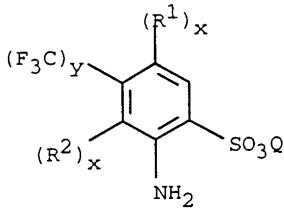
상기 식에서, M은 Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Mn이거나 이들 둘 이상의 혼합물이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 염소 또는 메틸이며, x는 0 또는 1이고, y는 0 또는 1이며, x와 y의 합은 0이고, 단, 고분자량 물질이 폴리비닐 염화물일 때, y는 0이다.

본 발명의 특히 바람직한 조성물에서, 안료는 M이 Ca, x가 1이고, y는 0인 화학식 1 또는 M이 Ca, x가 0이고, y는 1인 화학식 1을 가진다.

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>이 각각 메틸이고, x가 1이고, y는 0인 화학식 1의 안료는 신규한 것으로 간주된다. 또한, 18.60, 5.21, 4.20, 4.01, 3.90 및 3.66 x 10<sup>-10</sup> 미터의 "d" 스페이싱에 상응하는 6 개의 현저한 X-선 회절선을 가지는 X-선 회절 패턴을 보이는 오렌지색 결정형의, M이 Ca, x가 0이고, y는 1인 화학식 1의 안료도 신규한 것으로 간주된다. 또한, 21.38, 13.31, 6.60, 5.35, 4.20 및 3.35 x 10<sup>-10</sup> 미터의 "d" 스페이싱에 상응하는 6 개의 현저한 X-선 회절선을 가지는 X-선 회절 패턴을 보이는 적색 결정형에서 M이 Ca, x가 0이고, y는 1인 화학식 1의 안료도 신규한 것으로 간주된다.

화학식 1의 안료는 하기 화학식 2의 아민의 디아조늄염을 베타-히드록시나프토산 (BONA)과 커플링시킴으로써 수득할 수 있는 아조계 염료를 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 또는 망간염, 또는 이 염들의 둘 이상의 혼합물을 사용하여 래킹함으로써 제조될 수 있다.

## 화학식 2



상기 식에서, 베타-히드록시나프토산(BONA)과 함께, Q는 수소, 알칼리 금속 또는 암모늄이고, x 및 y는 앞서 정의한 것과 같다.

래킹을 실행하기 위해 사용될 수 있는 염들의 예로서는 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 망간의 염화물, 황산염, 질산염, 포름산염 및 아세트산염들, 및 이들 둘 이상의 혼합물이 있다. 이러한 래킹 금속염들은 미리 제조한 아조계 염료에 부가, 즉 커플링 반응후에 부가되거나, 또는 커플링을 행하기 이전에 베타-히드록시나프토산 커플링 성분과 함께, 또는 보다 일반적으로는 다아조늄염과 함께 커플링 반응 혼합물중에 포함될 수 있다.

커플링 및 래킹 반응은 공지된 방법을 사용하여 실시될 수 있다. 커플링 반응을 실시하는 경우에, 디아조늄염의 용액 또는 혼탁액을 커플링 성분의 용액 또는 혼탁액에 부가하거나, 또는 커플링 성분 용액 또는 혼탁액을 디아조늄염 용액 또는 혼탁액에 부가하거나, 또는 디아조늄염 용액 또는 혼탁액 및 커플링 성분 용액 또는 혼탁액 모두를 동시에 물, 수성 완충액 또는 래킹을 실시하기 위해 사용된 금속염의 수용액에 부가할 수 있다. 커플링 반응 혼합물의 pH는 9 내지 12로 유지되는 것이 바람직하다.

