



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월08일

(11) 등록번호 10-2323632

(24) 등록일자 2021년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(73) 특허권자
<i>C09B 45/22</i> (2006.01) <i>C09D 11/037</i> (2014.01)	란세스 도이치란트 게엠베하
<i>C09D 11/322</i> (2014.01) <i>C09D 11/328</i> (2014.01)	독일 50569 쾰른 케네디플라츠 1
<i>G02B 5/20</i> (2006.01) <i>G03F 7/00</i> (2006.01)	(72) 발명자
<i>G03F 7/105</i> (2006.01) <i>G03F 7/26</i> (2006.01)	엔더트 사비너
(52) CPC특허분류	독일 42327 부퍼탈 뢰베크 60
<i>C09B 45/22</i> (2013.01)	보스트 한스-울리히
<i>C09D 11/037</i> (2013.01)	독일 50189 엘스도르프 빈터바흐 101
(21) 출원번호 10-2017-0036292	링크 프랑크
(22) 출원일자 2017년03월22일	독일 51069 쾰른 글래처 슈트라세 38
심사청구일자 2020년03월16일	(74) 대리인
(65) 공개번호 10-2017-0110537	특허법인아주
(43) 공개일자 2017년10월11일	
(30) 우선권주장	
16161846.7 2016년03월23일	
유럽특허청(EPO)(EP)	
(56) 선행기술조사문헌	
EP02682434 A1	
(뒷면에 계속)	
전체 청구항 수 : 총 17 항	심사관 : 조호정
(54) 발명의 명칭 금속 아조 안료	

(57) 요약

적어도 금속의 종류가 상이한 적어도 3종의 금속 아조 화합물에 기초한 신규한 황색 금속 아조 안료는 개선된 색상 강도를 지니며 그리고 광범위한 사용을 위하여 안료 제제의 안료착색에 대한 적합성이 우수하다.

(52) CPC특허분류

C09D 11/322 (2013.01)

C09D 11/328 (2013.01)

G02B 5/20 (2013.01)

G03F 7/0007 (2013.01)

G03F 7/105 (2013.01)

G03F 7/26 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

EP01591489 A1

US06245138 B

US06350307 B

US07255737 B

US08932786 B

US20020034696 A1

JP2001354869 A

JP소화58052358 A

JP소화47013634 A

명세서

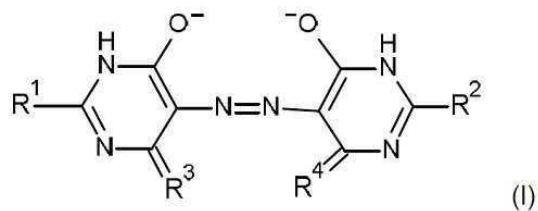
청구범위

청구항 1

하기 성분 a)와 성분 b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료:

a) 적어도 금속의 종류가 상이하고 각각 하기를 함유하는 적어도 3종의 금속 아조 화합물:

- 하기 화학식 (I)의 구조 단위 또는 이의 호변이성질체 형태:



식 중,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 이고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 $=O$ 또는 $=NR^5$ 이며,

R^5 는 수소 또는 알킬임; 및

- Ni^{2+} 이온 및 Zn^{2+} 이온 및 적어도 1종의 추가의 금속 이온 Me:

Me는 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온이되,

단, 각 경우에 상기 금속 아조 안료 중의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 70 내지 95 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 5 내지 30 mol%이며, 그리고

상기 금속 아조 안료 중의 Zn^{2+} 이온 대 Ni^{2+} 이온의 몰비는 92:5 내지 5:92임; 및

b) 적어도 1종의 하기 화학식 (II)의 화합물:



식 중,

R^6 은 수소 또는 알킬이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 a)와 성분 b)는 함께 부가물의 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 (I)에서,

R^1 및 R^2 는 OH이고,

R^3 및 R^4 는 =O이며,

화학식 (II)에서,

R^6 은 수소인 것을 특징으로 하는, 금속 아조 안료.

청구항 4

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 구조 단위 1몰당 0.05몰 내지 4몰의 화학식 (II)의 화합물이 존재하는 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료.

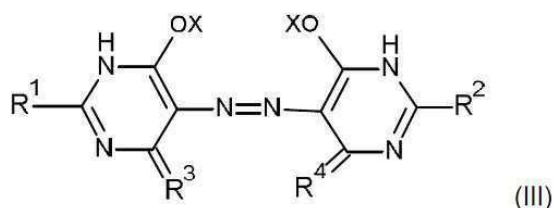
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 금속 아조 안료는 비표면적이 50 내지 200 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속 아조 안료를 제조하는 방법으로서,

하기 화학식 (III)의 화합물, 또는 이의 호변이성질체를 적어도 1종의 하기 화학식 (II)의 화합물의 존재 하에 적어도 1종의 니켈염 및 적어도 1종의 아연염 및 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염과 동시에 또는 연속하여 반응시키는 단계를 포함하되, 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.05몰 내지 0.9몰의 적어도 1종의 니켈염, 0.05몰 내지 0.9몰의 적어도 1종의 아연염 및 0.05몰 내지 0.3몰의 상기 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염이 사용되고, 사용되는 전체 금속염의 물량의 총합은 100%인 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료를 제조하는 방법:



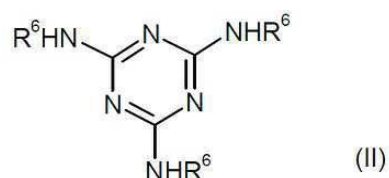
식 중,

X는 알칼리 금속 이온이고,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 이며,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 =O 또는 $=NR^5$ 이고,

R^5 는 수소 또는 알킬이며,



식 중,

R^6 은 수소 또는 알킬이다.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료 및 적어도 1종의 보조제 및/또는 첨가제를 포함하는 안료 제제.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 안료 제제는 C.I. 피그먼트 그린(Pigment Green) 36 및/또는 C.I. 피그먼트 그린 58을 추가의 안료로서 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 제제.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료를 적어도 1종의 보조제 및/또는 첨가제와 혼합하거나 분쇄하는 것을 특징으로 하는, 안료 제제를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속 아조 안료를 안료 제제의 제조를 위한 용도로 사용하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속 아조 안료를 잉크젯 잉크, 액정 디스플레이용 컬러 필터, 인쇄 잉크, 디스템퍼(distemper) 또는 에멀전 페인트를 착색; 합성, 반합성 또는 천연 거대분자 물질의 벌크 착색(bulk colouring); 천연, 재생 또는 합성 섬유에 스피닝 염색(spin dyeing); 그리고 텍스타일 및 종이의 인쇄의 용도로 사용하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료를 포함하는 컬러 필터.

청구항 13

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료를 포함하는 포토레지스트.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료를 포함하는 인쇄용 잉크.

청구항 15

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료를 포함하는 액정 디스플레이.

청구항 16

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1종의 금속 아조 안료, 1종 이상의 광경화성 단량체 및 1종 이상의 반응 광개시제를 포함하는 포토레지스트.

청구항 17

a) 제16항에 따른 포토레지스트를 기판에 도포하는 단계, b) 포토마스크에 의한 노광 단계, c) 경화 단계 및 d) 완성된 착색된 컬러 필터를 제공하기 위한 현상 단계를 포함하는, 액정 디스플레이용의 컬러 필터를 제조하기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 금속의 종류가 상이한 적어도 3종의 금속 아조 화합물에 기초한 신규한 황색 금속 아조 안료, 이의 제조 방법 및 안료 제제에서의 황색 안료로서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 니켈염과의 아조바비투르산으로부터의 금속 착체의 제제 및 황색 안료로서의 이의 용도는 오랫동안 공지되어 있었고, 문헌에 여러 번 기재되어 있었다(예를 들어, 문헌[W. Herbst, K. Hunger: Industrial Organic Pigments, 3rd edition 2004, p. 390/397] 참조). 예를 들어, 플라스틱, 래커 및 LCD용 컬러 필터의 착색에서 안료의 성능 특성을 개선하기 위해 이 생성물이 예를 들어 멜라민 또는 멜라민 유도체와 추가로 반응할 수 있다고 추가로 공지되어 있다.

[0003] 또한, 상기 문헌은 채색 특성이, 니켈염과 별도로, 또한 상이한 금속의 하나 이상의 염을 사용하여 또한 조정될 수 있다는 것을 기술한다. 출원 EP-A 제1 591 489호는, 금속으로서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란탄족, 및 알루미늄, 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 구리, 니켈 및 아연, 및 임의로 철의 그룹으로부터의 것을 함유하는 아조 화합물의 금속 착체를 기재하였다. 얻은 안료는 순수한 니켈-아조바비투르산 착체와 비교하여 상이한 색상 장소를 가진다.

[0004] 금속 아조 안료의 제어된 표면 피복물은 성능 기반 특성의 개선, 구체적으로 안료의 분산 특성의 측정치로서 분산 정도의 저하를 마찬가지로 달성할 수 있다. 그러나, 분산도를 개선하는 이 방법은 안료의 색상 강도(colour intensity)의 감소와 연관되고, 이것은 직접적으로 피복제의 농도에 따라 달라진다.

[0005] 성능 기반 특성을 조정하는 추가의 수단은 멜라민과의 니켈-아조바비투르산 착체로부터 생성된 안료를 예를 들어 열 처리로 처리하는 것이다. 이 공정 단계는 안료의 입자 크기 및 이의 비표면적의 제어된 변경과 연관된다. 이 공정은 예를 들어 EP-A 제0 994 162호에 기재되어 있다.

[0006] EP-A 제2682434호는 마찬가지로, 컬러 필터 내 황색 성분으로서 사용될 수 있고 개선된 색상 특성을 지닐 수 있는, 니켈- 및 아연-아조바비투르산 및 멜라민에 기초한 금속 아조 안료를 개시한다.

[0007] 그러나, 선행 기술로부터 공지된 금속 아조 안료는 이의 성능 특징과 관련하여 추가의 개선을 요한다.

