



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월10일
(11) 등록번호 10-0845446
(24) 등록일자 2008년07월04일

(51) Int. Cl.
C09B 47/26 (2006.01) B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7011281
(22) 출원일자 2004년07월21일
심사청구일자 2005년05월26일
번역문제출일자 2004년07월21일
(65) 공개번호 10-2004-0075946
(43) 공개일자 2004년08월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/000371
국제출원일자 2003년01월17일
(87) 국제공개번호 WO 2003/062323
국제공개일자 2003년07월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00012864 2002년01월22일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP13011076 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
후지필름 가부시기가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고
(72) 발명자
하나끼나오유키
일본 가나가와켄 미마미야시하라시 나카누마 120
후지 사진 필름 가부시기가이샤 나이
다메이시게이이찌
일본 가나가와켄 미마미야시하라시 나카누마 120
후지 사진 필름 가부시기가이샤 나이
다나카시게아끼
일본 가나가와켄 미나미야시하라시 나카누마 120
후지 사진 필름 가부시기가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 오현식

(54) 잉크 분사법용 수용성 프탈로시아닌 화합물 함유 잉크, 잉크 분사식 기록 방법 및 채색 화상 재료의 오존 가스변색의 개선 방법

(57) 요약

본 발명은, 색채가 탁월하고 빛 및 오존 가스에 대한 내구성이 높은 화상을 제공할 수 있는 잉크, 상기 잉크를 함유하는 잉크 분사법용 잉크, 잉크 분사식 기록 방법, 및 화상의 내오존성을 증강시키는 방법을 제공하는 것에 관한 것이다.

수용성 프탈로시아닌 화합물을 함유하는 잉크로서, 상기 프탈로시아닌 화합물의 수용액의 스펙트럼 흡광 곡선에서 660 내지 680 nm 의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 b 및 600 내지 640 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도의 흡광도 비 b/a 가 0.8 미만이고, 프탈로시아닌 화합물의 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온이 리튬 이온인 잉크에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌

WO 0166647 A

WO 0166648 A

US 2001011396 A

WO 0064901 A

EP 0763539 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

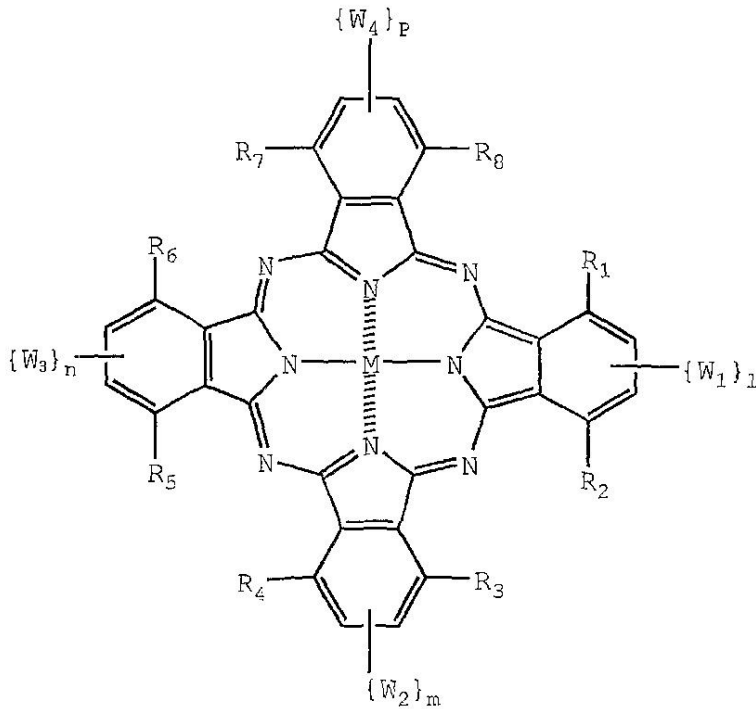
특허청구의 범위

청구항 1

수용성 프탈로시아닌 화합물을 함유하는 잉크로서,

상기 프탈로시아닌 화합물이 하기 화학식 I로 표시되는 것이며, 상기 프탈로시아닌 화합물의 수용액의 스펙트럼 흡광 곡선에 있어서 660 내지 680 nm의 흡광 밴드 내 최대 흡광도 b 와 600 내지 640 nm의 흡광 밴드 내 최대 흡광도 a 사이의 흡광도 비 b/a 가 0.8 미만이고, 상기 프탈로시아닌 화합물의 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온이 리튬 이온인 잉크:

[화학식 I]



[식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미도기, 아릴아미노기, 우레이도기, 설펜아미노기, 설펜아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐아미노기, 설펜아미노기, 카르바모일기, 설펜아미노기, 설펜아미노기, 알콕시카르보닐기, 헤테로시클릭 옥시기, 아조기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 설펜아미노기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 이미도기, 헤테로시클릭 티오기, 설펜아미노기, 설펜아미노기 또는 아실기를 나타내며, 각각은 치환기를 추가로 가질 수 있고;

W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 는 각각 독립적으로 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 로 표시되는 기, 설펜아미노기 또는 아실설펜아미노기를 나타내며, 각각은 치환기를 추가로 가질 수 있는데, 단 W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 중 하나 이상은 자체가 이온성 친수성 기이거나 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지는데, 단 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온은 리튬 이온이고;

l, m, n 및 p 는 각각 1 또는 2의 정수를 나타내며; M 은 수소 원자, 금속 원소, 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 금속 할로겐화물을 나타내며;

적어도 하나의 전자 끄는기가 상기 프탈로시아닌 모핵의 β-위치에 치환됨].

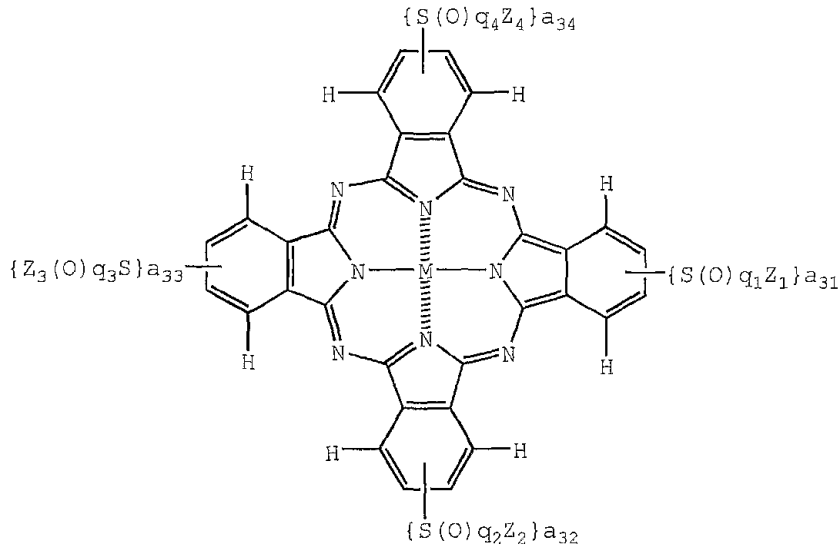
청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 I 이 하기 화학식 II 로 표시되는 것인 잉크:

[화학식 II]

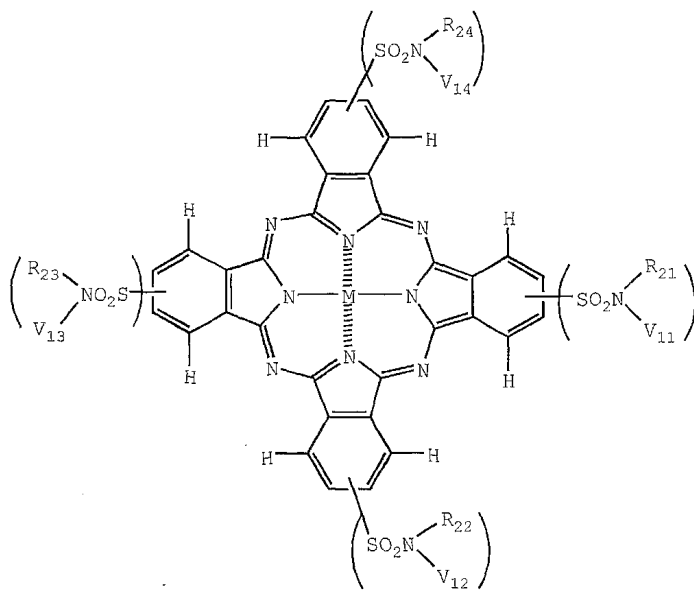


[식 중, Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내고, q_1, q_2, q_3 및 q_4 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내며, a_{31}, a_{32}, a_{33} 및 a_{34} 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내고, M 은 화학식 I 의 M 과 동일한 의미를 가지며, Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지는데, 단 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온은 리튬 이온이다].

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 I 이 하기 화학식 III으로 표시되는 것인 잉크:

[화학식 III]



[식 중, R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환

되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내고, V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내며, M 은 화학식 I 의 M 과 동일한 의미를 가지고, R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 는 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지는데, 단 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온은 리튬 이온이다].

청구항 5

제 3 항에 있어서, 화학식 II 에서 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 인 잉크.

청구항 6

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 청구된 잉크를 함유하는 잉크 분사법(ink jetting)용 잉크.

청구항 7

제 6 항에 청구된 잉크 분사법용 잉크를 사용하여 수상 재료(image-receiving material) 상에 화상을 형성시키는 것을 포함하는 잉크 분사식 기록 방법으로서, 상기 수상 재료는 백색 무기 안료 입자를 함유하는 잉크 수상층을 갖는 지지체를 포함하는 것인 방법.

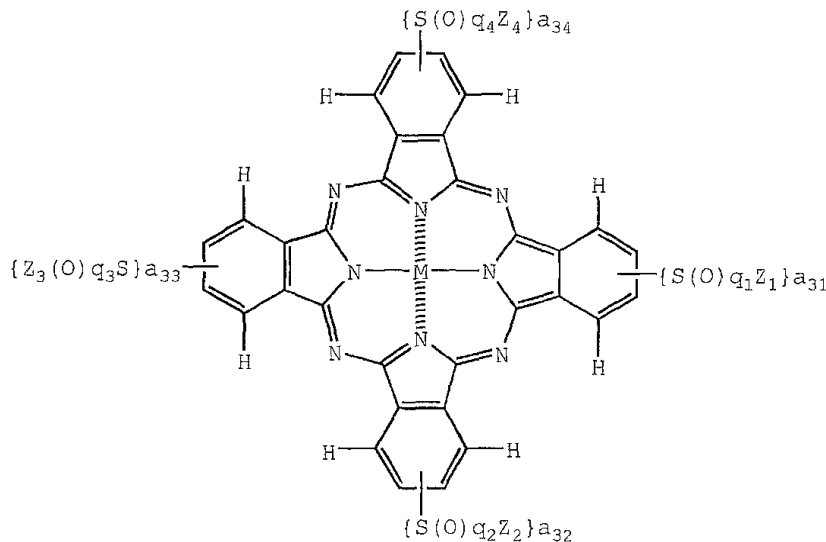
청구항 8

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 청구된 잉크를 사용하여 화상을 형성시키는 것을 포함하는, 화상 기록 재료의 오존 가스 변색을 개선시키는 방법.

청구항 9

하기 화학식 IV 로 표시되는 수용성 프탈로시아닌 화합물:

[화학식 IV]



[식 중, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내고, q_1 , q_2 , q_3 및 q_4 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내며, a_{31} , a_{32} , a_{33} 및 a_{34} 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내고, M 은 화학식 I 의 M 과 동일한 의미를 가지며, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지는데, 단 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온은 리튬이며, 적어도 하나의 전자 끄는기가 상기 프탈로시아닌 모핵의 β

-위치에 치환됨].

청구항 10

제 6 항에 청구된 잉크를 사용하여 화상을 형성시키는 것을 포함하는, 화상 기록 재료의 오존 가스 변색을 개선시키는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 프탈로시아닌 화합물을 잉크 중에 0.2 중량부 이상 10 중량부 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 잉크.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 매질 및 프탈로시아닌 화합물을 함유하는 착색 조성물에 관한 것이며, 보다 구체적으로 본 발명은 잉크, 피복 재료, 특히 청록색(cyan color) 잉크, 잉크 분사식 기록용 잉크, 잉크 분사식 기록 방법 및 잉크 분사식 기록으로 수득되는 화상 기록 재료의 오존 가스 변색 내성을 개선시키는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 몇 년간 화상 기록 재료는 특히 채색 화상의 형성을 위한 재료가 주류를 이루었다. 보다 구체적으로, 잉크 분사식 시스템을 사용하는 기록 재료, 감열성 전사 시스템을 사용하는 기록 재료, 전자사진 시스템을 사용하는 기록 재료, 전사 시스템을 사용하는 할로겐화은 감광성 재료, 인쇄용 잉크, 기록용 펜 등이 통상적으로 사용된다. 또한, 채색 화상의 기록/재현용 컬러 필터가 사진 장비의 CCD와 같은 화상 포착 부품, 또는 LCD 또는 PDP 디스플레이에서 사용된다. 이러한 채색 화상 기록 재료 또는 컬러 필터에서는, 소위 가법 또는 감법 색상 혼합 (additive or subtractive color mixing) 방법에 의한 삼원색 염료 (염료 또는 안료)가 충전연색 화상의 재현 또는 기록에 사용되지만, 바람직한 색상 재현 영역을 구현할 수 있는 흡광 특성을 갖고 다양한 용도 및 환경 조건에 견딜 수 있는 내구성을 갖는 염료는 현재 발견되지 않았으며, 개선이 강하게 요구된다.

<3> 잉크 분사식 기록 (ink jet recording) 방법은 갑작스럽게 전파되어 점점 더 성장하고 있는데, 그 이유는 재료 비용이 저렴하고 고속 기록이 가능하며, 기록 시 소음이 덜 발생하고, 채색 기록이 용이하기 때문이다. 잉크 분사식 기록 방법에는 액적을 연속적으로 분사하는 연속 시스템 및 화상 정보 신호에 따라 액적을 분사하는 온-디맨드형 (on-demand) 시스템이 포함되며, 이를 위한 분사 시스템에는 열을 사용하여 잉크 내 공기방울을 발생 시킴으로써 액적을 분사하는 시스템, 초음파를 사용하는 시스템, 및 정전기력을 사용하여 흡인에 의해 액적을 분사하는 시스템이 포함된다. 잉크 분사법에 사용되는 잉크에는 수성 잉크, 유성 잉크 및 고체 (혼합 유형) 잉크가 포함된다.

<4> 잉크 분사법(ink jetting)용 잉크에 사용되는 염료는 용매에 대해 우수한 용해성 또는 분산성을 가지고, 고밀도 기록이 가능하며, 우수한 색채를 제공하고, 빛, 열 및 환경 내 활성 가스 (예를 들면, NOx 및 오존과 같은 산화성 가스, 및 SOx)에 대해 내구성이 있으며, 물 및 화학물질에 대해 탁월한 내성을 나타내고, 수상 재료 (image-receiving material)에 대해 우수한 고정 특성을 보장하여 번짐이 덜하게 하며, 잉크에 탁월한 보관성을 부여하고, 독성이 없고 순도가 높으며, 저렴한 가격으로 입수가 가능할 것이 요구된다.

<5> 특히, 상기 염료는 우수한 청록색을 가지고 빛, 습도 및 열에 대해 내구성을 가지며, 백색의 다공성 무기 안료 입자를 함유하는 잉크-수용층을 갖는 수상 재료 상에 인쇄되었을 경우, 환경 내 오존과 같은 산화성 가스에 대해 내성을 가질 것이 강하게 요구된다.

<6> 잉크에 사용되는 청록색 염료의 대표적 골격은 프탈로시아닌 또는 트리페닐메탄 구조이다. 가장 광범위하게 사용되는 것으로 보고된 프탈로시아닌 화합물의 대표적 예에는 하기 (1) 내지 (6)으로 분류되는 프탈로시아닌 유도체가 포함된다:

<7> (1) Direct Blue 86 및 Direct Blue 87과 같은 구리 프탈로시아닌 화합물 (예를 들면, Cu-Pc-(SO₃Na)_m; m = 1 내지 4 의 혼합물] (이하, Pc 는 프탈로시아닌 골격을 의미한다);

<8> (2) Direct Blue 199 및 JP-A-62-190273 (본원에서 사용된 용어 "JP-A"는 "일본 특허출원 공개공보"를 의미한다), JP-A-63-28690, JP-A-63-306075, JP-A-63-306076, JP-A-2-131983, JP-A-3-122171, JP-A-3-200883, JP-A-

7-138511 호 등에 기재된 프탈로시아닌 염료 [예를 들면, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH})_n : m+n = 1$ 내지 4의 혼합물];

- <9> (3) JP-A-63-210175, JP-A-63-37176, JP-A-63-304071, JP-A-5-171085, W000/08102 호 등에 기재된 프탈로시아닌-기재 염료 [예를 들면, $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CNR}_1\text{R}_2)_n : m+n = 0$ 내지 4의 혼합물];
- <10> (4) JP-A-59-30874, JP-A-1-126381, JP-A-1-190770, JP-A-6-16982, JP-A-7-82499, JP-A-8-34942, JP-A-8-60053, JP-A-8-113745, JP-A-8-310116, JP-A-10-140063, JP-A-10-298463, JP-A-11-29729, JP-A-11-320921, EP-A-173476, EP-A-468649, EP-A-559309, EP-A-596383, 독일특허 3,411,476, 미국특허 6,086,955, W099/13009, 영국특허공보 2,341,868A 호 등에 기재된 프탈로시아닌-기재 염료 [예를 들면, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n : m+n = 0$ 내지 4의 혼합물, 및 $m \neq 0$];
- <11> (5) JP-A-60-208365, JP-A-61-2772, JP-A-6-57653, JP-A-8-60052, JP-A-8-295819, JP-A-10-130517, JP-A-11-72614, 일본 국제출원 공개공보 11-515047 및 11-515048, EP-A-196901, W095/29208, W098/49239, W098/49240, W099/50363, W099/67334 호 등에 기재된 프탈로시아닌-기재 염료 [예를 들면, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n : 1+m+n = 0$ 내지 4의 혼합물]; 및
- <12> (6) JP-A-59-22967, JP-A-61-185576, JP-A-1-95093, JP-A-3-195783, EP-A-649881, W000/08101, W000/08103 호 등에 기재된 프탈로시아닌-기재 염료 [예를 들면, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n : n = 1$ 내지 5의 혼합물].
- <13> Direct Blue 87 및 Direct Blue 199 로 대표되는, 현재 일반적으로 광범위하게 사용되는 프탈로시아닌-기재 염료는 일반적으로 공지된 자홍색(magenta) 염료, 황색 염료 및 트리페닐메탄-기재 청록색 염료에 비해 광 내구성(light fastness)이 우수하다.
- <14> 그러나, 프탈로시아닌-기재 염료는 산성 조건 하에서는 녹색을 띠어서, 청록색 잉크로는 부적합하다. 상기 염료를 시아닌 잉크로 사용하는 경우, 이들은 중성 내지 알칼리성 조건 하에서 가장 적합하게 사용된다. 그러나, 잉크가 중성 내지 알칼리성 영역에 있다 하더라도, 화상 등이 기록되는 재료가 산성 종이이면, 인쇄물의 색채가 크게 달라질 수 있다.
- <15> 또한, 녹색 색채로의 변색 또는 탈색이 산화질소 가스 및 오존과 같은 산화성 가스로 인해 발생하는데, 이는 종종 환경적 쟁점에서도 문제가 되며, 이는 동시에 인쇄 밀도의 감소를 유발한다.
- <16> 반면, 트리페닐메탄-기재 염료는 우수한 색채를 제공하지만, 광 내구성, 오존 가스에 대한 내성 등이 매우 열악하다.
- <17> 이후로 사용분야가 확장되고, 인쇄물이 광고물과 같이 전시용으로 널리 사용되는 경우, 빛 또는 환경 내 활성 가스에 노출될 경우가 증가하고, 이에 대응하기 위해 광 내구성 및 환경 내 활성 가스(예를 들면, NO_x 및 오존과 같은 산화성 가스, 및 SO_x)에 대한 우수한 내성을 갖는 염료 및 잉크 조성물이 보다 강하게 요구된다.
- <18> 그러나, 이러한 요구조건을 고도로 만족시킬 청록색 염료(예를 들면, 프탈로시아닌-기재 염료) 및 청록색 잉크를 찾기란 매우 어렵다.
- <19> 잉크 분사식 기록 시스템용 잉크로는, 다양한 종류의 수용성 염료를, 물 및 수용성 유기 용매를 함유하는 액체 매질에 용해시켜서 수득한 수성 염료 잉크, 다양한 종류의 안료를, 물 및 수용성 유기 용매를 함유하는 액체 매질에 분산시켜서 수득한 수성 안료 잉크, 유용성(oil-soluble) 염료를 유기 용매에 용해시켜 수득한 유성 염료 잉크 등이 공지되어 있다. 이들 잉크 중, 수성 염료를 용해시켜 수득한 수성 잉크는 주 용매가 물인 이유로 해서 안전성 면에서 탁월하고, 유채색 화상의 착색을 우수하게 하며, 염료가 사용되기 때문에 고등급 인쇄 화상이 형성되며, 또한 탁월한 잉크 보관 안정성을 나타낸다. 따라서, 상기 수성 잉크가 잉크 분사식 기록용 잉크로서 주류를 이룬다.
- <20> 수용성이 부여된 프탈로시아닌-기재 염료는 이제까지, 예를 들면 W000/08102, JP-A-2000-303014 및 JP-A-2000-313837 호에 개시되었으나, 이들 염료 중 아무것도 색채, 및 빛 및 산화성 가스에 대한 내구성 모두를 만족시키는 데 성공하지 못하였다. 요구조건을 온전히 만족시키는 청록색 잉크 제품은 아직 시장에 제공되지 못하고 있다.
- <21> 광학 밀도가 높은 기록 화상이 형성되면, 이는, 화상이 건조되면서 염료 결정이 기록 재료의 표면상에 축적되고, 기록 화상이 빛을 반사하여, 금속성 광택을 발산하는 소위 청동 현상을 유발한다는 문제점이 있다. 이러한 현상은, 염료의 수중 용해도가 감소하여 내수성이 향상되거나, 수소 결합 기의 아미노기가 염료 구조

내로 도입되면 용이하게 발생하는 것으로 여겨지는데, 이는 염료의 회합 (응집) 특성이 증대되기 때문이다. 청동 현상의 발생은 기록 화상의 광학 밀도를 감소시킬 뿐만 아니라, 기록 화상의 원하는 색채와 큰 차이를 유발하기도 한다. 따라서, 청동 현상을 방지하는 것이 잉크 분사법용 잉크에 요구되는 중요한 성능 중 하나이다.

- <22> 청동 현상을 방지하는 방법의 공지된 예로는, 특정 질소-함유 화합물을 첨가하는 방법 (예를 들면, JP-A-55-120676, JP-A-62-119280, JP-A-64-6072, JP-A-1-152176, JP-A- 2-41369, JP-A-5-125311, JP-A-6-25575, JP-A-6-128515, JP-A-6-228476, JP-A-6-228483, JP-A-6-248212, JP-A-7-228810, JP-A-7-268261, JP-A-8-259865, JP-A-9-12944, JP-A-9-12946, JP-A-9-12949 및 JP-A-10-36735 호 참조) 및 특정 티탄 화합물을 첨가하는 방법 (JP-A-8-337745 호 참조)이 포함된다. 청동 현상은 이들 화합물을 첨가함으로써 발생이 방지될 수 있으나, 상기 첨가제가 잉크의 각종 성능 및 기록 화상의 품질을 저하시킬 우려가 있다. 예를 들면, JP-A-8-259865 호에 기재된 바로는, 알칸올아민이 잉크에 첨가된 경우, 청동 현상은 방지될 수 있으나, 소량의 첨가만으로도 잉크의 pH가 11 이상으로 증가되어, 높은 pH의 잉크가 노즐에 악영향을 미칠 뿐만 아니라 실수로 인체와 접촉될 때 안전성이 결여되며, 더욱이 기록 화상의 인쇄 등급 또는 내수성이 저하된다.
- <23> 이 밖에, 첨가제를 사용하여 잉크 분사법용 잉크의 성능을 향상시키는 방법의 예가 JP-A-5-339532 및 JP-A-2001-254040 호에 기술되어 있는데, 여기서는 염료를 제외한, 리튬 이온을 갖는 음이온성 첨가제, 4차 암모늄 이온 또는 4차 포스포늄 이온이 상대 이온으로서 첨가되고, 그로써 염료의 상대 이온이 상기와 같은 이온이 아니더라도, 용해성이 향상되므로 막힘 방지 효과가 얻어진다. 반면, JP-A-7-26178 호는, 알칼리 금속 화합물이 잉크에 첨가됨으로써, 염료의 응집체의 생성이 방지되고, 그 결과, 잉크의 점도가 증가하지 않게 되는 기술에 대해 기재하고 있다. 그러나, JP-A-1036735 호에서는, 이러한 향상 효과는 보관 시간이 짧을 때에는 수득할 수 있으나, 장시간 보관하는 경우에는 보관 안정성에 문제가 있음을 지적하였다.
- <24> 이와 같이, 첨가제를 사용함으로써 다양한 효과를 수득할 수 있지만, 첨가제가 사용되면 각종 성능은 거의 유지되지 않는다. 특히, 염료의 용해성 및 응집 특성이 고려되어야 하는 경우, 첨가제의 종류 및 양의 선택은 어렵다. 이온성 첨가제를 사용함에 있어서, 이의 상대 이온에 대한 효과 또한 고려되어야 한다. 따라서, 첨가제에 의존하지 않는 실질적인 청동 현상 억제 방법이 바람직하다.
- <25> 금속 프탈로시아닌 화합물의 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온을 바꿈으로써 잉크 분사법용 잉크에 요구되는 각종 성능을 향상시키려는 노력 하에, 예의 연구를 하였고, 이러한 예로는 JP-A-5-339532, JP-A-6-16982, JP-A-6-248212, JP-A-6-322286, JP-A-7-138511 및 JP-A-10-130517 호가 포함된다. 예를 들면, JP-A-57-202358, JP-A-63-81179, JP-A-63-317568 및 일본특허 2581769 및 3163176 호에서는, 금속 프탈로시아닌 염료의 이온성 친수성 기에 대해 바람직한 상대 이온으로서 리튬 이온이 참조되고, 상기 이온은 고농도, 보관 안정성 및 분사 안정성을 갖는 잉크를 제공하기에 효과적인 것으로 언급되어 있다. 반면, JP-A-7-82499 호에서는 리튬 이온은 상대 이온으로서 바람직하지 않은데, 그 이유는 기록 화상의 내수성이 염료의 높은 수중 용해도로 인해 저해되기 때문이라고 언급하고 있다. 이들로부터, 잉크 분사법용 잉크에 요구되는 성능은 단순히 상대 염을 바꿈으로써 쉽게 만족될 수 없다는 것을 볼 수 있다.
- <26> 상기 기술한 바와 같이, 잉크 분사법용 수용성 잉크에 요구되는 각종 성능 모두를 만족시킬 수 있는 잉크는 현재 아직 발견되지 않았다.
- <27> 본 발명이 해결해야 할 문제:
- <28> 본 발명은 종래 기술에서의 상기 문제점을 해결하고, 하기의 목적을 달성하기 위해 이루어졌다. 즉, 본 발명의 목적은:
- <29> (1) 염료로서 삼원색의 우수한 색상 재현을 보장하는 흡광 특성을 가지고, 동시에 빛, 열, 습도 및 환경 내 활성 가스에 대해 충분히 높은 내구성을 갖는 신규한 잉크를 제공하고;
- <30> (2) 색채 및 내구성이 우수한 채색 화상 또는 채색 재료를 제공하는 잉크, 예를 들면 잉크 분사법과 같은 인쇄용 잉크 조성물을 제공하며;
- <31> (3) 프탈로시아닌 화합물 유도체를 사용하여 우수한 색채를 가지고, 특히 오존 가스에 대한 높은 내구성을 가지며, 청동 현상의 발생이 없는, 잉크 분사식 기록용 잉크 및 잉크 분사식 기록 방법을 제공하고; 또한
- <32> (4) 상술한 잉크 분사식 기록 방법을 사용함으로써 내구성 있는 화상을 형성시키고, 그로써 화상 기록 재료의 오존 가스 변색에 대한 내성을 개선시키는 방법을 제공한다.