M이 Ca, x가 0이고, y가 1인 화학식 1의 안료를 제조함에 있어서, 커플링 반응이 디아조늄염의 용액 또는 혼탁액을 커플링 성분의 용액 또는 혼탁액에 부가함으로써 진행될 때, 생성된 염료를 칼슘염으로 래킹하여 수득한 안료는 전술한 오렌지색 결정형인 반면에, 커플링 반응이 디아조늄염의 용액 또는 혼탁액 및 커플링 성분 용액 또는 혼탁액을 동시에 물, 수성 완충액 또는 래킹 칼슘염의 수용액에 부가함으로써 진행될 때, 래킹하여 수득한 안료는 전술한 적색 결정형이다.

종래의 안료용 부가물은 커플링 반응 혼합물에 포함되거나, 또는 래킹 전 또는 후에 아조계 염료에 부가될 수 있다. 이와 같은 종래의 부가물질은 분리 입자들의 형성을 보조하고, 최종 생성물의 성질을 개선시키기 위하여 하나 이상의 계면활성제, 및 수지화 안료를 형성하여 안료의 분산성을 개선시키기 위하여 종래에 사용된 것들과 같은 하나 이상의 수지들을 포함하며, 이러한 유형의 수지는 로진, 즉 불균등화된 로진이다.

본 발명의 안료는 커플링 및 래킹이 종결될 때 반응 혼합물로부터 여과에 의해 분리될 수 있다. 여과된 생성물을 물로 세정하여 가용성 염을 제거할 수 있다. 안료를 건조시키고, 체질, 볼 밀링, 분쇄 또는 다른 공지된 방법에 의하여 분말화한다.

바람직한 구현예에서, 고분자량 물질은 열가소성 수지로, 이는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌 등의 폴리올레핀계, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐 염화물 또는 폴리비닐 아세테이트 등의 비닐 중합체, 폴리스티렌, PMMA 등의 아크릴계 중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카르보네이트, 폴리페닐렌 산화물, 폴리에테르-에테르 케톤(PEEK) 수지, 폴리페닐렌 술퍼이드 또는 폴리에테르 술폰일 수 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 고분자량 물질은 폴리올레핀계이고, 특히 고밀도 폴리에틸렌이다.

고분자량 물질의 착색하는 률 밀 또는 기타 혼합 또는 분쇄 장치를 사용하여 본 발명의 안료를, 필요에 따라서는 매스터 배치의 형태로, 지지체 물질에 혼합시킴으로써 진행될 수 있다. 그후 필름, 시트, 섬유 또는 기타, 특히 3 차원 성형품 등의 플라스틱 성형품을 제조하기 위하여 캘린더링, 압출 성형, 스피닝, 압축 성형, 캐스팅 또는 사출 성형 등의 공지된 방법을 사용함으로써 착색된 물질을 목적하는 형태로 제조할 수 있다.

착색된 고분자량 물질은 그 양이 비록 목적하는 색채의 농도에 따라 달라지기는 하겠지만, 일반적으로 착색될 물질 100 중량부당 0.001 내지 30 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 안료를 포함한다.

상이한 착색 색조를 수득하기 위하여, 하나 이상의 충전제 또는 다른 착색 성분, 즉 백색 안료, 착색된 안료 또는 흑색 안료가 본 발명의 안료에 부가하여 고분자량 물질 조성물중에 포함될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예들에 의해 기재될 수 있는데, 이때 부는 중량부이다.

<실시 예 1>

물 (80 mL)중에 4,6-디클로로아닐린-2-술폰산 (12.1 g)의 혼탁액에 47% 수산화나트륨 수용액 (4.4 g)을 가한다. 이 혼합물을 55 °C에서 가열하고, 완전 용액이 수득될 때까지 교반한다. 이 용액에 열음을 즘가하여 0 °C로 냉각한다. 물 (50 mL)중 아질산나트륨 (3.5 g)의 용액을 가한후, 36% 염산 수용액 (9.4 mL)을 가한다. 수득된 디아조화 슬러리를 온도를 5 °C 이하로 유지하면서 30 분간 교반한다.