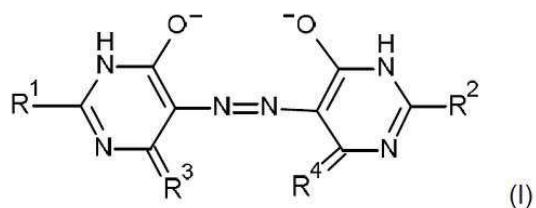
[0008] 아조바비투르산, 아연 및 니켈염 및 멜라민 및/또는 멜라민 유도체, 및 아연염 및 니켈염 이외의 적어도 1종의 추가의 금속염에 기초한 금속 아조 안료는 놀랍게도 개선된 색상 강도를 갖는 것으로 밝혀졌다. 이러한 특성의 개선은 특히 플라스틱 및 래커의 착색을 위한, 잉크젯에서 사용하기 위한, 그리고 LCD용 컬러 필터의 성분으로서 이러한 제품의 개선된 사용을 가능하게 한다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은 따라서 금속 아조 안료에 관한 것이고, 당해 금속 아조 안료는, 하기 성분 a) 및 b)를 포함한다:

[0010] a) 적어도 금속의 종류가 상이하고 각각 하기를 함유하는 적어도 3종의 금속 아조 화합물:

[0011] • 하기 화학식 (I)의 구조 단위 또는 이의 호변이성질체 형태:



[0012]

[0013] (식 중,

[0014] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 이고,

[0015] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 =O 또는 $=NR^5$ 이며,

[0016] R^5 는 수소 또는 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_4 -알킬임); 및

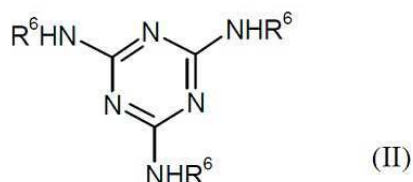
[0017] • Ni^{2+} 이온 및/또는 Zn^{2+} 이온 및 적어도 1종의 추가의 금속 이온 Me:

[0018] 여기서, Me는 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온이되,

[0019] 단, 각 경우에 금속 아조 안료 중의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 70 내지 95 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 5 내지 30 mol%이며, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 바람직하게는 70 mol% 내지 95 mol% 미만이고, 그리고 금속 이온 Me의 양은 5 mol% 초과 내지 30 mol%이며, 그리고

[0020] 금속 아조 안료 중의 Zn^{2+} 이온 대 Ni^{2+} 이온의 몰비는 92:5 내지 5:92, 바람직하게는 70:10 내지 10:70, 더욱 바람직하게는 60:25 내지 25:60임; 및

[0021] b) 적어도 1종의 하기 화학식 (II)의 화합물:



[0022]

[0023] 식 중,

[0024] R^6 은 수소 또는 알킬, 바람직하게는 OH로 임의로 일치환 또는 다치환된 C_1 - C_4 -알킬이다.

[0025] 바람직하게는, 화학식 (I)에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 라디칼(여기서, R^5 는 수소 또는 C_1 - C_4 -알킬임)이다.

[0026] 바람직하게는, 화학식 (I)에서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 =O 또는 $=NR^5$ (여기서, R^5 는 수소 또는 C_1 - C_4 -알킬임)이다.

[0027] 더 바람직하게는, 화학식 (I)에서, R^1 및 R^2 는 OH이고, R^3 및 R^4 는 =O이다.

[0028] 바람직하게는, 화학식 (II)에서, R^6 은 수소, 또는 OH로 임의로 일치환 또는 다치환된 C_1 - C_4 -알킬이다. 더 바람직하게는, 화학식 (II)에서, R^6 은 수소이다.

[0029] 금속 아조 안료에 존재하는 모든 금속 이온 1몰을 기준으로, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 일반적으로 70

내지 95 mol%이고, 그리고 금속 이온 Me의 양은 5 내지 30 mol%이며; Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 바람직하게는 70 내지 95 mol% 미만이고 금속 이온 Me의 양은 5mol% 초과 내지 30 mol%이며, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 더 바람직하게는 70 내지 94 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 6 내지 30 mol%이며, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 매우 바람직하게는 75 내지 90 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 10 내지 25 mol%이며, 그리고 Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 특히 80 내지 85 mol%이고 금속 이온 Me의 양은 15 내지 20 mol%이다.

[0030] 금속 아조 안료 중 Zn^{2+} 이온 대 Ni^{2+} 이온의 몰비는 일반적으로 92:5 내지 5:92, 바람직하게는 70:10 내지 10:70, 더욱 바람직하게는 60:25 내지 25:60이다.

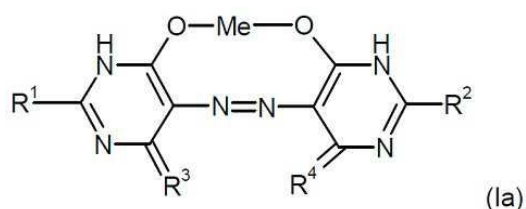
[0031] 알킬의 정의에서 치환기는, 예를 들어, 할로젠, 예컨대, 염소, 브로민 또는 플루오린; -OH, -CN, -NH₂ 또는 C₁-C₆-알콕시에 의해 동일하게 또는 상이하게 임의로 일치환 또는 다치환될 수 있는 예를 들어 직쇄 또는 분지쇄 C₁-C₆-알킬, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬을 의미한다.

[0032] 상기 금속 이온 Me는 바람직하게는 그의 가장 안정적인 산화 상태에 있다.

[0033] 일반적으로, Me는 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온이다.

[0034] 바람직하게는, Me는 Cu 및 Al의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온이다.

[0035] 성분 a)의 금속 아조 화합물이 2가의 금속 이온 Me를 함유할 경우에, 화학식 (I)의 구조 단위 및 금속 이온 Me는, 착체, 예를 들어, 하기 화학식 (Ia)의 것으로서 간주될 수 있다:



[0036]

[0037] 그러나, 금속 이온이 화학식 (Ia)의 호변이성질체 표기에서 질소 원자를 통해서 결합되는 것이 또한 가능하다.

[0038] 동일한 화학식 표기는 Zn^{2+} 이온 또는 Ni^{2+} 이온을 가진 화학식 (I)의 구조 단위에 적용될 수 있다. 이 표기는 단지 예시를 위하여 제공될 뿐 임의의 청구항을 과학적 정확도로 만드는 것은 아니다.

[0039] Me가 3가의 금속 이온인 경우에, 전하는 바람직하게는 화학식 (I)의 이온성 구조 단위의 등가량으로 균형을 이룬다.

[0040] 바람직하게는, 화학식 (I)의 이중으로 음하전된 구조 단위의 전하는, 금속 아조 안료에 존재하는 모든 Zn^{2+} 및 Ni^{2+} 및 추가의 금속 이온 Me의 총합으로 80% 내지 100%의 정도로, 더 바람직하게는 95% 내지 100%의 정도로, 가장 바람직하게는 99.9% 내지 100%의 정도로 균형을 이룬다.

[0041] 바람직하게는, 성분 a)의 상기 금속 아조 안료는 성분 b), 즉, 화학식 (II)의 화합물과 부가물을 형성한다.

[0042] 부가물은 본 명세서에서 일반적으로 평균 분자 조립체를 의미한다. 여기서 분자 사이의 결합은 예를 들어 분자간 상호작용 또는 루이스 산-염기 상호작용 또는 배위 결합의 결과일 수 있다.

[0043] 용어 "부가물"은 본 발명의 맥락에서 층간삽입(intercalation) 및 첨가 화합물의 모든 종류를 일반적으로 포괄해야 한다.

[0044] 용어 "층간삽입 화합물" 또는 "첨가 화합물"은 본 발명의 맥락에서 예를 들어 분자간 상호작용, 예컨대 반 데르 발스 상호작용 또는 그 외 루이스 산-염기 상호작용을 기반으로 형성된 화합물을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 층간삽입이 여기서 진행되는 방식은 층간삽입되는 성분의 화학 특성 및 임자 결정(host lattice)의 화학 성질 둘 다에 따라 달라진다. 이러한 종류의 화합물은 흔히 또한 층간삽입 화합물이라 칭해진다. 화학 의미에서, 이것은 화학 화합물로의 분자 및 이온(또한 덜 흔하게는 원자)의 층간삽입을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

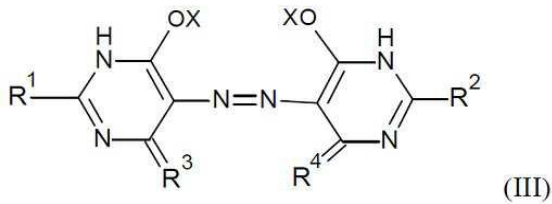
- [0045] 이것은 클라스레이트(clathrate)라 불리는 포함 화합물을 의미하는 것으로 추가로 또한 이해되어야 한다. 이것은 2종의 물질의 화합물이고, 이 중 하나는 호스트 분자로 이루어진 격자 또는 케이지로 중간삽입된 게스트 분자이다.
- [0046] 용어 "중간삽입 화합물" 또는 "첨가 화합물"은 본 발명의 맥락에서 혼합된 중간삽입 결정(격자간 화합물 포함)을 의미하는 것으로 또한 이해되어야 한다. 이것은 적어도 2종의 원소로 이루어진 화학적 비화학량론적 결정질 화합물이다.
- [0047] 또한, 용어 "중간삽입 화합물" 또는 "첨가 화합물"은 본 발명의 맥락에서 배위 결합 또는 착체 결합에 기초하여 형성된 화합물을 의미하는 것으로 또한 이해되어야 한다. 이 종류의 화합물은, 적어도 2종의 물질이 공통 결정을 형성하고 제2 성분의 원자가 제1 성분의 규칙적인 격자 자리에 있는, 예를 들어, 혼합된 치환 결정 또는 혼합된 대체 결정을 의미한다.
- [0048] 하기 a) 성분과 b) 성분의 부가물을 포함하는 금속 아조 안료가 바람직하다:
- [0049] a) 적어도 금속의 종류가 상이하고 각각 위에서 특정된 화학식 (I)의 구조 단위와 Ni^{2+} 및/또는 Zn^{2+} 이온 및 적어도 1종의 추가의 금속 이온 Me를 함유하는 적어도 3종의 금속 아조 화합물:
- [0050] 식 중, R^1 및 R^2 는 OH이고, 그리고
- [0051] R^3 및 R^4 는 =O이며,
- [0052] 여기서, Me는 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온이되,
- [0053] 단, 각 경우에 금속 아조 안료 중의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 70 내지 95 mol%이고 금속 이온 Me의 양은 5 내지 30 mol%이고, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 바람직하게는 70 내지 95 mol% 미만이고 금속 이온 Me의 양은 5mol% 초과 내지 30 mol%이며, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 더 바람직하게는 70 내지 94 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 6 내지 30 mol%이며, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 매우 바람직하게는 75 내지 90 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 10 내지 25 mol%이며, 그리고 Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 특히 80 내지 85 mol%이고 금속 이온 Me의 양은 15 내지 20 mol%이며; 그리고
- [0054] 금속 아조 안료 중의 Zn^{2+} 이온 대 Ni^{2+} 이온의 몰비는 92:5 내지 5:92, 바람직하게는 70:10 내지 10:70, 더욱 바람직하게는 60:25 내지 25:60임; 및
- [0055] b) 적어도 1종의 위에서 특정된 화학식 (II)의 화합물:
- [0056] 여기서 R^6 은 수소이다.
- [0057] 하기 a) 성분과 b) 성분의 부가물을 포함하는 금속 아조 안료가 특히 바람직하다:
- [0058] a) 적어도 금속의 종류가 상이하고 각각 위에서 특정된 화학식 (I)의 구조 단위 및 Ni^{2+} 및/또는 Zn^{2+} 이온 및 적어도 1종의 추가의 금속 이온 Me를 함유하는 적어도 3종의 금속 아조 화합물:
- [0059] 식 중, R^1 및 R^2 는 OH이고, 그리고
- [0060] R^3 및 R^4 는 =O이며;
- [0061] 여기서, Me는 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온이되,
- [0062] 단, 각 경우에 금속 아조 안료 중의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 일반적으로 70 내지 95 mol% 미만이고, 그리고 금속 이온 Me의 양은 5mol% 초과 내지 30 mol%이며; Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 바람직하게는 70 내지 94 mol%이고 금속 이온 Me의 양은 6 내지 30 mol%이며, Zn^{2+} 이온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 바람직하게는 75 내지 90 mol%이고, 금속 이온 Me의 양은 10 내지 25 mol%이며, 그리고 Zn^{2+} 이