<33> 문제 해결의 수단:

<34> 우수한 색채를 제공하고, 청동 현상이 발생되지 않으며, 빛 및 가스 (특히 오존 가스)에 대해 내구성을 보장하는 프탈로시아닌 유도체에 대한 광범위한 조사의 결과로서, 본 발명자들은 상술한 목적이, 이온성 친수성 기의 상대 양이온이 리튬인 프탈로시아닌 화합물, 특히 (1) 특정 스펙트럼 흡광 곡선 및 (2) 특정 염료 구조 (특정 치환기가 특정 수의 치환기 내 특정 치환 부위로 도입됨)를 갖는, 하기 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물, 보다 구체적으로 하기 화학식 II 또는 III 으로 표시되는 프탈로시아닌 화합물에 의해 취득될 수 있음을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

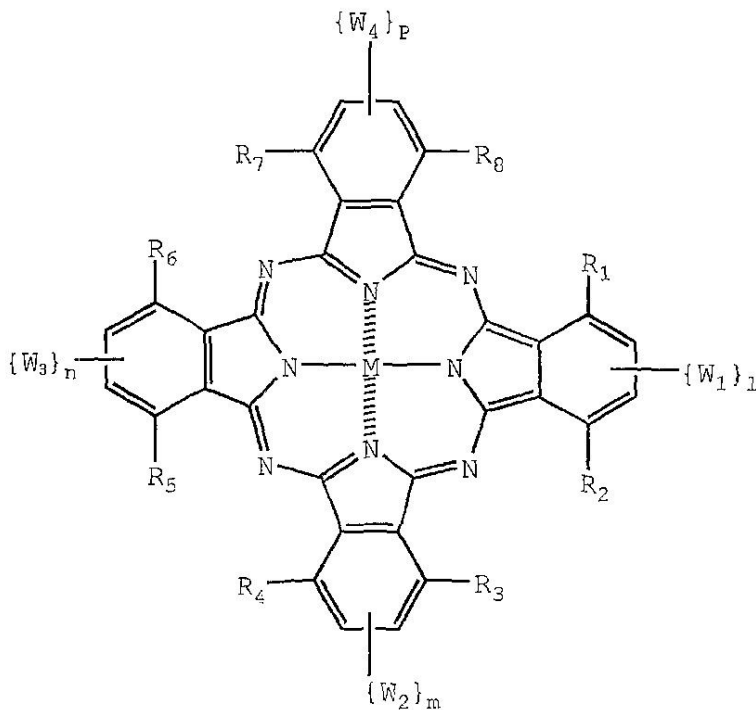
<35> 발명의 개요:

<36> 본 발명은 하기의 발견에 의거하여 완성되었다. 보다 구체적으로, 본 발명의 목적은 하기의 수단에 의해 취득될 수 있다.

<37> 1. 수용성 프탈로시아닌 화합물을 함유하는 잉크로서, 상기 프탈로시아닌 화합물의 수용액의 스펙트럼 흡광 곡선에서, 660 내지 680 nm의 흡광 밴드 내 최대 흡광도 b 및 600 내지 640 nm의 흡광 밴드 내 최대 흡광도 a 의 흡광도 비 b/a 가 0.8 미만이고, 프탈로시아닌 화합물의 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온이 리튬인 잉크.

<38> 2. 1 에 기재된 바와 같은 잉크로서, 수용성 프탈로시아닌 화합물이 하기 화학식 I 로 표시되는 것인 잉크:

화학식 I



<39>

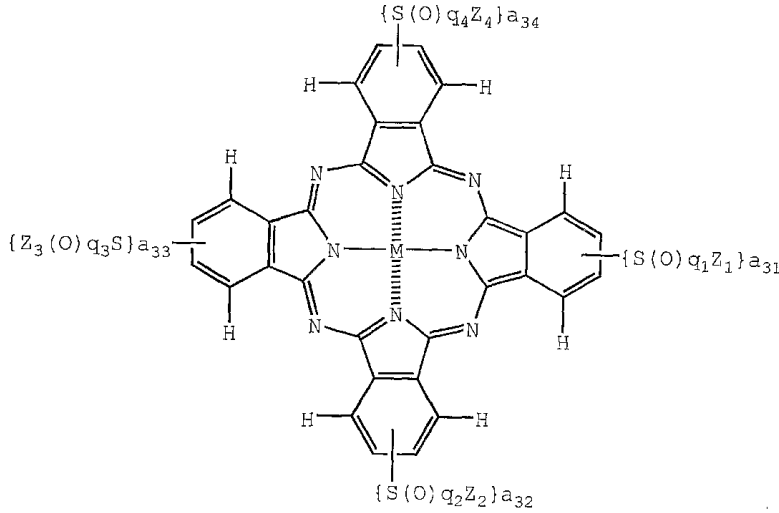
<40> [식 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로시클릭 기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미도기, 아릴아미노기, 우레이도기, 설펜아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐아미노기, 설펜아미도기, 카르바모일기, 설펜아미노기, 설펜아미노기, 알콕시카르보닐기, 헤테로시클릭 옥시기, 아조기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 실릴옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 이미도기, 헤테로시클릭 티오기, 설펜아미노기, 포스포릴기 또는 아실기이며, 각각은 치환기를 추가로 가질 수 있고;

<41> W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 는 각각 독립적으로 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 로 표시되는 기, 설펜아미노기 또는 아실설펜아미노기를 나타내며, 각각은 치환기를 추가로 가질 수 있는데, 단 W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 중 하나 이상이 이온성 친수성 기 자체이거나, 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지며, 단 상기 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온

은 리튬 이온이고; 1, m, n 및 p는 각각 1 또는 2의 정수를 나타내며; M 은 수소 원자, 금속 원소, 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 금속 할로겐화물을 나타낸다].

<42> 3. 2 에 기재된 바와 같은 잉크로서, 화학식 I 이 하기 화학식 II 로 표시되는 것인 잉크:

화학식 II

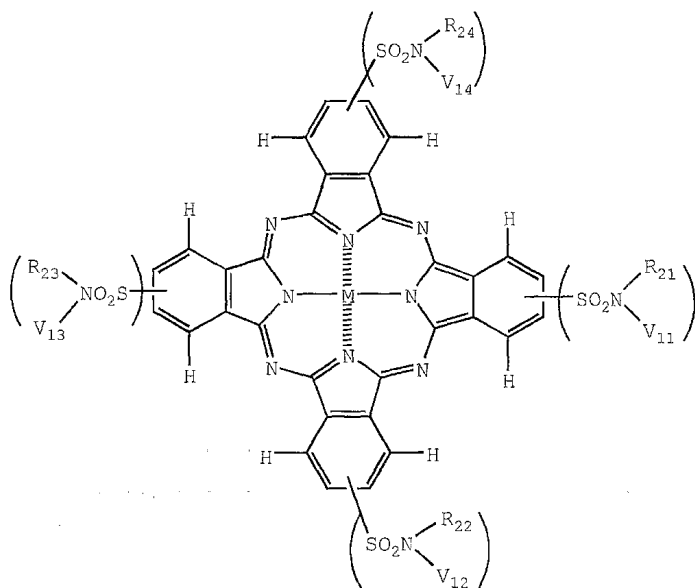


<43>

<44> [식 중, Z₁, Z₂, Z₃ 및 Z₄ 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내고, q₁, q₂, q₃ 및 q₄ 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내며, a₃₁, a₃₂, a₃₃ 및 a₃₄ 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내고, M 은 화학식 I 에서의 M과 동일한 의미를 가지며, Z₁, Z₂, Z₃ 및 Z₄ 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지는데, 단 상기 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온은 리튬 이온이다].

<45> 4. 2 에 기재된 바와 같은 잉크로서, 화학식 I 이 하기 화학식 III 으로 표시되는 것인 잉크:

화학식 III



<46>

<47> [식 중, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 및 R₂₄ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나

나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내고, V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내며, M 은 화학식 I 에서의 M 과 동일한 의미를 가지고, R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 가지는데, 단 상기 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온이 리튬 이온이다].

<48> 5. 3 에 기재된 바와 같은 잉크로서, 화학식 II 에서, $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 인 잉크.

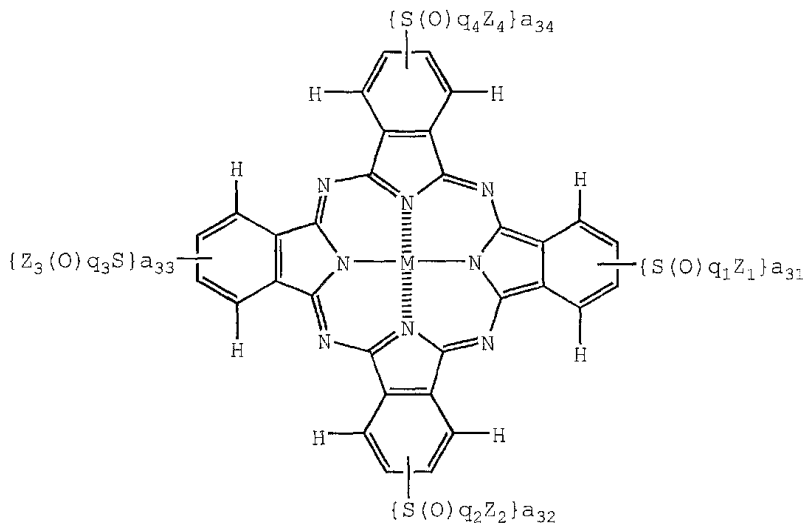
<49> 6. 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 잉크를 포함하는 잉크 분사법용 잉크.

<50> 7. 6 에 기재된 잉크 분사법용 잉크를 사용하여 수상 재료 상에 화상을 형성시키는 것을 포함하는 잉크 분사식 기록 방법으로서, 상기 수상 재료는 백색 무기 안료 입자를 함유하는 잉크 수상층 (image-receiving layer)을 갖는 지지체를 포함하는 것인 방법.

<51> 8. 1 내지 6 에 기재된 잉크를 사용하여 화상을 형성시키는 것을 포함하는, 화상 기록 재료의 오존 가스 변색의 개선 방법.

<52> 9. 하기 화학식 IV 로 표시되는 수용성 프탈로시아닌 화합물:

화학식 IV



<53> [식 중, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기를 나타내고, q_1 , q_2 , q_3 및 q_4 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내며, a_{31} , a_{32} , a_{33} 및 a_{34} 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내고, M 은 화학식 I 에서의 M 과 동일한 의미를 가지며, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는데, 단 상기 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온은 리튬 이온이다].

<55> 발명의 수행을 위한 최선의 양태:

<56> 본 발명을 하기에 상세히 설명한다. 본 발명에서 사용되는 잉크는 염료 또는 안료와 같은 착색 물질 및 이를 위한 분산제 (예를 들면, 용매)를 함유하는 조성물을 의미하며, 화상 형성에 특히 적합하게 사용된다.

<57> 본 발명에서 사용되는 수용성 프탈로시아닌 화합물은 특정 스펙트럼 흡광 곡선 (가시광선 흡광 스펙트럼)을 가지고 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온으로서 리튬 이온을 가지는 것을 특징으로 한다.

<58> 시아닌의 구조와, 색채, 빛 및 오존 가스에 대한 내구성 및 청동 현상의 발생과 같은 다양한 성능과의 관계를 파악하기 위해, 다양한 프탈로시아닌 화합물을 합성하고 성능에 대해 평가하였다. 그 결과, 특정 스펙트럼 흡광 곡선을 갖고 이온성 친수성 기에 대한 상대 양이온으로서 리튬 이온을 갖는 프탈로시아닌 화합물이 사용될 경우, 색채 및 내구성과 같은 성능의 저하 없이 화상에 청동 현상이 발생하는 것이 현저히 방지될 수 있다는 것

을 발견하였다.

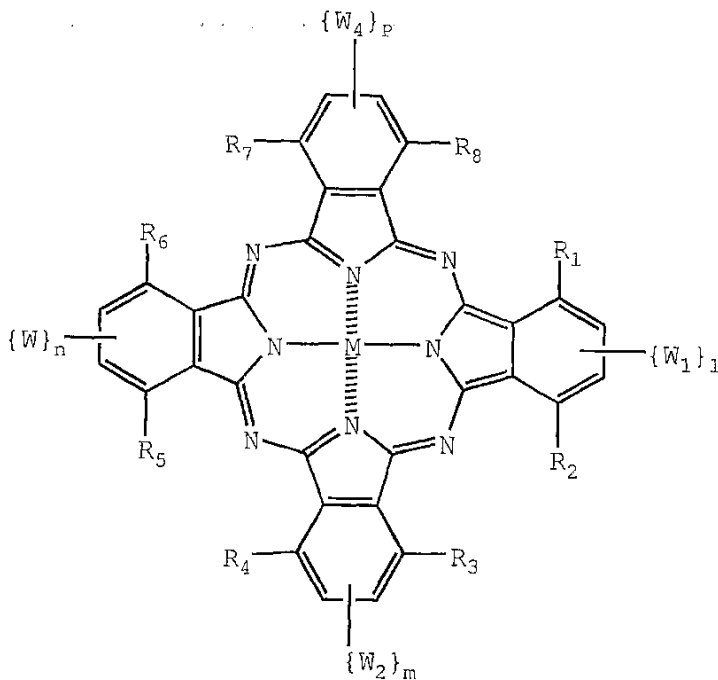
- <59> 본 발명에서 사용되는 프탈로시아닌 화합물의 상대 양이온은 리튬 이온이다. 모든 상대 양이온이 리튬 이온일 필요는 없으나, 최대 비율로 존재하는 상대 양이온은 실질적으로 리튬 이온이어야 한다. 상기와 같은 존재 비율의 조건 하에, 알칼리 금속 이온 (예를 들면, 나트륨 이온, 칼륨 이온), 알칼리 토금속 이온 (예를 들면, 마그네슘 이온, 칼슘 이온), 4차 암모늄 이온, 4차 포스포늄 이온, 설포늄 이온 등이 상대 양이온으로서 함유될 수 있다.
- <60> 상술한 프탈로시아닌 화합물에서의 상대 양이온의 종류 및 비율로는, 분석 방법 및 원소에 대해 일본 화학회, 마루젠 사에서 편집한 신 실험화학 강좌 9, 분석 화학 (1977), 및 일본 화학회, 마루젠 사에서 편집한 제 4 판 실험화학 강좌 15, 분석 (1991)에 기술되어 있다. 이들 문헌을 참조하여, 분석 방법을 선택할 수 있고, 분석 및 측정을 수행할 수 있다. 특히, 측정은 이온 크로마토그래피, 원자 흡광법 또는 유도결합 플라즈마 방출 분석법 (ICP)과 같은 분석 방법에 의해 용이하게 수행할 수 있다.
- <61> 프탈로시아닌 화합물 내 리튬 이온의 양은 전체 상대 이온을 기준으로 50% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 보다 더 바람직하게는 90% 이상이며, 바람직한 상한치는 100%이다.
- <62> 상대 양이온으로서 리튬 이온을 갖는 본 발명의 프탈로시아닌 화합물은 임의 방법으로 수득할 수 있다. 상기 방법의 예로는 (1) 이온 교환 수지를 사용하여 상대 양이온을 다른 양이온으로부터 리튬 이온으로 전환시키는 방법, (2) 리튬 이온을 함유하는 계로부터 산 또는 염과 함께 리튬 이온을 축적하는 방법, (3) 상대 양이온이 리튬 이온인 원료 또는 합성 중간체를 사용하여 프탈로시아닌을 형성시키는 방법, (4) 상대 양이온이 리튬 이온인 반응 작용제를 사용하여 프탈로시아닌 화합물의 작용기를 전환시키고, 그로써 이온성 친수성 기를 도입하는 방법, 및 (5) 프탈로시아닌 화합물 상의 이온성 친수성 기에 대한 상대 양이온이 은 이온인 화합물을 합성하고, 상기 화합물을 할로젠화리튬 용액과 반응시키고, 침전된 할로젠화은을 제거함으로써, 상대 양이온을 리튬 이온으로 바꾸는 방법이 포함된다.
- <63> 프탈로시아닌 화합물 내 이온성 친수성 기의 예로는 설포기 ($-SO_3^-X^+$), 카르복실기 ($-CO_2^-X^+$), 4차 암모늄기 ($-N^+RR'R''X^-$), 아실설포아미노기 ($-SO_2N^-X^+COR$), 설포닐카르바모일기 ($-CON^-X^+SO_2-R$) 및 설포닐설포아미노기 ($-SO_2N^-X^+SO_2-R$)가 포함된다. 본 발명에서는, 상대 양이온으로서 리튬 이온을 가지기 위해, 음이온성 친수성 기가 존재해야 한다. 상기 이온성 친수성 기는 바람직하게는 설포기 또는 카르복실기, 보다 바람직하게는 설포기이다. 상기 괄호 내에서 X^+ 는 상대 이온을 나타내고, R, R' 및 R'' 는 각각 치환기를 나타낸다.
- <64> 본 발명에서 사용되는 프탈로시아닌 화합물은, 그의 수용액의 스펙트럼 흡광 곡선 중 660 내지 680 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 b 및 600 내지 640 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 a의 흡광도 비 b/a 가 0.8 미만이고, 프탈로시아닌 화합물의 이온성 친수성 기에 대한 상대 양이온이 리튬 이온인 화합물이다.
- <65> 본 발명에서 사용된 흡광도 비는 하기 조건 하에서 수득된 흡광도 비를 나타낸다. 즉, 프탈로시아닌 화합물의 2 중량% 수용액을 증류수로 1,000 배 희석시켜 수득한 용액의 스펙트럼 흡광 곡선이 JIS Z8120-86의 정의에 따라 분광광도계를 사용하여, 측정 온도를 15 내지 30°C 범위에서 선택하고 측정 셀 길이를 10 mm로 설정함으로써 측정한다. 측정된 스펙트럼 흡광 곡선 상의 660 내지 680 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 b 및 600 내지 640 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 a의 비 b/a 를 흡광도 비로서 사용한다.
- <66> 본 발명에 명시된 조건 하에서의 흡광도 비 b/a 는, 상기한 분광광도계, 측정 셀 길이 및 pH 조건을 사용하여 600 내지 640 nm에서의 최대 흡광도 a 및 660 내지 680 nm에서의 최대 흡광도 b를 읽음으로써 용이하게 측정할 수 있다. 덧붙여서, 상기 수용액의 제조 또는 희석에 사용된 증류수는 pH 5 내지 8의 증류수이다.
- <67> 특정 스펙트럼 흡광 특성치 (0.8 미만의 흡광도 비 b/a 의 값)를 갖는 수성 프탈로시아닌 화합물은 형성된 화상의 내구성을 향상시키는 데 매우 중요하다.
- <68> 보다 구체적으로, JIS Z8120-86의 정의에 따라 분광광도계를 사용하여 수용성 프탈로시아닌 화합물의 수용액을 측정함으로써 수득한 스펙트럼 흡광 곡선 상의 660 내지 680 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 b 및 600 내지 640 nm의 흡광 밴드에서의 최대 흡광도 a 는 각각 단량체의 흡광 및 응집체의 흡광에 기인한다. 상기 사이의 흡광도 비 b/a 값은 형성된 화상의 내구성에 기여한다. 흡광도 비 b/a 값은 바람직하게는 0.3 내지 0.75 미만, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.65 이다.

<69> 본 발명에서 사용된 수용성 프탈로시아닌 화합물의 응집체는 둘 이상의 프탈로시아닌 분자에 의해 형성된 응집체를 의미한다. 프탈로시아닌 화합물의 응집체가 사용될 경우, 빛, 열 및 산화성 가스 (특히 오존 가스)에 대한 안정성은 단일분자성 분산 상태의 화합물에 비해 현저히 향상된다. 또한, 응집체의 형성에 의해, 흡광 스펙트럼에서의 청록색 색채 (화상 형성 재료용 청록색 염료로서 탁월한 흡광 특성)가 훨씬 더 좋게 바뀐다.

<70> 염료가 응집되는지의 여부는, 예를 들면 [J.D. Wright 저 (Taro Eguchi 번역), 분자 결정, Kagaku Dojin]에 기술된 바와 같은 흡광 스펙트럼에서의 흡광 최대치 (λ_{max})의 변위로부터 용이하게 측정할 수 있다. 일반적으로, 응집체는 2 종의 응집체, 즉 장파 쪽으로 변위하는 J-응집체 및 단파 쪽으로 변위하는 H-응집체로 분류된다. 본 발명에서는, 응집체가 흡광 최대치를 단파 쪽으로 변위시킴으로써 형성되며, 상기 응집체가 수용성 프탈로시아닌 응집체로서 사용된다.

<71> 본 발명에서 사용되는 프탈로시아닌 화합물은, 수용액의 스펙트럼 흡광 곡선이 본 발명의 요구조건을 만족시키고, 화합물이 상대 양이온으로서 리튬 이온을 갖는 이온성 친수성 기를 함유하는 한 아무 구조나 가질 수 있지만, 화학식 I 로 표시되는 화합물이 바람직하다.

<72> [화학식 I]



<73>
 <74> 화학식 I 에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미도기, 아릴아미노기, 우레이도기, 설패모일아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐아미노기, 설패아미도기, 카르바모일기, 설패모일기, 설패닐기, 알콕시카르보닐기, 헤테로시클릭 옥시기, 아조기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, 실릴옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 이미도기, 헤테로시클릭 티오기, 설패닐기, 포스포릴기 또는 아실기를 나타내며, 각각은 추가로 치환기를 가질 수 있다.

<75> 각각의 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈ 은 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 시아노기, 알콕시기, 아미도기, 우레이도기, 설패아미도기, 카르바모일기, 설패모일기, 설패닐기, 알콕시카르보닐기 또는 설패닐기이며, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 할로젠 원자 또는 시아노기이고, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.

<76> W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 는 각각 독립적으로 할로젠 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 아르알킬기, 아릴기, 헤테로시클릭기, 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 아미노기, 알킬아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미도기, 아릴아미노기, 우레이도기, 설패모일아미노기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알콕시카르보닐아미노기, 설패아미도기, 카르바모일기, 설패모일기, 설패닐기, 알콕시카르보닐기, 헤테로시클릭 옥시기, 아조기, 아실옥시기, 카르바모일

옥시기, 실릴옥시기, 아릴옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 이미도기, 헤테로시클릭 티오기, 설퍼닐기, 포스포닐기, 아실기, 설퍼닐설퍼모일기 또는 아실설퍼모일기를 나타내며, 각각은 추가로 치환기를 가질 수 있다.

