(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C09B 67/36
C09B 33/153
C09B 41/00
C09B 56/12

(45) 공고일자 2000년11월01일
(11) 등록번호 10-0267871
(24) 등록일자 2000년07월08일

(21) 출원번호	10-1993-0017399	(65) 공개번호	특1994-0007126
(22) 출원일자	1993년09월01일	(43) 공개일자	1994년04월26일

(30) 우선권주장 P42 29 2077 1992년09월02일 독일(DE)

(73) 특허권자 클라리안트 게엠베하 카흐홀즈 트라우델, 귀틀라인 파울
독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트라쎄 50

(72) 발명자 뤼디게르정
독일연방공화국데-65779켈크하임임타우누스알트쾨니그스트라세1
요아힘바이데
독일연방공화국데-65779켈크하임임타우누스임스튀케스63
한스요아힘메츠
독일연방공화국데-64285다름스타트얀스트라세36

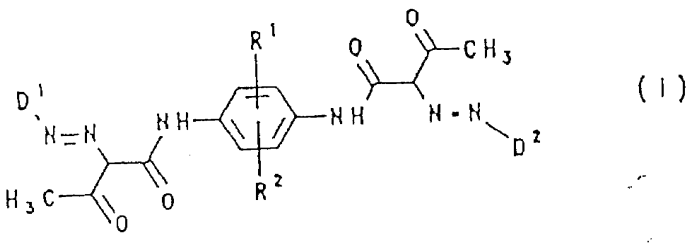
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 조희원

(54) 디스아조안료의제조방법

요약

a) 일단계로 수성 매질 중 유기 용매 부재하에 아조 커플링하고, b) 늦어도 디스아조 안료를 단리하기 직전에, 수용액 중 흐림점을 갖는 적어도 하나의 비이온성 계면활성제를 첨가함을 포함하는, 아조 커플링에 의한 하기 일반식(I)의 디스아조안료 또는 이들 안료의 혼합물의 생태학적 및 경제적으로 유리한 제조방법:



(I)

상기식에서, D^1 및 D^2가 동일하거나 다르며; 각각 비치환된 페닐, 1 내지 5개의 치환체로 치환된 페닐, 비치환된 나프틸, 1 내지 3개의 치환체로 치환된 나프틸, 비치환된 안트라퀴노닐, 1 내지 3 개의 치환제로 치환된 안트라퀴노닐, 또는 비치환되거나 또는 1 내지 3 개의 치환제를 가지며 질소, 산소 및 황 중에서 선택된 1 내지 3 개의 동일하거나 다른 이종원자를 함유하는 융합된 방향족 헤테로사이클의 라디칼이고, R^1 및 R^2 는 동일하거나 다르며; 각각 수소, 할로겐, C_1 내지 C_4 알킬, C_1 내지 C_4 알콕시, C_1 내지 C_5 알콕시카보닐, 니트로, 시아노, 페녹시 또는 트리플루오로메틸이다.

명세서

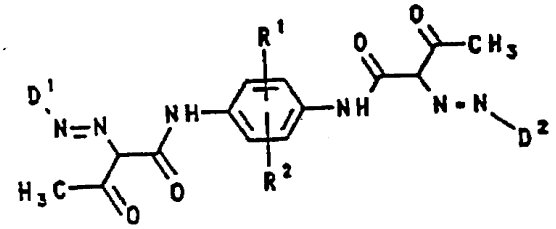
[발명의 명칭]

디스아조 안료의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 디스아조 안료 분야에 관한 것이다.

하기 일반식(I)의 디스아조 안료 및 그의 제조방법이 특히 미국 특허 제 A-3872,078 호, 영국 특허 제 A-10 66 769 호, 영국 특허 제 A-22 39 254 호, 캐나다 특허 제 A-11 35 688 호, 미국 특허 제 A-3 413 279 호 및 미국 특허 제 A-3 513 154 호와 같은 특허 및 특허원에 기재되어 있다:



(I)

그러나, 안료를 유용한 형태로 수득할 수 있도록, 기재된 거의 모든 방법들은 유기 용매의 존재하에 작업함을 포함한다. 많은 경우에 있어서, 부가적인 작업, 예를들면 유기 용매중의 조 안료를 후처리할 필요가 있다.

미국 특허 제 A-3 759 733 호에는 용매를 사용하지 않고 일반식(I)의 안료를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 수득한 안료는 현재 인쇄 잉크 안료의 필요조건을 충족시키지 못하고 있다.

캐나다 특허 제 A-11 35 688 호 및 미국 특허 제 A-3 978 038 호는, 수성매질 중에서 제조한 일반식(I)의 안료를 부가적 작업 단계에서 용매, 예를 들면 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 니트로벤젠 또는 o-디클로로벤젠 중에서 후처리하는 방법을 기재하고 있다.

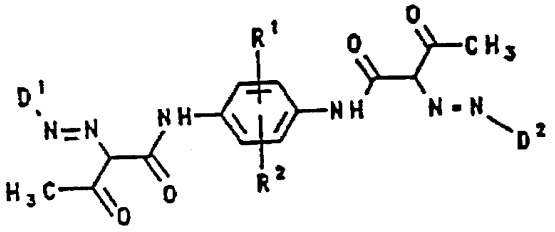
미국 특허 제 A-3 951 943 호에는 수성 매질 중에서의 상기 안료의 제조방법(이때 상기 수성 매질은 대부분의 사이클릭 에테르, 예를 들면 테트라하이드로푸란 또는 1,4-디옥산을 함유하고 있다)이 기재되어 있다.

상기 유형의 디스아조 안료를 트리아진을 유기 용매 중에서 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠과 · 반응시킴으로써 제조할 수 있는 방법들은 특히 캐나다 특허 제PS 994 762 호, 미국 특허 제 A-3 978 038 호 및 미국 특허 제 A-4 055 559 호에 알려져 있다.

본 발명의 목적은, 일반식(I)의 안료를 생태학적 및 경제적으로 유리한 방식으로, 구체적으로는 유기 용매를 사용하지 않고 수득하는 방법을 개발하는 것이다.

각각의 안료 제조 과정 중 늦어도 이들을 단리하기 전에, 수용액 중 흐림점을 갖는 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 가하면 용매 및 별도의 후처리 없이 수성 매질중에서 일반식(I)의 안료를 제조할 수 있음을 밝혀냈다.

따라서, 본 발명은 a) 수성 매질 중에서 유기 용매 부재하에 단일 단계로 아조 커플링시키고, b) 늦어도 디스아조 안료를 단리하기 직전에, 수용액 중에서 흐림점을 갖는 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 첨가함을 포함하는, 아조 커플링에 의해 하기 일반식(I)의 디스아조 안료 또는 이들 안료의 혼합물을 제조하는 방법을 제공한다:



(I)

상기 식에서, D_1 및 D_2 는 동일하거나 다르며;각각 비치환된 페닐, 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3 개의 치환체로 치환된 페닐, 비치환된 나프틸, 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3 개의 치환체로 치환된 나프틸, 비치환된 안트라퀴노닐, 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3 개의 치환체로 치환된 안트라퀴노닐, 또는 비치환되거나 또는 1 내지 3 개의 치환체를 가지며 질소, 산소 및 황 중에서 선택된 1 내지 3 개의 동일하거나 다른 이종원자를 함유하는 융합된 방향족 헤테로사이클의 라디칼, 바람직하게는 5- 또는 6-원 벤조 융합된 헤테로사이클의 라디칼이고, R_1 및 R_2 는 동일하거나 다르며; 각각 수소, 할로겐, C_1 내지 C_4 알킬, C_1 내지 C_4 알콕시, C_1 내지 C_5 알콕시카보닐, 니트로, 시아노, 페녹시 또는트리플루오로메틸이다.

발명에 따라 사용된 비이온성 계면활성제는 제조 방법의 각종 단계에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 디아조늄 염 용액에, 또는 아조 커플링 전 커플링 성분의 용액 또는 현탁액에 첨가할 수 있다. 또한 다양한 시간으로 첨가할 수 있다. 안료현탁액을 가열하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나, 비이온성 계면활성제는 디스아조 안료를 단리한 후에 가하면 안된다.

여과, 압착 또는 유사한 통상적 방법에 의해 안료를 반응 혼합물로부터 단리한다. 사용한 비이온성 계면활성제의 흐림점 이상의 온도에서 물로 세척한다. 이로 인해 생성물 중 계면활성제 함량에 상당히 영향을 주지 않고 가용성 부산물, 예를 들면 염을 제거할 수 있다.

본 발명에 따라 사용된 비이온성 계면활성제의 종류 및 계면활성제의 필요량은 화학적 구성 성분, 일반식(I)의 특정 안료의 비표면적, 특정한 공정 조건 및 안료용도의 필요조건에 의존한다.

본 발명의 목적에 적합한 비이온성 계면활성제는 수용액 중 흐림점을 가져야한다. 수중 계면활성제의 흐림점은 바람직하게 5 내지 90℃, 특히는 20 내지 70℃이다. 흐림점은 DIN 53917에 의해 측정한다. 비이온성 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물의 양은 일반식(I)의 안료 또는 안료 혼합물의 100 중량부를 기준으로 3내지 25 중량부, 바람직하게는 7 내지 17 중량부이다.

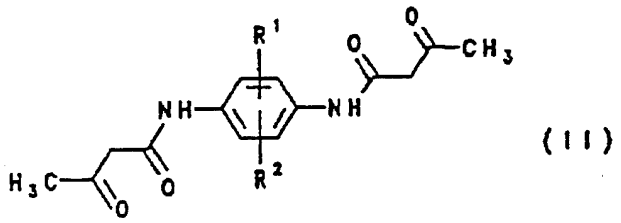
본 발명의 방법에 사용하기에 바람직한, 화학적 구조가 상이한 비이온성 계면활성제가 상당히 많이 있으나 단, 이들은 수중 흐림점을 갖는 조건을 충족시켜야한다. 상기 문맥에서는 방향족, 지환족 또는 헤테로사이클릭 하이드록시 또는 아미노 화합물의 알콕실레이트, 또는 상기 알콕실레이트 2 개 이상의 혼합물이 흥미롭다. 알콜, 지방 알콜, 페놀, 알킬페놀, 나프톨, 알킬나프톨 및 지방 아민의, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체와의 비이온성 알콕실레이트가 특히 적합하다. 상기 화합물의 흐림점 수준은 폴리알킬렌 옥시 쇄의 길이에 의존하고 계면활성제 합성 과정중 사용한 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 양의 선택에 따라 변할 수 있다. 산소 또는 질소 원자를 통해 하기 종류의 라디칼에 결합된 폴리(에틸렌옥시) 쇄 또는 폴리(에틸렌옥시)폴리(메틸에틸렌옥시) 쇄를 갖는 화합물이 특히 중요하다: 지방족 또는 지환족, 1차 또는 2차, 포화되거나 또는 불포화된 C_6 내지 C_{26} 알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 C_{10} 내지 C_{18} 의 쇄 길이를 갖는 알킬 라디칼, 예를 들면, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 2-부틸옥틸, 2-페닐옥틸, 2-헥실데실, 2-헵틸-운데실, 2-옥틸도데실, 2-노닐트리데실, 2-데실데트라데실, 10-운데세닐, 올레일, 9-옥타데세닐, 리놀레일 또는 리놀레닐, 3 개이하의 1차 또는 2차 C_4 내지 C_{12} 알킬 라디칼을 갖는 치환되거나 또는 비치환된 페닐 또는 알킬페닐과 같은 방향족 라디칼, 바람직하게는 헥실페닐, 헵틸페닐, 옥틸페닐, 노닐페닐, 운데실페닐, 도데실페닐, 이소노닐페닐, 트리부틸페닐 또는 디노닐페닐, 및 방향족 라디칼에 의해 치환된 페닐, 예를 들면 벤질-p-페닐, 나프틸 또는 C_1 내지 C_4 알킬나프틸, 바람직하게는 α-나프틸 또는 β-나프틸 또는 1 내지 3 개의 분지되거나 분지되지 않은 C_1 내지 C_{16} 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 부틸, 옥틸, 노닐, 데실, 도데실 또는 테트라데실을 갖는 알킬-β-나프틸, 비치환되거나 또는 C_1 내지 C_{18}-알킬-일치환된-, -이치환된- 또는 -삼치환된 헤테로사이클릭 라디칼 또는 1 내지 3 개의 헤테로사이클릭 라디칼에 의해 치환된 알킬 라디칼, 예를 들면 2-[2-(8-헵타데센-1-일)-4,5-디하이드로-1-이미다졸렌]에틸. 헤테로사이클릭 라디칼은 지환족 라디칼 뿐만 아니라 방향족 라디칼을 포함한다.