온 및 Ni^{2+} 이온의 양은 함께 특히 80 내지 85 mol%이고 금속 이온 Me의 양은 15 내지 20 mol%이고; 그리고

- [0063] 금속 아조 안료 중 Zn^{2+} 이온 대 Ni^{2+} 이온의 몰비는 일반적으로 92:5 내지 5:92, 바람직하게는 70:10 내지 10:70, 더욱 바람직하게는 60:25 내지 25:60임; 및
- [0064] b) 적어도 1종의 위에서 특정된 화학식 (II)의 화합물:
- [0065] 식 중, R^6 은 수소이다.
- [0066] 상기 정의의 의미에서 성분 a)의 금속 아조 화합물과 부가물을 형성하기에 적합한 화합물은 유기 화합물 또는 무기 화합물일 수 있다. 이들 화합물은 이하 부가물 형성물질이라 칭해진다.
- [0067] 원칙적으로 적합한 부가물 형성물질은 극히 매우 다양한 상이한 화합물 종류로부터 생긴다. 순수하게 실질적인 이유로, 표준 조건(25℃, 1bar) 하에 고체 또는 액체인 화합물이 바람직하다.
- [0068] 액체 물질 중에서, 비점이 1bar에서 100℃ 이상, 바람직하게는 150℃ 이상인 것이 일반적으로 바람직하다. 적합한 부가물 형성물질은 일반적으로 예를 들어 OH, COOH, NH_2 , 치환 NH_2 , CONH₂, 치환 CONH₂, SO₂NH₂, 치환 SO₂NH₂, SO₃H, 할로젠, NO₂, CN, -SO₂-알킬, -SO₂-아릴, -O-알킬, -O-아릴, -O-아실에 의해 치환될 수 있는 비환식 및 환식 유기 화합물, 예를 들어 지방족 및 방향족 탄화수소이다.
- [0069] 카복사마이드 및 설포아마이드는 부가물 형성물질의 바람직한 그룹이고; 유레아 및 치환 유레아, 예컨대 페닐 유레아, 도데실유레아 및 기타, 및 이들과 알데하이드, 특히 폼알데하이드와의 중축합물; 헤테로사이클, 예컨대 바비투르산, 벤즈이미다졸론, 벤즈이미다졸론-5-설포산, 2,3-다이하이드록시퀴놀살린, 2,3-다이하이드록시퀴놀살린-6-설포산, 카바졸, 카바졸-3,6-다이설포산, 2-하이드록시퀴놀린, 2,4-다이하이드록시퀴놀린, 카프로락탐, 멜라민, 6-페닐-1,3,5-트리아진-2,4-다이아민, 6-메틸-1,3,5-트리아진-2,4-다이아민, 시아누르산이 또한 특히 적합하다.
- [0070] 중합체, 바람직하게는 수용성 중합체, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 옥사이드 블록 중합체, 바람직하게는 M_n 이 1000 이상, 특히 1000 내지 10,000g/mol인 것, 폴리비닐 알콜, 폴리(메트)아크릴산, 변형 셀룰로스, 예컨대 카복시메틸 셀룰로스, 하이드록시에틸 및 하이드록시프로필 셀룰로스, 메틸 및 에틸 하이드록시에틸 셀룰로스가 부가물 형성물질로서 원칙적으로 마찬가지로 적합하다.
- [0071] 본 발명에 따르면, 사용된 부가물 형성물질은 화학식 (II)의 것이다. 여기서 멜라민이 특히 바람직하다.
- [0072] 일반적으로, 본 발명의 금속 아조 안료는 화학식 (I)의 구조 단위 1몰당 0.05몰 내지 4몰, 바람직하게는 0.5몰 내지 2.5몰, 가장 바람직하게는 1.0몰 내지 2.0몰의 화학식 (II)의 화합물을 함유한다.
- [0073] 본 발명의 금속 아조 안료는 바람직하게는 비표면적(m^2/g)이 50 내지 200 m^2/g , 특히 80 내지 160 m^2/g , 가장 바람직하게는 100 내지 150 m^2/g 이다. 표면적은 DIN 66131(브루나우어(Brunauer), 에메트(Emmett) 및 텔러(Teller)(B.E.T)에 따른 가스 흡착에 의한 고체의 비표면적의 결정)에 따라 결정된다.
- [0074] 본 발명의 금속 아조 안료는 물리적 혼합물 또는 화학적으로 혼합된 화합물일 수 있다.
- [0075] 바람직하게는, 물리적 혼합물은, 적어도 금속의 종류에 관점에서 상이한, 성분 a)의 상기 금속 아조 화합물과 성분 b)의 화학식 (II)의 화합물의 부가물의 혼합물이다. 바람직한 예는 a1) 순수한 Ni 아조 화합물과 b1) 멜라민의 부가물과 a2) 순수한 Zn 아조 화합물과 b2) 멜라민의 부가물과 a3) 적어도 1종의 추가의 Me 아조 화합물과 b3) 멜라민의 부가물의 물리적 혼합물이다.
- [0076] 화학적으로 혼합된 화합물은, 예를 들어, 성분 a)의 금속 아조 화합물과 성분 b)의 화학식 (II)의 화합물, 바람직하게는 멜라민의 부가물이 바람직하며, 여기서 Zn^{2+} 이온과 Ni^{2+} 이온, 및 임의의 추가의 금속 이온 Me는 공통 격자 구조 내로 혼입된다.
- [0077] 본 발명에 따른 금속 아조 안료는, 화학식 (III)의 알칼리 금속염, 또는 이의 호변이성질체, 바람직하게는 나트륨염 또는 칼륨염을, 적어도 1종의 화학식 (II)의 화합물의 존재 하에, 니켈염 및 아연염과 그리고 철, 코발트, 알루미늄 및 구리의 군으로부터의 1종 이상의 금속염을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 본 발명의 금속 아조 안료는 또한 a1) 화학식 (I)의 구조 단위 및 Ni^{2+} 이온을 함유하는 금속 아조 화합물과 b1) 화학식 (II)의 화합

물의 부가물을, a2) 식 (I)의 구조 단위 및 Zn^{2+} 이온을 함유하는 금속 아조 화합물과 b2) 화학식 (II)의 화합물의 부가물, 및 a3) 화학식 (I)의 구조 단위와 금속 이온 Me 를 함유하는 a3) 금속 아조 화합물과 b3) 화학식 (II)의 화합물의 부가물과 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[0078] 본 발명은 본 발명의 금속 아조 안료를 제조하는 방법을 더 제공하며, 이는, 적어도 1종의 화학식 (II)의 화합물의 존재 하에, 적어도 1종의 하기 화학식 (III)의 화합물, 또는 이의 호변이성질체를, 적어도 1종의 니켈염 및 적어도 1종의 아연염과 그리고 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 염의 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염과 동시에 또는 연속하여 반응시키는 것을 특징으로 하며, 여기서 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.05 내지 0.9mol의 적어도 1종의 니켈염, 0.05 내지 0.9mol의 적어도 1종의 아연염 및 0.05 내지 0.3mol, 바람직하게는 0.05 mol 초과 내지 0.3mol, 더 바람직하게는 0.06 내지 0.3mol, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3mol의 적어도 1종의 추가의 금속염이 이용되며, 이들 금속염 모두의 몰량의 총합계는 1몰이다:



[0079]

[0080] 식 중,

[0081] X는 알칼리 금속 이온, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨 이온이고,

[0082] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 이고,

[0083] R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 =O 또는 $=NR^5$ 이며, 그리고

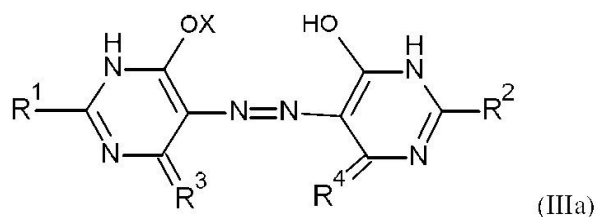
[0084] R^5 는 수소 또는 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_4 -알킬이다.

[0085] 바람직하게는, 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.1몰 내지 0.8몰의 적어도 1종의 니켈염 및 0.1몰 내지 0.8몰의 적어도 1종의 아연염 및 0.1몰 내지 0.25몰의 상기 언급된 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염이 사용된다.

[0086] 가장 바람직하게는, 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.25몰 내지 0.6몰의 적어도 1종의 니켈염 및 0.25몰 내지 0.6몰의 적어도 1종의 아연염 및 0.15몰 내지 0.2몰의 상기 군으로부터 선택된 적어도 1종의 추가의 금속염이 사용된다.

[0087] 일반적으로, 본 발명의 방법은 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.05몰 내지 4몰, 바람직하게는 0.5몰 내지 2.5몰, 가장 바람직하게는 1.0몰 내지 2.0몰의 화학식 (II)의 화합물을 사용하여 수행된다.

[0088] 대안적으로, 제제의 경우, 화학식 (III)의 다이-알칼리 금속 화합물 대신에, 하기 화학식 (IIIa)의 모노-알칼리 금속 화합물, 또는 이의 호변이성질체 또는 화학식 (III)의 화합물 및 화학식 (IIIa)의 화합물의 혼합물이 또한 가능할 수 있다:



[0089]

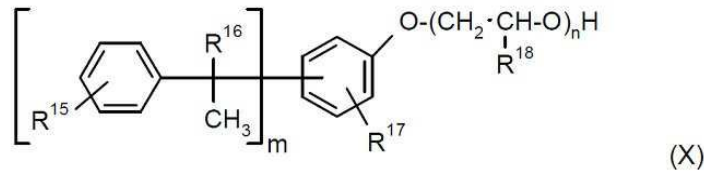
[0090] 식 중, X, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 화학식 (III)에 대해 제공된 정의를 가진다.