- <77> W_1 , W_2 , W_3 및 W_4 는 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 아실기, 탄소수 2 내지 12의 아실옥시기, 탄소수 1 내지 12의 카르바모일기, 탄소수 2 내지 12의 알킬옥시카르보닐기, 탄소수 7 내지 18의 아릴옥시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 12의 알킬설퍼닐기, 탄소수 6 내지 18의 아릴설퍼닐기, 탄소수 1 내지 12의 알킬설퍼닐기, 탄소수 6 내지 18의 아릴설퍼닐기, 탄소수 0 내지 12의 설퍼모일기, 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬기, 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬옥시기, 탄소수 1 내지 12의 할로젠화 알킬티오기, 탄소수 7 내지 18의 할로젠화 아릴옥시기, 탄소수 7 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수가 1 내지 18이고 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 5-, 6-, 7- 또는 8-원 헤테로시클릭기이다.
- <78> W_1 , W_2 , W_3 및 W_4 는 더욱 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 알킬설퍼닐기, 탄소수 6 내지 18의 아릴설퍼닐기 또는 탄소수 0 내지 12의 설퍼모일기이다.
- <79> W_1 , W_2 , W_3 및 W_4 는 보다 더 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 알킬설퍼닐기 또는 탄소수 0 내지 12의 설퍼모일기이며, 가장 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 알킬설퍼닐기이다.
- <80> W_1 , W_2 , W_3 및 W_4 로 표시되는 기 중 하나 이상은 그 자체가 이온성 친수성 기이거나 이온성 친수성 기를 치환기로 갖는다.
- <81> 치환기로서의 이온성 친수성 기의 예에는 설퍼기, 카르복실기, 4차 암모늄 기, 아실설퍼모일기, 설퍼닐카르바모일기 및 설퍼닐설퍼모일기가 포함된다. 이들 중 바람직한 것은 카르복실기, 설퍼기 및 설퍼닐설퍼모일기이며, 더욱 바람직한 것은 설퍼기이다. 이온성 친수성 기에 대한 상대 양이온은 리튬 이온이다.
- <82> l , m , n 및 p 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수를 나타내고, 바람직하게는 $4 \leq l+m+n+p \leq 8$, 더욱 바람직하게는 $4 \leq l+m+n+p \leq 6$ 을 만족시키며, 가장 바람직하게는 각각이 1 이다 ($l = m = n = p = 1$).
- <83> M 은 수소 원자, 금속 원소, 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 금속 할로젠화물을 나타낸다.
- <84> M 은 바람직하게는 수소 원자, Li, Na, K, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb 및 Bi와 같은 금속 원자, VO 및 GeO와 같은 금속 산화물, $Si(OH)_2$, $Cr(OH)_2$ 및 $Sn(OH)_2$ 와 같은 금속 수산화물, 또는 $AlCl$, $SiCl_2$, VCl , VCl_2 , $VOCl$, $FeCl$, $GaCl$ 및 $ZrCl$ 과 같은 금속 할로젠화물, 더욱 바람직하게는 Cu, Ni, An 또는 Al, 가장 바람직하게는 Cu 이다.
- <85> 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물에서는, 프탈로시아닌 고리 (Pc)가 2가 연결기 (L)을 통해 이량체 (예를 들면, Pc-M-L-M-Pc) 또는 삼량체를 형성할 수 있으며, 상기 여러 개의 M은 동일하거나 상이할 수 있다.
- <86> L 로 표시되는 2가 연결기는 바람직하게는 옥시기 -O-, 티오기 -S-, 카르보닐기 -CO-, 설퍼닐기 -SO₂-, 아미노기 -NH-, 메틸렌기 -CH₂-, 또는 이들 기를 둘 이상 조합하여 형성된 기이다.
- <87> 상기 치환기 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , W_1 , W_2 , W_3 및 W_4 는 치환기를 추가로 가질 수 있는 기인 경우, 각각 하기 치환기를 추가로 가질 수 있다.
- <88> 추가 치환될 수 있는 치환기의 예에는 할로젠 원자 (예를 들면, 염소, 브롬), 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 7 내지 18의 아르알킬기, 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 탄소수 2 내지 12의 선형 또는 분지형 알키닐기, 측쇄를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기, 및 측쇄를 가질 수 있는 탄소수 3 내지 12의 시클로알케닐기, 보다 구체적으로는 알킬기 (예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, tert-부틸, 2-메탄설퍼닐에틸, 3-페녹시프로필, 트리플루오로메틸, 시클로펜틸), 아릴기 (예를 들면, 페닐, 4-tert-부틸페닐, 2,4-디-tert-아밀페닐), 헤테로시클릭기 (예를 들면, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 2-푸릴, 2-티에닐, 2-피리미디닐, 2-벤조티아졸릴), 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 카르복시기, 아미노기, 알킬옥시기 (예를 들면, 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, 2-메탄설퍼닐에톡시), 아릴옥시기 (예를 들면, 페녹시, 2-메틸페녹시, 4-tert-부틸페녹시, 3-니트로페녹시, 3-tert-부틸옥시카르바모일페녹시, 3-메톡시카르바모일), 아실아미노기 (예를 들면, 아세트아미도, 벤즈아미도, 4-(3-tert-부틸-4-히드록시페녹시)부탄아미도), 알킬아미노기 (예를 들면, 메틸아미노, 부틸아미노, 디에틸아미노, 메틸부틸아미노), 아닐리노기 (예를 들면, 페닐아미노, 2-클로로아

닐리노), 우레이도기 (예를 들면, 페닐우레이도, 메틸우레이도, N,N-디부틸우레이도), 설과모일아미노기 (예를 들면, N,N-디프로필설과모일아미노), 알킬티오기 (예를 들면, 메틸티오, 옥틸티오, 2-페녹시에틸티오), 아틸티오기 (예를 들면, 페닐티오, 2-부톡시-5-tert-옥틸페닐티오, 2-카르복시페닐티오), 알킬옥시카르보닐아미노기 (예를 들면, 메톡시카르보닐아미노), 설펜아미도기 (예를 들면, 메탄설펜아미도, 벤젠설펜아미도, p-톨루엔설펜아미도), 카르바모일기 (예를 들면, N-에틸카르바모일, N,N-디부틸카르바모일), 설과모일기 (예를 들면, N-에틸설과모일, N,N-디프로필설과모일, N,N-디에틸설과모일), 설펜기 (예를 들면, 메탄설펜, 옥탄설펜, 벤젠설펜, 톨루엔설펜), 알킬옥시카르보닐기 (예를 들면, 메톡시카르보닐, 부틸옥시카르보닐), 헤테로시클릭 옥시기 (예를 들면, 1-페닐테트라졸-5-옥시, 2-테트라히드로피라닐옥시), 아조기 (예를 들면, 페닐아조, 4-메톡시페닐아조, 4-피발로일아미노페닐아조, 2-히드록시-4-프로파노일페닐아조), 아실옥시기 (예를 들면, 아세톡시), 카르바모일옥시기 (예를 들면, N-메틸카르바모일옥시, N-페닐카르바모일옥시), 실릴옥시기 (예를 들면, 트리메틸실릴옥시, 디부틸메틸실릴옥시), 아틸옥시카르보닐아미노기 (예를 들면, 페녹시카르보닐아미노), 이미도기 (예를 들면, N-숙신이미도, N-프탈이미도), 헤테로시클릭 티오기 (예를 들면, 2-벤조티아졸릴티오, 2,4-디-페녹시-1,3,5-트리아졸-6-티오), 2-피리딜티오), 설펜기 (예를 들면, 3-페녹시-프로필설펜), 포스포닐기 (예를 들면, 페녹시포스포닐, 옥틸옥시포스포닐, 페닐포스포닐), 아틸옥시카르보닐기 (예를 들면, 페녹시카르보닐), 아실기 (예를 들면 아세틸, 3-페닐프로파노일, 벤조일), 이온성 친수성 기 (예를 들면, 카르복실, 설펜, 4차 암모늄, 설펜설과모일, 아실설과모일), 시아노기, 히드록실기, 니트로기, 카르복실기 및 아미노기가 포함된다.

<89> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 할로겐 원자의 예에는 불소 원자, 염소 원자 및 브롬 원자가 포함된다.

<90> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알킬기에는 치환기를 갖는 알킬기 및 치환되지 않은 알킬기가 포함된다. 알킬기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 알킬기이다. 치환기의 예에는 히드록실기, 알콕시기, 시아노기, 할로겐 원자 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 알킬기의 예에는 메틸기, 에틸기, 부틸기, 이소프로필기, tert-부틸기, 히드록시에틸기, 메톡시에틸기, 시아노에틸기, 트리플루오로메틸기, 3-설펜프로필기 및 4-설펜부틸기가 포함된다.

<91> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 시클로알킬기에는 치환기를 갖는 시클로알킬기 및 치환되지 않은 시클로알킬기가 포함된다. 시클로알킬기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 5 내지 12인 시클로알킬기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 시클로알킬기의 예에는 시클로헥실기가 포함된다.

<92> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알케닐기에는 치환기를 갖는 알케닐기 및 치환되지 않은 알케닐기가 포함된다. 알케닐기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 2 내지 12인 알케닐기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 알케닐기의 예로는 비닐기 및 알릴기가 포함된다.

<93> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아르알킬기에는 치환기를 갖는 아르알킬기 및 치환되지 않은 아르알킬기가 포함된다. 아르알킬기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 7 내지 12인 아르알킬기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아르알킬기의 예로는 벤질기 및 2-벤에틸기가 포함된다.

<94> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아릴기에는 치환기를 갖는 아릴기 및 치환되지 않은 아릴기가 포함된다. 아릴기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 6 내지 12인 아릴기이다. 치환기의 예로는 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 알킬아미노기 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 아릴기의 예로는 페닐기, p-톨릴기, p-메톡시페닐기, o-클로로페닐기 및 m-(3-설펜프로필아미노)페닐기가 포함된다.

<95> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 헤테로시클릭기에는 치환기를 갖는 헤테로시클릭기 및 치환되지 않은 헤테로시클릭기가 포함된다. 헤테로시클릭기는 각각 독립적으로 포화 헤테로시클릭 고리 또는 불포화 헤테로시클릭 고리일 수 있다. 더욱이, 헤테로시클릭기는 각각 독립적으로 다른 고리와 축합 고리를 형성할 수 있다. 헤테로시클릭기는 바람직하게는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭기이다.

<96> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 헤테로시클릭기의 예는 하기에 치환 부위를 생략한 헤테로시클릭 고리의 형태로 나타낸다. 치환 부위는 한정되지 않으며, 예를 들면 피리딘은 2-위치, 3-위치 또는 4-위치에서 치환될 수 있다. 헤테로시클릭기의 예로는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 퀴

놀린, 이소퀴놀린, 퀴나졸린, 시놀린, 프탈라진, 퀴녹살린, 피롤, 벤조피롤, 인돌, 푸란, 벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 피라졸, 벤조피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 옥사졸, 벤즈옥사졸, 티아졸, 벤조티아졸, 이소티아졸, 벤즈이소티아졸, 티아디아졸, 이소옥사졸, 벤즈이소옥사졸, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 이미다졸리딘 및 티아졸리딘이 포함된다. 특히, 방향족 헤테로시클릭기가 바람직하다. 상기와 동일한 방식으로 나타낸 방향족 헤테로시클릭기의 바람직한 예에는 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 티아졸, 벤조티아졸, 이소티아졸, 벤즈이소티아졸 및 티아디아졸이 포함된다.

<97> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 헤테로시클릭기가 추가로 치환기를 갖는 경우, 치환기의 예에는 알킬기 (R-), 알콕시기 (RO-), 알킬아미노기 (RNH-, RR'N-), 카르바모일기 (-CONHR), 설펜모일기 (-SO₂NHR), 설펜닐아미노기 (-NHSO₂R), 할로젠 원자 및 이온성 친수성 기가 포함된다 (R 및 R' 는 각각 알킬기 또는 페닐기를 나타내며 이온성 친수성 기를 추가로 가질 수 있다).

<98> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알킬아미노기에는 치환기를 갖는 알킬아미노기 및 치환되지 않은 알킬아미노기가 포함된다. 알킬아미노기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 6인 알킬아미노기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 알킬아미노기의 예로는 메틸아미노기 및 디에틸아미노기가 포함된다.

<99> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알콕시기에는 치환기를 갖는 알콕시기 및 치환되지 않은 알콕시기가 포함된다. 알콕시기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 알콕시기이다. 치환기의 예로는 알콕시기, 히드록실기 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 알콕시기의 예로는 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, 메톡시에톡시기, 히드록시에톡시기 및 3-카르복시프로폭시기가 포함된다.

<100> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아릴옥시기에는 치환기를 갖는 아릴옥시기 및 치환되지 않은 아릴옥시기가 포함된다. 아릴옥시기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 6 내지 12인 아릴옥시기이다. 치환기의 예로는 알콕시기 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 아릴옥시기의 예로는 페녹시기, p-메톡시페녹시기 및 o-메톡시페녹시기가 포함된다.

<101> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아미도기에는 치환기를 갖는 아미도기 및 치환되지 않은 아미도기가 포함된다. 아미도기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 2 내지 12인 아미도기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아미도기의 예로는 아세트아미도기, 프로피온아미도기, 벤즈아미도기 및 3,5-디설포벤즈아미도기가 포함된다.

<102> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아릴아미노기에는 치환기를 갖는 아릴아미노기 및 치환되지 않은 아릴아미노기가 포함된다. 아릴아미노기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 6 내지 12인 아릴아미노기이다. 치환기의 예로는 할로젠 원자 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 아릴아미노기의 예로는 아닐리노기 및 2-클로로아닐리노기가 포함된다.

<103> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 우레이도기에는 치환기를 갖는 우레이도기 및 치환되지 않은 우레이도기가 포함된다. 우레이도기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 우레이도기이다. 치환기의 예로는 알킬기 및 아릴기가 포함된다. 우레이도기의 예로는 3-메틸우레이도기, 2,2-디메틸우레이도기 및 3-페닐우레이도기가 포함된다.

<104> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 설펜모일아미노기에는 치환기를 갖는 설펜모일아미노기 및 치환되지 않은 설펜모일아미노기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기가 포함된다. 설펜모일아미노기의 예로는 N,N-디프로필설펜모일아미노기가 포함된다.

<105> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알킬티오기에는 치환기를 갖는 알킬티오기 및 치환되지 않은 알킬티오기가 포함된다. 알킬티오기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 알킬티오기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 알킬티오기의 예로는 메틸티오기 및 에틸티오기가 포함된다.

<106> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아릴티오기에는 치환기를 갖는 아릴티오기 및 치환되지 않은 아릴티오기가 포함된다. 아릴티오기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 6 내지 12인 아릴티오기이다. 치환기의 예로는 알킬기 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 아릴티오기의 예로는 페닐티오기 및

p-톨릴티오기가 포함된다.

- <107> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알콕시카르보닐아미노기에는 치환기를 갖는 알콕시카르보닐아미노기 및 치환되지 않은 알콕시카르보닐아미노기가 포함된다. 알콕시카르보닐아미노기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 2 내지 12인 알콕시카르보닐아미노기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 알콕시카르보닐아미노기의 예로는 에톡시카르보닐아미노기가 포함된다.
- <108> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 설포아미도기에는 치환기를 갖는 설포아미도기 및 치환되지 않은 설포아미도기가 포함된다. 설포아미도기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 설포아미도기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 설포아미도기의 예로는 메탄설포아미도, 벤젠설포아미도 및 3-카르복시벤젠설포아미도가 포함된다.
- <109> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 카르바모일기에는 치환기를 갖는 카르바모일기 및 치환되지 않은 카르바모일기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기가 포함된다. 카르바모일기의 예로는 메틸카르바모일기 및 디메틸카르바모일기가 포함된다.
- <110> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 설파모일기에는 치환기를 갖는 설파모일기 및 치환되지 않은 설파모일기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기 및 아릴기가 포함된다. 설파모일기의 예로는 디메틸설파모일기, 디-(2-히드록시에틸)설파모일기 및 페닐설파모일기가 포함된다.
- <111> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 설포닐기에는 치환기를 갖는 설포닐기 및 치환되지 않은 설포닐기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기 및 아릴기가 포함된다. 설포닐기의 예로는 메탄설포닐기 및 페닐설포닐기가 포함된다.
- <112> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 알콕시카르보닐기에는 치환기를 갖는 알콕시카르보닐기 및 치환되지 않은 알콕시카르보닐기가 포함된다. 알콕시카르보닐기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 2 내지 12인 알콕시카르보닐기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 알콕시카르보닐기의 예로는 메톡시카르보닐기 및 에톡시카르보닐기가 포함된다.
- <113> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 헤테로시클릭 옥시기에는 치환기를 갖는 헤테로시클릭 옥시기 및 치환되지 않은 헤테로시클릭 옥시기가 포함된다. 헤테로시클릭 옥시기는 바람직하게는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리를 갖는 헤테로시클릭 옥시기이다. 치환기의 예로는 히드록실기 및 이온성 친수성 기가 포함된다. 헤테로시클릭 옥시기의 예로는 2-테트라히드로피라닐옥시기가 포함된다.
- <114> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아조기에는 치환기를 갖는 아조기 및 치환되지 않은 아조기가 포함된다. 아조기의 예로는 p-니트로페닐아조기가 포함된다.
- <115> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아실옥시기에는 치환기를 갖는 아실옥시기 및 치환되지 않은 아실옥시기가 포함된다. 아실옥시기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 아실옥시기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아실옥시기의 예로는 아세톡시기 및 벤조일옥시기가 포함된다.
- <116> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 카르바모일옥시기에는 치환기를 갖는 카르바모일옥시기 및 치환되지 않은 카르바모일옥시기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기가 포함된다. 카르바모일옥시기의 예로는 N-메틸카르바모일옥시기가 포함된다.
- <117> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 실릴옥시기에는 치환기를 갖는 실릴옥시기 및 치환되지 않은 실릴옥시기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기가 포함된다. 실릴옥시기의 예로는 트리메틸실릴옥시기가 포함된다.
- <118> R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 아릴옥시카르보닐기에는 치환기를 갖는 아릴옥시카르보닐기 및 치환되지 않은 아릴옥시카르보닐기가 포함된다. 아릴옥시카르보닐기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 7 내지 12인 아릴옥시카르보닐기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아릴옥시카르보닐기의 예로는 페녹시카르보닐기가 포함된다.

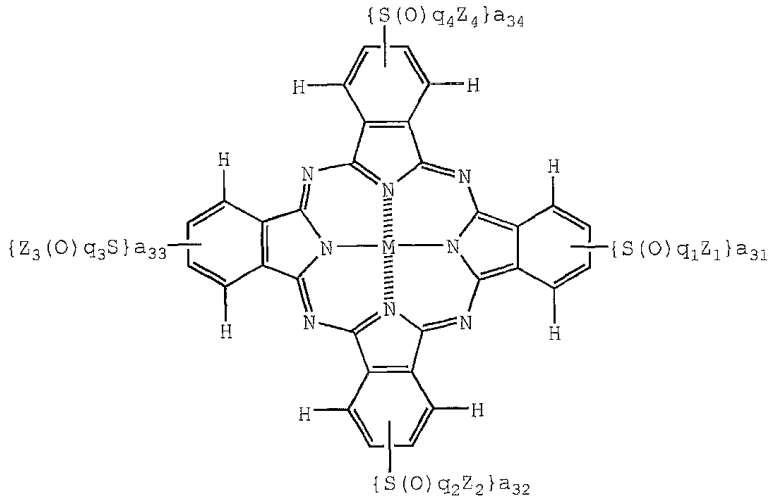
- <119> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ 및 W_4 로 표시되는 아릴옥시카르보닐아미노기에는 치환기를 갖는 아릴 옥시카르보닐아미노기 및 치환되지 않은 아릴옥시카르보닐아미노기가 포함된다. 아릴옥시카르보닐아미노기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 7 내지 12인 아릴옥시카르보닐아미노기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아릴옥시카르보닐아미노기의 예로는 페녹시카르보닐아미노기가 포함된다.
- <120> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ 및 W_4 로 표시되는 이미도기에는 치환기를 갖는 이미도기 및 치환되지 않은 이미도기가 포함된다. 이미도기의 예로는 N-프탈이미도기 및 N-숙신이미도기가 포함된다.
- <121> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ 및 W_4 로 표시되는 헤테로시클릭 티오기에는 치환기를 갖는 헤테로시클릭 티오기 및 치환되지 않은 헤테로시클릭 티오기가 포함된다. 헤테로시클릭 티오기는 바람직하게는 5- 또는 6-원 헤테로시클릭 고리를 갖는다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 헤테로시클릭 티오기의 예로는 2-피리딜티오기가 포함된다.
- <122> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ 및 W_4 로 표시되는 설퍼닐기에는 치환기를 갖는 설퍼닐기 및 치환되지 않은 설퍼닐기가 포함된다. 치환기의 예로는 알킬기 및 아릴기가 포함된다. 설퍼닐기의 예로는 페닐설퍼닐기가 포함된다.
- <123> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ 및 W_4 로 표시되는 포스포릴기에는 치환기를 갖는 포스포릴기 및 치환되지 않은 포스포릴기가 포함된다. 포스포릴기의 예로는 페녹시포스포릴기 및 페닐포스포릴기가 포함된다.
- <124> $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ 및 W_4 로 표시되는 아실기에는 치환기를 갖는 아실기 및 치환되지 않은 아실기가 포함된다. 아실기는 바람직하게는 탄소수가 1 내지 12인 아실기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아실기의 예로는 아세틸기 및 벤조일기가 포함된다.
- <125> W_1, W_2, W_3 및 W_4 로 표시되는 설포닐설파모일기에는 치환기를 갖는 설포닐설파모일기 및 치환되지 않은 설포닐설파모일기가 포함된다. 설포닐설파모일기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 설포닐설파모일기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 설포닐설파모일기의 예로는 메탄설포닐설파모일기 및 벤젠설포닐설파모일기가 포함된다.
- <126> W_1, W_2, W_3 및 W_4 로 표시되는 아실설파모일기에는 치환기를 갖는 아실설파모일기 및 치환되지 않은 아실설파모일기가 포함된다. 아실설파모일기는 바람직하게는 치환기를 제외한 탄소수가 1 내지 12인 아실설파모일기이다. 치환기의 예로는 이온성 친수성 기가 포함된다. 아실설파모일기의 예로는 아세틸설파모일기 및 벤조일설파모일기가 포함된다.
- <127> 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물에서는 하기의 조합이 특히 바람직하다.
- <128> (i) $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 시아노기, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 할로겐 원자, 가장 바람직하게는 수소 원자이다.
- <129> (ii) W_1, W_2, W_3 및 W_4 는 각각 치환기를 갖는 설파모일, 설포닐, 설퍼닐, 설포닐설파모일 또는 아실설파모일기, 가장 바람직하게는 설파모일기 또는 설포닐기이다. 또한, W_1, W_2, W_3 및 W_4 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는다. 특히, 가장 바람직한 것은 W_1, W_2, W_3 및 W_4 이 각각 독립적으로 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는 경우이다. 치환기로서의 이온성 친수성 기는 설포기, 카르복실기, 4차 암모늄기, 설포닐설파모일기 또는 아실설파모일기, 더욱 바람직하게는 설포기, 설포닐설파모일기 또는 아실설파모일기, 보다 더 바람직하게는 설포기이다. 이온성 친수성 기의 상대 양이온은 리튬 이온이다.
- <130> (iii) l, m, n 및 p 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수, 더욱 바람직하게는 1 이다.
- <131> (iv) M 은 수소 원자, 금속 원소, 금속 산화물, 금속 수산화물 또는 금속 할로겐화물, 더욱 바람직하게는 Cu, Ni, Zn 또는 Al, 가장 바람직하게는 Cu 이다.
- <132> 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 분자 내에 적어도 하나 이상의 이온성 친수성 기를 가지며, 따라서 수성 매질 중에 우수한 용해성 또는 분산성을 나타낸다.
- <133> 이러한 관점에서, 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 바람직하게는 한 분자 내에 적어도 4 개 이상의 이온성 친수성 기를 가지며, 여러 개의 이온성 친수성 기 중 하나 이상은 바람직하게는 설포기이다. 특히, 한

분자 내에 적어도 4 개 이상의 설포기를 갖는 프탈로시아닌 화합물이 가장 바람직하다.

<134> 화학식 I 로 표시되는 화합물에서 바람직한 치환기의 조합으로는, 각종 치환기 중 하나 이상이 바람직한 기인 화합물이 바람직하며, 모든 치환기가 바람직한 기인 화합물이 가장 바람직하다.

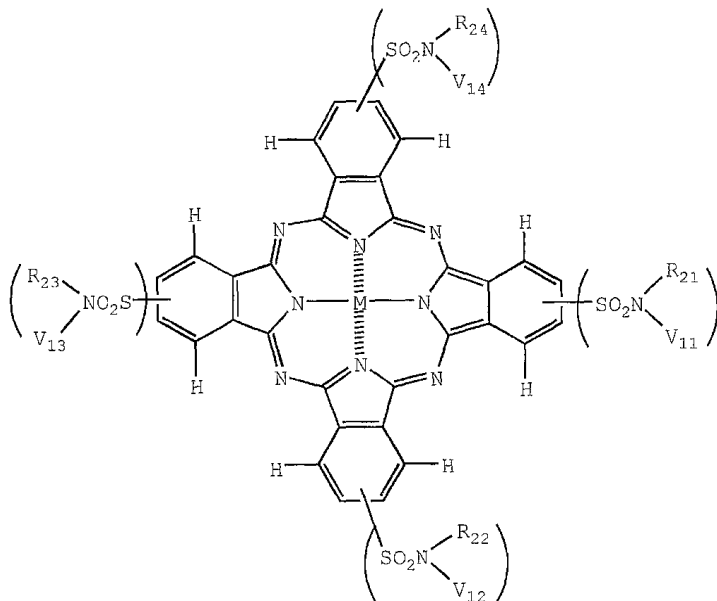
<135> 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물 중에는, 하기 화학식 II 또는 III 로 표시되는 구조를 갖는 프탈로시아닌 화합물이 바람직하다.본 발명의 화학식 II 또는 III 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물에 대해 하기에 상세히 기술한다.

<136> [화학식 II]



<137>

<138> [화학식 III]



<139>

<140> 화학식 II 에 대해 하기에 기술한다. Z₁, Z₂, Z₃ 및 Z₄ 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기, 바람직하게는 치환된 알킬기, 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로시클릭기, 가장 바람직하게는 치환된 알킬기를 나타낸다.

<141> Z₁, Z₂, Z₃ 및 Z₄ 로 표시되는 알킬기는 화학식 I 의 R₁ 내지 R₈ 및 W₁ 내지 W₄ 로 표시되는 알킬기와 동일한 의미를 갖는다.

<142> Z₁, Z₂, Z₃ 및 Z₄ 로 표시되는 시클로알킬기는 화학식 I 의 R₁ 내지 R₈ 및 W₁ 내지 W₄ 로 표시되는 시클로알킬기와

동일한 의미를 갖는다.

- <143> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 로 표시되는 알케닐기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 알케닐기와 동일한 의미를 갖는다.
- <144> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 로 표시되는 아르알킬기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 아르알킬기와 동일한 의미를 갖는다.
- <145> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 로 표시되는 아릴기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 아릴기와 동일한 의미를 갖는다.
- <146> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 로 표시되는 헤테로시클릭기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 헤테로시클릭기와 동일한 의미를 갖는다.
- <147> q_1, q_2, q_3 및 q_4 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수, 바람직하게는 2, 가장 바람직하게는 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 를 나타낸다.
- <148> a_{31}, a_{32}, a_{33} 및 a_{34} 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수, 바람직하게는 1, 가장 바람직하게는 $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ 을 나타낸다.
- <149> M 은 화학식 I 의 M 과 동일한 의미를 갖는다.
- <150> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 중 하나 이상은 이온성 친수성 기를 치환기로서 갖는다.
- <151> 이온성 친수성 기의 예는 화학식 I 의 이온성 친수성 기의 예와 동일하며, 바람직한 예 또한 동일하다.
- <152> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물의 분자량은 바람직하게는 750 내지 2,500, 더욱 바람직하게는 995 내지 2,500, 보다 더 바람직하게는 995 내지 2,000, 특히 바람직하게는 995 내지 1,800 이다.
- <153> 화학식 III 에 대해 하기에 기술한다. R_{21}, R_{22}, R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기, 바람직하게는 수소 원자, 치환된 알킬기, 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 치환된 알킬기, 가장 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.
- <154> V_{11}, V_{12}, V_{13} 및 V_{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기, 바람직하게는 치환된 알킬기, 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로시클릭기, 가장 바람직하게는 치환된 알킬기를 나타낸다.
- <155> $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ 및 V_{14} 로 표시되는 알킬기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 알킬기와 동일한 의미를 갖는다.
- <156> $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ 및 V_{14} 로 표시되는 시클로알킬기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 시클로알킬기와 동일한 의미를 갖는다.
- <157> $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ 및 V_{14} 로 표시되는 알케닐기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 알케닐기와 동일한 의미를 갖는다.
- <158> $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ 및 V_{14} 로 표시되는 아르알킬기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 아르알킬기와 동일한 의미를 갖는다.
- <159> $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ 및 V_{14} 로 표시되는 아릴기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 아릴기와 동일한 의미를 갖는다.
- <160> $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ 및 V_{14} 로 표시되는 헤테로시클릭기는 화학식 I 의 R_1 내지 R_8 및 W_1 내지 W_4 로 표시되는 헤테로시클릭기와 동일한 의미를 갖는다.