2-히드록시-3-나프토산 (9.4 g)을 40 °C에서 물 (200 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (5.3 g)중에 용해시킨다. 이 용액에 얼음을 첨가함으로서 5 °C로 냉각한다. 디아조화 슬러리를 그후 18 분에 걸쳐 교반하면서 가한다. 희석 수산화나트륨 수용액을 동시에 첨가함으로서 커플링하는 동안 pH를 10.4-10.6으로 유지한다.

물 (50 mL)중에 염화칼슘 (8.7 g)의 용액을 수득된 혼탁액에 첨가하고, 온도를 8-10 °C로 유지하면서 40 분동안 계속 교반한다. 그후 슬러리를 95 °C로 가열하고, 60 분간 이 온도로 유지한다. 슬러리의 pH를 희석 수산화나트륨 수용액을 사용하여 8.5로 상승시키고, 70 °C에서 물 (80 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (0.7 g)중에 부레즈 9/18-말레산 개질된 불균등화된 로진-(2.3 g) 용액을 가한다. 생성된 안료 슬러리는 희석 염산을 첨가함으로서 pH를 7.2로 조정하고, 얼음을 첨가함으로써 온도를 70 °C로 내린다. 그후 슬러리를 여과하고, 수득된 압축케이크를 물로 세정하고, 70 °C에서 건조 및 90 °C에서 굽는다. 생성된 건조 덩어리를 오스터라이징(sterilize)하여 분말화된 안료 조성물을 수득한다.

#### <실시예 2>

물 (80 mL)중에 2-아미노-4-(트리플루오로메틸)벤젠슬론산 (12.1 g)의 혼탁액에 47% 수산화나트륨 수용액 (4.4 g)을 가한다. 이 혼합물을 55 °C에서 가열하고, 완전 용액이 수득될 때까지 교반한다. 이 용액에 얼음을 첨가하여 0 °C로 냉각한다. 물 (50 mL)중 아질산나트륨 (3.5 g)의 용액을 가한후, 36% 염산 수용액 (9.4 mL)을 가한다. 수득된 디아조화 슬러리를 온도를 <5 °C로 유지하면서 30 분간 교반한다. 2-히드록시-3-나프토산 (9.6 g)을 물 (200 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (5.3 g)중 40 °C에서 용해시킨다. 이 용액에 얼음을 첨가하여 5 °C로 냉각한다. 그후 디아조화 슬러리를 16 분에 걸쳐 교반하면서 가한다. 희석 수산화나트륨 수용액을 동시에 첨가함으로서 커플링하는 동안 pH를 10.4-10.6으로 유지한다. 물 (50 mL)중에 염화칼슘 (8.7 g)의 용액을 수득된 혼탁액에 첨가하고, 온도를 8-10 °C로 유지하면서 25 분동안 계속 교반한다. 그후 슬러리를 95 °C로 가열하고, 60 분간 이 온도로 유지한다. 슬러리의 pH를 희석 수산화나트륨 수용액을 사용하여 8.5로 상승시키고, 70 °C에서 물 (80 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (0.7 g)중의 부레즈 9/18 (2.2 g) 용액을 가한다. 생성된 안료 슬러리에 희석 염산을 첨가함으로서 pH를 7.2로 조정하고, 얼음을 첨가함으로써 온도를 70 °C로 내린다. 그후 슬러리를 여과하고, 수득된 압축케이크를 물로 세정하고, 70 °C에서 건조 및 90 °C에서 굽는다. 생성된 건조 덩어리를 오스터라이징하여 분말화된 안료 조성물을 수득한다.

생성된 오렌지색 수지화 안료의 분말 x-선 회절 패턴, 및 로진을 생략한 것을 제외하고는 유사한 공정에 의해 수득된 오렌지색 안료의 분말 x-선 회절 패턴은 18.60, 5.21, 4.20, 4.01, 3.90 및  $3.66 \times 10^{-10}$  미터의 "d" 스페이싱에 상응하는 6 개의 현저한 X-선 회절선을 가진다.