또한, 전술한 화합물의 혼합물, 및 옥소 공정에서 생성된 합성 지방 알콜 또는 지방 분해 및 환원에 의한 천연 원료의 지방 알콜을 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드로 알콕시화하여 수득한 바와 같은 특정 혼합물이 특히 흥미롭다. 적합한 천연 원료는 코코넛유, 팜유, 면실유, 해바라기유, 대두유, 아마인유, 평지씨유, 탈로우 및 어유이다. 또한 상기 천연 원료의 상응하는 지방 아민 알콕실레이트, 구체적으로 코코아민, 탈로우아민 또는 올레일아민의 알콕실레이트가 적합하다.

예를 들면, 미국 특허 제 A-3 841 888 호에 기재된 아미노-알콕실레이트와 같은 알콕시화된 고 분자량의 표면 활성화제, 독일 특허 제 A-2 730 223 호에 기재된 페놀, 알칸올, 알킬렌 옥사이드 및 카복실산의 축합 생성물, 미국 특허 제 A-4 960 935 호에 기재된 비스페놀 유도체, 미국 특허 제 A-3 998 652 호에 기재된 페놀, 포름알데하이드, 아민 및 알킬렌 옥사이드의 축합 생성물, 및 캐나다 특허 제 A-1 158 384 호에 기재된 수용성 알콕시화 생성물도 특히 흥미롭지만, 수용액 중 흐림점을 갖지 않은 표면 활성화제는 제외된다.

본 발명의 방법으로 일반식(I)의 안료 또는 안료 혼합물을 제조할 수 있다. 일반식(I)은 이상적인 일반식 및 또한 상응하는 토오토머 화합물 및 각각의 토오토머 형태의 가능한 형태 이성체로서 이해해야 한다. 일반식(I)의 화합물은 주로 하이드라존 형태로 존재한다. 따라서 이상적인 일반식(I)은 특히 또한 비스하이드라존 형태를 포함한다.

일반식 D-NH_2(여기서, D 는 D^1 또는 D^2 이다)의 하나 이상의 다른 아민을 디아조화하고 반응할 전체 디아조늄 염의 몰당 하기 일반식(II)의 하나 이상의 다른 화합물 0.45 내지 0.55 몰, 바람직하게는 0.5 내지 0.53 몰과 커플링시킴으로써 본 발명의 방법을 수행한다:

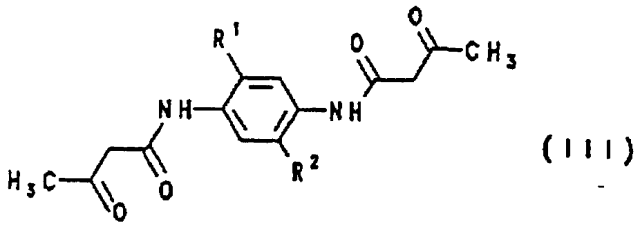


(II)

상기 식에서, R_1 및 R_2 는 각각 상기 정의한 바와 같다.

일반식(I)(여기서, D^1 및 D^2 는 동일한 의미를 갖는다)의 안료를 얻기 위해 일반식 D-NH_2 의 아민을 디아조화하고 이를 아민 D-NH_2 1 몰을 기준으로 일반식(II)의 화합물 0.5 내지 0.53 몰과 커플링시켜 본 발명의 방법을 수행하는 것이 바람직하다.

특히, 일반식 D-NH_2 의 아민을 디아조화하고 이를 아민 D-NH_2 의 1 몰을 기준으로 하기 일반식(III)의 화합물 0.5 내지 0.53 몰과 커플링시켜 본 발명의 방법을 수행한다:



(III)

상기 식에서, R^1 및 R^2 는 각각 상기 정의한 바와 같지만, 바람직하게는 각각 수소, 염소, 브롬, 트리플루오로메틸, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 시아노, 니트로, 에톡시카보닐 또는 메톡시카보닐이다.

적합한 디아조 성분 $D-NH_2$ 는 디아조화 가능한 방향족 아민, 구체적으로는아닐린, 아미노안트라퀴논 및 헤테로사이클릭 방향족 아민이고, 디아조화 가능한 아민은 각각 하나 이상의 치환체를 가질 수 있다.

본 발명의 방법에서 중요한 방향족 아민의 실례는 아닐린, 및 치환된 아닐린, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬, 특히는, 메틸 또는 에틸, C_1 내지 C_4 알콕시, 특히는 메톡시 또는 에톡시, 페녹시, 할로페녹시, 카복실, 카보알콕시, 예를 들면, 카보메톡시, 카보에톡시, 카보프로폭시, 카보이소프로폭시 또는 카보부톡시, 아실, 특히는 아세릴 또는 벤조일, 아실옥시, 특히는 아세톡시, 아실아미노, 특히는 아세틸아미노 또는 벤조일아미노, 비치환되거나 또는 N-일치환되거나 N,N-이치환된 카바모일, 및 비치환되거나 또는 N-일치환되거나 N,N-이치환된 설파모일로 이루어진 군 중에서 선택된 1 내지 3 개의 치환체로 치환된 아닐린이고, C_1 내지 C_4 알킬, 또는 일치환된, 이치환된 또는 삼치환된 페닐, 또는 비치환되거나 치환된 방향족 헤테로사이클은 치환체로서 1 내지 C_4 알킬아미노 또는 페닐아미노, C_1 내지 C_4 알킬설포닐 또는 페닐설포닐, 페닐설포닐아미노, 설포, 시아노, 할로겐, 특히는 염소 또는 브롬, 니트로 및 트리플루오로메틸을 사용한다.

본 발명의 방법에서 중요한 치환된 아닐린의 예는 2-, 3- 및 4-니트로아닐린, 2-, 3- 및 4-클로로아닐린, 2-, 3- 및 4-메틸아닐린, 2-, 3- 및 4-에틸아닐린, 2-, 3- 및 4-트리플루오로메틸아닐린 및 2-, 3- 및 4-메톡시아닐린, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 및 3,5-디니트로아닐린, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 및 3,5-디클로로아닐린, 4-클로로-2-니트로아닐린, 4-메틸-2-니트로아닐린 및 4-메톡시-2-니트로아닐린, 5-클로로-2-니트로아닐린, 5-메틸-2-니트로아닐린 및 5-메톡시-2-니트로아닐린, 2-클로로-4-니트로아닐린, 2-메틸-4-니트로아닐린 및 2-메톡시-4-니트로아닐린, 2-클로로-5-니트로아닐린, 2-메틸-5-니트로아닐린 및 2-메톡시-5-니트로아닐린, 2-클로로-4-메틸아닐린 및 2-클로로-4-메톡시아닐린, 2-클로로-5-메틸아닐린, 2-클로로-5-메톡시아닐린 및 2-클로로-5-트리플루오로메틸아닐린, 3-클로로-2-메틸아닐린 및 3-클로로-2-메톡시아닐린, 4-클로로-2-메틸아닐린, 4-클로로-2-메톡시아닐린, 4-클로로-2,5-디메틸아닐린 및 4-클로로-2-트리플루오로메틸아닐린, 5-클로로-3-메틸아닐린, 5-클로로-3-메톡시아닐린, 5-클로로-2-페녹시아닐린 및 5-클로로-2-(4-클로로페녹시)아닐린, 2,4,5-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,4,6-, 2,3,6- 및 3,4,5-트리클로로아닐린, 4-페녹시아닐린, 3,5-비스(트리플루오로메틸)아닐린, 5-메틸-2-메톡시아닐린, 5-메틸-2-메톡시아닐린, 4-아세틸아미노아닐린 및 2-클로로-4-메틸-5-아세틸아미노아닐린, 4-벤조일아미노-2,5-디메톡시아닐린, 4-벤조일아미노-2-클로로-5-메톡시아닐린,4-벤조일아미노-2-메톡시-5-메틸아닐린 및 5-벤조일아미노-2,4-디메틸아닐린, 4-시아노-2,5-디메톡시아닐린 및 2-클로로-4-시아노-5-메틸아닐린, 2-, 3- 및 4-아미노벤조산, 메릴, 에틸, 프로필 및 부틸 2-, 3- 및 4-아미노벤조에이트, 특히는 디메틸 및 디에틸 2-아미노벤젠-1,4-디카복실레이트(아미노테레프탈레이트), 또는 메틸 4-아미노-3-니트로벤조에이트, 3-아미노-4-메톡시-N-이소프로필벤즈아미드, 디메틸 및 디에틸 5-아미노벤젠-1,3-디카복실레이트(아미노이소프탈레이트), 2-, 3- 및 4-아미노벤즈아미드, 3 위치에서 염소, 메틸, 메톡시 또는 카보메톡시에 의해 치환된 3-아미노벤즈아미드, 4 위치에서 염소, 메틸, 메톡시 또는 카보메톡시에 의해 치환된 4-아미노벤즈아미드, 및 또한 아미드 질소 원자상 치환체로서 메틸, 에틸, 페닐, 메틸페닐 또는 디메틸페닐, 바람직하게는 2,4-디메틸페닐, 클로로페닐, 디클로로페닐, 특히는 4-클로로페닐 및 2,5-디클로로페닐, 2-, 3- 및 4-카바모일페닐, 메톡시페닐, 2-벤조티아졸릴 또는 벤즈이미다졸-2-온-5-일을 포함하는 전술한 벤즈아미드의 유도체, 예를 들면 3-아미노-4-클로로벤즈아미드, 3-아미노-4-메틸벤즈아미드, 3-아미노-4-메틸-N-메틸벤즈아미드, 3-아미노-4-메 톡시벤즈아닐라이드, 3-아미노-4-메톡시카보닐 -N-(2,5-디클로로페닐) 벤즈아미 드, 3-아미노-4-메톡시-N-(4-카바모일페닐)벤즈아미드, 3-아미노-4-메틸-N-(4-설포페닐)벤즈아미드, 4-아미노-2,5-디메톡시-N-(2,4-디메틸페닐)벤즈아미드, 4-아미노-N-(2,4-디하이드록시퀴나졸린-6-일)벤즈아미드, 및 4-아미노-N-(6-클로로벤조티아졸-2-일)벤즈아미드, 2-페닐설포닐아닐린, 2-에틸설포닐-5-트리플루오로메틸아닐린, 5-에틸설포닐-2-메톡시아닐린 및 5-벤질설포닐-2-메톡시아닐린, 2-, 3- 및 4-아미노벤젠설폰산, 2-아미노벤젠-1,4-디설폰산, 2-아미노-4-메틸벤젠설폰산, 2-아미노-4-클로로-5-메틸벤젠설폰산, 2-아미노-5-클로로-4-메틸벤젠설폰산 및 2-아미노-5-클로로-4-카복시벤젠설폰산, 2-, 3- 및 4-아미노벤젠설폰아미드, 4-아미노-3-메톡시벤젠설폰아미드, 4-아미노-2,5-디메톡시벤젠설폰아미드 및 4-아미노-2-메톡시-5-메틸벤젠설폰아미드 및 아미드 질소 원자 상에서 메틸, 에틸, 페닐, 클로로페닐, 디클로로페닐, 메틸페닐, 디메틸페닐 또는 메톡시페닐로 치환된 전술한 벤젠설폰아미드의 유도체, 예를 들면 3-아미노-4-메톡시벤젠-N,N-디에틸설폰아미드, 3-아미노-4-메톡시벤젠-N-부틸설폰아미드, 3-아미노-2-메틸벤젠-N, N-디메틸설폰아미드, 4-아미노-2,5-디메톡시 벤젠설파닐라이드, 4-아미노-2,5-디메톡시벤젠-N-메틸설폰아미드, 4-아미노-2-메톡시 -5-메틸벤젠-N-메틸설폰아미드 및 5-아미노-2-메틸벤젠설파닐라이드이다.