- <161> R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 로 표시되는 것들의 헤테로시클릭 고리 또는 축합 고리는 바람직하게는 5- 또는 6-원 질소 함유 헤테로시클릭 고리 (이는 다른 고리와 축합 고리를 추가로 형성할 수 있다)인데, 단 R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 는 각각 독립적으로 6-원 질소 함유 헤테로시클릭 고리(이는 다른 고리와 축합 고리를 추가로 형성할 수 있다)를 형성하며, 6-원 질소 함유 헤테로시클릭 고리를 구성하는 질소 원자의 수는 1 또는 2 이다 (6-원 질소 함유 헤테로시클릭 고리를 구성하는 질소 원자의 수가 3 이상인 경우, 예를 들면 트리아진 고리는 제외된다).
- <162> R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 로 표시되는 헤테로시클릭기의 예는 화학식 I 의 헤테로시클릭기의 예와 동일하며, 바람직한 예 또한 동일하다.
- <163> R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 로 표시되는 헤테로시클릭기가 치환기를 추가로 갖는 경우, 치환기의 예는 화학식 I 의 치환기의 예와 동일하며, 바람직한 예 또한 동일하다.
- <164> M 은 화학식 I 의 M 과 동일한 의미를 가지며, 바람직한 예 또한 동일하다.
- <165> R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는다.
- <166> 이온성 친수성 기의 예 및 프탈로시아닌 화합물의 분자량은 화학식 II 에 대해 상기 기재한 것과 동일하다.
- <167> 화학식 II 및 III 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 각각 한 분자 내에 하나 이상의 이온성 친수성 기를 가지거나 치환기로서 하나 이상의 이온성 친수성 기를 가지므로, 수성 매질 중에 우수한 용해성 또는 분산성을 나타낸다. 이러한 관점에서, 화학식 II 및 III 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 각각 바람직하게는 한 분자 내에 둘 이상의 이온성 친수성 기를 가지고, 여러 개의 이온성 친수성 기 중 하나 이상은 바람직하게는 설포기이다. 특히, 한 분자 내에 적어도 2 개 이상의 설포기를 갖는 프탈로시아닌 화합물이 가장 바람직하다.
- <168> 화학식 II 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 바람직하게는 하기 (i) 내지 (vi)의 조합을 갖는 화합물이다.
- <169> (i) Z_1 내지 Z_4 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 치환된 알킬기, 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로시클릭기, 보다 더 바람직하게는 치환된 알킬기, 가장 바람직하게는 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는 알킬기를 나타낸다.
- <170> (ii) q_1 , q_2 , q_3 및 q_4 는 각각 독립적으로 1 또는 2 의 정수, 더욱 바람직하게는 2, 가장 바람직하게는 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 를 나타낸다.
- <171> (iii) a_{31} , a_{32} , a_{33} 및 a_{34} 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수, 보다 바람직하게는 1, 가장 바람직하게는 $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ 을 나타낸다.
- <172> (iv) M 은 바람직하게는 Cu, Ni, Zn 또는 Al, 가장 바람직하게는 Cu 이다.
- <173> (v) 프탈로시아닌 화합물의 분자량은 바람직하게는 750 내지 2,500, 더욱 바람직하게는 995 내지 2,500, 보다 더 바람직하게는 995 내지 2,000, 가장 바람직하게는 995 내지 1,800 이다.
- <174> (vi) 화학식 II 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 분자 내에 적어도 하나 이상의 이온성 친수성 기를 가지므로, 수성 매질 중에 우수한 용해성 또는 분산성을 나타낸다. 이러한 관점에서, 화학식 II 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 바람직하게는 한 분자 내에 적어도 두 개 이상의 이온성 친수성 기를 가지며, 여러 개의 이온성 친수성 기 중 하나 이상은 바람직하게는 설포기이다. 특히, 한 분자 내에 적어도 두 개 이상의 설포기를 갖는 프탈로시아닌 화합물이 가장 바람직하다.
- <175> 화학식 II 로 표시되는 화합물에서 바람직한 치환기의 조합으로는, 다양한 치환기 중 하나 이상이 바람직한 기인 화합물이 바람직하고, 다양한 치환기 중 보다 많은 수가 바람직한 기인 화합물이 더욱 바람직하며, 모든 치환기가 바람직한 기인 화합물이 가장 바람직하다.
- <176> 화학식 III 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 바람직하게는 하기 (i) 내지 (v)의 조합을 갖는 화합물이다.
- <177> (i) R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지

않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 수소 원자, 치환된 알킬기, 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로시클릭기, 가장 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다.

<178> (ii) V_{11} , V_{12} , V_{13} 및 V_{14} 는 각각 독립적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 시클로알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 알케닐기, 치환되거나 치환되지 않은 아르알킬기, 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 또는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로시클릭기, 더욱 바람직하게는 치환된 알킬기, 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로시클릭기, 가장 바람직하게는 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

<179> (iii) M 은 바람직하게는 Cu, Ni, Zn 또는 Al, 가장 바람직하게는 Cu 이다.

<180> (iv) 프탈로시아닌 화합물의 분자량은 바람직하게는 750 내지 2,500, 더욱 바람직하게는 995 내지 2,500, 보다 더 바람직하게는 995 내지 2,000, 가장 바람직하게는 995 내지 1,800 이다.

<181> (v) 화학식 III 으로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 분자 내에 적어도 하나 이상의 이온성 친수성 기를 가지므로, 수성 매질 중에 우수한 용해성 또는 분산성을 나타낸다. 이러한 관점에서, 화학식 III 으로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 바람직하게는 한 분자 내에 적어도 두 개 이상의 이온성 친수성 기를 가지며, 여러 개의 이온성 친수성 기 중 하나 이상은 바람직하게는 설포기이다. 특히, 한 분자 내에 적어도 두 개 이상의 설포기를 갖는 프탈로시아닌 화합물이 가장 바람직하다.

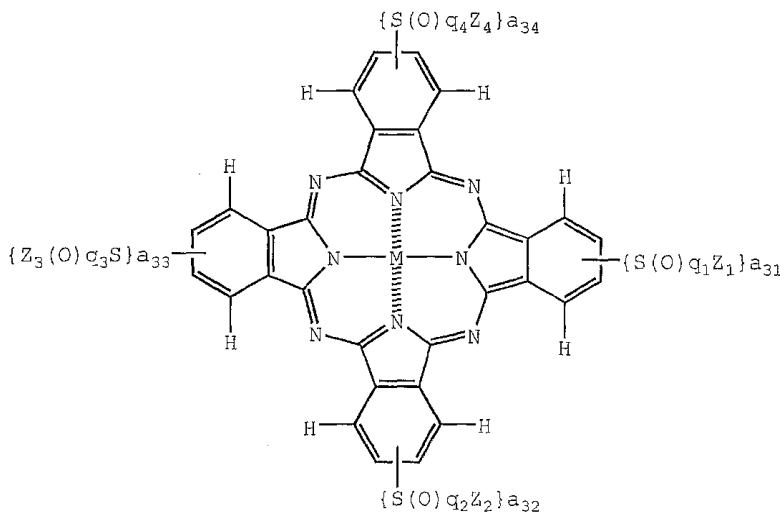
<182> 화학식 III 으로 표시되는 화합물에서 바람직한 치환기의 조합으로는, 다양한 치환기 중 하나 이상이 바람직한 기인 화합물이 바람직하고, 다양한 치환기 중 보다 많은 수가 바람직한 기인 화합물이 더욱 바람직하며, 모든 치환기가 바람직한 기인 화합물이 가장 바람직하다.

<183> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물은 특히 바람직하게는 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 인 화학식 II로 표시되는 화합물, 즉 치환기가 설포닐기인 것이다.

<184> 본 발명의 화학식 IV 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물에 대해 하기에 상세히 기술한다.

<185> 통상적으로 사용되는 프탈로시아닌 유도체는 특정 치환기가 도입되는 부위 (경우에 따라, 도입되는 부위의 수) 가 상이한 이성질체의 혼합물이다. 본 발명의 화합물 (화학식 IV 로 표시되는 화합물; 특정 수의 특정 치환기 각각이 특정 부위로 선택성 있게 도입되는 특정 구조를 갖는 프탈로시아닌 유도체)은 이제까지 단리되거나 인식되지 않았던 특정 구조를 갖는 신규한 화합물이다. 특정 구조로부터 비롯되는 성능으로 인해, 상기 화합물은 고기능성이 부여된 잉크 분사식용 수용성 염료로서, 또는 수용성 염료의 합성을 위한 중간체로서 매우 유용하며 (각각 특정 부위로 도입된 치환기를 갖는 이성질체를 포함하는 계, 즉 통상적 프탈로시아닌 유도체는 목적하는 높은 수준의 성능을 발휘하지 못한다), 화학적, 의약적 또는 농업적 유기 화합물을 위한 중간체로서 유용할 수 있다.

<186> [화학식 IV]

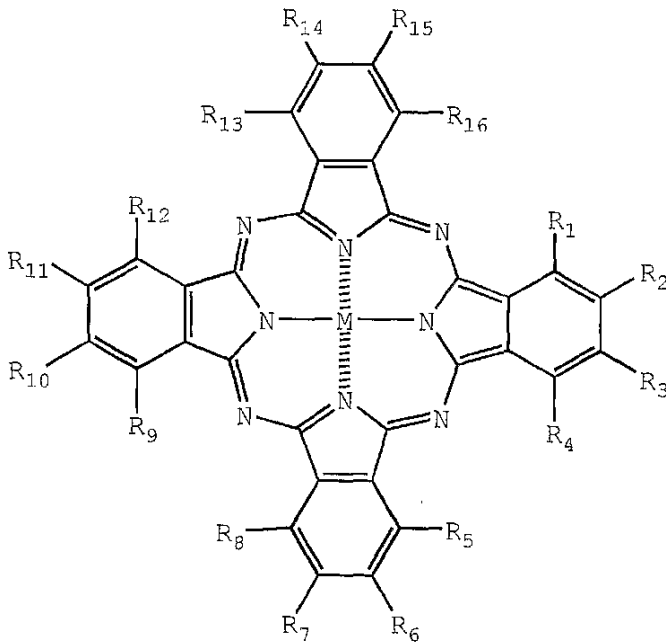


<187>

<188> 화학식 IV 에 대해 하기에 기술한다.

- <189> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 는 화학식 II 의 Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 와 동일한 의미를 가지며, 그의 바람직한 예 또한 동일하다.
- <190> q_1, q_2, q_3 및 q_4 는 각각 독립적으로 1 또는 2 의 정수, 바람직하게는 2, 가장 바람직하게는 $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ 를 나타낸다.
- <191> a_{31}, a_{32}, a_{33} 및 a_{34} 는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수, 보다 바람직하게는 1, 가장 바람직하게는 $a_{31} = a_{32} = a_{33} = a_{34} = 1$ 을 나타낸다.
- <192> M 은 화학식 II 의 M 과 동일한 의미를 가지며, 그의 바람직한 예 또한 동일하다.
- <193> Z_1, Z_2, Z_3 및 Z_4 중 하나 이상은 치환기로서 이온성 친수성 기를 갖는다.
- <194> 이온성 친수성 기의 예는 화학식 II 의 이온성 친수성 기의 예와 동일하며, 그의 바람직한 예 또한 동일하다.
- <195> 화학식 IV 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물의 분자량은 바람직하게는 750 내지 2,500, 더욱 바람직하게는 995 내지 2,500, 보다 더 바람직하게는 995 내지 2,000, 가장 바람직하게는 995 내지 1,800 이다.
- <196> 일반적으로, 잉크 분사비용 잉크 조성물로서 다양한 프탈로시아닌 유도체를 사용하는 것으로 공지되어 있다. 하기 화학식 V 로 표시되는 프탈로시아닌 유도체는 때때로 치환기 R_n ($n = 1$ 내지 16, R 은 단순히 치환기를 의미하며, R_n 모두가 동일한 치환기인 것은 아니다) (여기서, R_1 내지 R_{16} 은 각각 1-위치 내지 16-위치에서의 치환기로서 정의된다)의 치환 부위에 대해 합성 시에 반드시 발생하게 되는 이성질체를 함유하지만, 이들 치환 부위 이성질체는 많은 경우에 서로 구별되는 것이 아니라 동일한 유도체로 인정된다. 또한, 치환기 R 이 이성질체를 함유하는 경우, 이들은 많은 경우에 구별되지 않고 동일한 프탈로시아닌 유도체로 인정된다.

화학식 V



- <197>
- <198> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물에서 구조가 다르다는 의미에 대해 화학식 V를 참조하여 기술한다. 치환기 R_n ($n = 1$ 내지 16)에 대하여, 성분 원자종이 상이한 경우, 이는 치환기의 수가 상이하거나 치환 부위가 상이하다는 것을 의미한다.
- <199> 본 발명에 있어서, 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물의 구조가 상이한 유도체 (특히 치환 부위에 있어서)는 이들을 하기의 세 유형으로 분류하여 정의한다.
- <200> (1) β -위치 치환형:
- <201> (2- 및/또는 3-위치, 6- 및/또는 7-위치, 10- 및/또는 11-위치, 및 14- 및/또는 15-위치에 특정 치환기를 갖는

프탈로시아닌 화합물)

<202> (2) α -위치 치환형:

<203> (1- 및/또는 4-위치, 5- 및/또는 8-위치, 9- 및/또는 12-위치, 및 13- 및/또는 16-위치에 특정 치환기를 갖는 프탈로시아닌 화합물)

<204> (3) α , β -위치 혼합 치환형:

<205> (1- 내지 16-위치에 규칙성 없이 특정 치환을 갖는 프탈로시아닌 화합물)

<206> 본 발명에 있어서, 구조 (특히, 치환 부위)가 상이한 프탈로시아닌 화합물 유도체를, 상기 β -위치 치환형, α -위치 치환형 및 α , β -위치 혼합 치환형을 사용하여 기술한다.

<207> 본 발명에 사용되는 프탈로시아닌 유도체는, 예를 들면 [Shirai 및 Kobayashi 저, 프탈로시아닌 -화학 및 기능-, pp. 1-62, IBC] 및 [C.C. Leznoff 및 A.B.P. Lever, Phthalocyanines - Properties and Applications, pp. 1-54, VCH]에 기재되거나 언급된 방법, 또는 그와 유사한 방법을 조합하여 합성할 수 있다.

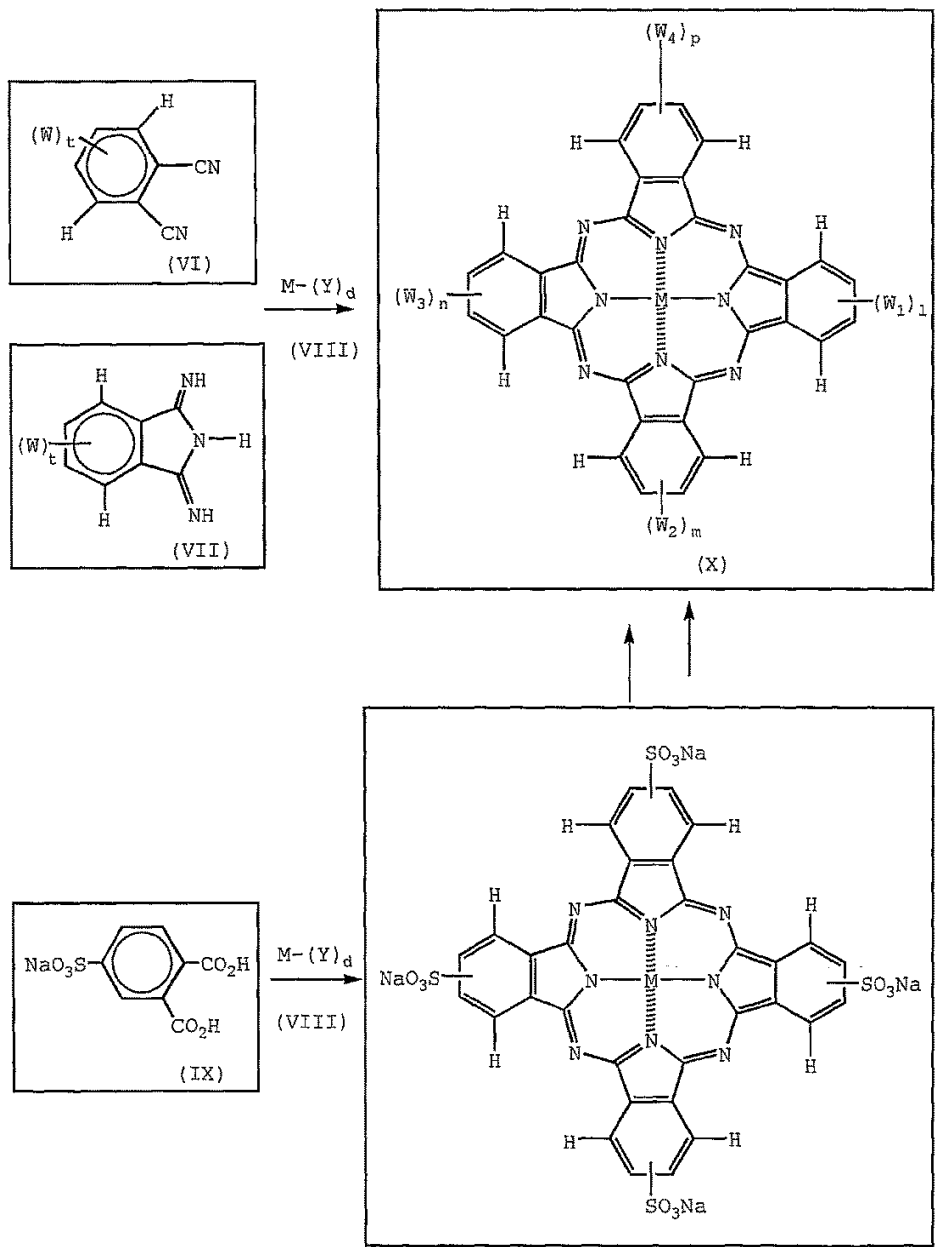
<208> 이제까지 보고된 프탈로시아닌 화합물은, 예를 들면 국제특허 00/17275, 00/08103, 00/08101 및 98/41853 및 JP-A-10-36471 호에 기재된 바와 같이 치환되지 않은 프탈로시아닌 화합물의 설폰화, 설포닐 염소화 또는 아미드화 반응을 통해 합성될 수 있다.

<209> 상기의 경우, (1) 설폰화는 프탈로시아닌 핵의 임의 부위에서 일어나고, (2) 설폰화되는 부위의 수는 제어하기 어렵다.

<210> 따라서, 설포기가 상기와 같은 반응 조건 하에 도입되는 경우, 생성물로 도입되는 설포기의 부위 및 수는 지정될 수 없고, 부득이하게 치환기의 수 또는 치환 부위가 상이한 것들의 혼합물이 수득된다.

<211> 프탈로시아닌 화합물이 상기와 같은 생성물로부터 출발하여 합성되는 경우, 화합물은 치환기의 수 또는 치환 부위가 상이한 화합물 몇 종을 함유하는 혼합물로서 수득되는데, 이는 치환된 설포모일기의 수 또는 이들의 치환 부위가 지정될 수 없기 때문이다.

<212> 반면, 본 발명의 화학식 I 내지 IV 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물로부터, 예를 들면 하기 화학식 VI 으로 표시되는 프탈로니트릴 유도체 및/또는 하기 화학식 VII 로 표시되는 디이미노이소인돌린 유도체를 하기 화학식 VIII 로 표시되는 금속 유도체와 반응시킴으로써 화학식 X 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물을 합성할 수 있다.



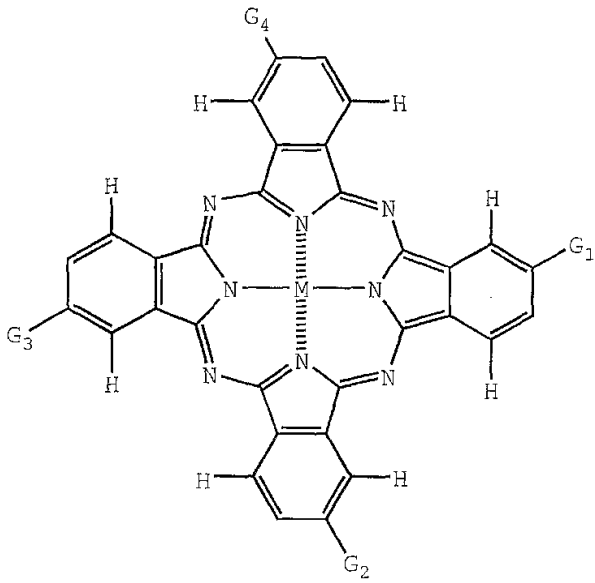
- <213>
- <214> 또한, 본 발명의 화학식 III 으로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은, 화학식 IX 로 표시되는 나트륨 4-설포프탈레이트 및 화학식 VIII 로 표시되는 금속 유도체를 반응시켜 프탈로시아닌 구리(II)-테트라나트륨 테트라설포네이트를 수득하고, 그로부터 상응하는 염화설포닐을 유도하고, 이를 목적하는 아민 또는 아닐린 유도체와 반응시킴으로써 합성할 수 있다 (예를 들면, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 는 W₁: {-SO₂N(R₂₁)(V₁₁)}, W₂: {-SO₂N(R₂₂)(V₁₂)}, W₃: {-SO₂N(R₂₃)(V₁₃)} 및 W₄: {-SO₂N(R₂₄)(V₁₄)}인 경우).
- <215> 화학식 VI 및/또는 화학식 VII에서, t 는 화학식 I 의 l, m, n 및 p 와 동일한 의미를 갖는다. 화학식 X에서, W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 는 각각 독립적으로 화학식 II 의 W₁: {-S(O)_{q1}-Z₁} , W₂: {-S(O)_{q2}-Z₂} , W₃: {-S(O)_{q3}-Z₃} 및 W₄: {-S(O)_{q4}-Z₄}를 나타내고/나타내거나, 화학식 III 의 W₁: {-SO₂N(R₂₁)(V₁₁)}, W₂: {-SO₂N(R₂₂)(V₁₂)}, W₃: {-SO₂N(R₂₃)(V₁₃)} 및 W₄: {-SO₂N(R₂₄)(V₁₄)}를 나타낸다.

화학식 VIII

<216> M-(Y)_d

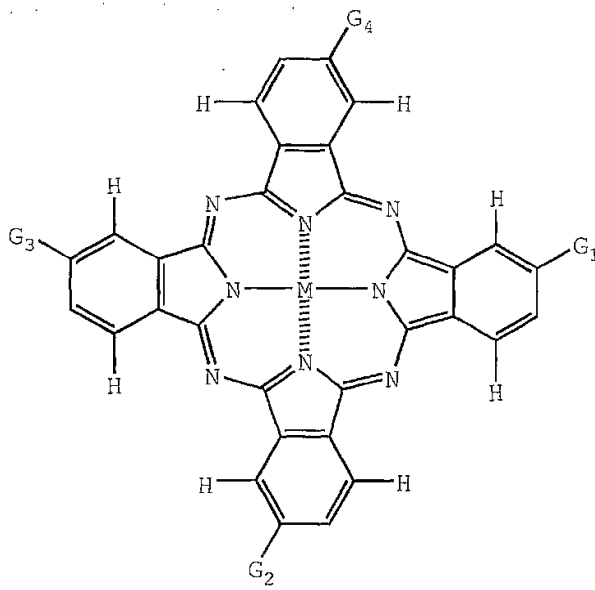
- <217> [식 중, M 은 화학식 I 내지 IV 의 M 과 동일한 의미를 가지고, Y 는 할로겐 원자, 아세테이트 음이온, 아세틸 아세토네이트 및 산소와 같은 1가 또는 2가 리간드를 나타내며, d 는 1 내지 4 의 정수를 나타낸다].
- <218> 화학식 VIII 로 표시되는 금속 유도체의 예로는 할로겐화물, 카르복실산 유도체, 황산염, 질산염, 카르보닐 화합물, 산화물 및 Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Pt 및 Pb의 착물이 포함된다. 이들의 특정예에는 염화구리, 브롬화구리, 요오드화구리, 염화니켈, 브롬화니켈, 아세트산니켈, 염화코발트, 브롬화코발트, 아세트산코발트, 염화철, 염화아연, 브롬화아연, 요오드화아연, 아세트산아연, 염화바나듐, 바나듐 옥시트리클로라이드, 염화팔라듐, 아세트산팔라듐, 염화알루미늄, 염화마그네슘, 아세트산망간, 아세틸 아세톤 망간, 염화납, 아세트산납, 염화인듐, 염화티탄 및 염화주석이 포함된다.
- <219> 사용되는 금속 유도체 및 화학식 VI으로 표시되는 프탈로니트릴 화합물의 양은 바람직하게는 몰비로 환산하여 1:3 내지 1:6 이다.
- <220> 금속 유도체 및 화학식 VII 로 표시되는 디이미노이소인돌린 유도체의 양은 바람직하게는 몰비로 환산하여 1:3 내지 1:6 이다.
- <221> 반응은 보통 용매의 존재 하에 수행된다. 용매로는, 비등점이 80℃ 이상, 바람직하게는 130℃ 이상인 유기 용매가 사용된다. 이의 예로는 n-아밀 알코올, n-헥산올, 시클로헥산올, 2-메틸-1-헵탄올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 1-옥탄올, 2-에틸헥산올, 벤질 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 에톡시에탄올, 프로폭시에탄올, 부톡시에탄올, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 트리클로로벤젠, 클로로나프탈렌, 설펀란, 니트로벤젠, 퀴놀린 및 우레아가 포함된다. 사용되는 용매의 양은 프탈로니트릴 화합물 질량 (즉, 중량)의 1 내지 100 배, 바람직하게는 5 내지 20 배이다.
- <222> 반응에 있어서, 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]-7-운데센 (DBU) 또는 몰리브덴산암모늄이 촉매로서 첨가될 수 있다. 이의 첨가량은 프탈로니트릴 화합물 및/또는 디이미노이소인돌린 유도체의 1 몰 당 0.1 내지 10 몰 배, 바람직하게는 0.5 내지 2 몰 배이다.
- <223> 반응 온도는 80 내지 300℃, 바람직하게는 100 내지 250℃, 더욱 바람직하게는 130 내지 230℃이다. 반응 온도가 80℃ 미만인 경우, 반응 속도는 극히 느린 반면, 반응 온도가 300℃를 초과하면, 프탈로시아닌 화합물의 분해가 일어날 수 있다.
- <224> 반응 시간은 2 내지 20 시간, 바람직하게는 5 내지 15 시간, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 시간이다. 반응 시간이 2 시간 미만이면, 미반응 원료 물질이 대량으로 잔존하는 반면, 반응 시간이 20 시간을 초과하면, 프탈로시아닌 화합물의 분해가 일어날 수 있다.
- <225> 상기 반응에 의해 수득되는 생성물은 유기 합성 반응에서의 통상적인 후처리 방법에 따라 처리된 후, 정제를 거치지거나 거치지 않고, 상업적 제품으로서 사용된다.
- <226> 후처리는 이온성 친수성 기의 상대 양이온으로서 리튬 이온을 제공하는 처리이어야 한다.
- <227> 더욱 구체적으로는, 예를 들면 반응계로부터 단리된 생성물은 정제 없이, 또는 재결정화 및 예를 들면 칼럼 크로마토그래피 (예를 들면, 젤 투과 크로마토그래피 (SEPHADEX™ LH-20, Pharmacia 제조)에 의한 정제 과정을 개별적으로 또는 조합하여 수행한 후 상업적 제품으로서 제공될 수 있다.
- <228> 또한, 반응의 종료 후, 반응 용매가 증류에 의해 제거되거나 제거되지 않은 채, 생성물이 물 또는 얼음에 넣어진 후 중화되거나 중화되지 않으며, 단리된 생성물은 정제 없이, 또는 재결정화 및 예를 들면 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제 과정을 개별적으로 또는 조합하여 수행한 후에 상업적 제품으로서 제공될 수 있다.
- <229> 또한, 반응의 종료 후, 반응 용매가 증류에 의해 제거되거나 제거되지 않은 채, 생성물이 중화되거나 중화되지 않은 채 물 또는 얼음에 넣어진 후, 유기 용매/수용액으로 추출되고, 추출된 생성물은 정제 없이, 또는 재결정화 및 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제 과정을 개별적으로 또는 조합하여 수행한 후 상업적 제품으로서 제공될 수 있다.
- <230> 상기와 같이 수득된 화학식 I, II, III 및 IV 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은 보통 하기 화학식 a-1 내지 a-4 로 표시되는 화합물을 포함한다. 이들 4 종의 화합물은 G₁ 내지 G₄ 의 치환 부위가 상이한 이성질체이다.