#### <실시예 3>

고밀도 폴리에틸렌 (100 부)을 실시예 1의 안료 (0.132 부) 및 이산화티탄 (1 부)와 혼합한다. 이 혼합물을 두 개의 롤 밀상에서 분쇄한후, 사출 성형한다. 생성된 성형물은 200 °C에서 12 초간 가열된 표준 성형물과 비교하여 색채 변화가 일어나기 전 5 분의 체류 시간동안 260 °C에서의 가열에 대해 안정하다.

#### <실시예 4>

실시예 1의 안료 대신에 실시예 2의 안료 (0.5 부)를 사용하여 실시예 3의 공정을 반복한다. 생성된 성형물은 200 °C에서 12 초간 가열된 표준 성형물과 비교하여 색채 변화가 일어나기 전 5 분의 체류 시간동안 260 °C에서의 가열에 대해 안정하다.

#### <실시예 5>

물 (150 mL)중에 4,6-디메틸아닐린-2-술론산 (10.0 g)의 혼탁액에 47% 수산화나트륨 수용액 (5.1 g)을 가한다. 이 혼합물을 55 °C에서 가열하고, 완전 용액이 수득될 때까지 교반한다. 이 용액에 얼음을 첨가하여 0 °C로 냉각한다. 물 (25 mL)중 아질산나트륨 (3.5 g)의 용액을 가한후, 36% 염산 수용액 (9.7 mL)을 가한다. 수득된 디아조화 슬러리를 온도를 5 °C 이하로 유지하면서 70 분간 교반한다. 커플링을 행하기 직전에 고형분 염화칼슘 (8.5 g)을 가한다.

2-히드록시-3-나프토산 (9.6 g)을 40 °C에서 물 (200 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (5.1 g)에 용해시킨다. 이 용액에 포르투게세(Portuguese) WW 로진 -아비탈형 수지- (4.2 g), 물 (60 mL) 및 47% 수용성 수산화나트륨 (1.4 g)의 용액을 가한다. 생성된 용액에 얼음을 첨가하여 6 °C로 냉각한다. 그후 디아조화 슬러리를 60 분에 걸쳐 교반하면서 가한다. 희석 수산화나트륨 수용액을 동시에 첨가함으로서 커플링하는 동안 pH를 10.4-10.6로 유지한다. 교반을 60 분간 계속한다. 그후 슬러리를 90 °C로 가열하고, 희석 염산을 첨가하여 pH를 7.2로 조정한다. 그후 얼음을 첨가하여 온도를 70 °C로 내린다. 그후 슬러리를 여과하고, 수득된 압축케이크를 물로 세정하고, 70 °C에서 건조 및 90 °C에서 굽는다. 생성된 건조 덩어리를 오스터라이징하여 분말화된 안료 조성물을 수득한다.

#### <실시예 6>

실시예 1의 안료 대신에 실시예 5의 안료 (0.1 부)를 사용하여 실시예 3을 반복한다. 생성된 성형물은 200 °C에서 12 초간 가열된 표준 성형물과 비교하여 색채 변화가 일어나기 전 5 분의 체류 시간동안 280 °C에서의 가열에 대해 안정하다.

#### <실시예 7>

물 (250 mL)중에 2-아미노-4-(트리플루오로메틸)벤젠슬론산 (24.1 g)의 혼탁액에 47% 수산화나트륨 수용액 (10.0 g)을 가한다. 이 혼합물을 45 °C에서 가열하고, 완전 용액이 수득될 때까지 교반한다. 그후 36% 염산 수용액 (22.9 g)을 가한다. 이 용액에 얼음을 첨가하여 0 °C로 냉각하고, 물 (25 mL)중 아질산나트륨 (6.9 g)의 용액을 가한다. 수득된 디아조화 슬