1- 또는 2-위치에서 아조 가교의 질소 원자에 결합된 아미노안트라퀴논, 예를 들면 비치환된 아미노안트라퀴논, 또는 할로겐, 하이드록실, 니트로, C_1 내지 C_4-알킬, 카복실, 아실, $COO-C_1$ 내지 C_4-알킬, $CONH_2$, 아실아미노, C_1 내지 C_4-알콕시, C_1 내지 C_6-알킬아미노, 벤질아미노, 아닐리노, C_1 내지 C_4-알킬티오 및 C_1

내지 C_4-알킬페닐설포닐아미노로 이루어진 군 중에서 선택된 1 내지 3 개의 라디칼에 의해 치환된 아미노안트라퀴논, 특히는 1-아미노안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논및 치환된 아미노안트라퀴논, 예를 들면 1-아미노-2-클로로안트라퀴논, 1-아미노-3-클로로안트라퀴논, 1-아미노-4-클로로안트라퀴논, 1-아미노-5-클로로안트라퀴논, 1-아미노-6-클로로안트라퀴논, 1-아미노-5,8-디클로로안트라퀴논, 1-아미노-6, 7-디클로로안트라퀴논, 1-아미노-2-브로모안트라퀴논, 1-아미노-3-브로모안트라퀴논, 1-아미노-2,4-디브로모안트라퀴논, 1-아미노-6-플루오로안트라퀴논, 1-아미노-7-플루오로안트라퀴논, 1-아미노-6, 7-디플루오로안트라퀴논, 2-아미노-1-클로로안트라퀴논, 2-아미노-3-클로로안트라퀴논, 2-아미노-3-브로모안트라퀴논, 1-아미노-4-니트로안트라퀴논, 1-아미노-5-니트로안트라퀴논, 1-아미노-2-메틸안트라퀴논, 1-아미노-2-메틸-4-클로로안트라퀴논, 1-아미노-2-메틸-4-브로모안트라퀴논, 1-아미노안트라퀴논-2-카복실산, 1-아미노안트라퀴논-2-카복스아미드, 메틸 1-아미노안트라퀴논-2-카복실레이트, 1-아미노-4-니트로안트라퀴논-2-카복실산, 1-아미노-2-아세틸안트라퀴논, 1-아미노-4-아세틸아미노안트라퀴논, 1-아미노-5-아세틸아미노안트라퀴논, 1-아미노-5-벤조일아미노안트라퀴논, 1-아미노-4-벤조일아미노안트라퀴논, 1-아미노-8-벤조일아미노안트라퀴논, 1-아미노-4-하이드록시안트라퀴논, 1-아미노-5-하이드록시안트라퀴논, 1-아미노-4-메톡시안트라퀴논, 1-아미노-2-메톡시 -4-하이드록시안트라퀴논, 1-아미노-4-메틸아미노안트라퀴논, 1-아미노-4-벤질아미노안트라퀴논, 1-아미노-4-사이클로헥실아미노안트라퀴논, 1-아미노-4-아닐리노안트라퀴논, 1-아미노-2-브로모-4-메틸티오안트라퀴논, 1-아미노-4-(4-메틸페닐설포닐아미노)-2-페닐티오안트라퀴논 및 1-아미노-6-메틸티오안트라퀴논이 본 발명의 방법에서 중요하다.

또한 비치환되거나 또는 치환체로서 할로겐, 아미노, C_1 내지 C_4-알킬, 아세트아미도, 카보메톡시아미노, C_1 내지 C_4-알콕시, 니트로, 하이드록시페닐, 페닐, 설포 및 카복실로 이루어진 군 중에서 선택된 1 내지 3 개의 라디칼로 치환되는, 벤즈이미다졸, 벤즈이미다졸론, 벤즈이미다졸티온, 벤즈옥사졸, 벤즈옥사졸론, 벤조티아졸, 2-페닐벤조티아졸, 벤조티아졸론, 인다졸, 프탈이미드, 나프탈이미드, 벤조트리아졸, 퀴놀린, 퀴나졸린, 퀴나졸리논, 프탈라진, 프탈라지논, 퀸옥살린, 벤조[c,d] 인돌론, 벤즈이미다조[1,2-a]피리미돈, 벤조[e][1,3]옥사지논, 디벤조[a,c]펜아진, 퀸옥살리논, 카바졸 및 인돌로 이루어진 군 중에서 선택된 헤테로사이클릭 방향족 아민, 예를 들면 4-아미노-6-클로로벤즈이미다졸, 4-아미노-6-클로로-2-메틸벤즈이미다졸, 5-아미노-2-아세트아미도벤즈이미다졸, 5-아미노-2-카보메톡시아미노벤즈이미다졸, 5-아미노벤즈이미다졸-2-온(6 위치에서 염소, 브롬, 니트로, 메톡시, 에톡시, 카복시, 카복시메틸, 또는 카복시부틸로 치환될 수 있다), 5-아미노벤즈이미다졸-2-온(7 위치에서 염소, 브롬, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시로 치환될 수 있다), 5-아미노-1-메틸벤즈이미다졸-2-온, 5-아미노-6-메틸벤즈이미다졸-2-온, 5-아미노-4,6-디클로로벤즈이미다졸-2-온, 5-아미노-4,6,7-트리클로로벤즈이미다졸-2-온, 6-아미노-4-클로로-5-니트로벤즈이미다졸-2-온, 7-아미노-5-클로로-1-메틸벤즈이미다졸-2-온, 5-아미노-6-메틸벤즈이미다졸-2-티온, 5-아미노-7-클로로벤즈옥사졸-2-온, 6-아미노-5-클로로벤즈옥사졸-2-온, 2-아미노-6-메톡시벤조티아졸, 2-아미노-6-에톡시벤조티아졸, 2-아미노-6-니트로벤조티아졸, 6-아미노벤조티아졸, 6-아미노-2-아세트아미도벤조티아졸, 2-(4-아미노페닐)-6-메틸벤조티아졸, 6-아미노벤조티아졸-2-온, 3-아미노-6-클로로인다졸, 5-아미노인다졸, 6-아미노인다졸, 5-아미노프탈이미드, 3-아미노-1,8-나프탈이미드, 5-아미노-2-(2-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 6-아미노-2-하이드록시-4-메틸퀴놀린(부가적 치환체로서 5-메틸, 7-클로로, 7-메틸, 7-에톡시, 8-메틸, 8-메톡시 또는 8-카복시메틸을 가질 수 있다), 특히는 6-아미노-5-클로로-4, 8-디메틸-2-하이드록시퀴놀린, 6-아미노-8-클로로-4,5-디메틸-2-하이드록시퀴놀린, 6-아미노-5,8-디메톡시-4-메틸-2-하이드록시퀴놀린, 6-아미노-5-클로로-4-메틸-8-메톡시-2-하이드록시퀴놀린, 6-아미노-4,5,8-트리메틸-2-하이드록시퀴놀린, 6-아미노-5,8-디메틸-2-하이드록시퀴놀린, 7-아미노퀴놀린, 7-아미노-2-하이드록시퀴놀린, 7-아미노-2-하이드록시-4-메틸퀴놀린(부가적 치환체로서 6-니트로, 6-설포, 6-메톡시, 6-이소프로폭시, 6-부톡시, 6-메틸 또는 6-클로로, 5-클로로 또는 5-메틸을 가질 수있다), 특히 7-아미노-2-하이드록시-4-메틸퀴놀린 및 7-아미노-2-하이드록시-4-메틸-6-메톡시퀴놀린, 6-아미노-2-메틸퀴나졸린-4-온, 6-아미노퀴나졸린-2,4-디온, 6-아미노-3-메틸퀴나졸린-2,4-디온, 6-아미노 -7-니트로퀴나졸린-2,4-디온, 6-아미노-7-클로로퀴나졸린-2,4-디온, 6-아미노8-니트로퀴나졸린-2,4-디온, 7-아미노퀴나졸린-2,4-디온 및 7-아미노-6-니트로퀴나졸린-2,4-디온, 6-아미노프탈라진-1,4-디온, 6-아미노퀸옥살린-2,3-디온 (7 위치에서 염소, 니트로, 메틸, 메톡시, 에톡시 또는 카복실로 치환될 수 있다), 특히 6-아미노-5,7-디클로로퀸옥살린-2,3-디온 및
6-아미노5,7,8-트리클로로퀸옥살린-2,3-디온, 7-아미노-5-클로로퀸옥살린-2,3-디온 및 8-아미노-6-클로로-1-메틸퀸옥살린-2,3-디온, 2-아미노카바졸 및 아미노벤조[c,d]인돌-2-온, 7- 및 8-아미노 -4-메틸벤즈이미다조[1, 2-a]피리미드-2-온, 6- 및 7-아미노벤조 [e][1, 3]옥사진-2,4-디온, 6- 및 7-아미노-3-페닐벤조[e][1,3]옥사진-2,4-디온, 7-아미노벤조 [a][1,4]옥사진-3-온 및 11-아미노디벤조[a,c]펜아진이 본 발명의 방법에서 중요하다.