<231> [화학식 a-1]



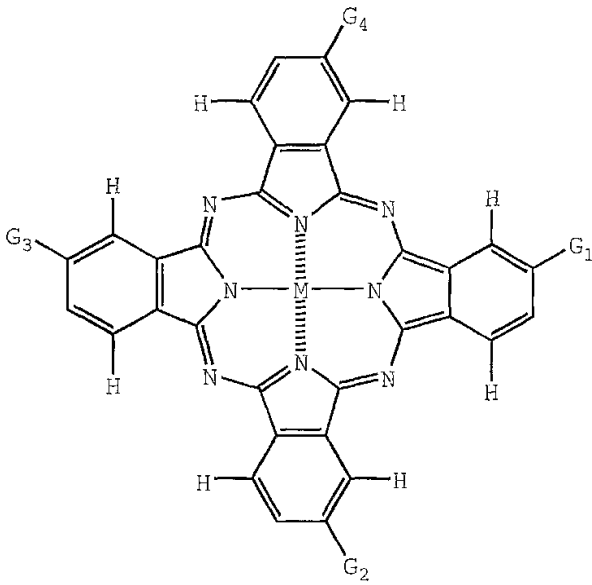
<232>

<233> [화학식 a-2]



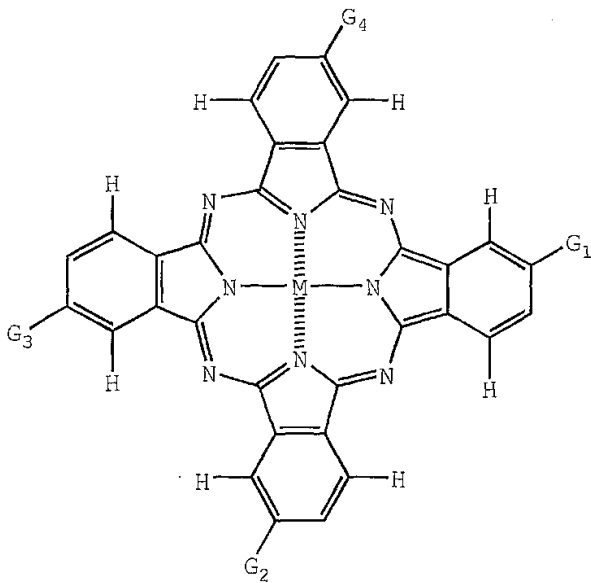
<234>

<235> [화학식 a-3]



<236>

<237> [화학식 a-4]



<238>

<239> 화학식 a-1 내지 a-4 로 표시되는 화합물은 β-위치 치환형 화합물 (2- 및/또는 3-위치, 6- 및/또는 7-위치, 10- 및/또는 11-위치, 및 14- 및/또는 15-위치에 특정 치환기를 갖는 프탈로시아닌 화합물)이며, α-위치 치환형 및 α, β-위치 혼합 치환형과는 구조적으로 (치환 부위) 완전히 상이하다. 상기 구조적 특징은 내구성의 향상에 있어 매우 중요하다.

<240> 어떤 치환형에서든지, 예를 들면 화학식 I 의 W₁, W₂, W₃ 및 W₄ 로 표시되는 특정 치환기는 내구성의 향상에 있어서 매우 중요하다.

<241> 또한, 내구성의 향상에 있어 매우 중요한 구조적 특징은, 특정 수의 특정 치환기 (W₁, W₂, W₃, W₄)가 프탈로시아닌 모핵의 특정 부위 (β-위치 치환형)에 도입된 화합물 {예를 들면, 프탈로시아닌 모핵의 경우, 상기 특정 치환기 중 적어도 하나 이상이 (2-위치 및/또는 3-위치), (6-위치 및/또는 7-위치), (10-위치 및/또는 11-위치) 및 (14-위치 및/또는 15-위치)의 각 쌍에 함유된다}이다.

<242> 특정 스펙트럼 흡광 특성 (흡광도 비 b/a < 0.8; 응집 상태의 촉진)을 갖는 수용성 프탈로시아닌 화합물의 구조적 특징에 있어서, 특정 수의 특정 치환기 (W₁, W₂, W₃ 및 W₄, 특히 이들은 전자끄는 기, 바람직하게는 설파모일

기 또는 설폰닐기이다)가 프탈로시아닌 모핵의 특정 부위 (β -위치 치환형)에 도입된 화합물이 응집 상태가 촉진되기 때문에 화상의 내구성 및 색채의 관점에서 가장 바람직한 구조라는 것이 발견되었다.









<243> 본 발명에 있어서, 이온성 친수성 기의 상대 양이온이 리튬 이온인 경우, 물 및 수산화성 유기 용매에서의 용해도가 다른 양이온 중에 비해 현저히 향상됨이 발견되었다. 또한, 본 발명의 스펙트럼 흡광 특성을 만족시키고 응집 상태의 형성이 촉진된 프탈로시아닌 화합물에서는, 상대 양이온이 리튬 이온인 경우, 스펙트럼 흡광 특성이 변하지 않고, 화상의 내구성 및 색채의 저하 없이 기록 재료 표면에 청동 현상이 일어나는 것이 방지될 수 있다.

<244> 본 발명에서 참조되는 오존 가스 내성은 오존 가스에 대한 내성으로 표시되며, 오존 가스 이외의 산화성 대기에 대한 내성 (내구성)을 포함한다. 즉, 본 발명에 따른 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물은, 일반 환경에 존재하는 산화성 가스, 예컨대 자동차의 배기 가스에 대부분 함유되는 산화질소, 화력 발전소 또는 공장으로부터의 배기 가스에 대부분 함유되는 산화황, 태양광에 기인하는 상기 가스의 광화학적 라디칼 연쇄반응에 의해 생성되는 오존 가스, 산소-질소 또는 산소-수소 라디칼에 풍부한 광화학적 스모그, 및 특수 화학약품을 사용하는 장소, 예를 들면 미장원에서 발생하는 과산화수소 라디칼에 대해 강한 내성을 갖는 것을 특징으로 한다. 따라서, 화상 수명이 옥외 광고판 및 철도 시설물의 안내판과 같은 화상의 산화성 열화에 의해 제한되는 경우, 오존 가스 내성은 본 발명의 프탈로시아닌 화합물을 화상-형성 재료로 사용함으로써 개선될 수 있다.

<245> 본 발명의 화학식 I 로 표시되는 프탈로시아닌 화합물의 특정 예를 하기 표에 기술하나 (화합물 101 내지 215), 본 발명의 프탈로시아닌 화합물이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<246> 표에서는 (R_1R_4), (R_2R_3), (R_5R_8), (R_6R_7), (R_9R_{12}), ($R_{10}R_{11}$), ($R_{13}R_{16}$) 및 ($R_{14}R_{15}$)의 각 쌍의 특정 예가 불규칙적인 순서로 독립적으로 나타내어진다.

표 1

화합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
101	Cu	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
102	Cu	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
103	Cu	H , H	H, —so—  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —so—  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —so—  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —so—  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
104	Cu	H , H	H, —so ₂ —  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —so ₂ —  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —so ₂ —  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —so ₂ —  —O(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
105	Cu	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li

<247>

표 2

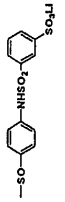
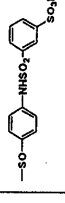
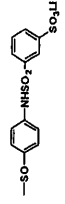
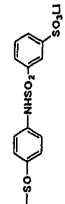
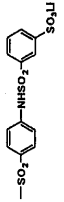
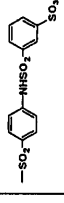
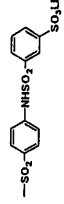
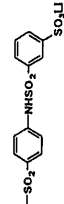
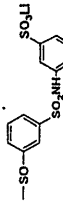
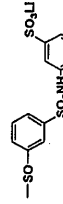
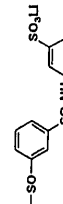
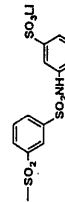
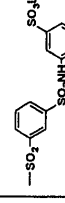
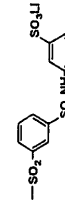
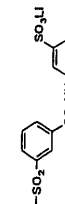
회합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
106	Cu	H, H , H	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H, H , H	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H, H , H	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H, H , H	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
107	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
108	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
109	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
110	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 

표 3

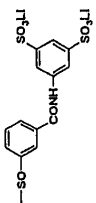
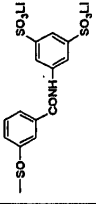
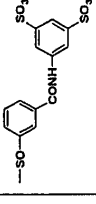
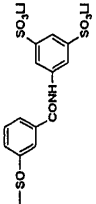
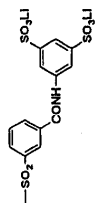
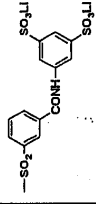
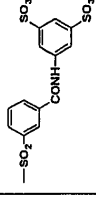
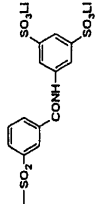
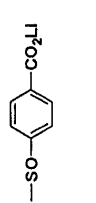
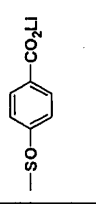
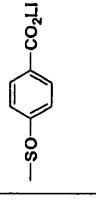
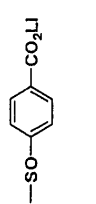
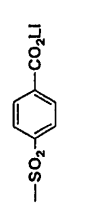
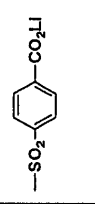
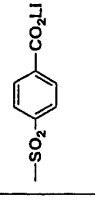
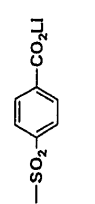
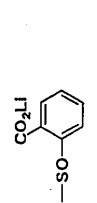
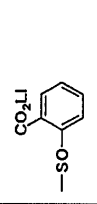
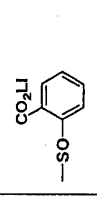
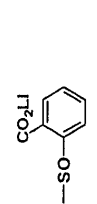
화합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
111	Cu	H, H, H		H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
112	Cu	H, H, H		H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
113	Cu	H, H, H		H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
114	Cu	H, H, H		H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
115	Cu	H, H, H		H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

표 4

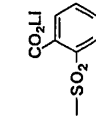
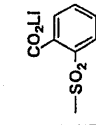
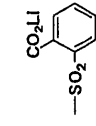
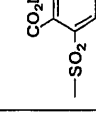
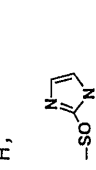
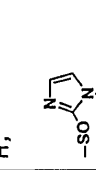
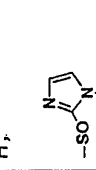
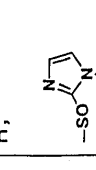
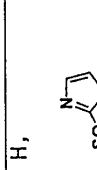
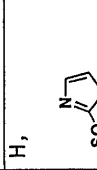
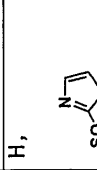
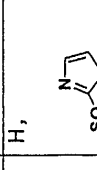
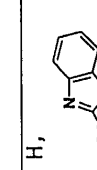
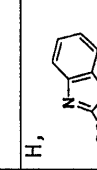
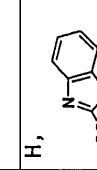
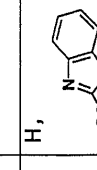
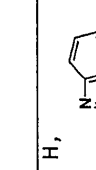
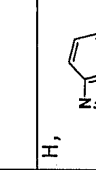
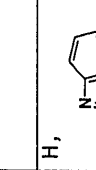
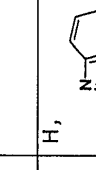
화합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₃ R ₄	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
116	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
117	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
118	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
119	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
120	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 

표 5

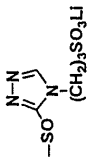
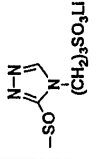
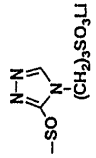
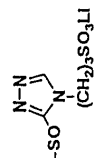
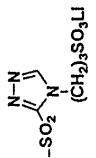
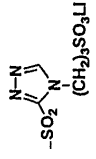
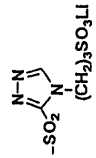
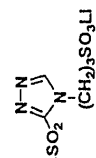
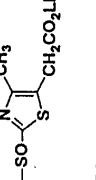
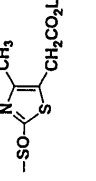
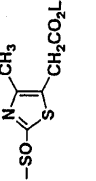
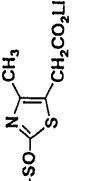
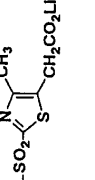
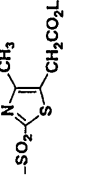
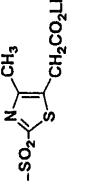
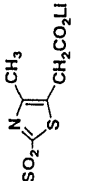
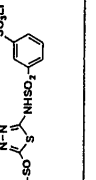
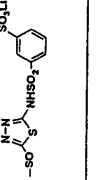
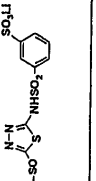
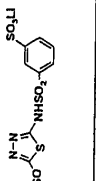
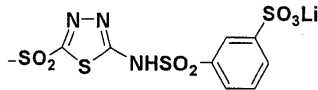
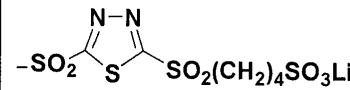
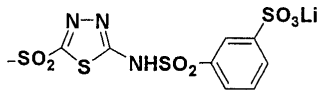
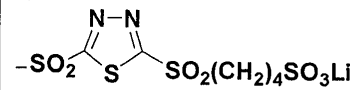
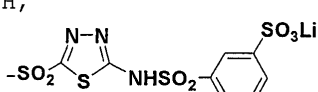
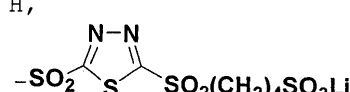
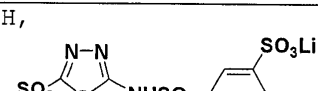
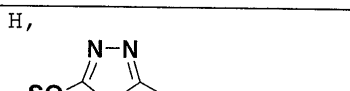
회합분	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
1 2 1	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
1 2 2	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
1 2 3	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
1 2 4	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 
1 2 5	Cu	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 	H, H , H	H, 

표 6a

화합물	126	127
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<252>

표 6b

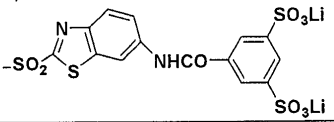
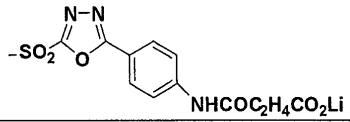
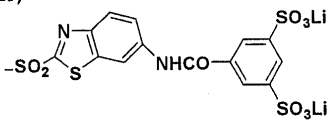
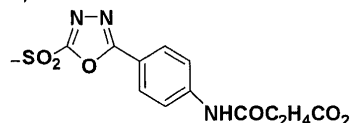
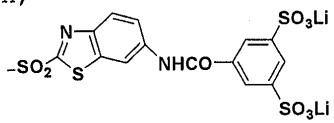
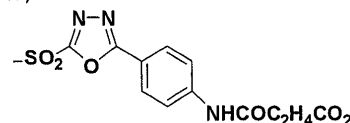
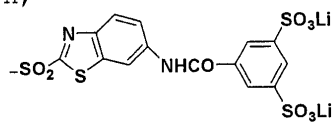
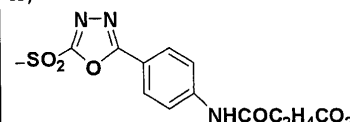
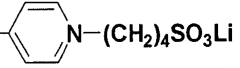
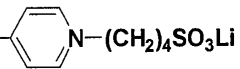
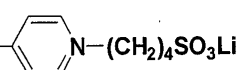
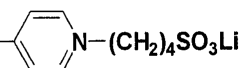
화합물	128	129
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 6c

화합물	130
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, $\text{—SO}_2\text{—}$ 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, $\text{—SO}_2\text{—}$ 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, $\text{—SO}_2\text{—}$ 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, $\text{—SO}_2\text{—}$ 

<254>

표 7

화합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₈ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
131	Cu	H , H	-Cl, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-Cl, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-Cl, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-Cl, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li
132	Cu	H , H	-OCH ₃ , -SO ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-OCH ₃ , -SO ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-OCH ₃ , -SO ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-OCH ₃ , -SO ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li
133	Cu	H ,	-CN, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H	-CN, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H	-CN, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H	-CN, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₄ SO ₃ Li
134	Ni	H , H	-SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	-SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li , -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li
135	Zn	H , H	H, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, -SO ₂ ⁻ (CH ₂) ₃ SO ₃ Li

표 8a

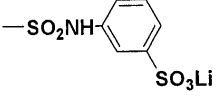
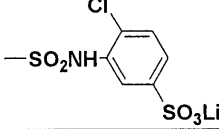
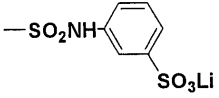
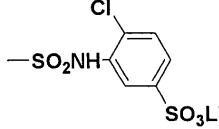
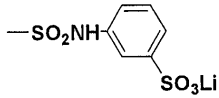

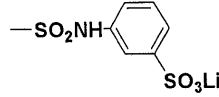
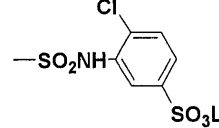
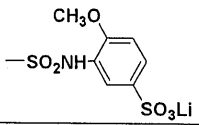
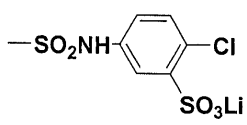
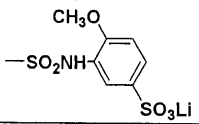
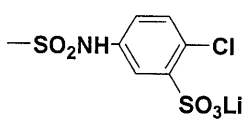
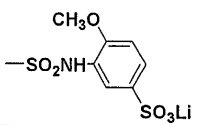
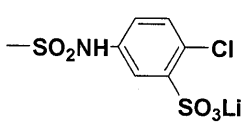
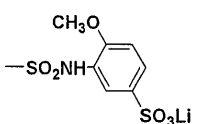
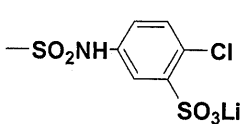
화합물	136	137
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 8b

화합물	138	139
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃		
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇		
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁		
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅		

<257>

표 8c

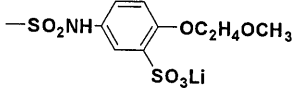
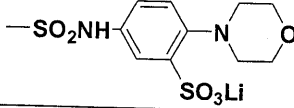
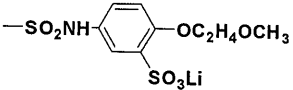
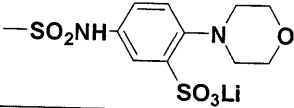
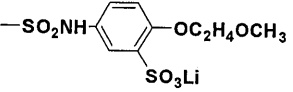
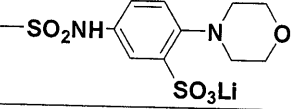
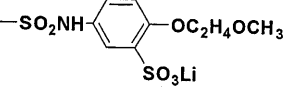
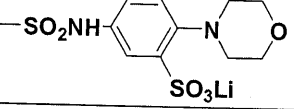
화합물	140	141
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 8d

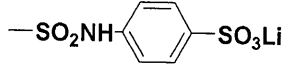
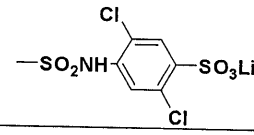
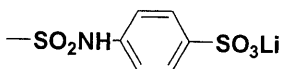
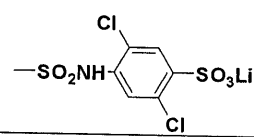
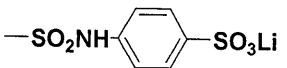
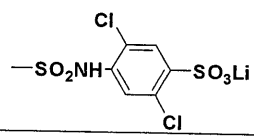
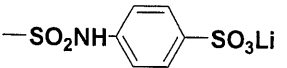
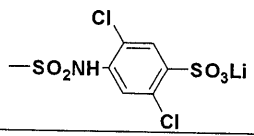
화합물	142	143
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃		
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇		
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁		
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅		

표 8e

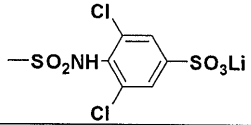
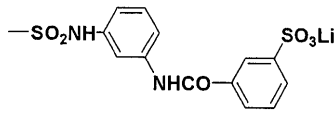
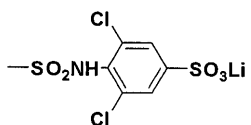
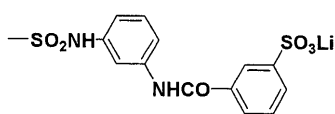
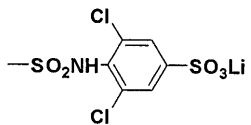
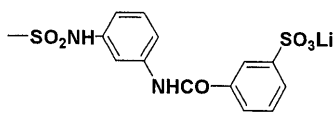
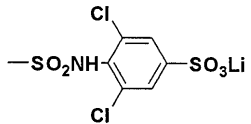
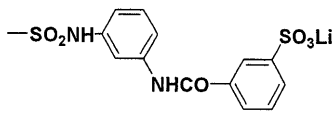
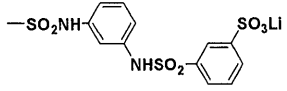
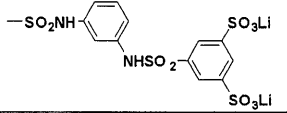
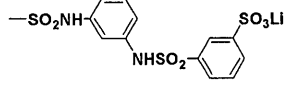
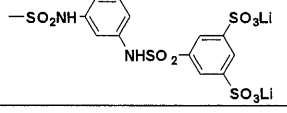
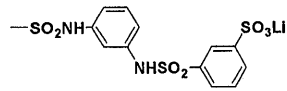
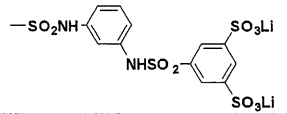
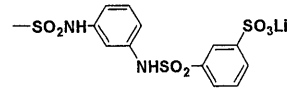
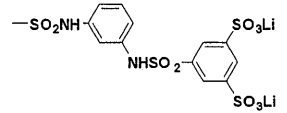
화합물	144	145
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 9a

화합물	146	147
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<261>

표 9b

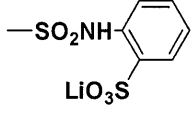
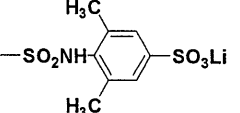
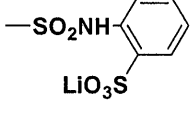
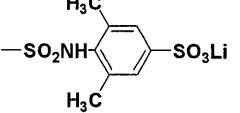
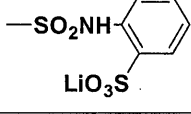
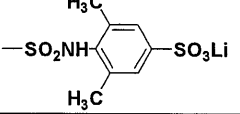
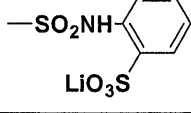
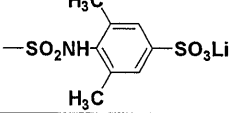
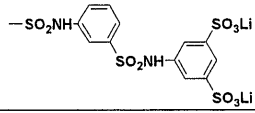
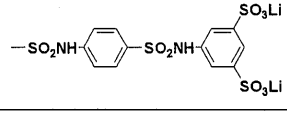
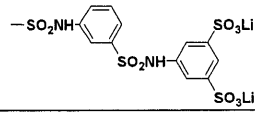
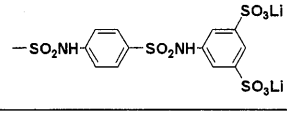
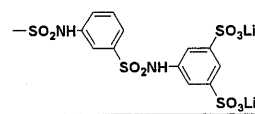
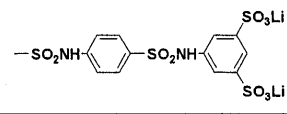
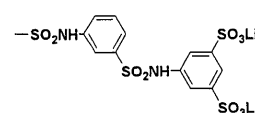
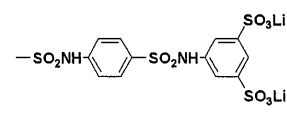
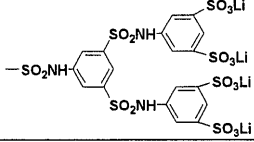
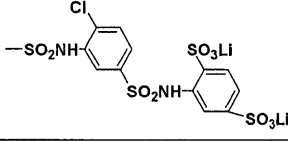
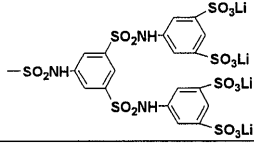
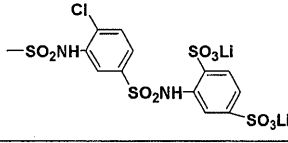
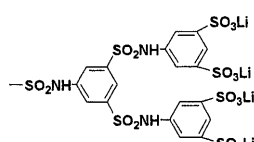
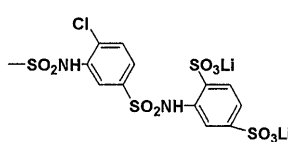
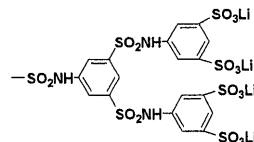
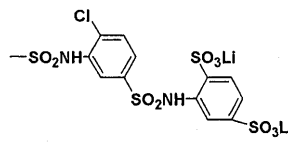
화합물	148	149
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 9c