[0091] 니켈염, 아연염 및 전술한 군으로부터의 추가의 금속염과 이 경우에 화학식 (II)의 화합물의 언급된 몰 양은 사용된 화합물(III) 및 화합물(IIIa)의 총합계량에 관한 것이다.

- [0092] 본 발명의 방법은 7 미만의 pH에서 수용액 중에 60 내지 95℃의 온도에서 일반적으로 수행된다. 본 발명에 따라 사용하기 위한 니켈염 및 아연염 및 전술한 군으로부터의 추가의 금속염은 바람직하게는 수용액의 형태로 개별적으로 또는 서로와의 혼합물로서 사용될 수 있다. 화학식 (II)의 화합물은 바람직하게는 고체의 형태로 마찬가지로 개별적으로 또는 서로와의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0093] 일반적으로, 화학식 (III)의 아조 화합물이, 바람직하게는 나트륨염 또는 칼륨염으로서, 초기에 충전되고, 중간 삽입하거나 첨가하고자 하는 1종 이상의 화학식 (II)의 화합물, 바람직하게는 멜라민이 첨가되고, 이후 반응이 바람직하게는 7 미만의 pH 값에서 적어도 1종의 니켈염 및 적어도 1종의 아연염, 및 상기 특정된 군으로부터의 1종 이상의 금속염과, 바람직하게는 이들 염의 수용액의 형태로 연속하여 또는 동시에 수행되는 방식으로 본 발명의 방법이 수행된다. pH를 조정하기에 적합한 물질은 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨 및 탄산수소칼륨이다.
- [0094] 유용한 니켈염 및 아연염은 바람직하게는 이들의 수용성 염, 특히 염화물, 브로민화물, 아세트산염, 폼산염, 질산염, 황산염 등을 포함한다. 바람직하게 사용되는 니켈염 및 아연염은 20℃에서 수용해도가 20g/ℓ 초과, 특히 50g/ℓ 초과이다.
- [0095] 2가 또는 3가의 철, 코발트, 알루미늄 및 구리 염의 군으로부터의 유용한 추가의 금속염은, 바람직하게는 이들의 수용성 염, 특히 이들의 염화물, 브로민화물, 아세트산염, 질산염 및 황산염, 바람직하게는 이들의 염화물을 포함한다.
- [0096] 이러한 방식으로 얻은 본 발명의 금속 아조 안료는 수성 필터케이크로서 이들의 수성 현탁액의 여과에 의해 분리될 수 있다. 이 필터케이크는, 온수로 세척 후 표준 건조 방법에 의해 건조될 수 있다.
- [0097] 유용한 건조 방법은 예를 들어 상응하는 수성 슬러리의 패들 건조 또는 분무 건조를 포함한다.
- [0098] 이어서, 안료를 재분쇄할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 금속 아조 안료가 과도하게 경질인 입자를 가지거나 원하는 분야에 대해 분산되기에 너무 경질인 경우, 이들은 예를 들어 DE-A 제19 847 586호에 기재된 방법에 의해 연질 입자 안료로 전환될 수 있다.
- [0100] 본 발명은 본 발명의 금속 아조 안료를 제조하는 방법을 추가로 제공하고, 이는
- [0101] (i) a1) 상기 특정된 화학식 (I)의 구조 단위와 Zn^{2+} 이온을 함유하는 금속 아조 화합물(식 중, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 상기 기재된 일반적인 정의와 바뀐 정의를 가지고, 그리고 Me는 Cu^{2+} 임); 및
- [0102] b1) 적어도 1종의 상기 특정된 화학식 (II)의 화합물(여기서, R^6 은 상기 제공된 일반적인 정의와 바뀐 정의를 가진)의 적어도 1종의 부가물(그리고 Zn^{2+} 금속 이온의 양은 부가물 a1)/b1)의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로 100 mol%임);
- [0103] (ii) a2) 상기 특정된 화학식 (I)의 구조 단위(여기서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 상기 특정된 일반적인 정의와 바뀐 정의를 가진)와 Ni^{2+} 이온을 함유하는 금속 아조 화합물, 및
- [0104] b2) 적어도 1종의 상기 특정된 화학식 (II)의 화합물(여기서, R^6 은 상기 제공된 일반적인 정의와 바뀐 정의를 가진)의 적어도 1종의 부가물(그리고 Ni^{2+} 금속 이온의 양은 부가물 a2)/b2)의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로 100 mol%임); 및
- [0105] (iii) a3) 상기 특정된 화학식 (I)의 구조 단위(여기서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 상기 기재된 일반적인 정의와 바뀐 정의를 가진)와 적어도 1종의 금속 이온 Me(Me는 of Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터 선택된 2가 또는 3가의 금속 이온임)를 함유하는 금속 아조 화합물, 및
- [0106] b3) 상기 특정된 화학식 (II)의 적어도 1종의 화합물(여기서, R^6 은 상기 제공된 일반적인 정의와 바뀐 정의를 가진)의 적어도 1종의 부가물(그리고 Me 금속 이온의 양은 부가물 a3)/b3)의 모든 금속 이온 1몰을 기준으로 100 mol%임)을 서로 혼합하는 것을 특징으로 하되,
- [0107] 부가물 a1)/b1) 및 a2)/b2)의 몰량의 총합계를 기준으로, 부가물 a1)/b1) 1몰당 0.05몰 내지 19몰의 부가물

a2)/b2)이 사용되고, 0.05몰 내지 0.3몰, 바람직하게는 0.05mol 초과 내지 0.3mol, 더 바람직하게는 0.06 내지 0.3mol, 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.3mol의 부가물 a3)/b3)이 사용된다.

- [0108] 본 발명의 금속 아조 안료는 특히 우수한 분산성 및 높은 색상 강도에 주목된다. 채도 및 투명도는 우수한 조정 가능성을 가진다.
- [0109] 본 발명의 금속 아조 안료는 모든 안료 분야에, 특히 또한 이의 안료 제제의 형태에서 우수한 적합성을 가진다.
- [0110] 본 발명은 본 발명의 적어도 1종의 금속 아조 안료 및 적어도 1종의 보조제 및/또는 첨가제를 포함하는 안료 제제를 추가로 제공한다.
- [0111] 유용한 보조제 또는 첨가제는 일반적으로 안료 제제에 통상적인 모든 첨가물, 예를 들어 표면 활성제, 예컨대 분산제, 계면활성제, 습윤제, 유화제의 군으로부터의 것 및 표면 도포제(surface-covering agent), 염기 및 용매의 군으로부터의 것을 포함한다. 원칙적으로, 보조제 또는 첨가제는 표적 시스템의 성질에 의해 지시된다. 표적 시스템이 예를 들어 래커 또는 인쇄 잉크인 경우, 보조제 또는 첨가제는 이후 표적 시스템과의 최대 적합성을 달성하도록 선택된다.
- [0112] 바람직하게는, 본 발명의 안료 제제는 적어도 1종의 표면 활성제를 포함한다.
- [0113] 표면 활성제는 본 발명의 맥락에서 수성 매체 중에 이의 미세한 미립자의 안료 입자를 안정화시키는 분산제를 의미하는 것으로 특히 이해된다. "미세한 미립자"는 바람직하게는 0.001 μ m 내지 5 μ m, 특히 0.005 μ m 내지 1 μ m, 더 바람직하게는 0.005 μ m 내지 0.5 μ m의 미세한 분포를 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 안료 제제는 바람직하게는 미세한 미립자 형태이다.
- [0114] 적합한 표면 활성제는 자연에서 예를 들어 음이온성, 양이온성, 양쪽성 또는 비이온성이다.
- [0115] 적합한 음이온성 표면 활성제(c)는 특히 방향족 설폰산과 폼알데하이드의 축합 생성물, 예컨대 폼알데하이드 및 알킬나프탈렌설폰산의 또는 폼알데하이드, 나프탈렌설폰산 및/또는 벤젠설폰산의 축합 생성물, 임의로 치환된 페놀과 폼알데하이드 및 중아황산나트륨의 축합 생성물이다. 설포숙신산 에스터 및 알킬벤젠설포네이트의 군으로부터의 표면 활성제가 또한 적합하다. 또한 이온으로 변형된, 특히 황산염화 또는 카복실레이트화, 알콕실화 지방산 알콜 또는 이의 염. 알콕실화 지방산 알콜은 포화된 또는 불포화된 5몰 내지 120몰, 바람직하게는 5몰 내지 60몰, 특히 5몰 내지 30몰의 에틸렌 옥사이드가 부여된 C₆-C₂₂ 지방산 알콜을 의미하는 것으로 특히 이해되어야 한다. 리그노설포네이트, 특히, 예를 들어 아황산 또는 크래프트 공정(Kraft process)에 의해 얻은 것이 추가로 유용하다. 이들은 바람직하게는 부분적으로 가수분해, 산화, 프로폭실화, 설포네이트화, 설포메틸화 또는 탈설포네이트화되고, 예를 들어 분자량 또는 설포화의 정도에 따라 공지된 방법에 의해 분별화된 생성물이다. 설파이트와 크래프트 리그노설포네이트의 혼합물은 또한 매우 효과적이다. 평균 분자량이 1000 내지 100,000g/mol이고, 활성 리그노설포네이트의 함량이 적어도 80중량%이고, 바람직하게는 다가 양이온의 함량이 낮은 리그노설포네이트가 특히 적합하다. 설포화의 정도는 넓은 범위 내에 변할 수 있다.
- [0116] 유용한 비이온성 표면 활성제의 예는 알킬렌 옥사이드와 알킬화될 수 있는 화합물, 예를 들어 지방 알콜, 지방 아민, 지방산, 페놀, 알킬페놀, 아릴알킬페놀의 반응 생성물, 예컨대 스타이렌-페놀 축합물, 카복스아마이드 및 수지 산을 포함한다. 이들은 예를 들어 에틸렌 옥사이드와 하기의 반응 생성물의 종류로부터의 에틸렌 옥사이드 부가물이다:
- [0117] 1) 6개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 포화 및/또는 불포화 지방 알콜, 또는
- [0118] 2) 알킬 라디칼 내에 4개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 알킬페놀, 또는
- [0119] 3) 14개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 포화 및/또는 불포화 지방 아민, 또는
- [0120] 4) 14개 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 포화 및/또는 불포화 지방산, 또는
- [0121] 5) 수소화 및/또는 비수소화 수지 산.
- [0122] 유용한 에틸렌 옥사이드 부가물은 특히 5몰 내지 120몰, 특히 5몰 내지 100몰, 특히 5몰 내지 60몰, 더 바람직하게는 5몰 내지 30몰의 에틸렌 옥사이드를 가지는 1) 내지 5)에 언급된 알킬화 가능한 화합물을 포함한다.
- [0123] 적합한 표면 활성제는 마찬가지로, 화학식 (XI)에 상응하는, DE-A 제19 712 486호 또는 DE-A 제19 535 246호로부터 공지된, 화학식 (X)의 알콕실화 생성물의 에스터, 및 임의로 화학식 (X)의 모 화합물과의 혼합물 중의 화학식 (XI)이다. 화학식 (X)의 스타이렌-페놀 축합물의 알콕시화 생성물은 하기 정의된 바와 같다:



[0124]

[0125] 식 중,

[0126] R^{15} 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬이고,

[0127] R^{16} 은 수소 또는 CH_3 이며,

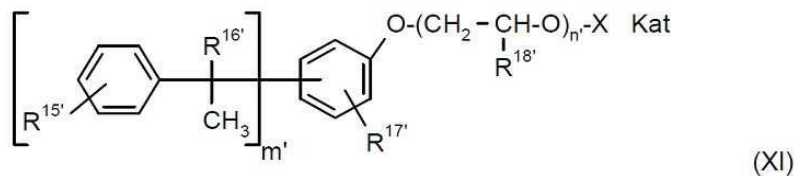
[0128] R^{17} 은 수소, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시카보닐 또는 페닐이고,

[0129] m 은 1 내지 4의 수이며,

[0130] n 은 6 내지 120의 수이고,

[0131] R^{18} 은 n 에 의해 표시된 모든 단위에 대해 동일하거나 상이하며, 수소, CH_3 또는 페닐이고, 여기서 CH_3 이 상이한 $\text{-(CH}_2\text{-CH(R}^{18}\text{)-O)-}$ 기 중 몇몇에서 존재하는 경우에, R^{18} 은 n 의 전체 값의 0% 내지 60%에서 CH_3 이며, R^{18} 은 n 의 전체 값의 100% 내지 40%에서 수소이고, 페닐이 상이한 $\text{-(CH}_2\text{-CH(R}^{18}\text{)-O)-}$ 기 중 몇몇에서 존재하는 경우에, R^{18} 은 n 의 전체 값의 0% 내지 40%에서 페닐이며, R^{18} 은 n 의 전체 값의 100% 내지 60%에서 수소이다.

[0132] 알콕실화 생성물(X)의 에스터는 하기 화학식 (XI)에 상응한다:



[0133]

[0134] 식 중,

[0135] $\text{R}^{15'}$, $\text{R}^{16'}$, $\text{R}^{17'}$, $\text{R}^{18'}$, m' 및 n' 는 R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m 및 n 의 정의의 범위를 이와 독립적으로 추정하고,

[0136] X 는 -SO_3 , -SO_2 , -PO_3 또는 $\text{-CO-(R}^{19}\text{)-COO}$ 기이며,

[0137] Kat 는 H , Li , Na , K , NH_4 또는 $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3$ 의 군으로부터의 양이온이고, 2개의 Kat 는 $\text{X} = \text{-PO}_3$ 인 경우에 존재하며,

[0138] R^{19} 는 2가 지방족 또는 방향족 라디칼, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬렌, 특히 에틸렌, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 일불포화 라디칼, 특히 아세틸렌 또는 임의로 치환된 페닐렌, 특히 오르토-페닐렌이고, 가능한 치환기는 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알콕시카보닐 또는 페닐을 포함한다.

[0139] 사용된 바람직한 표면 활성제는 화학식 (XI)의 화합물이다. 바람직하게는, 화학식 (XI)의 화합물(여기서, X 는 화학식 $\text{-CO-(R}^{19}\text{)-COO}^-$ 의 라디칼이고, R^{19} 는 상기 정의된 바와 같음).

[0140] 표면 활성제로서, 화학식 (XI)의 화합물을 화학식 (X)의 화합물과 함께 사용하는 것이 마찬가지로 바람직하다. 바람직하게는, 표면 활성제는 이 경우에 5% 내지 99중량%의 화합물(XI) 및 1% 내지 95중량%의 화합물(X)을 함유한다.

[0141] 성분(c)의 표면 활성제는, 사용된 본 발명의 금속 아조 안료를 기준으로, 바람직하게는 0.1중량% 내지 100중량

%, 특히 0.5중량% 내지 60중량%의 양으로 안료 제제에서 사용된다.

- [0142] 본 발명의 안료 제제가 추가의 첨가물을 또한 함유할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 에멀전을 들어, 수성 현탁액의 점도를 감소시키고/시키거나, 고체 함량을 증가시키는 첨가물, 예를 들어 카복시아마이드 및 설폰아마이드는, 안료 제제를 기준으로, 10중량%까지의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0143] 추가의 첨가제는 예를 들어 무기 및 유기 염기, 및 안료 제제에 통상적인 첨가제이다.
- [0144] 염기는 알칼리 금속 수산화물, 예를 들어 NaOH, KOH 또는 유기 아민, 예컨대 알킬아민, 특히 알칸올아민 또는 알킬알칸올아민을 포함한다.
- [0145] 특히 바람직한 예는 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민, 에탄올아민, n-프로판올아민, n-뷰탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 메틸에탄올아민 또는 다이메틸에탄올아민을 포함한다.
- [0146] 적합한 카복시아마이드 및 설폰아마이드의 예는 유레아 및 치환 유레아, 예컨대 페닐유레아, 도데실유레아 및 기타; 헤테로사이클, 예컨대 바비투르산, 벤즈이미다졸론, 벤즈이미다졸론-5-설폰산, 2,3-다이하이드록시퀴놀살린, 2,3-다이하이드록시퀴놀살린-6-설폰산, 카바졸, 카바졸-3,6-다이설폰산, 2-하이드록시퀴놀린, 2,4-다이하이드록시퀴놀린, 카프로락탐, 펠라민, 6-페닐-1,3,5-트리아진-2,4-다이아민, 6-메틸-1,3,5-트리아진-2,4-다이아민, 시아누르산을 포함한다.
- [0147] 염기는 안료를 기준으로 임의로 20중량%, 바람직하게는 10중량%의 양까지 존재한다.
- [0148] 또한, 본 발명의 안료 제제는 제제의 결과로서 무기 및/또는 유기 염을 여전히 함유할 수 있다.
- [0149] 본 발명의 안료 제제는 바람직하게는 실온에서 고체이다. 더욱 특히, 본 발명의 안료 제제는 분말 또는 과립의 형태이다.
- [0150] 본 발명의 안료 제제는 모든 안료 분야에 우수한 적합성을 가진다.
- [0151] 본 발명은 인쇄 잉크, 디스템퍼(distemper) 또는 에멀전 페인트의 제조를 위한 모든 종류의 래커의 안료착색을 위한, 종이의 벌크 착색(bulk colouring)을 위한, 합성, 반합성 또는 천연 거대분자 물질, 예를 들어 폴리비닐 염화물, 폴리스타이렌, 폴리아마이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 벌크 착색을 위한 본 발명의 적어도 1종의 금속 아조 안료 또는 본 발명의 안료 제제의 용도를 추가로 제공한다. 이것은 천연, 재생 또는 합성 섬유, 예를 들어 셀룰로스, 폴리에스터, 폴리카보네이트, 폴리아크릴로나이트릴 또는 폴리아마이드 섬유의 스핀 염색(spin dyeing)을 위해, 그리고 텍스타일 및 종이의 인쇄를 위해 또한 사용될 수 있다. 이 안료는 에멀전 페인트 및 종이 착색에 유용한 다른 페인트를 위해, 텍스타일의 안료 인쇄를 위해, 라미네이트 인쇄를 위해 또는 비스코스(viscose)의 스핀 염색을 위해 비이온성, 음이온성 또는 양이온성 계면활성제의 존재 하에 분쇄 또는 혼련함으로써 미세하게 분쇄된, 안정한, 수성 안료착색을 생성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0152] 본 발명의 금속 아조 안료는 잉크젯 분야 및 액정 디스플레이용 컬러 필터에 대해 추가로 우수한 적합성을 가진다.
- [0153] 마찬가지로 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 안료 제제는 터펜, 터페노이드, 지방산, 지방산 에스터 및 단독 중합체 또는 공중합체, 예컨대 pH 중성 물 중에 20℃에서 용해도가 1g/l 미만, 특히 0.1g/l 미만인 랜덤 또는 블록 공중합체의 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기 화합물 (d)를 포함한다. 유기 화합물 (d)는 표준 대기 하에 실온(20℃)에서 바람직하게는 고체 또는 액체이고, 이것이 액체인 경우, 비점이 바람직하게는 100℃ 초과, 특히 150℃ 초과이다.
- [0154] 바람직한 중합체는 친수성 및 소수성 둘 다의, 바람직하게는 중합체성 분자 모이어티를 가진다. 이러한 중합체의 예는 지방산 또는 장쇄 C₁₂-C₂₂ 탄화수소 및 폴리알킬렌 글라이콜, 특히 폴리에틸렌 글라이콜에 기초한 랜덤 공중합체이다. 또한 (폴리)하이드록시 지방산 및 폴리알킬렌 글라이콜, 특히 폴리에틸렌 글라이콜에 기초한 블록 공중합체, 및 또한 폴리(메트)아크릴레이트 및 폴리알킬렌 글라이콜, 특히 폴리에틸렌 글라이콜에 기초한 그 래프트 공중합체.
- [0155] 터펜, 터페노이드, 지방산 및 지방산 에스터의 군으로부터의 바람직한 화합물은 오시멘, 미르센, 게라니올, 네롤, 리날롤, 시트로넬롤, 게라니알, 시트로넬랄, 네랄, 리모넨, 멘톨, 예를 들어 (-)-멘톨, 멘톤 또는 이환식 모노터펜, 6개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 포화 및 불포화 지방산, 예를 들어 올레산, 리놀레산 및 리놀레산 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0156] 상기 언급된 부가물 형성물질은, 성분(d)의 화합물에 바람직한 기준을 준수하는 한, 성분(d)의 유기 화합물로서 또한 유용하다.
- [0157] 특히 바람직한 안료 제제는
- [0158] 50중량% 내지 99중량%의 본 발명의 적어도 1종의 금속 아조 안료 및
- [0159] 1중량% 내지 50중량%, 바람직하게는 2중량% 내지 50중량%의 성분(d)의 적어도 1종의 화합물을 포함한다.
- [0160] 임의로, 본 발명의 안료 제제는 표면 활성제(c)를 추가로 포함한다.
- [0161] 더 바람직하게는, 본 발명의 제제는 90중량% 초과, 바람직하게는 95중량% 초과, 특히 97중량% 초과와 정도의 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료, 성분(d)의 적어도 1종의 유기 화합물 및 임의로 성분(c)의 적어도 1종의 표면 활성제 및 임의로 적어도 1종의 염기로 이루어진다.
- [0162] 본 발명의 안료 제제는 이 조성물에서 잉크젯 잉크 및 액정 디스플레이용 컬러 필터의 안료착색에 특히 적합하다.
- [0163] 본 발명은 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료 및 적어도 1종의 보조제 또는 첨가제, 특히 성분(d)의 적어도 1종의 유기 화합물 및 임의로 성분(c)의 적어도 하나의 표면 활성제 및 임의로 적어도 1종의 염기가 서로 혼합되는 것을 특징으로 하는 본 발명의 안료 제제를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.
- [0164] 본 발명은 마찬가지로 액정 디스플레이용 컬러 필터의 제조를 위한 본 발명의 금속 아조 안료 또는 본 발명의 안료 제제의 용도를 제공한다. 이의 용도는 포토레지스트 공정에 따라 안료 분산 방법의 예를 이용하여 하기 기재될 것이다.
- [0165] 컬러 필터의 제조를 위한 본 발명의 안료 제제의 본 발명의 용도는 예를 들어 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료 또는 본 발명의 안료 제제, 특히 고체 안료 제제가 임의로 분산제의 첨가에 의해 임의로 결합제 수지 및 유기 용매에 의해 균질화되고, 이후 99.5%가 1000nm 미만, 바람직하게는 95%가 500nm 미만, 특히 90%가 200nm 미만의 숫자(전자 현미경관찰 결정)인 입자 크기로 연속하여 또는 회분식으로 습식 파분쇄된다는 것을 특징으로 한다.
- [0166] 유용한 습식 파분쇄 방법은 예를 들어 교반기 또는 용해기 분산, 교반 볼 밀 또는 비드 밀, 혼련기, 롤 밀에 의한 분쇄, 고압 균질화 또는 초음파 분산을 포함한다.
- [0167] 분산 처리 동안 또는 그 후, 적어도 1종의 광경화성 단량체 및 광개시제를 첨가한다. 분산 후, 컬러 필터의 제조를 위해 원하는 광감성 코팅 제형(포토레지스트)에 필요한 바대로 포토레지스트에 통상적인 추가의 결합제 수지, 용매, 또는 혼합물을 도입할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 포토레지스트는 적어도 1종의 광경화성 단량체 및 광개시제를 포함하는 제제를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0168] 본 발명은 또한 액정 디스플레이용 컬러 필터를 제조하는 방법을 제공하고, 상기 방법은 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료 또는 본 발명의 안료 제제가 임의로 분산제의 첨가에 의해 임의로 결합제 수지 및 유기 용매에 의해 균질화되고, 이후 99.5%가 1000nm 미만인 숫자(전자 현미경관찰 결정)인 입자 크기로 연속하여 또는 회분식으로 습식 파분쇄되고, 분산 처리 동안 또는 그 후, 적어도 1종의 광경화성 단량체 및 광개시제가 첨가된다는 것을 특징으로 한다.
- [0169] 유용한 가능한 분산제는 이 분야에 적합하고 일반적으로 상업적으로 이용 가능한 분산제, 예를 들어 폴리카복실산 또는 폴리설폰산에 기초한 예를 들어 중합체성, 이온성 또는 비이온성 분산제, 및 또한 폴리에틸렌 옥사이드-폴리프로필렌 옥사이드 블록 공중합체이다. 또한, 분산제 또는 공동분산제(co-dispersant)로서 유기 염료의 유도체를 또한 사용할 수 있다.
- [0170] 컬러 필터의 제조는 따라서 제형에 기초하여 하기를 포함하는 "제형"을 생성시킨다:
- [0171] - 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료,
- [0172] - 임의로 결합제 수지,
- [0173] - 적어도 1종의 유기 용매, 및
- [0174] - 임의로 분산제.