본 발명의 방법의 목적에 특히 바람직한 디아조 성분 D-NH_2 는 5-니트로-2-아미노아니솔, 4-메틸-2-니트로아닐린, 4-니트로-2-아미노아니솔, 5-아미노벤즈이미다졸-2-온, 디메틸 2-아미노테레프탈레이트, 메틸 4-아미노-3-니트로벤조에이트, 4-아미노벤즈아미드, 안트라닐산, 3-아미노-4-메톡시-N-이소프로필벤즈아미드,2,4-디클로로아닐린, 아닐린-2,5-디설폰산, 3-아미노-4-메톡시벤즈아닐라이드, 메틸안트라닐레이트, 2-(4-아미노페닐)-6-메틸벤조티아졸 및 이들의 혼합물이다.

본 발명의 방법에 적합한 커플링 성분은 일반식(Ⅱ)의 화합물이다. 일반식(Ⅲ)의 화합물, 예를 들면 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠,2-브로모-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-트리플루오로메틸 -1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메톡시카보닐 -1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-에톡시카보닐-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-시아노-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메틸-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-프로폭시 -1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-이소프로폭시 -1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-부톡시-1,4-비스(아세토아세틸아 미노)벤젠,2-페녹시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-니트로-1,4- 비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2,5-디메톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2,5-디에톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-에톡시-5-메톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2,5-디클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-클로로-5- 메틸-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-클로로-5-메톡시-1,4-비스 (아세토아세틸아미노)벤젠, 2-클로로-5-에톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2,5-디메틸-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메틸-5-메

톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메틸-5-메톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메틸-5-프로폭시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메틸-5-이소프로폭시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-메틸-5-부톡시-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법의 목적에 특히 바람직한 커플링 성분은 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2,5-디메틸-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠, 2-클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 및 2,5-디클로로-1,4-비스(아세트아세틸아미노)벤젠이다.

수성 매질 중에서, a) 디아조늄 염 용액을 커플링 성분의 현탁액 또는 분산액에 가하거나 또는 b) 디아조늄 염 용액 및 커플링 성분의 용액, 현탁액 또는 분산액을 완충 용액 또는 혼합 노즐에 동시에 계량하거나 또는 c) 커플링 성분 용액을 디아조늄 염 용액에 가하거나 또는 d) 커플링 성분의 현탁액 또는 분산액을 디아조늄 염 용액에 가함으로써 통상적인 방법으로 커플링 반응을 수행한다.

공정 매개변수, 즉 시간, 온도 및 pH 는 통상적인 커플링 방법에서의 매개변수와 약간 다르며 본 기술분야에 숙련된 자들에게 알려져 있다.

모든 경우에 있어서, 본 발명의 방법은 커플링 방법 b), c) 및 d), 특히는 방법 d)를 사용하여 유리하게 수행한다.

또한 통상적인 커플링 촉진제, 예를 들면 장쇄 아민 옥사이드 및 포스핀 옥사이드의 존재하에 커플링을 수행하는 것이 유리할 수 있다. 커플링 촉진제, 예를들면 장쇄 아민 옥사이드를 첨가하면서 본 발명의 방법에 커플링 방법 d) 를 사용하면 모든 대부분의 경우 생성물의 모노커플링 정도를 최소한으로 제한할 수 있어 생성 안료는 잇점, 예를 들면 개선된 광 견뢰성 및 용매 견뢰성을 가지기 때문에 본 방법의 상기 형태를 사용하는 것이 특히 유리하다.

경우에 따라, 본 발명의 방법은 추가의 보조제, 예를 들면 음이온성 또는 양이온성 계면활성제, 또는 천연수지 또는 합성수지 또는 수지 유도체를 포함할 수 있다. 또한, 디스아조 안료의 제조방법에서 통상적인 첨가제, 예를 들면 안료로부터 제조한 인쇄 잉크의 레올로지 특성에 유리한 영향을 주는 첨가제를 가하는 것이 유리할 수 있다.

대기압 또는 대기압 이상의 압력 조건하에 특정 기간 동안 반응 혼합물 중에서 커플링된 디스아조 안료를 가열하는 것이 종종 유리하다.

더우기, 설포 또는 카복실 그룹과 같은 레이크(lake) 가능한 산 그룹 하나 이상을 함유한 본 발명에 따른 일반식(I)의 제조 가능한 화합물을 통상적인 방식으로 컬러 레이크(color lake)로 전환시킬 수 있다.

븐 발명에 따라 제조한 안료를 통상적인 방식, 예를 들면 여과, 여과 케이크를 세척 및 건조시켜 단리한다.

본 발명의 방법에 의해 제조한 안료는 특히 인쇄 잉크 제조에 적합하고 투명성, 광택성 및 색채 농도와 같은 인쇄 잉크 안료용으로 중요한 기준에 대해 우수한 특성을 나타낸다. 용매 함유 및 수성 요판 및 플렉소그라피 인쇄 잉크를 제조하기 위해 본 발명에 따라 제조한 디스아조 안료를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

또한 본 발명은 인쇄 잉크를 제조하기 위해 본 발명에 따라 수득한 일반식(I) 의 화합물을 사용하는 방법을 제공한다.

하기 실시예에서, 부피부와 중량부의 관계는 ℓ 와 kg 의 관계와 동일하다.

[실사예 1]

67.3 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔을 120 부피부의 31% 농도의 염산및 150 부피부의 물 중에서 2 시간 동안 약 22℃ 에서 교반한다. 300 중량부의 얼음을 첨가한 후 57 부피부의 38% 농도의 아질산 나트륨 용액을 15 분간 적가한다. 상기 혼합물을 2 시간 동안 5℃ 내지 10℃ 에서 교반한다. 이렇게 수득한 디아조늄염 용액을 여과에 의해 청정화시키고 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 900 부피부의 물 및 64부피부의 33% 농도의 수산화나트륨 용액에 용해시키고 500 중량부의 얼음을 가한다. 110 부피부의 50% 농도의 아세트산을 1 분 이내에 가함으로써 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기를 디아조늄 염 용액, 500 중량부의 얼음 및 12.6 중량부의 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액으로 충전시키고 pH 를 200 부피부의 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 4.2 내지 4.4로 조절한다. 상기 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 45 분간 혼합한다.

커플링시킨 후, 1 몰의 알콜, 8 몰의 에틸렌 옥사이드 및 4 몰의 프로필렌 옥사이드로부터 형성된, 수중 40℃ 내지 42℃ 의 흐림점을 갖는 C_{12} 내지 C_{15} 지방 알콜-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 부가물 25.4 중량부를 안료 현탁액에 가하고 증기를 유입시켜 98℃ 로 승온시키고 60 분 동안 이를 유지시킨다. 80℃ 로 냉각한후, 안료를 흡입 여거하여 80℃ 의 고온수로 세척한다. 65℃ 에서 건조시키고 연마하여 149.1 중량부의 오렌지색 안료 분말을 수득한다.

[실시예 2]

19.0 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하여 실시예 1을 반복 수행하여 142.3 중량부의 안료 분말을 수득한다 ·

[실시예 3]

12.7 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하여 실시예 1을 반복 수행하 여 136.4 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[실시예 4]

8.9 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하여 실시예 1을 반복 수행하여 133.1 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[실시예 5]

3.8 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하여 실시예 1을 반복 수행하여 128.3 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[실시예 6 내지 16]

비이온성 계면활성제 대신 하기 표에 기재된 비이온성 계면활성제들을 사용하여 실시예 2 를 반복 수행한다.139.8 내지 142.9 중량부의 안료 분말을 수득한다.

실시예	비이온성 계면활성제	수용액	HLB[1] 값
6	프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체(약 10 중량% 의 EO)	20℃이하	2
7	프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체(약 20 중량% 의 EO)	35℃이상	4
8	프로필렌 옥사이드와 에틸렌 옥사이드의 블록 공중합체(약 40 중량% 의 EO)	55℃이상	8
9	불포화 C_{16}-C_{18}-알콜(주로 올레일 알콜) 및 약 8 몰의 EO로부터 제조한 지방 알콜 폴리글리콜 에테르	40℃이상	11
10	이소트리데실 알콜 및 약 6 몰의 EO 로부터 제조한 지방 알콜 폴리글리콜 에테르	20℃이상	11
11	이소트리데실 알콜 및 약 8 몰의 EO 로부터 제조한 지방 알콜 폴리글리콜 에테르	45℃이상	13
12	트리부틸페놀 및 약 6 몰의 EO 로부터 제조한 트리부틸페놀 폴리글리콜 에테르	20℃이하	10
13	트리부틸페놀 및 약 11 몰의 EO 로부터 제조한 트리부틸페놀 폴리글리콜 에테르	42-44℃	13
14	트리부틸페놀 및 약 13 몰의 EO 로부터 제조한 트리부틸페놀 폴리글리콜 에테르	62-64℃	14
15	노닐페놀 및 약 8 몰의 EO 로부터 제조한 노닐페놀 폴리글리콜 에테르	32-34℃	12
16	노닐페놀 및 약 11 몰의 EO 로부터 제조한 노닐페놀 폴리글리콜 에테르	71-74℃	14

1) 친수성 소수성 밸런스(balance); EO는 에틸렌 옥사이드이다.

[실사예 17]

코코알킬디메틸아민 옥사이드를 사용하지 않고 실시예 2를 반복 수행한다. 커플링 성분의 현탁액을 첨가한 후, 과잉의 디아조늄 염이 여전히 남아 있으며 30부피부의 3% 농도의 수산화 나트륨 용액에 용해된 1.6 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 가할 때까지 반응하지 않았다.141.8 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[실사예 18]

안료 현탁액이 여과될 때까지 비이온성 계면활성제를 가하지 않고 실시예 2를 반복 수행하여 142.6 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[실시예 19]

67.3 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔을 120 부피부의 31% 농도의 염산및 150 부피부의 물 중에서 2 시간 동안 약 22℃ 에서 교반한다. 300 중량부의 얼음을 첨가한 후 57 부피부의 38% 농도의 아질산 나트륨 용액을 15 분간 적가한다 상기 혼합물을 2 시간 동안 5℃ 내지 10℃ 에서 교반한다. 이렇게 수득한 디아조늄염 용액을 여과에 의해 청정화시키고 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 900 부피부의 물 및 64 부피부의 33% 농도의 수산화

나트륨 용액에 용해시키고 500 중량부의 얼음을 가한다. 110 부피부의 50% 농도의 아세트산을 1 분 이내에 가함으로써 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기를 디아조늄 염 용액, 500 중량부의 얼음 및 12.6 중량부의 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액으로 충전시키고 pH 를 200 부피부의 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 상기 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 45 분간 혼합한다.

커플링시킨 후, 실시예 1 에 사용된 비이온성 계면활성제 19.0 중량부를 안료현탁액에 가하고 중기를 유입시켜 98℃ 로 승온 시키고 60 분 동안 그 수준으로 유지시킨다. 반응 혼합물을 80℃ 로 냉각하고 55 중량부의 33% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 8 로 조절하고 200 부피부의 물 및 16 중량부의 33% 농도의 수산화 나트륨 중 25.4 중량부의 불균화 로진의 80℃ 용액을 가하고 온도를 98℃ 로 상승시켜 15 분 동안 유지시킨다. 80℃ 로 냉각한 후 80 부피부의 30% 농도의 염산을 사용하여 pH 를 4.5 로 조절하고 안료를 흡입 여거하고 80℃ 에서 고온수로 세척한다. 65℃ 에서 건조시키고 연마하여 172.8 중량부의 오렌지색 안료분말을 수득한다.