화합물	150	151
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<263>

표 9d

화합물	152	153
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<264>

표 9e

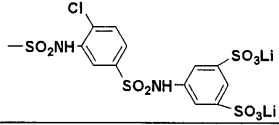
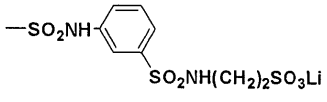
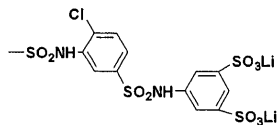
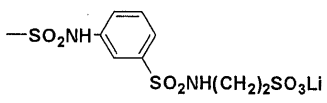
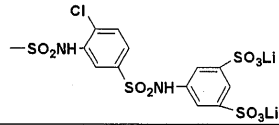
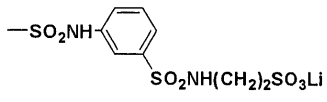
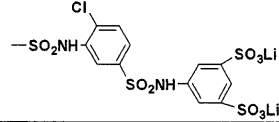
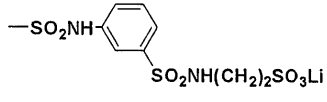
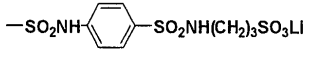
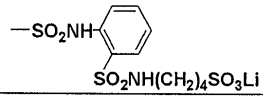
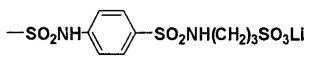
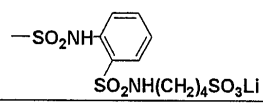
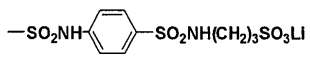
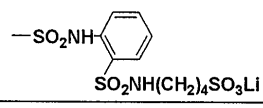
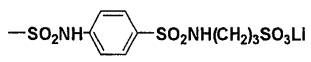
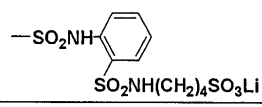
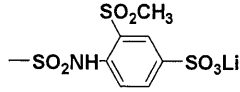
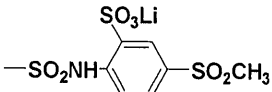
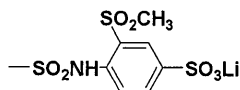
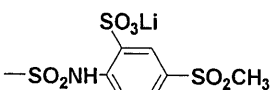
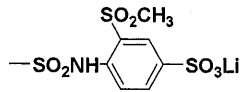
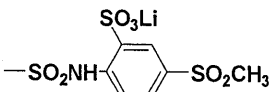
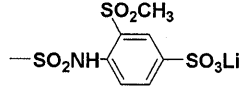
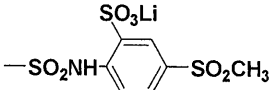
화합물	154	155
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 10a

화합물	156	157
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃		
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇		
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁		
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅		

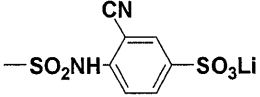
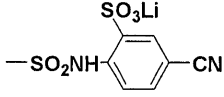
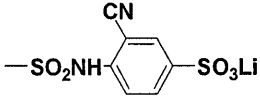
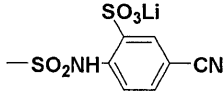
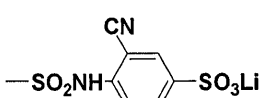
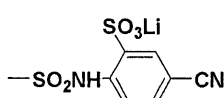
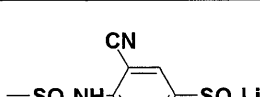
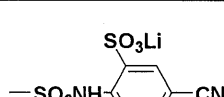
<266>

표 10b

화합물	158	159
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃		
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇		
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁		
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅		

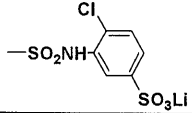
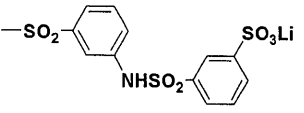
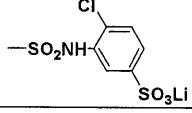
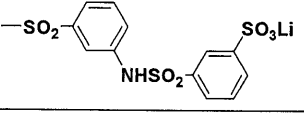
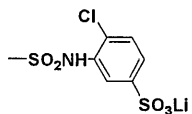
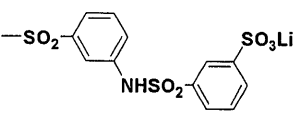
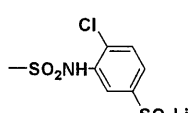
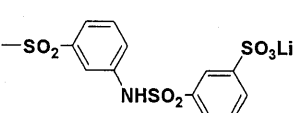
<267>

표 10c

화합물	160	161
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

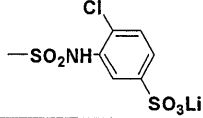
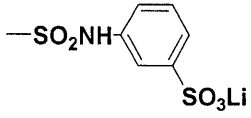
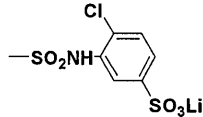
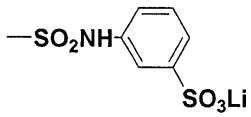
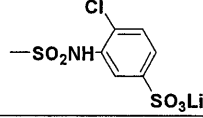
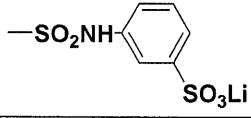
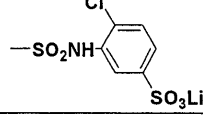
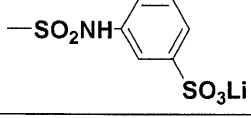
<268>

표 10d

화합물	162	163
M	Zn	Ni
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<269>

표 10e

화합물	164	165
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

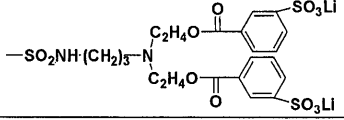
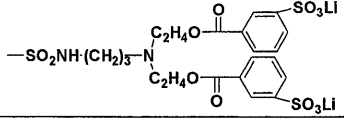
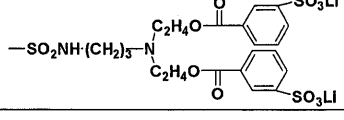
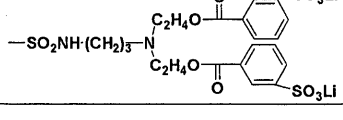
<270>

표 11

회합번호	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
166	Cu	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI
167	Cu	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-
168	Cu	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-
169	Cu	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-
170	Cu	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-	H, H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ LI LIO ₃ S-

<271>

표 12a

화합물	171	172
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 

<272>

표 12b

화합물	173	174
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li

<273>

표 12c

화합물	175
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ NH·(CH ₂) ₃ —N / \ C ₂ H ₄ SO ₃ Li C ₂ H ₄ SO ₃ Li
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ NH·(CH ₂) ₃ —N / \ C ₂ H ₄ SO ₃ Li C ₂ H ₄ SO ₃ Li
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ NH·(CH ₂) ₃ —N / \ C ₂ H ₄ SO ₃ Li C ₂ H ₄ SO ₃ Li
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ NH·(CH ₂) ₃ —N / \ C ₂ H ₄ SO ₃ Li C ₂ H ₄ SO ₃ Li

<274>

표 13a

화합물	176	177
M	Zn	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$

<275>

표 13b

화합물	178	179
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{matrix} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{matrix} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{matrix} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{matrix} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{matrix}$

<276>

표 13c

화합물	180
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li

<277>

표 14a

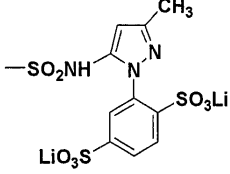
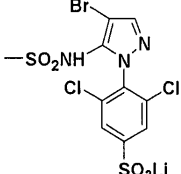
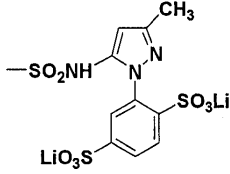
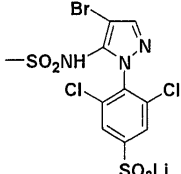
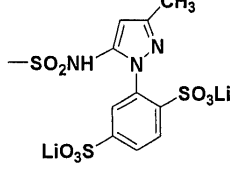
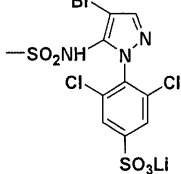
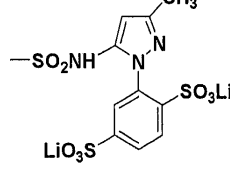
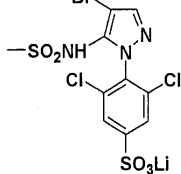
화합물	181	182
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₆	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 14b

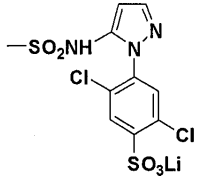
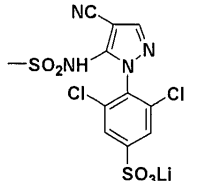
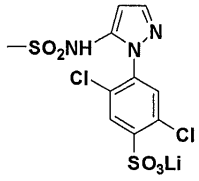
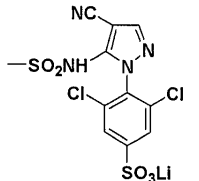
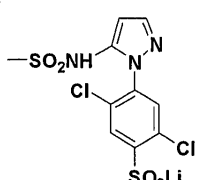
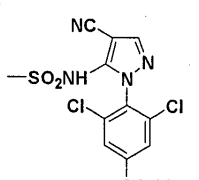
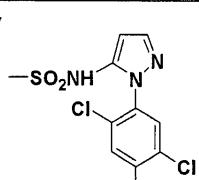
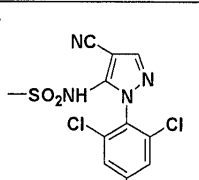
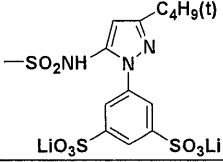
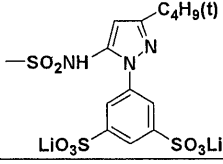
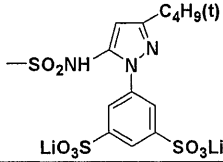
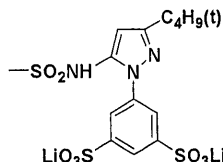
화합물	183	184
M	Ni	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 14c

화합물	185
M	Zn
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

<280>

표 15a

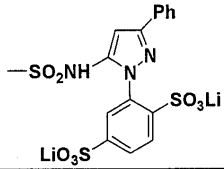
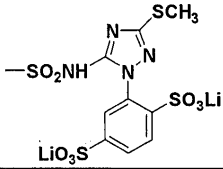
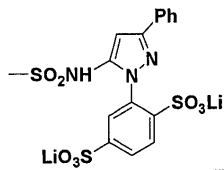
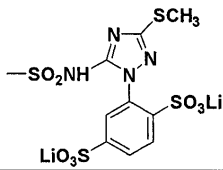
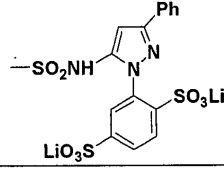
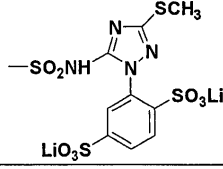
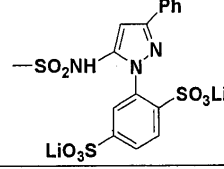
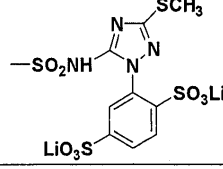
화합물	186	187
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 15b

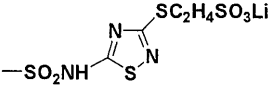
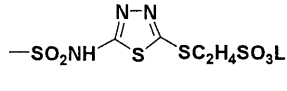
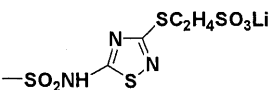
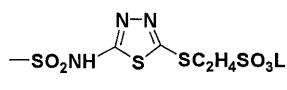
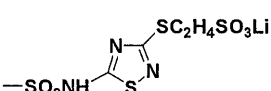
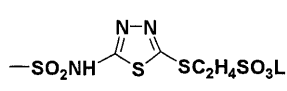
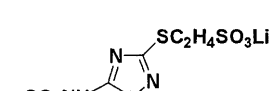
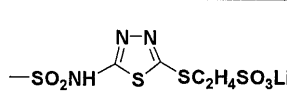
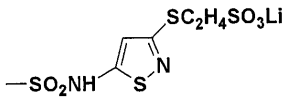
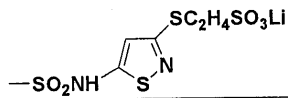
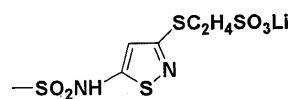
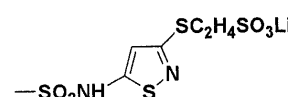
화합물	188	189
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 15c

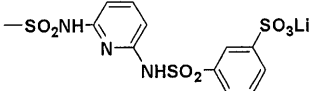
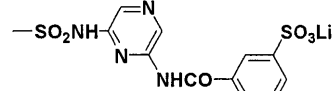
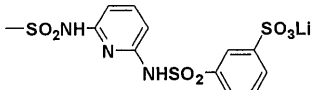
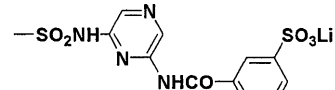
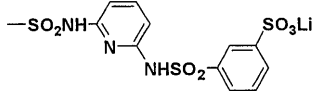
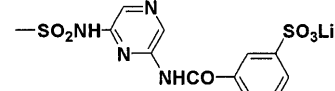
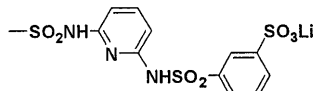
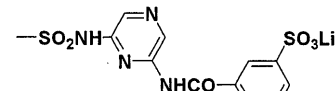
화합물	190
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

<283>

표 16

화합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
191	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI
192	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH SO ₃ LI
193	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH C ₃ H ₅ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH C ₃ H ₅ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH C ₃ H ₅ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH C ₃ H ₅ SO ₃ LI
194	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH (CH ₂) ₄ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH (CH ₂) ₄ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH (CH ₂) ₄ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH (CH ₂) ₄ SO ₃ LI
195	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH Ph NC (CH ₂) ₄ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH Ph NC (CH ₂) ₄ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH Ph NC (CH ₂) ₄ SO ₃ LI	H, H H, H	H, -SO ₂ NH Ph NC (CH ₂) ₄ SO ₃ LI

표 17a

화합물	196	197
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<285>

표 17b

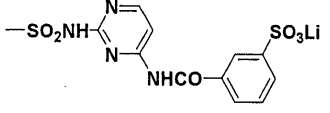
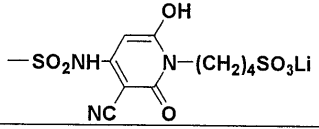
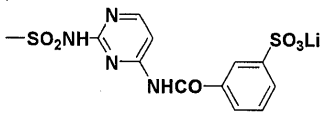
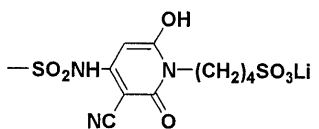
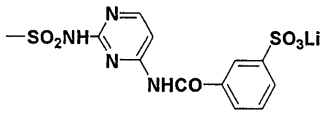
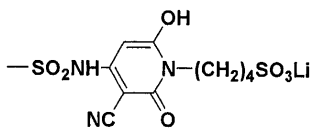
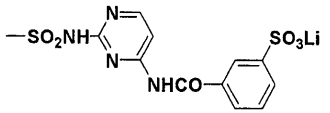
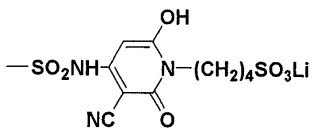
화합물	198	199
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 17c

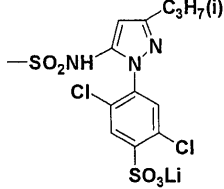
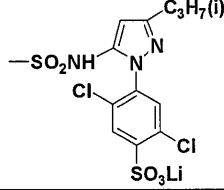
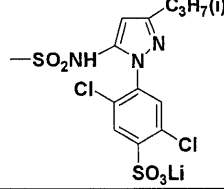
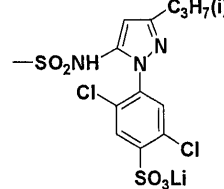
화합물	200
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, SCH ₃
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, SCH ₃
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, SCH ₃
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, SCH ₃
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

표 18a

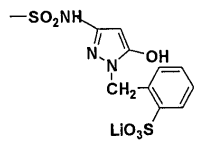
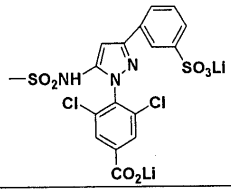
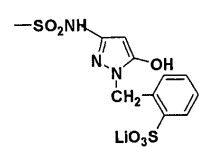
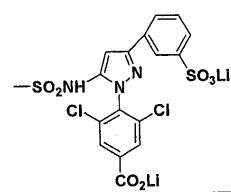
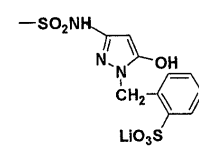
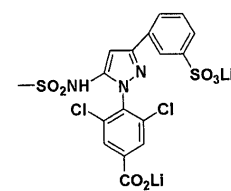
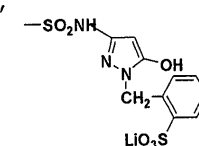
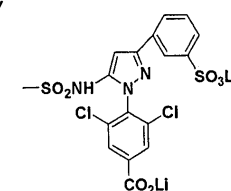
화합물	201	202
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 18b

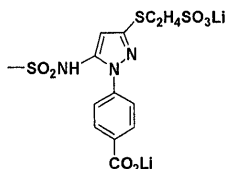
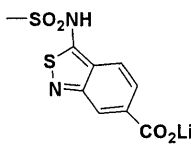
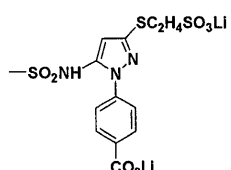
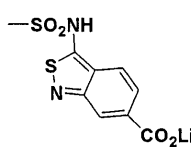
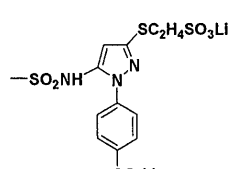
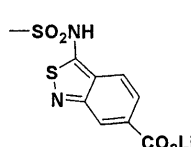
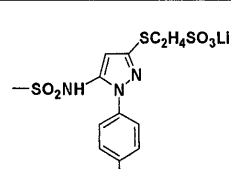
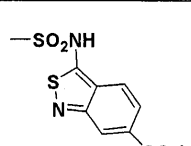
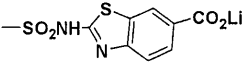
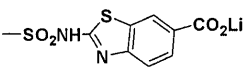
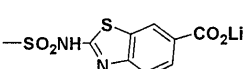
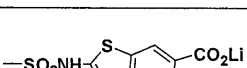
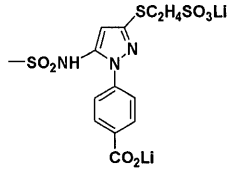
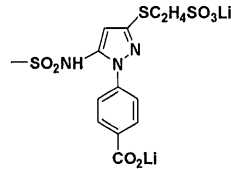
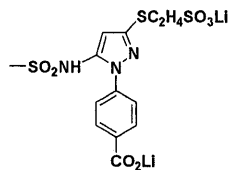
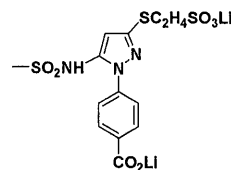
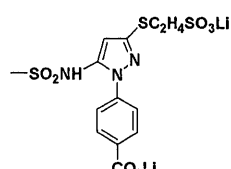
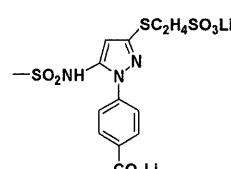
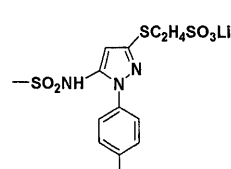
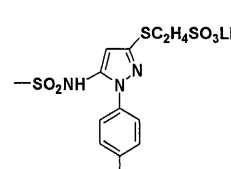
화합물	203	204
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 18c

화합물	205
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

<290>

표 19a

화합물	206	207
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, Cl	H, SCH ₃
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, Cl	H, SCH ₃
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, Cl	H, SCH ₃
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, Cl	H, SCH ₃
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

<291>

표 19b

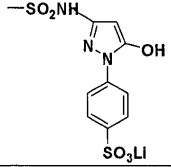
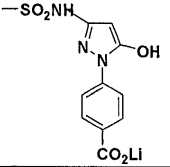
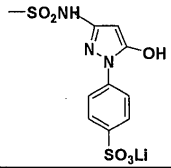
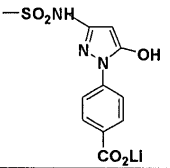
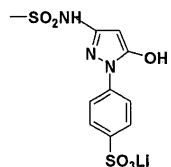
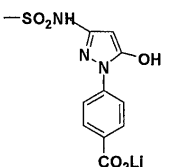
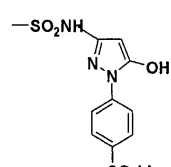
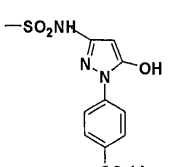
화합물	208	209
M	Cu	Ni
R ₁ , R ₄	H, Cl	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, Cl	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, Cl	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, Cl	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

표 19c

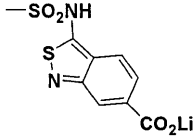
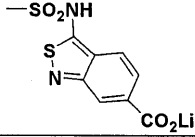

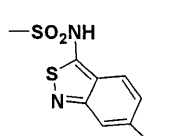
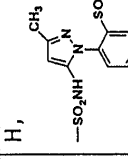
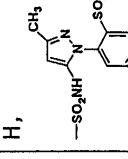
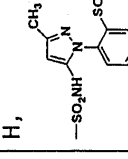
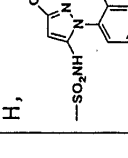
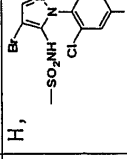
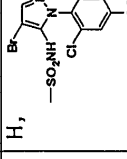
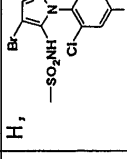
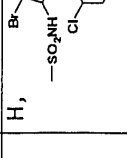
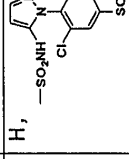
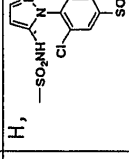
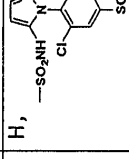
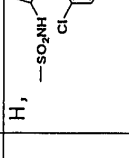
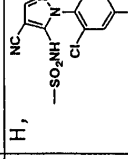
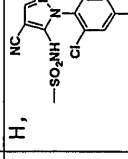
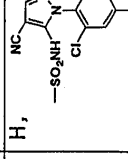
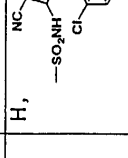
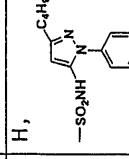
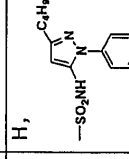
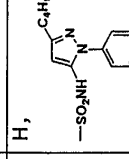
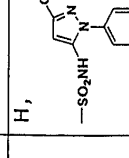
화합물	210
M	Zn
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

표 20

화합물	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₁ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
211	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
212	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
213	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
214	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 
215	Cu	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 	H, H, H	H, 

<294>

<295>

본 발명의 프탈로시아닌 화합물의 용도의 예에는 화상, 특히 채색 화상의 형성을 위한 재료가 포함된다. 이의 특정예로는 하기에 상세히 기술할 잉크 분사식 기록 재료, 감열성 전사형 화상 기록 재료, 감압성(pressure-sensitive) 기록 재료, 전자사진 시스템을 사용한 기록 재료, 전사형 할로겐화는 감광성 재료, 인쇄용 잉크 및 기록용 펜이 포함된다. 이들 중, 바람직한 것은 잉크 분사식 기록 재료, 감열성 전사형 화상 기록 재료 및 전자사진 시스템을 사용한 기록 재료이며, 더욱 바람직한 것은 잉크 분사식 기록 재료이다. 본 발명의 프탈로시아닌 화합물은 또한, 미국 특허 4,808,501 호 및 JP-A-6-35182 호에 기재된 LCD 및 CCD와 같은 고체 화상 카메라 부품에 사용되는 컬러 필터의 다양한 섬유를 염색하기 위한 염료 용액에 적용될 수도 있다.

<296>

본 발명의 화합물은 치환기에 의해 용해성 및 열전달과 같은 사용에 적당한 물리적 특성을 가지도록 조정될 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물은 화합물이 사용되는 시스템에 따라 균일하게 용해된 상태, 유화 분산액과 같은 분산 및 용해된 상태, 또는 고체 분산 상태로 사용될 수 있다.