- [0175] 바람직한 실시형태에서, 제형은 하기를 함유한다(제형에 기초한 숫자):
- [0176] 1중량% 내지 50중량%의 본 발명의 금속 아조 안료,
- [0177] 0중량% 내지 20중량%의 결합제 수지,
- [0178] 0중량% 내지 20중량%의 분산제,
- [0179] 10중량% 내지 94중량%의 유기 용매.
- [0180] 착색된 이미지 요소 패턴을 생성하기 위해 플레이트로 포토레지스트를 코팅하는 것은 직접 또는 간접 도포에 의해 성취될 수 있다. 도포 방법의 예는 롤러 코팅, 스핀 코팅, 분무 코팅, 딥 코팅 및 공기-나이프 코팅을 포함한다.
- [0181] 유용한 플레이트는 분야에 따르면 예를 들어 투명 유리, 예컨대 흰색 또는 청색 유리 플레이트, 규산염 코팅된 청색 유리 플레이트, 예를 들어 폴리에스터 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지 또는 비닐 염화물 수지에 기초한 합성 수지 플레이트 또는 필름, 및 또한 알루미늄, 구리, 니켈 또는 강에 기초한 금속 플레이트, 및 세라믹 플레이트 또는 도포된 광전 전사 요소를 가지는 반도체 플레이트를 포함한다.
- [0182] 도포는 일반적으로 얻어진 광감성 층의 층 두께가 0.1 내지 10 μ m이도록 수행된다.
- [0183] 도포에 층의 열 건조가 후행할 수 있다.
- [0184] 노광은 포토마스크에 의해 바람직하게는 이미지 패턴의 형태로 활성 광 빔에 광감성 층을 노광시킴으로써 바람직하게 수행된다. 이 결과, 노광 부위에서 층이 경화된다. 적합한 광 공급원은 예를 들어 가시광선 구역에서의 고압 및 초고압 수은 증기 램프, 제논 램프, 금속 할라이드 램프, 형광 램프 및 레이저 빔이다.
- [0185] 노광 후 이어지는 현상은 코팅의 비노광 부분을 제거하고, 색상 요소의 원하는 이미지 패턴 형태를 제공한다. 표준 현상 방법은 수성 알칼리 현상제 용액 또는 무기 알칼리, 예를 들어 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 나트륨 메타실리케이트 또는 유기 염기, 예컨대 모노에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 트라이에틸아민 또는 이들의 염을 포함하는 유기 용매에 의한 분무 또는 이에 대한 침지를 포함한다.
- [0186] 현상에 일반적으로 이미지 패턴의 건조/경화 후 열이 후행한다. 금속 아조 안료의 본 발명의 용도는 바람직하게는 이것이 단독으로 또는 컬러 필터에서의 컬러 필터, 또는 컬러 필터를 위한 안료 제제 또는 제형의 생성을 위해 통상적인 다른 안료와의 혼합물에서 사용된다는 것을 특징으로 한다.
- [0187] 이 "다른 안료"는 화학식 (I)의 아조 화합물의 다른 금속염 또는 이에 기초한 안료 제제 또는 다른 무기 또는 유기 안료일 수 있다.
- [0188] 또한 사용하고자 하는 임의의 다른 안료의 선택과 관련하여, 본 발명에 따라 제한이 없다. 무기 안료 및 유기 안료 둘 다가 유용하다.
- [0189] 바람직한 유기 안료는 예를 들어 모노아조, 디아조, 레이크화 아조, β -나프톨, 나프톨 AS, 벤즈이미다졸론, 디아조 축합물, 아조 금속 착체, 아이소인돌린 및 아이소인돌린은 시리즈의 것, 및 또한 예를 들어 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 페리논, 티오인디고, 안트라퀴논, 다이옥사진, 퀴노프탈론 및 다이케토피롤로피롤 시리즈로부터의 다환식 안료이다. 또한 레이크화 아조, 예컨대 설포 함유 또는 카복실 함유 염료의 Ca, Mg 및 Al 레이크.
- [0190] 임의로 또한 사용될 수 있는 다른 유기 안료의 예는 하기와 같다:
- [0191] 색상 인덱스 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 12, 13, 14, 17, 20, 24, 74, 83, 86, 93, 94, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 153, 154, 166, 173, 185, 또는
- [0192] 색상 인덱스 피그먼트 오렌지(Pigment Orange) 13, 31, 36, 38, 40, 42, 43, 51, 55, 59, 61, 64, 65, 71, 72, 73, 또는
- [0193] 색상 인덱스 피그먼트 레드(Pigment Red) 9, 97, 122, 123, 144, 149, 166, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 224, 254, 272, 또는
- [0194] 색상 인덱스 피그먼트 그린(Pigment Green) 7, 10, 36, 37, 45, 58, 또는
- [0195] 색상 인덱스 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 및