[실시예 20]

67.3 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔을 120 부피부의 31% 농도의 염산 및 150 부피부의 물 중에서 2 시간 동안 약 22℃ 에서 교반한다. 300 중량부의 얼음을 첨가한 후 57 부피부의 38% 농도의 아질산 나트륨 용액을 15 분간 적가한다. 상기 혼합물을 2 시간 동안 5℃ 내지 10℃ 에서 교반한다. 이렇게 수득한 디아조늄염 용액을 여과에 의해 청정화시키고 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 900 부피부의 물 및 64 부피부의 33% 농도의 수산화 나트륨 용액에 용해시키고 500 중량부의 얼음을 가한다.

아조 커플링 용기를 디아조늄 염 용액, 500 중량부의 얼음 및 12.6 중량부의 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액으로 충전시키고 pH 를 200 부피부의 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 상기 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 45 분간 혼합한다. 50% 농도의 아세트산을 가함으로써 반응 혼합물의 pH 를 4.2 내지 4.4 로 유지시킨다. 커플링 성분의 현탁액을 첨가한 후, 과잉의 디아조늄 염이 여전히 남아있으며, 30 부피부의 3% 농도의 수산화 나트륨 용액에 용해된 1.4 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 가할 때까지 반응하지 않았다.

커플링시킨 후, 실시예 1 에 사용된 비이온성 계면활성제 19.0 중량부를 안료 현탁액에 가하고 증기를 유입시켜 98℃ 로 승온시키고 60 분 동안 그 수준으로 유지시킨다. 반응 혼합물을 80℃ 로 냉각하고 55 중량부의 33% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 8 로 조절하고 200 부피부의 물 및 16 중량부의 33% 농도의 수산화 나트륨 중 25.4 중량부의 불균화 로진의 80℃ 용액을 가하고 온도를 98℃ 로 상승시켜 15 분 동안 유지시킨다. 80℃ 로 냉각한 후 80 부피부의 30% 농도의 염산을 사용하여 pH 를 4.5 로 조절하고 안료를 흡입 여거하고 80℃ 에서 고온수로 세척한다. 65℃ 에서 건조시키고 연마하여 174.2 중량부의 오렌지색 안료분말을 수득한다.

[실시예 21]

67.3 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔을 120 부피부의 31% 농도의 염산및 150 부피부의 물 중에서 2 시간 동안 약 22℃ 에서 교반한다. 300 중량부의 얼음을 첨가한 후 57 부피부의 38% 농도의 아질산 나트륨 용액을 15 분간 적가한다.

상기 혼합물을 2 시간 동안 5℃ 내지 10℃ 에서 교반한다. 이렇게 수득한 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 900 부피부의 물 및 64 부피부의 33% 농도의 수산화 나트륨 용액에 용해시키고 500 중량부의 얼음을 가한다. 110 부피부의 50% 농도의 아세트산을 1 분 이내에 가함으로써 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기를 커플링 성분의 현탁액 및 12.6 중량부의 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액으로 충전시키고 pH 를 10% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하여 5.9 내지 6.1 로 조절한다. 상기 혼합물을 전술한 디아조늄 염용액과 90 분간 혼합한다. 모두 첨가한지 1 시간 후, 과잉의 디아조늄 염이 여전히 남아 있으며 30 부피부의 3% 농도의 수산화 나트륨 용액중에 용해된 I.5 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 가할 때까지 반응하지 않았다.

커플링시킨 후, 실시예 1 에 사용된 비이온성 계면활성제 19.0 중량부를 안료현탁액에 가하고 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 60 분 동안 그 수준으로 유지시킨다. 반응 혼합물을 80℃ 로 냉각하고 33% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 8 로 조절하고 200 부피부의 물 및 16 중량부의 33% 농도의 수산화 나트륨 중 25.4 중량부의 불균화 로진의 80℃ 용액을 가하고 온도를 98℃ 로 상승시켜 15 분 동안 유지시킨다. 80℃ 로 냉각한 후 80 부피부의 30% 농도의 염산을 사용하여 pH 를 4.5 로 조절하고 안료를 흡입 여거하고 80℃ 에서 고온수로 세척한다. 65℃ 에서 건조시키고 연마하여 167.3 중량부의 적황색 안료 분말을 수득한다.

[실시예 22]

코코알킬디메틸아민 옥사이드를 사용하지 않고 실시예 21 을 반복 수행한다. 모두 첨가한지 1 시간 후, 과잉의 디아조늄 염이 여전히 남아 있으며, 30 부피부의 3% 농도의 수산화 나트륨 용액중에 용해된 1.9 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 가할때까지 뱐응하지 않았다.162.8 중량부의 적황색 안료 분말을 수득한다.

[비교예 1]

커플링시킨 후 C_{12} 내지 C_{15} 지방 알콜-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 부가물을 안료 현탁액에 가하지 않고 실시예 1 을 반복 수행하여 126.2 중량부의 적황색 안료 분말을 수득한다.

[비교예 2]

비교예 1 에 기재된 바와 같이 제조한 안료 30 중량부를 500 부피부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 도입하고 교반하면서 120℃ 로 가열하고 3 시간 동안 상기 온도를 유지시킨다. 안료를 흡입 여거하고 NMP 로 세척한 후 아세톤으로 세척하여 건조시킨다. 연마한 후 27.8 중량부의 적황색 안료 분말을 수득한다.

[비교예 3]

커플링시킨 후 비이온성 계면활성제를 가하지 않고 실시예 19 를 반복 수행하여 152.6 중량부의 적황색 안료 분말을 수득한다.

[비교예 4]

독일 특허 제 A-24 10 240 호(미국 특허 제 A-3,978,038 호)의 실시예 1 에 기재된 방법에 의해 5-니트로-2-아미노아니솔 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 으로부터 상기 공개 특허 공보의 실시예 134 에 기재된 안료를 제조한다. 적황색 안료 분말을 수득한다.

[실시예 23]

60.9 중량부의 4-메틸-2-니트로아닐린을 120 부피부의 31% 농도의 염산 및 150 부피부의 물 중에서 2 시간 동안 약 22℃ 에서 교반한다. 300 중량부의 얼음을 첨가한 후 57 부피부의 38% 농도의 아질산 나트륨 용액을 15분간 적가한다. 상기 혼합물을 2시간 동안 5℃ 내지 10℃에서 교반한다. 이렇게 수득한 디아조늄 염용액을 여과에 의해 청정화시키고 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 900 부피부의 물 및 64 부피부의 33% 농도의 수산화나트륨 용액에 용해시키고 상기 용액을 500 중량부의 얼음과 혼합한다. 110 부피부의 50% 농도의 아세트산을 1 분 이내에 가함으로써 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기를 디아조늄 염 용액, 500 중량부의 얼음, 실시예 1 에 사용된 18.1 중량부의 비이온성 계면활성제 및 6.0 중량부의 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액으로 충전시키고 pH 를 200 부피부의 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 상기 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 60분간 혼합한다.

커플링시킨 후, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 60분 동안 그 수준으로 유지시킨다. 반응 혼합물을 80℃로 냉각하고 55 중량부의 33% 농도의 수산화나트륨 용액을 사용하여 pH 를 8 로 조절하고 200 부피부의 물 및 16 중량부의 33% 농도의 수산화 나트륨 중 24.1 중량부의 불균화 로진의 80℃ 용액과 혼합하고 온도를 98℃로 가열하여 15분 동안 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후 80 부피부의 30% 농도의 염산을 사용하여 pH 를 4.5 로 조절하고 안료를 흡입 여거하고 80℃물로 세척한다. 65℃ 에서 건조시키고 연마하여 159.3 중량부의 오렌지색 안료 분말을 수득한다.

[실시예 24 내지 27]

다음과 같은 비이온성 계면활성제로 대체한 것을 제외하곤, 실시예 23 을 반복하였다:

실시예	비이온성 계면활성제	수 중 흐림점	HLB 값
24	불포화 C16 내지 C18 알콜(주로 올레일 알콜) 및 EO 약 8몰로 부터 제조한 지방 알콜 폴리글리콜 에테르	40℃이상	11
25	트리부틸페닐 및 EO 약 13 몰로 부터 제조한 트리부틸페놀 폴리글리콜 에테르	62-64℃	14
26	노닐페놀 및 EO 약 10 몰로 부터 제조한 노닐페놀 폴리글리콜에테르	62-65℃	13
27	알콜 1 몰, EO 12 몰 및 PO 15 몰로 부터 제조한 C_{12} 내지 C_{14} 지방 알콜-EO-PO	26℃	

각주 : PO는 프로필렌 옥사이드이다. 157.8 내지 160.1 중량부의 안료 분말이 수득된다.

[비교예 5]

4-메틸-2-니트로아닐린 60.9 중량부를 31% 농도의 염산 120 부피부 및 물 150 부피부내에서 약 22℃에서 2시간 동안 교반하고, 얼음 300중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15분간 적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 2시간동안 교반하고, 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

[비교예 5]

4-메틸-2-니트로아닐린 60.9 중량부를 31% 농도의 염산 120 부피부 및 물 150 부피부내에서 약 22℃에서 2시간 동안 교반하고, 얼음 300 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15분간

적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 2시간 동안 교반하고, 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1 분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 500 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 6.0 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액 200 부피부를 사용하여 pH 를 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 60 분간 혼합한다.

커플링을 끝낸 후, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고, 60분 동안 유지시킨다. 80℃이하로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃의 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마시키면 적황색의 안료 분말 119.2 중량부가 남게 된다.

[비교예 6]

AU 74/71369 의 실시예 1에 기재된 안료를 4-메틸-2-니트로아닐린 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다.

[비교예 7]

AU 74/71369 의 실시예 2에 기재된 안료를 4-메틸-2-니트로아닐린 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다.

[실시예 28]

5-니트로-2-아미노아니솔을 4-니트로-2-아미노아니솔로 대체한 것을 제외하곤, 실시예 2 를 반복하여 황색 안료 분말 144.0 중량부를 수득한다.

[비교예 8]

비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 28 을 반복하여 황색 안료 분말 126.1 중량부를 수득한다.

[실시예 9]

5-아미노-2-벤즈이미다졸론 59.7 중량부를 아세트산 400 부피부 및 31% 농도의 염산 120 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반하고, 얼음 300 중량부를 부가하고, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 2시간 동안 교반하고, 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1 분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 커플링 성분 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 25.2 중량부의 현탁액을 가하고, 10% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 6.5 로 조절한다. 그 혼합물을, 10% 농도의 수산화 나트륨 용액으로 pH 를 6.5 내지 7.0 으로 유지시키면서 상기 언급한 디아조늄 염 용액과 2 시간 동안 혼합한다. 첨가 완료 1 시간 후, 과잉의 디아조늄 염은 여전히 남아있으며, 이 염은 3% 농도의 수산화 나트륨 용액 30 부피부에 용해된 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 1.7 중량부를 가할 때까지 반응하지 않는다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1 에서 사용한 17.9 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 60 분간 유지시킨다. 반응 혼합물을 80℃이하로 냉각하고, 33% 농도의 수산화 나트륨 수용액을 사용하여 pH 를 8 로 조절하고, 물 200 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 16 중량부중의 불균화 로진 23.8 중량부의 80℃ 용액을 가하고, 온도를 98℃로 올리고 15 분간 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, pH 를 30% 농도의 염산으로 4.5 로 조절하고, 안료를 흡입 여거하고, 80℃ 물로 세척한다.