- <297> 본 발명의 잉크를 함유하는 잉크 분사법용 잉크에 대해 하기에 기술한다. 잉크 분사법용 잉크는 상술한 프탈로시아닌 화합물을 친유성 또는 수성 매질에 용해시키고/시키거나 분산시켜서 제조할 수 있다. 바람직하게는, 수성 매질이 사용된다. 원하는 경우, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 기타 첨가제가 함유된다. 기타 첨가제의 예에는 건조 억제제 (습윤제), 변색 억제제, 유화 안정화제, 투과 촉진제, 자외선 흡수제, 방부제, 살진균제, pH 조정제, 표면장력 조정제, 소포제, 점도 조절제, 분산제, 분산 안정화제, 녹방지제 및 킬레이트화제와 같은 공지된 첨가제가 포함된다. 이들 각종 첨가제는 수용성 잉크의 경우 잉크 용액에 직접 첨가된다. 유용성 염료가 분산액의 형태로 사용되는 경우, 첨가제는 일반적으로 염료 분산액의 제조 후에 분산액에 첨가되지만, 제조 시 오일 또는 수성상에 첨가될 수도 있다.
- <298> 건조 억제제는 잉크 분사식 기록 시스템에 사용되는 노즐의 잉크 분사 포트(port)에서의 잉크 분사법용 잉크의 건조로 인한 막힘의 발생을 방지하는 목적으로 적합하게 사용된다.
- <299> 건조 억제제는 바람직하게는 증기압이 물보다 낮은 수용성 유기 용매이다. 이의 특정예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 티오디글리콜, 디티오디글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,2,6-헥산트리올, 아세틸렌 글리콜 유도체, 글리세린 및 트리메틸올프로판으로 대표되는 다가 알코올; 다가 알코올의 저급 알킬 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노메틸 (또는 에틸) 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 (또는 에틸) 에테르 및 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 (또는 부틸) 에테르; 헤테로시클릭 고리, 예컨대 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 및 N-에틸모르폴린; 황-함유 화합물, 예컨대 설펜, 디메틸설펜사이드 및 3-설펜; 다작용기성 화합물, 예컨대 디아세톤 알코올 및 디에탄올아민; 및 우레아 유도체가 포함된다. 이들 중, 글리세린 및 디에틸렌 글리콜과 같은 다가 알코올이 바람직하다. 이들 건조 억제제는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 건조 억제제는 바람직하게는 잉크 중에 10 내지 50 중량%의 양으로 함유된다.
- <300> 투과 촉진제는 잉크 분사법용 잉크가 종이 내로 잘 침투하게 하는 목적으로 적합하게 사용된다. 사용될 수 있는 투과 촉진제의 예로는 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 디(트리)에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 1,2-헥산디올과 같은 알코올, 나트륨 라우릴설펜레이트, 나트륨 올레에이트 및 비이온성 계면활성제가 포함된다. 투과 촉진제를 잉크에 5 내지 30 중량%로 첨가함으로써 충분히 높은 효과를 얻을 수 있다. 투과 촉진제는 바람직하게는 인쇄된 글자가 번지거나 인쇄가 뒤에서 비치지 않을 정도의 양의 범위 내에서 사용된다.
- <301> 자외선 흡수제는 화상의 보관성을 향상시키는 목적으로 사용된다. 사용될 수 있는 자외선 흡수제의 예로는 JP-A-58-185677, JP-A-61-190537, JP-A-2-782, JP-A-5-197075 및 JP-A-9-34057 호에 기재된 벤조트리아졸-기제 화합물, JP-A-46-2784, JP-A-5-194483 및 미국특허 3,214,463 호에 기재된 벤조페논-기제 화합물, JP-B-48-30492, JP-B-56-21141 및 JP-A-10-88106 호에 기재된 신남산-기제 화합물, JP-A-4-298503, JP-A-8-53427, JP-A-8-239368, JP-A-10-182621 및 일본특허출원 공개공보 8-501291 호에 기재된 트리아진-기제 화합물, Research Disclosure 24239 호에 기재된 화합물, 및 스틸벤-기제 화합물 및 벤즈옥사졸-기제 화합물로 대표되는 소위 형광 증백제인, 자외선을 흡수하여 형광을 발산하는 화합물이 포함된다.
- <302> 변색 억제제는 화상의 보관성을 향상시키는 목적으로 사용된다. 사용될 수 있는 변색 억제제의 예로는 다양한 유기 변색 억제제 및 금속 착물-기제 변색 억제제가 포함된다. 유기 변색 억제제의 예로는 히드로퀴논, 알콕시페놀, 디알콕시페놀, 페놀, 아닐린, 아민, 인단, 크로만, 알콕시아닐린 및 헤테로시클릭 고리가 포함된다. 금속 착물의 예에는 니켈 착물 및 아연 착물이 포함된다. 보다 구체적으로, Research Disclosure 17643 (항목 VII-I 내지 VII-J), 15162, 18716 (650 면, 좌측 칼럼), 36544 (527 면), 307105 (872 면) 및 15162 호에 언급된 특허에 기재된 화합물, 및 JP-A-62-215272 (127 내지 137 면)에 기재된 대표적 화합물 및 예시적 화합물의 화학식에 포함된 화합물이 사용될 수 있다.
- <303> 살진균제의 예로는 나트륨 데히드로아세테이트, 나트륨 벤조에이트, 나트륨 피리딘티온-1-옥사이드, 에틸 p-히드록시벤조에이트, 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온 및 그의 염이 포함된다. 살진균제는 바람직하게는 0.02 내지 1.00 중량%의 양으로 잉크 중에 사용된다.
- <304> pH 조정제로는, 상술한 중화제 (예를 들면, 유기 염기, 무기 알칼리)가 사용될 수 있다. pH 조정제는 잉크 분사법용 잉크의 보관 안정성을 향상시키는 목적으로 사용되며, 바람직하게는 잉크 분사법용 잉크가 pH 6 내지 10, 더욱 바람직하게는 pH 7 내지 10으로 조정되도록 첨가된다.
- <305> 계면장력 조정제에는 비이온성, 양이온성 및 음이온성 계면활성제가 포함된다. 본원에서, 본 발명의 잉크 분사법용 잉크의 계면장력은 바람직하게는 25 내지 70 mN/m, 더욱 바람직하게는 25 내지 60 mN/m 이다. 또한,

본 발명의 잉크 분사범용 잉크의 점도는 바람직하게는 30 mPa.s 이하, 더욱 바람직하게는 20 mPa.s 이하이다.

계면활성제의 바람직한 예에는 지방산 염, 알킬황산 에스테르 염, 알킬벤젠설포네이트, 알킬나프탈렌설포네이트, 디알킬설포석시네이트, 알킬인산 에스테르 염, 나프탈렌설포산 포르말린 축합물 및 폴리옥시에틸렌알킬황산 에스테르 염과 같은 음이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬알릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 알킬아민, 글리세린 지방산 에스테르 및 옥시에틸렌 옥시프로필렌 블록 공중합체와 같은 비이온성 계면활성제가 포함된다. 또한, 아세틸렌-기재 폴리옥시에틸렌 옥사이드 계면활성제인 SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 사 제조)가 바람직하게 사용된다. 또한, N,N-디메틸-N-알킬아민 옥사이드와 같은 아민 옥사이드류 양쪽성 계면활성제가 바람직하다. 또한, JP-A-59-157636 호 ((37) 내지 (38) 면) 및 Research Disclosure 308119 (1989)에 기재된 계면활성제가 사용될 수 있다.

<306> 소포제로는, 원하는 경우, 예를 들면 불소 또는 규소-함유 화합물 및 EDTA로 대표되는 킬레이트화제가 또한 사용될 수 있다.

<307> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물을 수성 매질에 분산시키는 경우, JP-A-11-286637, JP-A-2001-240763, JP-A-2001-262039 및 JP-A-2001-247788 호에 기재된 바와 같이 염료 및 유용성 중합체를 함유하는 착색된 미세입자가 수성 매질에 분산되는 것이 바람직하거나, JP-A-2001-262018, JP-A-2001-240763, JP-A-2001-335734 및 JP-A-2002-80772 호에 기재된 바와 같이 고비등점 유기 용매에 용해된 본 발명의 프탈로시아닌 화합물이 수성 매질에 분산되는 것이 바람직하다.

<308> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물을 수성 매질에 분산시키는 특정 방법, 사용되는 유용성 중합체, 고비등점 유기 용매 및 첨가제, 및 그의 양에 대해서는, 상기 특허 문헌에 기재된 바대로 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, 고체인 아조 화합물이 그대로 미세 입자 상태로 분산될 수 있다. 분산 시, 분산제 또는 계면활성제가 사용될 수 있다. 분산 장치로는, 단순 교반기, 임펠러 교반 시스템, 인-라인 교반 시스템, 밀(mill) 시스템 (예를 들면, 콜로이드 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 어트라이터(attritor) 분쇄기, 롤 밀, 애지테이터 밀(agitator mill)), 초음파 시스템 및 고압 유화 분산 시스템 (고압 균질화기 및 상업적으로 입수가 가능한 장치로는, 특정예에 Gaulin Homogenizer, Microfluidizer and DeBEE 2000 이 포함된다)이 사용될 수 있다. 잉크 분사범용 잉크의 제조 방법은, 상기 특허공보 외에도 JP-A-5-148436, JP-A-5-295312, JP-A-7-97541, JP-A-7-82515, JP-A-7-118584, JP-A-11-286637 및 JP-A-2001-271003 호에 상세히 기술되어 있고, 이들 특허공보에 기술된 내용은 본 발명의 잉크 분사범용 잉크의 제조에도 또한 사용될 수 있다.

<309> 수성 매질로는, 물을 주성분으로 함유하고, 원하는 경우 수산화성 유기 용매가 첨가된 혼합물이 사용될 수 있다. 수산화성 유기 용매의 예에는 알코올 (예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 벤질 알코올), 다가 알코올 (예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 헥산디올, 펜탄디올, 글리세린, 헥산트리올, 티오디글리콜), 글리콜 유도체 (예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜, 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르), 아민 (예를 들면, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, 모르폴린, N-에틸모르폴린, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민, 테트라메틸프로필렌디아민) 및 기타 극성 용매 (예를 들면, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설포사이드, 설포란, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, 2-옥사졸리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 아세토니트릴, 아세톤)이 포함된다. 이들 수산화성 유기 용매는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

<310> 본 발명의 잉크 또는 잉크 분사범용 잉크 100 중량부에는 0.2 내지 10 중량부의 프탈로시아닌 화합물이 바람직하게 함유된다. 더욱이, 본 발명의 잉크 분사범용 잉크에는 기타 착색제가 프탈로시아닌 화합물과 조합되어 사용될 수 있다. 둘 이상의 착색제를 조합하여 사용하는 경우, 착색제의 총 함량은 바람직하게는 상기한 범위 내이다.

<311> 본 발명의 잉크 분사범용 잉크는 단색 화상의 형성뿐만 아니라 충전연색 화상의 형성에도 또한 사용될 수 있다. 충전연색 화상의 형상을 위해서는, 자홍색 색조 잉크, 청록색 색조 잉크 및 황색 색조 잉크가 사용될 수 있다.

또한, 색조의 조정을 위해서는, 검정색 색조 잉크가 추가로 사용될 수 있다. 이들 잉크에 있어서는, 본 발명의 프탈로시아닌 화합물 외에도 기타 착색 물질 (염료 또는 안료)이 또한 사용되어 화상 재현 성능을 향상시킬 수 있다.

<312> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물과 함께 사용될 수 있는 황색 염료는 임의의 황색 염료일 수 있다. 이의 예로는 페놀, 나프톨, 아닐린, 헤테로시클릭 고리 (예를 들면, 피라졸론, 피리돈), 열린 사슬형의 활성 메틸렌 화합물 등을 커플링 성분 (이하, "커플러 성분"이라 함)으로 갖는 아릴- 또는 헤테릴-아조 염료; 열린 사슬형 활성 메틸렌 화합물 등을 커플러 성분으로 갖는 아조메틴 염료; 벤질리덴 염료 및 모노메틴 옥소놀 염료와 같은 메틴 염료; 및 나프토퀴논 염료 및 안트라퀴논 염료와 같은 퀴논-기재 염료가 포함된다. 염료 중의 다른 예에는 퀴노프탈론 염료, 니트로·니트로소 염료, 아크리딘 염료 및 아크리디논 염료가 포함된다.

<313> 사용될 수 있는 자홍색 염료는 임의의 자홍색 염료일 수 있다. 이의 예로는 페놀, 나프톨 또는 아닐린을 커플러 성분으로 갖는 아릴- 또는 헤테릴-아조 염료; 피라졸론 또는 피라졸로트리아졸을 커플러 성분으로 갖는 아조메틴 염료; 아릴리덴 염료, 스티릴 염료, 메로시아닌 염료, 시아닌 염료 및 옥소놀 염료와 같은 메틴 염료; 디페닐메탄 염료, 트리페닐메탄 염료 및 잔텐 염료와 같은 카르보늄 염료; 나프토퀴논, 안트라퀴논 및 안트라피리돈과 같은 퀴논 염료; 및 디옥사진 염료와 같은 축합 다중고리 염료가 포함된다.

<314> 사용될 수 있는 청록색 염료는 임의의 청록색 염료일 수 있다. 이의 예로는 페놀, 나프톨 또는 아닐린을 커플러 성분으로 갖는 아릴- 또는 헤테릴-아조 염료; 페놀, 나프톨 또는 헤테로시클릭 고리 (예를 들면, 피롤로트리아졸)를 커플러 성분으로 갖는 아조메틴 염료; 시아닌 염료, 옥소놀 염료 및 메로시아닌 염료와 같은 폴리메틴 염료; 디페닐메탄 염료, 트리페닐메탄 염료 및 잔텐 염료와 같은 카르보늄 염료; 프탈로시아닌 염료; 안트라퀴논 염료; 및 인디고·티오인디고 염료가 포함된다.

<315> 이들 염료는 발색단의 일부가 분해될 때 첫 번째로 황색, 자홍색 또는 청록색 색상을 제공하는 염료일 수 있다. 이러한 경우, 상대 양이온은 알칼리 금속 및 암모늄과 같은 무기 양이온, 피리디늄 및 4차 암모늄 염과 같은 유기 양이온, 또는 상기와 같은 양이온을 부분적 구조로서 갖는 중합체 양이온일 수 있다.

<316> 사용될 수 있는 검정 착색 재료의 예에는 디스-아조, 트리스-아조 및 테트라-아조 염료 및 카본 블랙의 분산액이 포함된다.

<317> [잉크 분사식 기록 방법]

<318> 본 발명의 잉크 분사식 기록 방법에 따르면, 잉크 분사법용 잉크에 에너지가 제공됨으로써 화상이 공지의 수상 재료, 즉 일반지, 수지 코팅지, 예를 들면 JP-A-8-169172, JP-A-8-27693, JP-A-2-276670, JP-A-7-276789, JP-A-9-323475, JP-A-62-238783, JP-A-10-153989, JP-A-10-217473, JP-A-10-235995, JP-A-10-337947, JP-A-10-217597 및 JP-A-10-337947 호에 기재된 잉크 분사식 특수지, 필름, 전자사진용 범용지, 천, 유리, 금속, 도자기 등에 형성된다.

<319> 화상 형성에 있어서, 광택 또는 내수성을 제공하거나 내후성을 향상시키는 목적으로 중합체 라텍스 화합물이 조합되어 사용될 수 있다. 라텍스 화합물을 수상 재료에 부여하는 시간은 착색제를 부여하기 전 또는 후, 또는 착색제 부여와 동시일 수 있다. 따라서, 첨가되는 부위는 수상 종이 또는 잉크일 수 있거나, 또는 중합체 라텍스로 이루어진 액상 물질이 단독으로 제조 및 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, JP-A-2002-166638, JP-A-2002-121440, JP-A-2002-154201, JP-A-2002-144696, JP-A-2002-80759, JP-A-2002-187342 및 JP-A-2002-172774 호에 기재된 방법이 바람직하게 사용될 수 있다.

<320> 본 발명의 잉크를 사용하는 잉크 분사식 인쇄에서 사용되는 기록용지 및 기록용 필름에 대해 하기에 기술한다. 기록용지 또는 필름으로 사용될 수 있는 지지체는, 예를 들면 LBKP 및 NBKP와 같은 화학적 펄프, GP, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP 및 CGP와 같은 기계적 펄프, DIP와 같은 폐지 펄프 등으로부터, 원하는 경우 통상적으로 공지된 안료, 결합제, 호제(sizing agent), 고정제, 양이온제 및 종이강도 증강제와 혼합한 후, 상기 혼합물을 Fourdrinier 제지기 및 실린더 제지기와 같은 다양한 장치를 사용하여 시이트로 제조함으로써 제조한다. 상기 지지체 외에도, 합성지 또는 플라스틱 필름이 사용될 수 있다. 지지체의 두께는 바람직하게는 10 내지 250 μm 이고, 기본 중량은 바람직하게는 10 내지 250 g/m²이다. 잉크 수용층(ink-accepting layer) (즉, 잉크 수취층(ink-receiving layer)) 및 하도층(backcoat layer)을 지지체 상에 그대로 제공하거나, 진분, 폴리비닐 알코올 등을 사용하여 사이즈 프레스 또는 앵커 피복층을 제공한 후에 제공할 수 있다. 지지체는 또한 기계 캘린더(calender), TG 캘린더 및 소프트 캘린더와 같은 캘린더링 장치에 의한 편평화 처리 (예를 들면, 평활화 처리)를 거칠 수 있다. 본 발명에 있어서, 지지체는 바람직하게는 양 표면이 폴리올레핀 (예를 들면, 폴리에

틸렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부텐 또는 이들의 공중합체)으로 적층된 종이 또는 플라스틱 필름이다. 폴리에틸렌에는, 백색 안료 (예를 들면, 산화티탄 또는 산화아연) 또는 틴팅(tinting) 염료 (예를 들면, 코발트 블루, 울트라마린 또는 산화네오디뮴)가 바람직하게 첨가된다.

- <321> 지지체 상에 제공된 잉크 수용층 (즉, 잉크 수취층)은 안료 및 수성 결합제를 함유한다. 안료는 바람직하게는 백색 안료이다. 백색 안료에는 백색 무기 안료, 예컨대 탄산칼슘, 카올린, 활석, 점토, 규조토, 합성 무정형 실리카, 알루미늄 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 수산화알루미늄, 알루미늄, 리토포, 제올라이트, 황산바륨, 황산칼슘, 이산화티탄, 황화아연 및 탄산아연, 및 유기 안료, 예컨대 스티렌-기재 안료, 아크릴-기재 안료, 우레아 수지 및 멜라민 수지이다. 잉크수용층에 함유된 백색 안료는 바람직하게는 다공성 무기 안료, 보다 바람직하게는 넓은 공극 면적을 갖는 합성 무정형 실리카이다. 합성 무정형 실리카는 건식 제조 방법으로 획득되는 규산 무수물 또는 습식 제조 방법으로 획득되는 규산 수화물일 수 있으나, 바람직하게는 규산 수화물이다.
- <322> 잉크 수용층에 함유되는 수성 결합제의 예로는 수용성 중합체, 예컨대 폴리비닐 알코올, 실란올로 개질된 폴리비닐 알코올, 전분, 양이온화 전분, 카제인, 젤라틴, 카르복시메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리알킬렌 옥사이드 및 폴리알킬렌 옥사이드 유도체, 및 수분산성 중합체, 예컨대 스티렌 부타디엔 라텍스 및 아크릴 에멀전이 포함된다. 이들 수성 결합제는 개별적으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 이들 중, 폴리비닐 알코올 및 실란올로 개질된 폴리비닐 알코올이 잉크수용층의 안료로의 부착 특성 (즉, 접착 특성) 및 내박리성의 관점에서 바람직하다.
- <323> 잉크 수용층은 안료 및 수성 결합제 외에도 매염(mordant), 방수제, 광 내구성 증강제, 계면활성제 및 기타 첨가제를 함유할 수 있다.
- <324> 잉크 수용층에 첨가된 결합제는 바람직하게는 고정될 수 있고, 이러한 목적으로는 중합체 매염이 바람직하게 사용된다.
- <325> 중합체 매염은 JP-A-48-28325, JP-A-54-74430, JP-A-54-124726, JP-A-55-22766, JP-A-55-142339, JP-A-60-23850, JP-A-60-23851, JP-A-60-23852, JP-A-60-23853, JP-A-60-57836, JP-A-60-60643, JP-A-60-118834, JP-A-60-122940, JP-A-60-122941, JP-A-60-122942, JP-A-60-235134, JP-A-1-161236 및 미국특허 2,484,430, 2,548,564, 3,148,061, 3,309,690, 4,115,124, 4,124,386, 4,193,800, 4,273,853, 4,282,305 및 4,450,224 호에 기재되어 있다. JP-A-1-161236 호 (212 내지 215 면)에 기재된 중합체 매염을 함유하는 수상 재료가 특히 바람직하다. 상기 특허공보에 기재된 중합체 매염이 사용되는 경우, 화상 품질이 탁월한 화상이 획득될 수 있고, 동시에 화상의 광 내구성이 향상된다.
- <326> 방수제는 화상의 방수에 효과적이다. 방수제는 바람직하게는 양이온성 수지이다. 양이온성 수지의 예에는 폴리아미도폴리아민 에피클로로히드린, 폴리에틸렌아민, 폴리아민설폰, 폴리-디메틸디알릴암모늄 클로라이드, 양이온 폴리아크릴아미드 및 콜로이드성 실리카가 포함된다. 이들 양이온성 수지 중에는, 폴리아미도폴리아민 에피클로로히드린이 바람직하다. 양이온성 수지의 함량은 잉크 수용층의 전체 고체 함량을 기준으로 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 10 중량%이다.
- <327> 광 내구성 증강제의 예로는 황산아연, 산화아연, 부자유 아민-기재 황산화제 및 벤조페논-기재 또는 벤조트리아졸-기재 자외선 흡수제가 포함된다. 이들 중, 황산아연이 바람직하다.
- <328> 계면활성제는 피복 보조제, 박리 특성 개선제, 슬라이딩 특성 개선제 또는 대전방지제로서 기능한다. 계면활성제는 JP-A-62-173463 및 JP-A-62-183457 호에 기재되어 있다. 계면활성제를 대신하여, 유기 플루오로 화합물이 사용될 수 있다. 유기 플루오로 화합물은 바람직하게는 소수성이다. 유기 플루오로 화합물의 예로는 불소-함유 계면활성제, 유성 불소-기재 화합물 (예를 들면, 불소 오일) 및 고체 불소 화합물 수지 (예를 들면, 에틸렌 테트라플루오라이드 수지)가 포함된다. 유기 플루오로 화합물은 JP-B-57-9053 (칼럼 8 내지 17), JP-A-61-20994 및 JP-A-62-135826 호에 기재되어 있다. 잉크 수용층에 첨가되는 기타 첨가제에는 안료 분산제, 증점제, 소포제, 염료, 형광 증백제, 방부제, pH 조정제, 광택제거제, 경화제 등이 포함된다. 잉크 수용층은 단일층이거나 2층일 수 있다.
- <329> 기록용지 또는 필름에는 하도층이 제공될 수 있다. 상기 층에 첨가될 수 있는 성분의 예에는 백색 안료, 수성 결합제 및 기타 성분이 포함된다. 하도층에 함유된 백색 안료의 예에는 백색 무기 안료, 예컨대 침전된 탄산칼슘, 중탄산칼슘, 카올린, 활석, 황산칼슘, 황산바륨, 이산화티탄, 산화아연, 황화아연, 탄산아연, 새틴 화이트, 알루미늄 실리케이트, 규조토, 칼슘 실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 합성 무정형 실리카, 콜로이드성 실

리카, 콜로이드성 알루미늄, 슈도-보에마이트, 수산화알루미늄, 알루미늄, 리토폰(lithopone), 제올라이트, 가수분해된 할로이사이트, 탄산마그네슘 및 수산화마그네슘, 및 유기 안료, 예컨대 스티렌-기재 플라스틱 안료, 아크릴-기재 플라스틱 안료, 폴리에틸렌, 마이크로캡슐, 우레아 수지 및 멜라민 수지가 포함된다.

<330> 하도층에 함유된 수성 결합제의 예에는 수용성 중합체, 예컨대 스티렌/말레에이트 공중합체, 스티렌/아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐 알코올, 실란올로 개질된 폴리비닐 알코올, 전분, 양이온화 전분, 카제인, 젤라틴, 카복시메틸 셀룰로스, 히드록시에틸 셀룰로스 및 폴리비닐피롤리돈, 및 수분산성 중합체, 예컨대 스티렌 부타디엔 라텍스 및 아크릴 에멀전이 포함된다. 하도층에 함유된 기타 성분에는 소포제, 발포 억제제, 염료, 형광 증백제, 방부제, 방수제 등이 포함된다.

<331> 중합체 라텍스가 잉크 분사식 기록용지 또는 필름의 구성층 (하도층 포함)에 첨가될 수 있다. 중합체 라텍스는 필름 특성을 향상시키는 목적, 예를 들면 치수를 안정화하고 말림(curling), 접착 또는 필름 균열을 방지하는 목적으로 사용된다. 중합체 라텍스는 JP-A-62-245258, JP-A-62-1316648 및 JP-A-62-110066 호에 기재되어 있다. 낮은 유리 전이 온도 (40°C 이하)를 갖는 중합체 라텍스가 매염을 함유하는 층에 첨가되는 경우, 상기 층은 균열 또는 말림이 방지될 수 있다. 또한, 높은 유리 전이 온도를 갖는 중합체 라텍스를 하도층에 첨가함으로써, 말림이 방지될 수 있다.

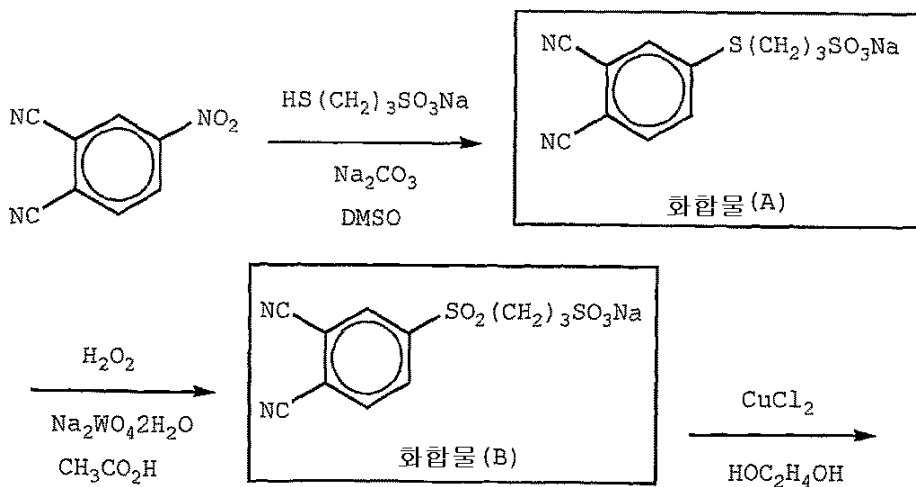
<332> 본 발명의 잉크는 잉크 분사식 기록 시스템에만 한정되는 것이 아니라, 공지된 시스템, 예를 들면 정전기 유도력을 사용하여 잉크를 분사하는 전하 조절 시스템, 압전 장치의 진동압을 사용하는 드롭-온-디맨드 시스템 (압력 펄스 시스템), 전기 신호를 음성 빔으로 전환시키고 상기 빔을 잉크에 조사하고, 방사 압력을 사용하여 잉크를 분사하는 음성 잉크 분사식 시스템, 잉크를 가열하여 거품을 형성시키고 발생된 압력을 이용하는 열 잉크 분사식 시스템에서 사용된다. 잉크 분사식 기록 시스템에는 농도가 낮은 소위 사진용 잉크(photo-ink)를 적은 부피로 여러 차례 분사하는 시스템, 각각 실질적으로 동일한 색채를 가지나 농도가 상이한 잉크를 여러 개 사용하여 화상 품질을 향상시키도록 고안된 시스템, 및 무채색 투명 잉크를 사용하는 시스템이 포함된다.