- [0196] 색상 인덱스 피그먼트 바이올렛(Pigment Violet) 19, 23.
- [0197] 또한, 신규한 본 발명의 안료와 함께 가용성 유기 염료를 또한 사용할 수 있다.
- [0198] "다른 안료"가 또한 사용되는 경우, 본 발명의 금속 아조 안료의 비율은, 사용된 모든 안료의 전체 양을 기준으로, 바람직하게는 1중량% 내지 99중량%, 특히 20중량% 내지 80중량%이다. 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료 및 C.I. 피그먼트 그린 36 및/또는 C.I. 피그먼트 그린 58을 20중량% 내지 80중량%의 금속 아조 안료 대 80중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 40중량% 내지 60중량% 내지 60중량% 내지 40중량%의 C.I. 피그먼트 그린 36 및/또는 C.I. 피그먼트 그린 58의 비율로 포함하는 본 발명의 안료 제제 및 제형이 특히 바람직하다.
- [0199] 컬러 필터에서의 또는 예를 들어 안료 분산 방법에 의해 컬러 필터의 생성을 위한 제형에서의 "안료" 또는 이에 기초한 안료 제제와 함께 사용될 수 있는 결합제 수지에 관하여 본 발명에 따라서 특별한 제한이 없고, 유용한 결합제 수지는 컬러 필터에서 사용하기 위해 특히 공지된 특히 필름 형성 수지이다.
- [0200] 예를 들어, 유용한 결합제 수지는 셀룰로스 수지, 예컨대 카복시메틸 하이드록시에틸 셀룰로스 및 하이드록시에틸 셀룰로스, 아크릴 수지, 알키드 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아마이드, 폴리아마이드 이민, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체의 군으로부터의 것, 예컨대 JP-A 제11 217 514호에 개시된 화학식 (14)의 것, 및 이의 에스터화 생성물을 포함한다.
- [0201] 이의 예는 테트라카복실산 다이엔하이드라이드와 다이아민의 반응 생성물을 포함한다.
- [0202] 유용한 결합제 수지는 광중합 가능한 불포화 결합을 함유하는 것을 또한 포함한다. 결합제 수지는 예를 들어 아크릴 수지의 군으로부터 형성된 것일 수 있다. 중합 가능한 단량체의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 뷰틸 (메트)아크릴레이트, 스타이렌 및 스타이렌 유도체, 및 또한 카복실 함유 중합 가능한 단량체, 예컨대 (메트)아크릴산, 이타콘산, 말레산, 말레산 무수물, 모노알킬 말레이트, 특히 1개 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 알킬을 가지는 것, 및 중합 가능한 단량체, 예컨대 (메트)아크릴산, 스타이렌 및 스타이렌 유도체, 예를 들어 α -메틸스타이렌, m- 또는 p-메톡시스타이렌, p-하이드록시스타이렌 사이의 공중합체가 특히 여기서 언급되어야 한다. 예는 카복실 함유 중합체 화합물과 각각 옥시란 고리 및 에틸렌계 불포화 결합을 함유하는 화합물, 예를 들어 글라이시딜(메트)아크릴레이트, 아크릴로일 글라이시딜 에터 및 이타콘산 모노알킬 글라이시딜 에터 등의 반응 생성물, 및 또한 카복실 함유 중합체 화합물과 각각 하이드록실기 및 에틸렌계 불포화 결합(불포화 알콜)을 함유하는 화합물, 예컨대 알릴 알콜, 2-부텐-4-올, 올레일 알콜, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, N-메틸올아크릴아마이드 등의 반응 생성물을 포함한다.
- [0203] 또한, 이러한 결합제 수지는 유리 아이소사이아네이트기를 가지는 불포화 화합물을 또한 함유할 수 있다.
- [0204] 일반적으로, 언급된 결합제 수지의 불포화의 증가(불포화 화합물당 결합제 수지의 몰 질량)는 필름의 충분한 광중합 가능성 및 경도 둘 다를 달성하기 위해 200 내지 3000, 특히 230 내지 1000이다. 산 가는 필름의 노광 후 충분한 알칼리 현상 역량을 달성하기 위해 일반적으로 20 내지 300, 특히 40 내지 200이다.
- [0205] 사용을 위한 결합제 수지의 평균 몰 질량은 1500 내지 200,000이고, 특히 10 000 내지 50,000g/mol이다.
- [0206] 컬러 필터를 위한 안료 제제의 본 발명의 용도에서 사용되는 유기 용매는 예를 들어 케톤, 알킬렌 글라이콜 에터, 알콜 및 방향족 화합물이다. 케톤의 군으로부터의 예는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥사논 등이고; 알킬렌 글라이콜 에터의 군으로부터의 예는 메틸 셀로솔브(에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터), 뷰틸 셀로솔브(에틸렌 글라이콜 모노뷰틸 에터) 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 뷰틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸렌 글라이콜 모노프로필 에터, 에틸렌 글라이콜 모노헥실 에터, 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노프로필 에터, 프로필렌 글라이콜 모노뷰틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 메틸 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 프로필 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 아이소프로필 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 뷰틸 에터 아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 t-뷰틸 에터 아세테이트, 트라이에틸렌 글라이콜 메틸 에터 아세테이트, 트라이에틸렌 글라이콜 에틸 에터 아세테이트, 트라이에틸렌 글라이콜 프로필 에터 아세테이트, 트라이에틸렌 글라이콜 아이소프로필 에터 아세테이트, 트라이에틸렌 글라이콜 뷰틸 에터 아세테이트, 트라이에틸렌 글라이콜 t-뷰틸 에터 아세테이트 등이고; 알콜의 군으로부터의 예는 메틸 알콜, 에틸 알콜, 아이소프로필 알콜, n-뷰틸 알콜, 3-메틸-3-메톡시부탄올 등이고; 방향족 용매의 군으로부터

의 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, N-메틸-2-피롤리돈, 에틸 N-하이드록시메틸-2-아세테이트 등이다.

[0207] 추가의 다른 용매는 프로판-1,2-다이올 다이아세테이트, 3-메틸-3-메톡시뷰틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 테트라하이드로퓨란 등이다. 용매는 개별적으로 또는 서로와의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0208] 본 발명은 추가로 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료 또는 적어도 1종의 본 발명의 안료 제제 및 적어도 1종의 광경화성 단량체 및 적어도 1종의 광개시제를 포함하는 포토레지스트에 관한 것이다.

[0209] 광경화성 단량체는 분자 내에 적어도 1개의 반응성 이중 결합 및 임의로 다른 반응성 기를 함유한다.

[0210] 광경화성 단량체는 특히 반응성 용매 또는 예를 들어 일작용성, 이작용성, 삼작용성 및 다작용성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 비닐 에터 및 글라이시딜 에터의 군으로부터의 반응성 화합물이라 불리는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 추가로 존재하는 유용한 반응성 기는 알릴, 하이드록실, 포스페이트, 우레탄, 2차 아민 및 N-알콕시메틸 기를 포함한다.

[0211] 이러한 종류의 단량체는 당해 분야의 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌[*Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, p. 491/492*]에 기재되어 있다.

[0212] 단량체의 선택은 특히 노광에 사용된 방사선 유형의 성질 및 강도, 광개시제와의 원하는 반응 및 필름 특성에 의해 지시된다. 단량체의 조합을 또한 사용할 수 있다.

[0213] 광반응 개시제 또는 광개시제는 예를 들어 상기 언급된 단량체 및/또는 결합제 수지의 중합 반응을 촉발할 수 있는 가시광선 또는 자외선 방사선의 흡수의 결과로서 반응성 중간체를 형성하는 화합물을 의미하는 것을 이해된다. 광반응 개시제는 마찬가지로 흔히 공지되어 있고, 마찬가지로 문헌[*Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, Dr. Ulrich Zorll, Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1998, p. 445/446*]에서 발견될 수 있다.

[0214] 본 발명에 따르면, 사용되는 광경화성 단량체 또는 광개시제와 관련하여 제한이 없다.

[0215] 본 발명은 바람직하게는

[0216] A) 특히 다른 안료, 바람직하게는 C.I. 피그먼트 그린 36 및/또는 피그먼트 그린 58와의 혼합물의, 적어도 1종의 본 발명의 금속 아조 안료 또는 이에 기초한 본 발명의 안료 제제,

[0217] B1) 적어도 1종의 광경화성 단량체,

[0218] B2) 적어도 1종의 광개시제,

[0219] C1) 임의로 유기 용매,

[0220] D) 임의로 분산제,

[0221] E) 임의로 결합제 수지, 및

[0222] 임의로 추가로 첨가제를 포함하는 포토레지스트에 관한 것이다.

[0223] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 용도를 위한 안료 또는 고체 안료 제제에 기초한 착색된 이미지 요소 패턴의 생성을 위한 방법론과 관련하여 또한 제한이 없다. 상기 언급된 광리소그래피 방법뿐만 아니라, 다른 방법, 예컨대 오프셋 인쇄, 화학적 에칭 또는 잉크젯 인쇄가 마찬가지로 적합하다. 적합한 결합제 수지 및 용매 및 안료 캐리어 매질 및 추가의 첨가제의 선택은 특정한 방법에 일치되어야 한다. 열 및 기계적 및 압전-기계적 잉크젯 인쇄 둘 다를 의미하는 것으로 이해되는 잉크젯 방법에서, 안료 및 임의의 결합제 수지에 유용한 캐리어 매질은 순수히 유기일뿐만 아니라 수성 유기 캐리어 매질이고; 수성 유기 캐리어 매질이 실제로 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0224] 하기 실시예는 본 발명을 이에 제한하지 않으면서 본 발명을 예시하도록 의도된다.

[0225] 실시예

[0226] 아조바비투르산 전구체의 제조(방법 1)

[0227] 154.1g의 다이아조바비투르산 및 128.1g의 바비투르산을 85℃에서 3600g의 증류수에 도입하였다. 이어서, 수산화칼륨 수용액을 사용하여 약 5의 pH를 확립하고, 그 후, 이 혼합물을 90분 동안 교반하였다.