65℃에서 건조시키고 연마하면 오렌지색 안료 분말 156.6 중량부가 남게 된다.

[비교예 9]

비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 29 를 반복하여 115.8 중량부의 황갈색 안료 분말을 수득한다.

[실사예 30]

83.6 중량부의 디메틸 2-아미노테레프탈레이트를 31% 농도의 염산 120 부피부, 아세트산 90 부피부 및 물 60 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다.

얼음 50 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 0 내지 5℃에서 2 시간 동안 교반하고(외부냉각), 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1 분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 500 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 14.2 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액 200 부피부를 사용하여 pH 를 4.2 내지 4.4 로 조

절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 45 분간 혼합한다.

커플링을 끝낸 후, 실시예 1 에 사용한 비이온성 계면활성제 21.4 중량부를 안료 현탁액에 가하고 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고, 2 시간 동안 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃의 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 황색의 안료 분말 156.6 중량부가 남게 된다.

[비교예 10]

GB-A-22 39 254 의 실시예 1 에 기재된 방식으로 안료를 2-아미노테레프탈레이트 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다.

[실시예 31]

메틸 4-아미노-3-니트로벤조에이트 78.4 중량부를 640 부피부의 아세트산 및 31% 농도의 염산 120 부피부 내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다. 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 5℃ 내지 10℃(외부냉각)에서 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 2 시간 동안 교반한다. 이렇게 수득된 디아조늄염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 500 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 35 분간 혼합한다. 이어서, 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 3.9 로 조절한다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1 에서 사용한 20.7 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 90℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 60 분간 유지시긴다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 황색 안료 분말 159.1 중량부가 남게 된다.

[비교예 11]

CA-A-11 35 688 의 실시예 3 에 기재된 안료는 상기 공개 공보의 실시예 1 에 기재된 방법에 의해 메틸 4-아미노-3-니트로벤조에이트 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다.

[비교예 12]

디메틸 포름아미드 중에서 안료 압착 케이크를 후처리하지 않고 비교예 11을 반복 수행한다.

[비교예 13]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 31 을 반복 수행한다. 건조시키고 연마하여 135.7 중량부의 황색 안료를 수득한다 ·

[실시예 32]

4-아미노벤즈아미드 54.5 중량부를 물 800 부피부 및 31% 농도의 염산 112 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다. 얼음 140 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 2 시간 동안 교반한다. 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1 분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 200 중량부, 물 300 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액 200 부피부를 사용하여 pH 를 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 2 시간 혼합한다. 30 분 동안 20℃에서 추가로 교반하고 40℃로 가열한 후 30 분 동안 추가로 교반한다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1 에서 사용한 17.1 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 1 시간 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃ 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 녹황색 안료 분말 126.4 중량부가 남게 된다.

[비교예 14]

비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 32 를 반복 수행하여 110.2 중량부의 녹황색 안료 분말을 수득한다.

[실시예 33]

디메틸 2-아미노테레프탈레이트 76.0 중량부 및 메틸안트라닐레이트 6.1 중량부를 31% 농도의 염산 100 부피부 및 물 10 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다. 외부 냉각하면서 얼음 125 중량부를 부가하여 혼합물을 0℃로 냉각하고, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 0 내지 5℃에서 2 시간 동안 교반한다. 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1 분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 500 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액 200 부피부를 사용하여 pH 를 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 45 분간 혼합한다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1 에서 사용한 21.4 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 120 분간 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃ 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 황색 안료 분말 158.6 중량부가 남게 된다.

[비교예 15]

US-A-030 247 에 기재된 실시예의 안료는 유기 용매중 조 안료를 후처리하지 않고 디메틸 2-아미노테레프탈레이트, 메틸 안트라닐레이트 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다.

[비교예 16]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 30 중량부의 비교예 15 의 안료를 150℃로 가열하고 2 시간 동안 상기 온도로 유지시킨다. 80℃ 이하로 냉각한 후 안료를 흡입 여거하고 디메틸 포름아미드로 세척한 후 에탄올로 세척하여 건조시키고 연마하면 26.4 중량부의 황색 안료가 남게 된다.

[실시예 34]

67.3 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔 대신 60.6 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔 및 6.1 중량부의 4-메틸-2-니트로아닐린의 혼합물을 사용하여 실시예 2를 반복 수행하여 141.1 중량부의 오렌지색 안료를 수득한다.

[비교예 17]

67.3 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔 대신 60.6 중량부의 5-니트로-2-아미노아니솔 및 6.1 중량부의 4-메틸-2-니트로아닐린의 혼합물을 사용하여 비교예 1를 반복 수행하여 125.7 중량부의 적황색 안료를 수득한다 ·

[실사예 35]

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 대신 49.7 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 및 6.1 중량부의 2,5-디메틸 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠의 혼합물을 사용하여 실시예 2 를 반복 수행하여 142.4 중량부의 오렌지색 안료를 수득한다.

[비교예 18]

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 대신 49.7 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 및 6.1 중량부의 2,5-디메틸 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠의 혼합물을 사용하여 비교예 1 을 반복 수행하여 126.1 중량부의 오렌지색 안료를 수득한다.

[실시예 36]

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 대신 62.1 중량부의 2-클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 사용하여 실시예 2 를 반복 수행하여 151.0 중량부의 적황색 안료를 수득한다.

[비교예 19]

55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 대신 62.1 중량부의 2-클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 사용하여 비교예 1 을 반복 수행하여 131.8중량부의 황갈색 안료를 수득한다.

[비교예 20]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 30.0 중량부의 비교예 19 의 안료를 150℃ 로 가열하여 30 분 동안 상기 온도로 유지시킨다. 80℃ 로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고 디메틸포름아미드에 이어 에탄올로 세척하고 건조시키고 연마하면 23.6 중량부의 적황색 안료가 남게 된다.

[실시예 37]

4-아미노벤즈아미드 54.5 중량부를 물 800 부피부 및 31% 농도의 염산 112 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다. 얼음 140 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 2 시간 동안 교반한다. 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

2-클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 62.1 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 200 중량부, 물, 300 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 pH를 4.2 내지 4.4 로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분 용액과 2 시간 혼합한다. 30 분간 20℃에서 추가로 교반하고 40℃로 가열한후 30 분 더 교반한다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1 에서 사용한 17.6 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 1 시간 유지시킨다.

80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃ 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 녹황색 안료 분말 134.8 중량부가 남게 된다.

[비교예 21]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 37 을 반복 수행한다. 건조시키고 연마하면 116.4 중량부의 녹황색 안료가 남게 된다.

[비교예 22]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 30.0 중량부의 비교예 21 의 안료를 150℃로 가열하고 상기 온도로 10 분 동안 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고 디메틸포름아미드에 이어 에탄을로 세척하고 건조시키고 연마하면 22.0 중량부의 녹황색 안료가 남게 된다.

[실시예 38]

디메틸 2-아미노테레프탈레이트 83.6 중량부를 31% 농도의 염산 120 부피부, 아세트산 90 부피부 및 물 60 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다. 얼음 50 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 혼합물을 0 내지 5℃에서 2 시간 동안 교반한다(외부 냉각). 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

2-클로로-1,4-비스(아세트아세틸아미노) 벤젠 62.1 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다.

아조 커풀링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 200 중량부, 물 300 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 pH를 4.2 내지 4.4로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 용액과 2시간 혼합한다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1에서 사용한 22.5 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 1시간 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃ 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 녹황색 안료 분말 169.7 중량부가 남게 된다.

[비교예 23]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 게면활성제를 첨가하지 않고 실시예 38을 반복 수행한다. 건조시키고 연마하면 148.1 중량부의 황색 안료가 남는다.

[실시예 39]

안트라닐산 54.8 중량부를 물 800 부피부 및 31% 농도의 염산 112 부피부내에서 약 22℃에서 2시간 동안 교반하고, 얼음 140 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15분간 적가한다. 그 혼합물을 5 내지 10℃에서 1시간 동안 교반한다. 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액을 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 200 중량부, 물 300 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4M 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 pH를 4.2 내지 4.4.로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 2시간 혼합한다.

커플링을 완료시킨 후, 실시예 1 에서 사용한 17.2 중량부의 비이온성 계면활성제를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 1시간 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 황색 안료 분말 127.3 중량부가 남게 된다.

[비교예 24]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 39 를 반복 수행한다. 건조시키고 연마하면 113.1 중량부의 황색 안료가 남는다.

[비교예 25]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 40.0 중량부의 비교예 24 의 안료를 135℃로 가열하고 60 분 동안 상기 온도로 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후 안료를 흡입 여거하고 디메틸포름아미드에 이어 에탄올로 세척하고 건조시키고 연마하면 32.7 중량부의 황색 안료를 수득한다 ·

[실시예 40]

83.3 중량부의 3-아미노-4-메톡시-N-이소프로필벤즈아미드 뿐만 아니라 55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 사용하고 21.4 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하여 실시예 1을 반복 수행하여 162.8 중량부의 녹황색 안료를 수득한다.

[비교예 26]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 40 을 반복 수행한다. 건조시키고 연마하면 138.8 중량부의 녹황색 안료가 남는다.

[비교예 27]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 40.0 중량부의 비교예 26 의 안료를 135℃로 가열하고 90 분 동안 상기 온도로 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후 안료를 흡입 여거하고 디메틸포름아미드에 이어 에탄올로 세척하고 건조시키고 연마하면 34.1 중량부의 녹황색 안료를 수득한다.

[실시예 41]

64.8 중량부의 2,4-디클로로아닐린 뿐만 아니라 55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠을 사용하고 18.7 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하여 실시예 1 을 반복 수행하여 141.1 중량부의 녹황색 안료를 수득한다.

[비교예 28]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 41 을 반복 수행한다. 건조시키고 연마하면 122.2중량부의 녹황색 안료가 남는다.

[비교예 29]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 30.0 중량부의 비교예 28 의 안료를 125℃로 가열하고 15 분 동안 상기 온도로 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후 안료를 흡입 여거하고 디메틸포름아미드에 이어 에탄올로 세척하고 건조시키고 연마하면 24.2 중량부의 녹황색 안료를 수득한다.

[비교예 30]

US-A-3 759 733 의 실시예 24 에 기재된 안료는 상기 공개공보에 기재된방법에 의해 2,4-디클로로아닐린, 아닐린-2,5-디설폰산 및 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다.

[실시예 42]

69.0 중량부의 2-클로로-4-니트로아닐린을 5-니트로-2-아미노아니솔에 대한 실시예 1 에 기재된 방법에 의해 디아조화한다.1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 실시예 1 에서 사용한 비이온성 계면활성제 19.3 중량부와 혼합한다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 400 중량부, 물 300 부 및 30%농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4N 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 3.5 로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 용액과 45 분간 혼합한다.

커플링을 끝낸 후, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고, 2 시간 동안 유지시킨다. 80℃ 이하로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃의 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 안료 분말 144.7 중량부가 남게 된다.