실시예

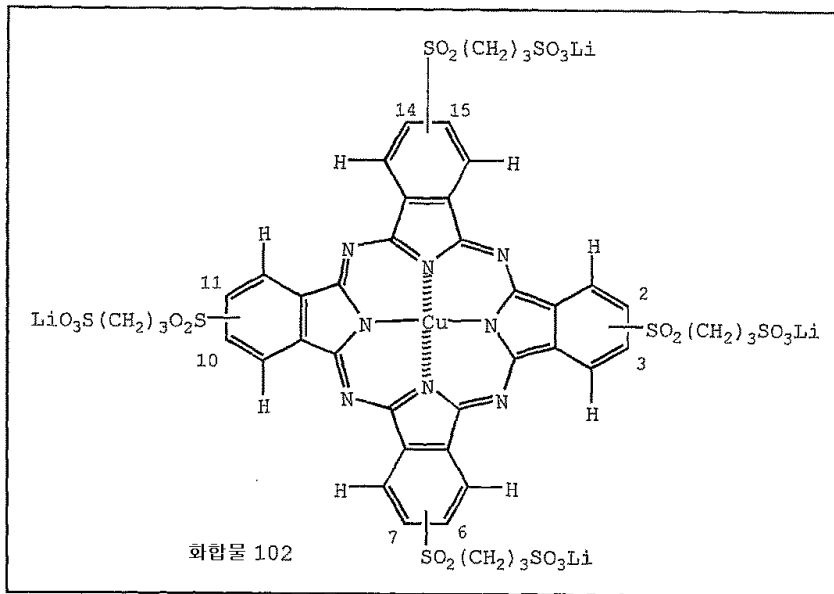
<333> (합성예)

<334> 본 발명의 염료 혼합물의 합성 방법을 실시예를 참조로 하여 하기에 상세히 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예에서 온도는 섭씨 스케일이다.

<335> 본 발명의 대표적 염료 혼합물은, 예를 들면 하기 합성 경로로부터 유도될 수 있다. 하기 실시예에 있어서, λ_{max} 는 최대 흡광 파장을 의미하고, ϵ_{max} 는 최대 흡광 파장에서의 몰흡광계수를 의미한다.



<336>



<337>

<338>

합성예 1: 화합물 A의 합성

<339>

26.0 g의 4-니트로프탈로니트릴 (Tokyo Kasei 사 제조)을 질소 스트림 하에서 200 ml의 DMSO (디메틸설폭사이드)에 용해시키고, 20℃의 내부 온도에서 상기 수득된 용액에 30.0 g의 나트륨 3-메르캅토-프로판-설포네이트 (Aldrich 사 제조)를 교반 하에 첨가하였다. 20℃의 내부 온도에서 수득된 용액에 24.4 g의 무수 탄산나트륨을 교반 하에 서서히 첨가하였다. 이어서, 반응 용액을 교반하면서 30℃로 가열한 후, 동일 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 20℃로 냉각시킨 후, 반응 용액을 Nutsche 필터로 여과하고, 여과액을 15,000 ml의 에틸 아세테이트에 부음으로써 결정화시키고, 이어서 실온에서 20 분간 교반하고, 침전된 조결정을 Nutsche 필터로 여과하고, 에틸 아세테이트로 세척하고 건조하였다. 수득된 조결정을 메탄올/에틸 아세테이트로부터 재결정화하여, 42.5 g의 화합물 A를 수득하였다. ¹H-NMR (DMSO-d₆), δ 값 TMS 기준: 1.9-2.0 (2H, t); 2.5-2.6 (2H, m); 3.2-3.3 (2H, t); 7.75-7.85 (1H, d); 7.93-8.03 (1H, d); 8.05-8.13 (1H, s).

<340>

합성예 2: 화합물 B의 합성

<341>

42.4 g의 화합물 1을 300 ml의 아세트산에 용해시키고, 20℃의 내부 온도에서 수득한 용액에 2.5 g의 Na₂WO₄ · 2H₂O를 교반 하에 첨가하였다. 그 후, 용액을 얼음 욕조 내에서 10℃의 내부 온도로 냉각시켰다. 거기에, 열 발생에 대해 주의를 기울이면서 35 ml의 수성 과산화수소 (30%)를 서서히 적가하였다. 15 내지 20℃의 내부 온도에서 30 분간 교반한 후, 반응 용액을 60℃의 내부 온도로 가열하고, 이어서 동일 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 20℃로 냉각시킨 후, 반응 용액을 1,500 ml의 에틸 아세테이트에 붓고, 이어서 동일 온도에서 30 분간 교반하고, 침전된 조결정을 Nutsche 필터로 여과하고, 200 ml의 에틸 아세테이트로 세척하고, 건조하였다. 수득된 조결정을 가열 하에 메탄올/에틸 아세테이트를 사용하여 세척함으로써 정제하여, 41.0 g의 화합물 B를 수득하였다. ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ 값 TMS 기준: 1.8-1.9 (2H, t); 2.4-2.5 (2H, m); 3.6-3.7 (2H, t); 8.3-8.4 (1H, d); 8.4-8.5 (1H, d); 8.6-8.7 (1H, s).

<342>

합성예 3: 본 발명의 화합물 102의 합성

<343>

응축관이 장착된 3구 플라스크에서, 40.36 g의 화합물 B를 질소 스트림 하에서 80℃에서 80 ml의 에틸렌 글리콜에 용해시켰다. 교반하면서, 4.0 g의 염화구리 (무수물)을 첨가하고, 내부 온도를 100℃로 승온시킨 후, 용액을 동일 온도에서 2 시간 동안 교반하고, 이어서 내부 온도 60℃로 냉각시켰다. 그 후, 200 ml의 메탄올을 서서히 주입한 후, 30 분간 환류시켰다. 내부 온도를 실온으로 낮추고, 침전물을 여과에 의해 수집하고, 150 ml의 메탄올로 세척하였다. 수득된 조결정을 150 ml의 0.1N LiOH 수용액에 용해시키고, 불용성 물질을 여과에 의해 분리하고, 내부 온도를 60℃로 승온시킨 후, 50 ml의 디메틸아세트아미드 (DMAc)를 거기에 주입하였다. 내부 온도를 80℃로 유지하면서, 300 ml의 에탄올을 서서히 첨가한 후, 30 분간 환류시켰다. 내부 온도를 실온으로 낮추고, 침전물을 여과하고, 가열된 메탄올로 세척하였다. 상기 과정 (에탄올을 화합물의 수산화리튬 수용액에 첨가하고 재침전시킴)을 2회 반복하였다. 정제 공정을 젤 투과 크로마토그래피 (SEPHADEX™ LH-20,

Pharmacia 사 제조, 현상 용매: 물)로써 수행하여, 24.2 g의 화합물 102를 수득하였다. 화합물을 하기 방법에 의해 확인하였다. 질량 분광법 (LC/MS (모델 TSQ-7000, LC: 모델 HP-1090); LC 칼럼 (TSK-gelODS80TS, 2×150 mm, 겔층: 580(±)20 nm & MCD); 용출액 및 유속 (물/메탄올, 0.1% 아세트산/트리에틸아민 완충액, 0.2 ml/분); LC/MS 이온화; ESI-음성)을 사용하여, LC 크로마토그램 및 MS 스펙트럼의 피크로부터 분석을 수행하였다. 그 결과, 수득된 화합물은 본 발명의 목적하는 프탈로시아닌 화합물인 것으로 확인되었다. 이온성 친수성 기 (-SO₃M)의 상대 양이온 M을 이온 크로마토그래피 및 원자흡광법에 의해 측정하여, M = Li/Na = 9/1인 것을 알아내었다. λ_{max} = 628.8 nm; ε_{max} = 64,100 (H₂O 중).

<344> 본 발명을 실시예를 참조하여 하기에 기술하나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

<345> [실시예 1]

<346> <용해성>

<347> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물 (171) 32.8 mg (2.0 × 10⁻⁵ 몰)을 계량하고, 탈이온수를 첨가하여 100 ml로 만들었다. 수득한 용액을 25℃에서 10 분간 교반하여, 시료 용액을 제조하였다. 동일한 방식으로, 탈이온수 대신에 수산화성 유기 용매로서 메탄올을 사용하여 시료 용액을 제조하였다. 또한, 탈이온화 수용액 또는 메탄올 용액을 사용하여, 본 발명의 화합물과는 상대 양이온 (상대 양이온: 나트륨 이온, 칼륨 이온 또는 암모늄 이온)만이 상이한 프탈로시아닌 화합물을 등량 사용함으로써 시료 용액을 제조하였다.

<348> 하기 표에서, 예를 들면 화합물 번호의 칼럼에 나타난 171-Na 염은 화합물이 화합물 171과 동일한 구조를 가지나 상대 양이온만이 나트륨으로 바뀐 것을 의미한다. 이들 소정의 상대 양이온을 갖는 프탈로시아닌 화합물은, 상대 양이온이 리튬, 나트륨 또는 칼륨인 화합물의 경우에 소정의 상대 양이온을 갖는 원료, 중간체 또는 반응제를 사용함으로써, 그리고 상대 양이온이 암모늄인 화합물의 경우에는 칼륨 염을 갖는 화합물의 상대 염을 교환함으로써 합성하였다. 상대 양이온의 종류 및 비는 이온 크로마토그래피를 통해 분석하였고, 각각의 화합물에서 90% 이상의 상대 양이온이 소정의 상대 양이온인 것으로 확인되었다.

<349> 각 시료 용액의 용해도를 하기 3 가지 방법에 의해 측정하였다: (1) 용해되지 않은 물질의 존재 또는 부재를 육안으로 판단하였고, (2) 평균 공극 크기가 0.25 μm인 마이크로필터를 통해 여과한 후, 필터 상의 용해되지 않은 물질의 존재 또는 부재를 확인하였고, (3) 용액을 여과하고 흡광 스펙트럼으로 측정하여, 수득된 흡광도가 몰흡광계수로부터 계산한 흡광도의 단지 90% 이하인 경우 불용성 물질이 시료 용액에 존재하는 것으로 판단하였다.

모든 시험에서 완전히 용해된 것으로 판단된 시료 용액을 ○로 평가하고, 어느 한 시험에서라도 용해되지 않은 물질을 갖는 것으로 판단된 시료 용액을 ×로 평가하였다. 결과를 표에 나타내었다.

<350> <스펙트럼 흡광 특성>

<351> 본 발명의 프탈로시아닌 화합물의 2 중량% 수용액을 증류수로 1,000 배 추가 희석하고, 수득된 용액을 하기 측정 조건 하에서 분광광도계에 의해 분석하였다. 실시예에서 사용된 프탈로시아닌 화합물의 스펙트럼 흡광 곡선으로부터 측정된 흡광도 비 b/a를 하기 표에 나타내었다.

<352> (측정 조건)

<353> 사용된 장치: Shimadzu 자동 기록 분광광도계 UV-260, 셀: 석영 셀, 광로(light path) 거리: 10 mm, 측정 온도: 20℃, 희석 용액: 증류수 (pH: 7.0).

표 21

화합물 번호	상대 양이온	용매		b/a 값	
		탈이온수	메탄올		
171	Li	○	○	0.62	본 발명
171-Na 염	Na	○	×	0.64	비교
171-K 염	K	○	×	0.63	비교
171-NH ₄ 염	NH ₄	○	×	0.54	비교

<355> 본 발명에 명시된 요구조건을 만족시키는 스펙트럼 흡광 곡선을 갖는 프탈로시아닌 화합물에서는, 화합물이 어

편 상대 양이온을 가졌든 간에 수중 용해도가 충분히 높았다. 그러나, 메탄올에서는, 상대 양이온으로서 리튬 이온을 가진 프탈로시아닌 화합물만이 용해되었다. 이로부터, 동일한 구조를 갖는 프탈로시아닌 화합물에서 수산화성 유기 용매 중의 용해도가 단지 상대 양이온을 바꿈으로써 현저히 향상될 수 있음을 볼 수 있다. 또한, 상대 양이온이 바뀌는 경우에도, 본 발명에 명시된 스펙트럼 흡광 특성은 크게 변하지 않음을 볼 수 있다.

<356> [실시에 2]

<357> 탈이온수를 하기 성분에 첨가하여 1 리터를 만들고, 수득한 용액을 30 내지 40℃로 가열하면서 1 시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 10 몰/ℓ의 KOH로써 pH 9 로 조정후, 평균 공극 크기가 0.25 μm인 마이크로필터를 통해 가압 하에 여과하여, 청록색용 잉크 용액을 제조하였다.

<358> 잉크 용액 A의 조성:

<359>	본 발명의 염료 (102)	6.80 g
<360>	디에틸렌 글리콜	10.65 g
<361>	글리세린	14.70 g
<362>	디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르	12.70 g
<363>	트리에탄올아민	0.65 g
<364>	올레핀 E1010	0.9 g

<365> 프탈로시아닌 화합물을 하기 표에 나타낸 바와 같이 바꾼 것을 제외하고는, 잉크 용액 A와 동일한 방식으로 잉크 용액 B 및 C를 제조하였다. 비교용 잉크 용액으로서, 상대 양이온만을 하기 표에 나타낸 바와 같이 바꾼 프탈로시아닌 화합물을 사용하여 비교 잉크 용액 1 내지 3을 제조하였다. 또한, 프탈로시아닌 화합물을, 본 발명에 명시된 요구조건을 만족시키지 못하는 스펙트럼 흡광 곡선을 갖는 프탈로시아닌 화합물 (나트륨 염)으로 바꿈으로써 비교 잉크 용액 4를 제조하였다. 하기 표에서, 예를 들면 화합물 번호의 칼럼에 나타낸 171-Na 염은, 상기 화합물이 화합물 171 과 동일한 구조를 가지나 상대 양이온만이 나트륨으로 바뀐 프탈로시아닌 화합물임을 의미한다.

<366> 염료가 바뀐 경우, 염료의 첨가량이 잉크 용액 A와 등몰량이 되도록 염료를 첨가하였다.

<367> (화상의 기록 및 평가)

<368> 실시예 (잉크 용액 A 내지 C) 및 비교예 (비교 잉크 용액 1 내지 4)의 잉크 분사법용 잉크를 각각 하기 평가 처리하였다. 수득된 결과를 표 22 에 나타내었다. 표에서는, 잉크젯 인쇄기 (EPSON 사 제조의 PM-700C)에서 각각의 잉크 분사법용 잉크를 사용하여 사진용 광택지(photo gloss paper) (EPSON 사 제조의 PM 사진용지 "KOTAKU" (KA420PSK, EPSON)) 상에 화상을 기록한 후, "색조", "종이 의존성", "내수성" 및 "광 내구성"을 평가하였다.

<369> <색조>

<370> 사진용 광택지 상에 형성된 화상을, 390 내지 730 nm의 영역에서 10 nm 간격으로 반사 스펙트럼의 비색분석법(colorimetry) 처리하고, CIE (국제조명학회)의 L*a*b* 색공간 시스템에 의거하여 a* 및 b*를 계산하였다.

<371> JNC (일본 인쇄기 제조사 협회)의 JAPAN Color의 표준 청록색 샘플 (일본 인쇄기 제조사 협회의 회원인 21 개 사로부터 제공된 표준 고체 배치를 비색분석하고, Japan Color Ink SF-90 및 Japan Paper를 사용하여 인쇄를 수행하여, 평균값으로부터 최소 색차 (ΔE)를 나타내는 색상)과 비교함으로써, 바람직한 청록색 색조는 하기와 같이 정의된다:

<372> L* : 53.6 ±0.2 의 범위 내에서,

<373> ○ : a* (-35.9 ±6 의 범위 내) 및 b* (-50.4 ±6의 범위 내)

<374> △ : a* 및 b* 중 단 하나 (상기 ○에서 정의된 바람직한 영역 내)

<375> × : a* 도 b* 도 아님 (둘 다 상기 ○에서 정의된 바람직한 영역을 벗어남)

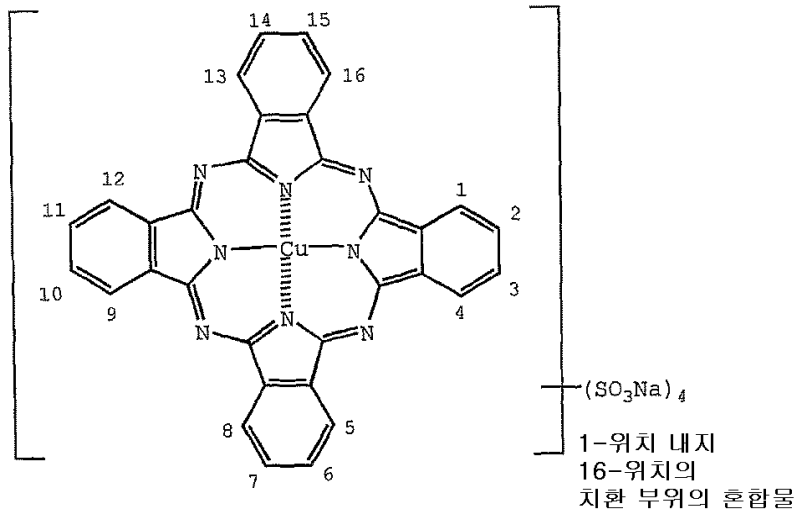
<376> 기준으로서 사용된 JAPAN Color의 표준 청록색 샘플의 비색 값을 하기에 나타낸다:

- <377> L* : 53.6 ±0.2
- <378> a* : -37.4 ±0.2
- <379> b* : -50.2 ±0.2
- <380> ΔE: 0.4 (0.1 내지 0.7)
- <381> (1) 인쇄기:
- <382> MANLORAND R-704, 잉크: JAPAN Color SF-90, 종이: TOKUHISHI ART.
- <383> (2) 비색분석법:
- <384> 비색계: X-rite 938, 0/45, D50, 2 도, 검정색 배경.
- <385> <종이 의존도>
- <386> 상기한 사진용 광택지 상에 형성된 화상 및 PPC 일반지 상에 별도로 형성된 화상을 색조에 대해 비교하였다. 평가는 2 단계 평가로 실시하였는데, 즉 A (좋음)는 두 화상간의 차이가 적을 때, 그리고 B (나쁨)는 두 화상간의 차이가 클 때이다.
- <387> <내수성>
- <388> 화상이 형성된 사진용 광택지를 실온에서 1 시간 동안 건조하고, 탈이온수에 10 초간 담근 후, 실온에서 자연적으로 건조하였다. 번짐이 관찰되었고, 3 단계 평가로 평가하였는데, 즉, A 는 번짐이 없고, B 는 약간 번지고, C 는 심하게 번지는 것이다.
- <389> <광 내구성>
- <390> 화상이 형성된 사진용 광택지 상에, 내후성 시험기(weather meter) (Atlas Weather-o-meter C. I65, Atlas 사 제조 (Illinois, 미국))를 사용하여 제논 빛 (85,000 lx)을 7 일간 조사하였다. 제논 조사 전과 후의 화상 밀도를 반사 밀도계(reflection densitometer) (X-Rite 310TR)에 의해 측정하고, 염료 잔류 백분율로서 평가하였다. 반사 밀도를 1, 1.5 및 2.0의 세 점에서 측정하였다. 염료 잔류 백분율을 3 단계 평가로 평가하였는데, 즉 A 는 아무 밀도에서나 70% 이상, B 는 하나 또는 두 점에서 70% 미만, 그리고 C 는 모든 밀도에서 70% 미만이다.
- <391> <암열 보관성>
- <392> 화상이 형성된 사진용 광택지를 80℃ 및 15% RH의 조건 하에 7 일간 보관하였다. 보관 전과 후의 화상 밀도를 반사 밀도계 (X-Rite 310TR)에 의해 측정하고, 염료 잔류 백분율로서 평가하였다. 염료 잔류 백분율을 1, 1.5 및 2.0의 반사 밀도를 갖는 세 점에서 평가하였다. A 는 아무 밀도에서나 염료 잔류 백분율이 90% 이상이고, B 는 두 점에서 90% 미만이고, C 는 모든 밀도에서 90% 미만이다.
- <393> <오존 가스 내성>
- <394> 건조 공기가 이중 유리관을 통과하면서 5 kV의 a.c. 전압이 가해진 Siemens-형 오존발생기(ozonizer)를 사용하여 0.5 ±0.1 ppm의 오존 가스 농도, 실온 및 암실로 설정된 상자 안에서, 화상이 형성된 사진용 광택지를 7 일간 방치하였다. 오존 가스 대기 하의 방치 전과 후의 화상 밀도를 반사 밀도계 (X-Rite 310 TR)로써 측정하고, 염료 잔류 백분율로서 평가하였다. 반사 밀도를 1, 1.5 및 2.0의 세 점에서 측정하였다. 상자 내 오존 가스 농도는 APPLICS 사 제조의 오존 가스 모니터 (모델 OZG-EM-01)를 사용하여 설정하였다. 평가는 3 단계 평가로 수행하였는데, 즉 A 는 아무 밀도에서나 염료 잔류 백분율이 70% 이상이고, B 는 하나 또는 두 점에서 70% 미만이고, C 는 모든 밀도에서 70% 미만이다.
- <395> <스펙트럼 흡광 특성>
- <396> 실시예 1의 방법과 동일한 방식으로 프탈로시아닌 화합물의 스펙트럼 흡광 곡선으로부터 측정된 흡광도 비 b/a 를 나타낸다.
- <397> <청동 현상>
- <398> 화상이 형성된 사진용 광택지를 24 시간 동안 건조한 후, 청동 현상의 발생 여부를 육안으로 관찰하여 평가하였

다. 청동 현상이 전혀 확인되지 않은 시료를 ○로 평가하고, 청동 현상의 발생이 확인된 시료를 ×로 평가하였다. 여기서, 청동 현상이 발생하는 경우, 청동 현상의 발생이 없는 경우에 비해 인쇄 밀도가 더 낮아진다. 따라서, 청동 현상의 발생은 또한 인쇄 밀도의 저하에 의해 확인될 수 있다.

표 22

인크 용액	화합물 번호	상대 양이온	색조	종이 의존도	내수성	광 내구성	암 열 안정성	내오존성	b/a 값	청동 현상
A	171	Li	○	A	A	A	A	A	0.62	○
B	102	Li	○	A	A	A	A	A	0.74	○
C	172	Li	○	A	A	A	A	A	0.67	○
비교예 1	171-Na 88	Na	○	A	A	A	A	A	0.64	×
비교예 2	171-K 88	K	○	A	A	A	A	A	0.63	×
비교예 3	171-NH ₄ 88	NH ₄	○	A	A	A	A	A	0.54	×
비교예 4	비교 화합물 1	Na	△	B	B	B	A	C	1.00	○



비교 화합물 1

<400>

<401>

상기 표로부터, 특정 스펙트럼 흡광 곡선 및 특정 구조를 갖는 프탈로시아닌 화합물이 사용될 경우, 색채가 탁월하고 종이 의존도가 낮으며, 내수성, 광 내구성 및 내오존성이 탁월한 잉크 분사법용 잉크가 획득될 수 있으며, 또한 이온성 친수성 기에 대한 상대 이온이 리튬 이온이 아닌 경우, 청동 현상이 발생하는 것을 볼 수 있다.

<402>

또한, 스펙트럼 흡광 곡선이 본 발명의 특정 범위를 벗어나고 강한 응집 상태를 형성하지 않는 프탈로시아닌 화합물의 경우, 상대 양이온이 나트륨 이온이라도 청동 현상은 발생하지 않으나, 색채 및 내구성이 매우 열악함을 볼 수 있다.

<403>

[실시예 3]

<404>

실시예 2 에서 제조된 것과 동일한 카트리지를 사용하여, Fuji Photo Film Co., Ltd. 사 제조의 잉크젯 용지 사진용 광택지 EX 상에 실시예 2 에서 사용된 것과 동일한 인쇄기를 사용하여 화상을 인쇄하고, 실시예 2 와 동일한 방식으로 평가하였다. 이어서, 실시예 2 와 동일한 결과를 획득하였다.

<405>

[실시예 4]

<406>

실시예 2 에서 제조된 것과 동일한 잉크를 잉크 분사식 인쇄기 BJ-F850 (CANON 사 제조)의 카트리지에 충전하고, 상기 인쇄기를 사용하여 동일 회사에서 제조한 사진용 광택지 GP-301 상에 화상을 인쇄하고 실시예 2 와 동일한 방식으로 평가하였다. 이어서, 실시예 2와 동일한 결과를 획득하였다.

<407>

[실시예 5]

<408>

실시예 2 의 시험 방법을 하기의 환경적 시험 방법으로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 과정을 사용하여 시험을 수행하였다. 즉, 자동차 배기가스 및 태양광 조사와 같은 산화성 가스에 노출되는 옥외 환경을 모사하는 산화성 가스 내성 시험 방법을, [H. Iwano 등 저, *Journal of Imaging Science and Technology*, 제 38 권, 140-142 (1944)]에 기술된 바와 같이 상대 습도 80% 및 과산화수소 농도 120 ppm의 형광 조사 챔버를 사용하여 산화 내성 시험 방법에 따라 수행하였다. 시험 결과는 실시예 2 의 것과 동일하였다.

<409>

본 발명을 구체적인 구현예를 참조하여 상세히 기술하였으며, 당업자에게는 다양한 변화 및 변형이 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음이 자명할 것이다.

<410>

본 출원은, 전체 내용이 본원에 참고문헌으로서 인용된, 2002년 1월 22일에 출원된 일본 특허출원 제 2002-12864 호에 의거한다.

산업상 이용 가능성

<411>

Direct Blue 87 및 Direct Blue 199로 대표되는, 현재 일반적으로 광범위하게 사용되는 프탈로시아닌-기체 염료는 일반적으로 공지된 자홍색 염료, 황색 염료 및 트리페닐메탄-기체 시아닌 염료와 비교하여 광 내구성에 있어 탁월하다.

- <412> 그러나, 프탈로시아닌-기재 염료는 산성 조건 하에서 녹색 색채를 띠고, 청록색 잉크로는 부적합하다. 이러한 염료를 시아닌 잉크로 사용할 경우, 이들은 중성 내지 알칼리성 조건 하에 가장 적합하게 사용된다. 그러나, 잉크가 중성 내지 알칼리성 영역에 있다 하더라도, 화상 등이 기록되는 재료가 산성지인 경우, 인쇄물의 색채는 크게 변할 수 있다.
- <413> 또한, 녹색 색채로의 변색 또는 탈색이 산화질소 가스 및 오존과 같은 산화성 가스로 인해 발생할 수 있는데, 이는 종종 환경적 쟁점에서 문제가 되며, 이는 동시에 인쇄 밀도의 감소를 유발한다.
- <414> 반면, 트리페닐메탄-기재 염료는 우수한 색채를 제공하나, 광 내구성, 오존 가스에 대한 내성 등이 매우 열악하다.
- <415> 상기 문제점의 관점에서, 본 발명에 의해 하기 효과가 발견되었다.
- <416> 본 발명에 따르면, 1) 탁월한 색상 재현성을 갖는 흡광 특성을 가지고 빛, 열, 습도 및 환경 내 활성 가스에 대해 충분히 높은 내구성을 나타내는, 프탈로시아닌 화합물 함유 잉크, 2) 상술한 잉크를 사용하고, 청동 현상의 발생이 없는 화상을 형성할 수 있는, 잉크 분사법과 같은 인쇄용 잉크 조성물, 및 3) 빛 및 환경 내 활성 가스, 특히 오존 가스에 대한 화상 기록 재료의 내구성을 향상시킬 수 있는 방법이 제공될 수 있다.