러리를 온도를 <5 °C로 유지하면서 30 분간 교반한다. 커플링을 진행하기 직전에 물 (100 mL) 중 염화칼슘 (18.4 g)의 용액을 가한다. 2-히드록시-3-나프토산 (18.8 g)을 35 °C에서 물 (250 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (10.0 g)에 용해시킨다. 이 용액에 포르투게세 WW로진 -아비탈형 수지- (4.3 g), 물 (60 mL) 및 47% 수산화나트륨 수용액 (1.4 g)의 용액을 가한다. 생성된 용액은 얼음을 첨가하여 5 °C로 냉각한다. 그후 디아조화 슬러리 및 2-히드록시-3-나프토산/수지 용액을 연속적으로 (55 분에 걸쳐) 5 °C에서 물 (100 mL)을 함유하는 용기에 교반하면서 가한다. 희석 수산화나트륨 수용액을 동시에 첨가함으로써 커플링하는 동안 pH를 10.4-10.6으로 유지한다. 주기적으로 얼음을 첨가함으로써 온도를 5 °C 이하로 유지한다. 교반을 30 분간 계속한다. 그후 슬러리를 90 °C로 가열하고, 희석 염산을 첨가하여 pH를 7.2로 조정한다. 얼음을 첨가함으로써 온도를 70 °C로 내린다. 그후 슬러리를 여과하고, 수득된 압축케이크를 물로 세정하고, 70 °C에서 건조 및 90 °C에서 굽는다. 생성된 건조 덩어리를 오스터라이징하여 분말화된 안료 조성물을 수득한다.

생성된 수지화 적색 안료의 분말 x-선 회절 패턴, 및 수지를 생략한 것을 제외하고는 유사한 공정에 의해 수득된 적색 안료의 분말 x-선 회절 패턴은 21.38, 13.31, 6.60, 5.35, 4.20 및  $3.35 \times 10^{-10}$  미터의 "d" 스페이싱에 상응하는 6 개의 현저한 X-선 회절선을 가진다.

#### <실시예 8>

실시예 1의 안료 대신에 실시예 7의 안료 (0.1 부)를 사용하여 실시예 3을 반복한다. 생성된 성형물은 200 °C에서 12 초간 가열된 표준 성형물과 비교하여 색채 변화가 일어나기 전 5 분의 체류 시간동안 280 °C에서의 가열에 대해 안정하다.

#### 발명의 효과

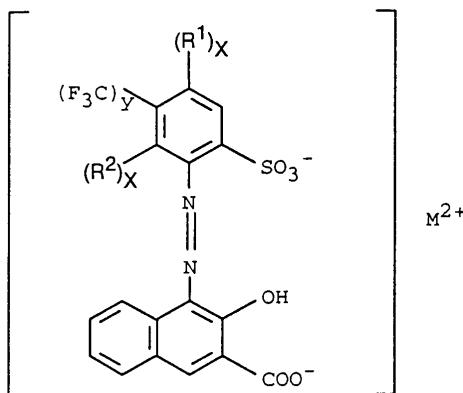
본 발명에 의한 특정의 아조계 안료는 플라스틱을 착색시키기 위하여 사용될 때 매우 우수한 고온 안정성을 가진다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

효과적인 착색량의 하기 화학식 1의 아조계 안료 및 고분자량 물질을 함유하는 플라스틱 조성물.

#### <화학식 1>



(상기 식에서, M은 Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Mn이거나 이들 둘 이상의 혼합물이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 염소 또는 메틸이며, x는 0 또는 1이고, y는 0 또는 1이며, x 와 y의 합은 1이고, 단, 고분자량 물질이 폴리비닐 염화물일 때, y는 0이다.)

##### 청구항 2.

제1항에 있어서, M이 Ca, x가 1 및 y가 0인 조성물.

##### 청구항 3.

제1항에 있어서, M이 Ca, y가 1 및 x가 0인 조성물.

##### 청구항 4.

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 안료가 수지화된 형태인 조성물.

### 청구항 5.

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 고분자량 물질이 열가소성 수지인 조성물.