[비교예 31]

US-A-3 978 038 의 실시예 1 에 기재된 안료는 69.0 중량부의 2-클로로-4-니트로아닐린 및 55.3 중량부의 1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠으로부터 제조한다. 120.2 중량부의 안료를 수득한다. US-A-3 978 038 의 실시예 1 에서와 같이 25 중량부의 상기 안료를 670 부피부의 디메틸포름아미드중에서 2 시간 동안 140 내지 150℃에서 교반하고 여거하고 고온 디메틸포름아미드에 이어 메탄올 및 최종적으로 고온수로 세척한다. 건조시키고 연마하면 22.7 중량부의 안료 분말이 남는다.

[실사예 43]

60.0 중량부의 4-아미노 아세트아닐라이드를 5-니트로-2-아미노아니솔에 대한 실시예 1 에 기재된 방법에 의해 디아조화한다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 실시예 1 에서 사용한 비이온성 계면활성제 24.0 중량부 및 얼음 500 중량부와 혼합한다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 500 중량부, 물 300 부 및 30%농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 12.6 중량부를 가하고, 4N 아세트산 나트륨 용액을 사용하여 pH 를 4.4 로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 용액과 45 분간 혼합한다. 커플링을 끝낸 후, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고, 4 시간동안 유지시킨다. 80℃이하로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃의 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 안료 분말 140.8 중량부가 남게 된다.

[비교예 32]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 43 을 반복 수행하여, 117.9 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[실사예 44]

62.1 중량부의 2-클로로-1,4-비스(아세트아세틸아미노)벤젠 대신 69.0 중량부의 2,5-디클로로-1,4-비스(아세토아세틸아미노)벤젠 및 비이온성 계면활성제 17.6 중량부 대신 25.4 중량부를 사용하여 실시예 37 을 반복 수행하여 147.4 중량부의 녹황색 안료를 수득한다.

[비교예 33]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 44 을 반복 수행하여, 124.9 중량부의 안료 분말을 수득한다.

[비교예 34]

600 부피부의 디메틸포름아미드에 가한 30.0 중량부의 비교예 33 의 안료를 150℃로 가열하고 45 분 동안 상기 온도로 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후 안료를 흡입 여거하고 디메틸포름아미드에 이어 에탄올로 세척하고 건조시키고 연마하면 27.1 중량부의 녹황색 안료를 수득한다.

[실시예]

안트라닐산에 대한 실시예 39 에 기재된 방법으로 96.9 중량부의 3-아미노-4-4-메톡시벤즈아닐라이드를 디아조화한다. 23.5 중량부의 비이온성 계면활성제를 사용하는 것을 제외하곤 실시예 39 에 기재된 바와 같이, 나머지 방법을 수행한다. 172.8 중량부의 황색 안료를 수득한다.

[비교예 35]

비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 45 를 반복 수행하여 153.4 중량부의 황색 안료를 수득한다.

[실시예 46]

96.9 중량부의 3-아미노-4-메톡시벤즈아닐라이드 대신 60.5 중량부의 메틸안트라닐레이트 및 비이온성 계면활성제 23.5 중량부 대신 18.0 중량부를 사용하여 실시예 45 를 반복 수행하여 133.7 중량부의 황색 안료를 수득한다.

[비교예 36]

비이온성 계면활성제를 첨가하지 않고 실시예 46을 반복 수행하여 118.1 중량부의 황색 안료를 수득한다.

[실시예 47]

2-(4-아미노페닐)-6-메틸벤조티아졸 96.0 중량부를 31% 농도의 염산 120 부피부 및 빙초산 200 부피부내에서 약 22℃에서 2 시간 동안 교반한다. 물 1000 부피부 및 얼음 300 중량부를 부가한 후, 38% 농도의 아질산 나트륨 용액 57 부피부를 15 분간 적가한다. 그 흔합물을 5 내지 10℃에서 2 시간 동안 교반하고, 이렇게 수득된 디아조늄 염 용액울 여과에 의해 청정화시키고, 과잉의 아질산염을 아미도황산으로 분해시킨다.

1,4-비스(아세토아세틸아미노) 벤젠 55.3 중량부를 물 900 부피부 및 33% 농도의 수산화 나트륨 용액 64 부피부에 용해시키고, 그 용액을 얼음 500 중량부와 혼합한다. 50% 농도의 아세트산 110 부피부를 1 분에 걸쳐 가하여 커플링 성분을 침전시킨다.

아조 커플링 용기에 디아조늄 염 용액, 얼음 500 중량부 및 30% 농도의 코코알킬디메틸아민 옥사이드 수용액 15.6 중량부를 가하고, 4N 아세트산 나트륨 용액 약 200 부피부를 사용하여 pH 를 4.0 으로 조절한다. 그 혼합물을 커플링 성분의 현탁액과 45 분간 혼합한다.

커플링을 완료시킨 후, 1 몰의 알콜, 8 몰의 에틸렌 옥사이드 및 4 몰의 프로필렌 옥사이드를 함유하고 수중 흐림점이 40 내지 42℃인 C_{12} 내지 C_{15} - 지방 알콜-에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 부가물 23.3 중량부를 안료 현탁액에 가하고, 증기를 유입시켜 98℃로 승온시키고 그러한 수준에서 상기 현탁액을 60 분간 유지시킨다. 80℃로 냉각한 후, 안료를 흡입 여거하고, 80℃ 물로 세척한다. 65℃에서 건조시키고 연마하면 적황색 안료 분말 173.7 중량부가 남게 된다.

[비교예 37]

커플링을 완료시킨 후 비이온성 계면활성제를 가하지 않고 실시예 47 을 반복 수행하여 152.1 중량부의 황색 안료 분말을 수득한다.

용도예:

페인트 쉐이커(Paint shaker)에서 요판 인쇄 잉크의 제조방법 및 이후의 인쇄 매체에의 적용

1.와니스

30.0% 콜로디온 울 A 400(65% 에탄올 습기)

4.0% 가소제, 예를 들면 디부틸 프탈레이트

8.0% 메톡시 프로판올

58.0% 에탄올(무수)

총 100.0% (고형물 함량 23.5%)

2. 용매 흔합물

50% 에탄올

50% 에틸 아세테이트

샘플 및 비교용 샘플을 각각 하기 방법에 따라 2 개의 잉크로 제조한다.

푸쉬-온(push-on) 뚜껑이 있는 150㎖용량의 플라스틱 컵을 113g 의 유리볼(2㎜ 직경);및 5.4g 의 안료, 15.0g 의 니트로셀룰로즈(NC) 와니스(1.), 및 15.6g 의 용매 흔합물(2.)로 이루어진 총 36.0g (15% 농도의 밀베이스와 합량) 으로 충전시킨다.

각각의 샘플 및 비교용 샘플 2 컵을 30 분 동안 페인트 쉐이커에서 동시에 진탕시킨다.

3. 각각의 샘플 및 비교용 샘플의 컵을 9.0g 의 NC 와니스(1.)로 보충하고 2분 더 진탕시킨다.12% 농도의 상기 농축물을 체를 통해 유리병에 유입시키고 점도를 측정하기 위해 사용한다.

4. 샘플 및 비교용 샘플의 나머지 2 개의 컵을 각각 32.0g 의 NC 와니스 (1.) 및 4.0g 의 메톡시프로판올로 보충하고 2 분 동안 더 진탕시킨다. 상기 7.5% 농도의 미리 제조된 인쇄 잉크를 유리 볼과 분리하여

유리병에 유입시킨다. 인쇄하기 전, 잉크를 10 분 동안 방치시켜 기포를 제거한다.

5.인쇄

상기 기재된 7.5% 농도의 인쇄 잉크를 동일한 매체상에서 나란히 인쇄될 샘플 및 비교용 샘플을 사용하여 종이 및 폴리프로필렌(pp)필름에 요판 시험 인쇄 프레스로 인쇄한다.

인쇄한 직후에 각각의 인쇄물을 인쇄물의 블러싱(blushing)을 막기 위해 60℃의 고온 플레이트 상에 수초 동안 놓는다.

6. 점도 측정

점도는 상기 기재된 12% 농도의 농축물상에서 측정한다.(예를 들어 Karlsruhe Haake 로부터의 (R) Roto visko RV3 또는 RV1 2 또는 (R) Viskotester VT 500을 사용).

7. 평가

종이상의 인쇄물은 색농도, 색조, 깨끗함 및 -검정색 위에서 인쇄물 관측-투명성을 평가하는데 사용한다.

pp 필름(하부에 종이를 놓음) 또는 알루미늄 박상의 인쇄물은 광택 및 투명성을 평가하는데 사용한다.

2개의 잉크의 색농도가 5% 이상으로 다른 경우, 더 진한 잉크(샘플 또는 비교용 샘플)를 와니스(1.)로 적당히 감소시키고(예를 들면 95 부, 90 부등) 다시 두번째 잉크에 대해 인쇄한다.

실시예 및 비교예의 안료는 상기 기재된 방법에 의해 인쇄 잉크로 제조하고, 상기 인쇄 잉크를 사용하여 인쇄물을 제조한다. 하기 표는, 실시예의 안료(컬럼 2)로 제조한 인쇄물 및 상응하는 비교예의 안료(컬럼 4)로 제조한 인쇄물에 대해 색채를 평가(컬럼 3)한 것을 나타낸 것이다.

착색예	실시예외 안료	색채	평가	비교예외 안료
1	1	더욱 상당히 녹색이고, 투명하고 광택이 나고, 현저하게 깨끗함		1
2	2	더욱 분명한 녹색이고, 투명하고 광택이 나고, 다소 깨끗함		1
3	3	더욱 현저한 녹색이고, 투명하고 광택이 남		1
4	4	더욱 현저한 녹색이고, 투명하고 광택이 남		1
5	5	더욱 다소 광백이 나고 투명함		1
6-16	6-16	더욱 현저히 내지 분명히 녹색이고, 투명하고 광백이 나고 다소 내지 현저히 깨끗함		1
17	18	더욱 현저히 녹색이고, 투명하고 광백이 나고 다소 깨끗함		1
18	19	분명히 녹색이고, 더욱 투명하고 광백이 나고 다소 깨끗함		1
19	20	더욱 현저히 내지 분명히 녹색이고, 투명하고 광택이 나고 다소 깨끗함		1
20	19	더욱 거의 녹색이고, 다소 깨끗하고 상당히 투명함		2
21	19	더욱 분명히 내지 상당히 녹색이고, 투명하고 광택이 남		3
22	19	더욱 거의 투명하고, 상당히 녹색이고 광택이 나고 현저히 깨끗함		4

23-27	23-27	더욱 거의 광택이 나고 상당히 녹색이고 투명하고 현저히 깨끗함	5
28	23	더욱 상당히 투명하고, 현저히 녹색이고 깨끗하고 광택이 남	6
29	23	더욱 상당히 투명하고, 현저히 녹색이고 깨끗하고 광택이 남	7
30	28	더욱 현저히 투명하고, 분명히 광택이 남	8
31	29	더욱 분명히 투명하고, 현저히 광택이 나고 다소 깨끗함	9
32	30	더욱 상당히 투명하고, 현저히 내지 분명히 광택이 나고 다소 흐릿함	10
33	31	더욱 상당히 투명하고, 현저히 광택이 남	11
34	31	더욱 분명히 투명하고, 광택이 나고 현저히 녹색이고 깨끗함	12
35	31	더욱 분명히 깨끗하고 현저히 내지 분명히 투명하고 광택이 남	13
36	32	더욱 현저히 투명하고 광택이 남	14
37	33	더욱 분명히 투명하고 다소 광택이 없음	16
38	34	더욱 분명히 투명하고 현저히 광택이 나고 다소 녹색임	17
39	35	더욱 현저히 내지 분명히 투명하고 광택이 나고 현저히 녹색이고 다소 깨끗함	18