### 청구항 6.

제5항에 있어서, 열가소성 수지가 폴리올레핀인 조성물.

### 청구항 7.

제6항에 있어서, 열가소성 수지가 고밀도 폴리에틸렌인 조성물.

### 청구항 8.

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 메틸이고, x는 1이며, y는 0인 제1항에 기재된 화학식 (1)의 아조계 안료.

### 청구항 9.

18.60, 5.21, 4.20, 4.01, 3.90 및  $3.66 \times 10^{-10}$  미터의 "d" 스페이싱에 상응하는 6 개의 현저한 X-선 회절선을 가지는 X-선 회절 패턴을 보이는 결정형의, M이 Ca, x가 0 및 y가 1인 제1항에 기재된 화학식 1의 아조계 안료.

### 청구항 10.

21.38, 13.31, 6.60, 5.35, 4.20 및  $3.35 \times 10^{-10}$  미터의 "d" 스페이싱에 상응하는 6 개의 현저한 X-선 회절선을 가지는 X-선 회절 패턴을 보이는 결정형의, M이 Ca, x가 0 및 y가 1인 제1항에 기재된 화학식 1의 아조계 안료.

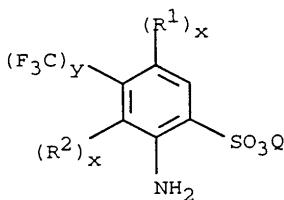
### 청구항 11.

제8 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 수지화된 형태인 안료.

### 청구항 12.

하기 화학식 2의 아민의 디아조늄염을 베타-히드록시나프토산과 커플링시킴으로써 수득할 수 있는 아조계 염료를 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 또는 망간염, 또는 이들 둘 이상의 혼합물을 사용하여 래킹하는 것을 포함하는 제8항에 따르는 안료의 제조 방법.

<화학식 2>



(상기 식에서, Q는 수소, 알칼리 금속 또는 암모늄이고,  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 메틸이며, x는 1이고, y는 0이다.)

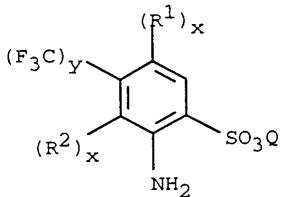
### 청구항 13.

제12항에 있어서, 염이 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 또는 망간의 염화물, 황산염, 질산염, 포름산염 또는 아세트산염, 또는 이들 둘 이상의 혼합물인 방법.

### 청구항 14.

디아조늄염의 용액 또는 혼탁액을 커플링 성분의 용액 또는 혼탁액에 첨가함으로써 하기 화학식 2의 아민의 디아조늄염을 베타-히드록시나프토산과 커플링하고, 생성된 염료를 칼슘염으로 래킹하는 것을 포함하는 제9항에 따르는 안료의 제조 방법.

<화학식 2>

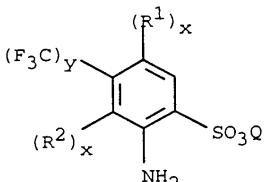


(상기 식에서, Q는 수소, 알칼리 금속 또는 암모늄이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 메틸이며, x는 0이고, y는 1이다.)

### 청구항 15.

디아조늄염의 용액 또는 혼탁액 및 커플링 성분의 용액 또는 혼탁액을 물, 수성 완충액, 또는 래킹 칼슘염의 수용액에 동시에 첨가하고, 이때 디아조늄염 용액 또는 혼탁액 및 커플링제 용액 또는 혼탁액을 동시에 물 또는 수성 완충액에 첨가함으로써 하기 화학식 2의 아민의 디아조늄염을 베타-히드록시나프토산과 커플링하고, 생성된 염료를 칼슘염으로 래킹하는 것을 포함하는 제10항에 따르는 안료의 제조 방법.

<화학식 2>



(상기 식에서, Q는 수소, 알칼리 금속 또는 암모늄이고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 메틸이며, x는 0이고, y는 1이다.)