40	36	더욱 상당히 녹색이고 깨끗하고 현저히 내지 분명히 광택이 남	19
41	36	더욱 상당히 광택이 나고 현저히 내지 분명히 투명하고 현저히 깨끗함	20
42	37	더욱 분명히 투명하고 녹색이고 다소 깨끗하고 광택이 없음	22
43	38	더욱 분명히 투명하고 현저히 광택이 남	23
44	39	더욱 현저히 내지 분명히 투명하고 광택이 나고 현저히 붉음	24
45	39	더욱 상당히 투명하고 분명히 광택이 나고 현저히 녹색임	25
46	40	더욱 상당히 녹색이고, 투명하고 광택이 남	27
47	41	더욱 분명히 투명하고, 광택이 나고 다소 녹색이고 깨끗함	28
48	41	더욱 상당히 투명하고, 광택이 나고 현저히 붉음	29
49	41	더욱 현저히 내지 분명히 녹색이고, 깨끗하고, 투명하고 광택이 남	30
50	42	더욱 상당히 투명하고 분명히 녹색이고 다소 깨끗하고 광택이 없음	31
51	43	더욱 분명히 투명하고 분명히 광택이 나고 깨끗하고 녹색임	32
52	44	더욱 현저히 내지 분명히 투명하고 광택이 남	33
53	44	더욱 상당히 투명하고 광택이 나고 다소 붉고 흐릿해짐	34
54	45	더욱 분명히 투명하고 광택이 남	35
55	46	더욱 분명히 투명하고 광택이 나고 다소 녹색임	36
56	47	더욱 현저히 녹색이고 깨끗하고 상당히 투명하고 광택이 남	37

[추가 용도 비교]

실시예 2 의 안료는 실시예 17 의 안료 보다 뚜렷이 더 좋은 용매 견뢰도를 갖는다(DIN 16524 에 의함).

실시예 19 의 안료는 실시예 20 의 안료 보다 현저하게 더 좋은 용매 견뢰도를 갖는다(DIN 16524 에 의함).

실시예 19 의 안료는 실시예 21 의 안료 보다 현저하게 더 좋은 용매 견뢰도를 갖는다(DIN 16524 에 의함).

실시예 19 의 안료는 실시예 22 의 안료 보다 뚜렷이 더 좋은 용매 견뢰도를 갖는다(DIN 16524 에 의함).

실시예 41 의 안료는 실시예 33 의 안료 보다 상당히 더 좋은 용매 견뢰도를 갖는다(DIN 16524 에 의함).

실시예 19 의 안료로부터 제조한 12% 농도의 인쇄 잉크 농축물은 실시예 20에 따른 안료로부터 제조한 것보다 점도가 상당히 낮다.

실시예 33 의 안료는 페인트 쉐이커에서 인쇄 잉크로 제조할 수 있는 반면에 비교예 15 의 안료는 농후해

지고 가공할 수 없다.

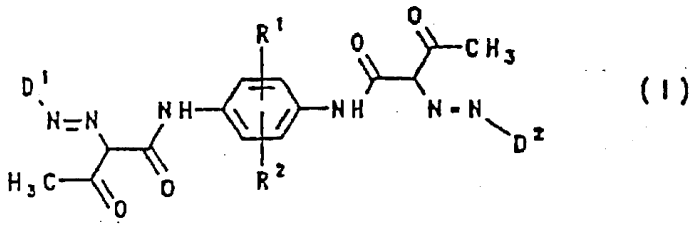
실시예 37 의 안료는 페인트 쉐이커에서 인쇄 잉크로 제조할 수 있는 반면에 비교예 21 의 안료는 농후해지고 가공할 수 없다.

실시예 40 의 안료는 페인트 쉐이커에서 인쇄 잉크로 제조할 수 있는 반면에 비교예 26 의 안료는 농후해지고 가공할 수 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 수성 매질 중에서 유기 용매 부재하에 단일 단계로 아조 커플링 시키고, b) 늦어도 디스아조 안료를 단리하기 직전에, 수용액 중에서 흐림점을 갖는 하나 이상의 비이온성 계면활성제를 첨가함을 포함하는, 아조 커플링에 의해 하기 일반식(I)의 디스아조 안료 또는 이들 안료의 혼합물을 제조하는 방법:



(I)

상기 식에서, D^1 및 D^2 는 동일하거나 다르며; 각각 비치환된 페닐, 1 내지 5 개의 치환체로 치환된 페닐, 비치환된 나프틸, 1 내지 3 개의 치환체로 치환된 나프틸, 비치환된 안트라퀴노닐, 1 내지 3 개의 치환체로 치환된 안트라퀴노닐, 또는 비치환되거나 또는 1 내지 3 개의 치환체를 가지며 질소, 산소 및 황중에서 선택된 1 내지 3 개의 동일하거나 다른 이종 원자를 함유하는 융합된 방향족 헤테로사이클의 라디칼이고, R^1 및 R^2 는 동일하거나 다르며; 각각 수소, 할로겐, C_1 내지 C_4 알킬, C_1 내지 C_4 알콕시, C_1 내지 C_5 알콕시카보닐, 니트로, 시아노, 페녹시 또는 트리플루오로메틸이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아조 커플링시키기 전에, 또는 아조 커플링시킨 후 반응 혼합물을 가열하기 전에 비이온성 계면활성제(들)를 가하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수중 비이온성 계면활성제(들)의 흐림점이 5 내지 90℃, 바람직하게는 20내지 70℃인 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 비이온성 계면활성제(들)를 디스아조 안료 또는 디스아조 안료 혼합물 100 중량부를 기준으로 3 내지 25 중량부, 바람직하게는 7 내지 17 중량부의 양으로 가하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용한 비이온성 계면활성제가 방향족, 지환족 또는 헤테로사이클릭 하이드록시 또는 아미노 화합물의 알콕실레이트, 또는 이러한 알콕실레이트의 2개 이상의 혼합물인 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 사용한 비이온성 계면활성제가 알콜, 지방 알콜, 페놀, 알킬페놀, 나프톨, 알킬나프톨 또는 지방 아민의 알콕실레이트, 바람직하게는 상기 알콜 또는 아민과 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드의 부가물 및 상기 알콜 또는 아민과 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물의 블록 공중합체로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 화합물이고; 상기 지방 알콜의 알콕실레이트가 옥소 공정에서 생성된 합성 지방 알콜, 또는 천연 지방 알콜, 바람직하게는 코코넛유, 팜유, 면실유, 해바라기유, 대두유, 아마인유, 평지씨유, 탈로우 또는 어유의 지방 분해 및 환원에 의해 수득할 수 있는 천연 지방 알콜을 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로 알콕시화하여 제조된 혼합물이며; 상기 지방 아민의 알콕실레이트가 코코아민, 탈로우아민 또는 올레일아민의 에톡실레이트, 옥시프로필레이트 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, D^1 및 D^2 가 동일하거나 다르며; 각각 비치환된 페닐이거나, 또는 C_1 내지 C_4 알킬, C_1 내지 C_4 알콕시, 페녹시, 할로페녹시, 카복실, 카브알콕시, 아실, 아실옥시, 아실아미노, N-일치환되거나 N,N-이치환된 카바모일, N-일치환되거나 N,N-이치환된 설파모일, 설포, 시아노, 할로겐, 니트로 및 트리플루오로메틸로 이루어진 군 중에서 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 치환된 페닐인 방법.

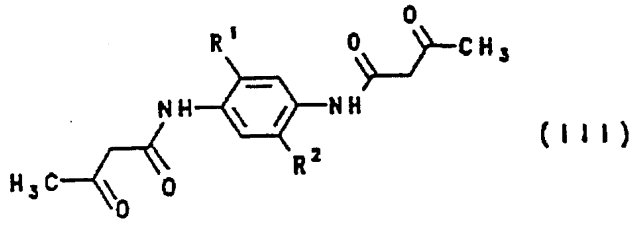
청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, D^1 및 D^2가 동일하거나 다르며; 각각은 1- 또는 2-위치에서 아조 가교의

질소 원자에 결합되고, 비치환되거나, 또는 할로겐, 하이드록실, 니트로, C_1 내지 C_4 알킬, 카복실, 아실, $COO-C_1$ 내지 C_4 알킬, $CONH_2$, 아실아미노, C_1 내지 C_4 알콕시, C_1 내지 C_8 알킬아미노, 벤질아미노, 아닐리노, C_1 내지 C_4 알킬티오 및 C_1 내지 C_4 알킬 페닐설포닐아미노로 이루어진 군 중에서 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 치환된 안트라퀴논 라디칼이거나; 또는 각각은 비치환되거나, 또는 할로겐, 아미노, C_1-C_4-알킬, 아세트아미도, 카보메톡시아미노, C_1-C_4-알콕시, 니트로, 하이드록시페닐, 페닐, 설포 및 카복실로 이루어진 군 중에서 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 치환되는, 벤즈이미다졸, 벤즈이미다졸론, 벤즈이미다졸티온, 벤즈옥사졸, 벤즈옥사졸론, 벤조티아졸, 2-페닐벤조티아졸, 벤조티아졸론, 인다졸, 프탈이미드, 나프탈이미드, 벤조트리아졸, 퀴놀린, 퀴나졸린, 퀴나졸리논, 프탈라진, 프탈라지논, 퀸옥살린, 벤조[c,d]인돌론, 벤즈이미다조[1,2-a]피리미돈, 벤조[e][1,3]옥사지논, 디벤조[a,c]펜아진, 퀸옥살리논, 카바졸 및 인돌로 이루어진 군 중에서 선택된 방향족 헤테로사이클의 라디칼인 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 일반식 $D-NH_2$의 아민을 디아조화하고 아민 $D-NH_2$의 1몰을 기준으로 하기 일반식(III)의 화합물 0.5 내지 0.53몰과 커플링시키는 방법:



(III)

상기 식에서, R^1 및 R^2는 동일하거나 다르며; 각각 수소, 염소, 브롬, 트리플루오로메틸, 메틸, 에틸, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 시아노, 니트로, 에톡시카보닐 또는 메톡시카보닐이다.

청구항 10

인쇄 잉크를 제조하기 위한, 제 1 항 또는 제 2 항에 청구된 바와 같이 제조된 디스아조 안료의 사용방법.

청구항 11

용매 함유 요판 및 플렉소그라피 인쇄 잉크를 제조하기 위한, 제 1 항 또는 제 2 항에 청구된 바와 같이 제조된 디스아조 안료의 사용방법.

청구항 12

수성 요판 및 플렉소그라피 인쇄 잉크를 제조하기 위한, 제 1 항 또는 제 2 항에 청구된 바와 같이 제조된 디스아조 안료의 사용방법.