- [0228] **실시예 1: 안료 1의 제조**
- [0229] 방법 1에 따라 제조된 아조바비투르산에 82℃에서 5000g의 증류수를 첨가하였다. 그 후, 252.2g의 멜라민을 도입하였다. 이어서, 0.70mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다. 82℃에서 3시간 후, KOH를 사용하여 약 5.5의 pH를 확립하였다. 그 후, 90℃에서 약 1000g의 증류수에 의해 희석을 수행하였다. 이어서, 113g의 30% 염산을 적하하고, 혼합물을 12시간 동안 90℃에서 열처리하였다. 그 후, 수산화칼륨 수용액을 사용하여 약 5의 pH를 확립하였다. 이어서, 안료를 흡인 필터에서 단리하고 세척하고 80℃에서 진공 건조 캐비넷에서 건조시키고, 약 2분 동안 표준 실험실 밑에서 분쇄하였다(= 안료 1).
- [0230] **실시예 2 내지 100**
- [0231] 본 발명 안료 2 내지 48 및 본 발명 아님 안료 40 내지 100의 제조를 위하여, 이 절차는 각 경우에 실시예 1과 유사하였다. 각 경우에, 5000g의 증류수를 방법 1에 따라 제조된 아조바비투르산에 82℃에서 첨가하고 이어서 252.2g의 멜라민을 도입하였다. 이어서, 실시예 1의 염화니켈(II) 용액과 염화아연(II) 용액의 혼합물 대신에, 각 경우에, 이하의 실시예들에서 특정된 바와 같은 금속염 용액을 적가하였다. 모든 실시예에서 각각의 안료의 후가공 처리와 단리, 건조 및 분쇄는 실시예 1에 특정된 방법과 유사하였다.
- [0232] **실시예 2: 안료 2의 제조**
- [0233] 0.50mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0234] **실시예 3: 안료 3의 제조**
- [0235] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.45mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다. 82℃에서 3시간 후, 이 혼합물을 KOH를 이용해서 약 5.5의 pH로 조정하였다(안료 3).
- [0236] **실시예 4: 안료 4의 제조**
- [0237] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.70mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다. 82℃에서 3시간 후, 이 혼합물을 KOH를 이용해서 약 5.5의 pH로 조정하였다.
- [0238] **실시예 5: 안료 5의 제조**
- [0239] 0.70mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0240] **실시예 6: 안료 6의 제조**
- [0241] 0.50mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0242] **실시예 7: 안료 7의 제조**
- [0243] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.45mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0244] **실시예 8: 안료 8의 제조**
- [0245] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.70mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0246] **실시예 9: 안료 9의 제조**
- [0247] 0.70mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.166mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0248] **실시예 10: 안료 10의 제조**
- [0249] 0.50mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.166mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0250] 실시예 11: 안료 11의 제조
- [0251] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.45mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.166mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0252] 실시예 12: 안료 12의 제조
- [0253] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.70mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.166mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0254] 실시예 13: 안료 13의 제조
- [0255] 0.70mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0256] 실시예 14: 안료 14의 제조
- [0257] 0.50mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0258] 실시예 15: 안료 15의 제조
- [0259] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.45mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol of 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0260] 실시예 16: 안료 16의 제조
- [0261] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.70mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.250mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0262] 실시예 17: 안료 17의 제조
- [0263] 0.80mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0264] 실시예 18: 안료 18의 제조
- [0265] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0266] 실시예 19: 안료 19의 제조
- [0267] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.55mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.15mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0268] 실시예 20: 안료 20의 제조
- [0269] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.80mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0270] 실시예 21: 안료 21의 제조
- [0271] 0.80mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0272] 실시예 22: 안료 22의 제조
- [0273] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0274] 실시예 23: 안료 23의 제조
- [0275] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.55mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.15mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0276] 실시예 24: 안료 24의 제조
- [0277] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.80mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0278] 실시예 25: 안료 25의 제조
- [0279] 0.80mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.10mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0280] 실시예 26: 안료 26의 제조
- [0281] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.10mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0282] 실시예 27: 안료 27의 제조
- [0283] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.55mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.10mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0284] 실시예 28: 안료 28의 제조
- [0285] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.80mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.10mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0286] 실시예 29: 안료 29의 제조
- [0287] 0.80mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0288] 실시예 30: 안료 30의 제조
- [0289] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0290] 실시예 31: 안료 31의 제조
- [0291] 0.30mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.55mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.15mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0292] 실시예 32: 안료 32의 제조
- [0293] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.80mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.150mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0294] 실시예 33: 안료 33의 제조
- [0295] 0.88mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0296] 실시예 34: 안료 34의 제조
- [0297] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0298] 실시예 35: 안료 35의 제조
- [0299] 0.45mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0300] 실시예 36: 안료 36의 제조
- [0301] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.88mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0302] 실시예 37: 안료 37의 제조
- [0303] 0.88mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0304] 실시예 38: 안료 38의 제조
- [0305] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0306] 실시예 39: 안료 39의 제조
- [0307] 0.45mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0308] 실시예 40: 안료 40의 제조
- [0309] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.88mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0310] 실시예 41: 안료 41의 제조
- [0311] 0.88mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.047mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0312] 실시예 42: 안료 42의 제조
- [0313] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.047mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0314] 실시예 43: 안료 43의 제조
- [0315] 0.45mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.047mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0316] 실시예 44: 안료 44의 제조
- [0317] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.88mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.047mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0318] 실시예 45: 안료 45의 제조
- [0319] 0.88mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0320] 실시예 46: 안료 46의 제조
- [0321] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0322] 실시예 47: 안료 47의 제조
- [0323] 0.45mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0324] 실시예 48: 안료 48의 제조
- [0325] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.88mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.07mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0326] 실시예 49: 안료 49의 제조
- [0327] 0.92mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0328] **실시예 50: 안료 50의 제조**
- [0329] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0330] **실시예 51: 안료 51의 제조**
- [0331] 0.49mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0332] **실시예 52: 안료 52의 제조**
- [0333] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.92mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0334] **실시예 53: 안료 53의 제조**
- [0335] 0.92mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0336] **실시예 54: 안료 54의 제조**
- [0337] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0338] **실시예 55: 안료 55의 제조**
- [0339] 0.49mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0340] **실시예 56: 안료 56의 제조**
- [0341] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.92mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0342] **실시예 57: 안료 57의 제조**
- [0343] 0.92mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.02mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0344] **실시예 58: 안료 58의 제조**
- [0345] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(III) 용액 및 0.02mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0346] **실시예 59: 안료 59의 제조**
- [0347] 0.49mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.02mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0348] **실시예 60: 안료 60의 제조**
- [0349] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.92mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.02mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0350] **실시예 61: 안료 61의 제조**
- [0351] 0.92mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0352] **실시예 62: 안료 62의 제조**
- [0353] 0.65mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.28mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0354] **실시예 63: 안료 63의 제조**
- [0355] 0.49mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.48mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0356] **실시예 64: 안료 64의 제조**
- [0357] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.92mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.03mol의 약 20% 염화구리(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0358] **실시예 65: 안료 65의 제조**
- [0359] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0360] **실시예 66: 안료 66의 제조**
- [0361] 0.40mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0362] **실시예 67: 안료 67의 제조**
- [0363] 0.25mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.40mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0364] **실시예 68: 안료 68의 제조**
- [0365] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.60mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0366] **실시예 69: 안료 69의 제조**
- [0367] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0368] **실시예 70: 안료 70의 제조**
- [0369] 0.40mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0370] **실시예 71: 안료 71의 제조**
- [0371] 0.25mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.40mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0372] **실시예 72: 안료 72의 제조**
- [0373] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.60mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화철(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0374] **실시예 73: 안료 73의 제조**
- [0375] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.23mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0376] **실시예 74: 안료 74의 제조**
- [0377] 0.40mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.23mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0378] **실시예 75: 안료 75의 제조**
- [0379] 0.25mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.40mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.23mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0380] **실시예 76: 안료 76의 제조**
- [0381] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.60mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.23mol의 약 20% 염화알루미늄(III) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0382] **실시예 77: 안료 77의 제조**
- [0383] 0.60mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.05mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0384] **실시예 78: 안료 78의 제조**
- [0385] 0.40mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.25mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0386] **실시예 79: 안료 79의 제조**
- [0387] 0.25mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.40mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0388] **실시예 80: 안료 80의 제조**
- [0389] 0.05mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.60mol의 약 30% 염화아연(II) 용액 및 0.35mol의 약 20% 염화코발트(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0390] **실시예 81: 안료 81의 제조**
- [0391] 0.933mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액, 0.067mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0392] **실시예 82: 안료 82의 제조**
- [0393] 0.667mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.333mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0394] **실시예 83: 안료 83의 제조**
- [0395] 0.400mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.600mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0396] **실시예 84: 안료 84의 제조**
- [0397] 0.067mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.933mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0398] **실시예 85: 안료 85의 제조**
- [0399] 0.941mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.059mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0400] **실시예 86: 안료 86의 제조**
- [0401] 0.706mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.294mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0402] **실시예 87: 안료 87의 제조**
- [0403] 0.353mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.647mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0404] **실시예 88: 안료 88의 제조**
- [0405] 0.059mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.941mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0406] **실시예 89: 안료 89의 제조**
- [0407] 0.946mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.054mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0408] **실시예 90: 안료 90의 제조**
- [0409] 0.699mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.301mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0410] **실시예 91: 안료 91의 제조**
- [0411] 0.481mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.516mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.

- [0412] 실시예 92: 안료 92의 제조
- [0413] 0.054mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.946mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0414] 실시예 93: 안료 93의 제조
- [0415] 0.948mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.052mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0416] 실시예 94: 안료 94의 제조
- [0417] 0.699mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.301mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0418] 실시예 95: 안료 95의 제조
- [0419] 0.505mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.495mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0420] 실시예 96: 안료 96의 제조
- [0421] 0.052mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.948mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0422] 실시예 97: 안료 97의 제조
- [0423] 0.923mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.77mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0424] 실시예 98: 안료 98의 제조
- [0425] 0.615mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.385mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0426] 실시예 99: 안료 99의 제조
- [0427] 0.385mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.615mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0428] 실시예 100: 안료 100의 제조
- [0429] 0.077mol의 약 30% 염화니켈(II) 용액 및 0.923mol의 약 30% 염화아연(II) 용액의 혼합물을 적가하였다.
- [0431] PVC의 색상 강도의 결정
- [0432] 실시예 1 내지 100에 따라 제조된 안료 1 내지 100에는 다음 방법에 의해 색상 강도의 결정을 시행하였다. 그 결과는 표 1에 나열되어 있다.
- [0433] 실험실 디졸버(laboratory dissolver)를 이용해서 67.5% 베스톨리트(Vestolit)(등록상표) E7004(베스톨리트 게 엠베하(Vestolit GmbH)), 29.0% 헥사몰(Hexamoll)(등록상표) 딘치(Dinch)(바스프사), 2.25% 배로스탭(Baerostab) UBZ 770(베어로처 게엠베하(Baerlocher GmbH)) 및 1.25% 아이소컬러 백색 안료 페이스트(ISL-Chemie)를 균질화함으로써 제조된 시험 매체는 가요성 PVC 화합물이었다.
- [0434] 실험실 롤 밀을 이용해서 20분⁻¹ 및 18분⁻¹에서 회전하는 150mm의 직경의 두 롤러에 150℃에서 PVC 화합물 100g을 첨가하였다. 0.10g의 안료와 함께, 형성된 밀링된 시트를 0.10mm의 롤러 갭을 통해 8번 유도하였다. 그 다음 균일하게 착색된 밀링된 시트를 롤러 갭 0.8mm에서 제거하고 금속 표면 위에 평평하게 놓았다. 냉각된 분쇄된 시트는 26분⁻¹ 및 24분⁻¹에서 8 회 회전하는 직경 110mm의 두 개의 가열되지 않은 롤러 사이에서 0.2mm의 롤러 갭을 통과시켰다. 표면을 평활하게 하기 위하여, 이 밀링된 시트를 다시 150℃에서 롤러에 가하고, 0.8mm에서 제거하고 평활한 표면 상에서 냉각시켰다. 이 시트의 시편은 상대 색상 강도를 결정하기 위하여 제공되었다.
- [0435] 상대 색상 강도는 가시 스펙트럼(400nm 내지 700nm)에 걸쳐서 K / S값의 총합을 사용하여 DIN 55986에 따라 10° 관측기로 D65 측색용 광 하에서 d / 8 측정 기하를 갖는 분광 광도계를 사용하여 백색 배경에 대한 시편의 반사율을 측정한 후에 계산되었다.

표 1

	상태	Ni/Zn 몰비	색상 강도 %
안료 1:	본 발명	14.0:1	121
안료 2:	본 발명	2.0:1	124
안료 3:	본 발명	0.667:1	123
안료 4:	본 발명	0.071:1	122
안료 5:	본 발명	14.0:1	125
안료 6:	본 발명	2.0:1	124
안료 7:	본 발명	0.667:1	123
안료 8:	본 발명	0.071:1	126
안료 9:	본 발명	14.0:1	125
안료 10:	본 발명	2.0:1	126
안료 11:	본 발명	0.667:1	127
안료 12:	본 발명	0.071:1	125
안료 13:	본 발명	14.0:1	124
안료 14:	본 발명	2.0:1	126
안료 15:	본 발명	0.667:1	125
안료 16:	본 발명	0.071:1	126
안료 17:	본 발명	16.0:1	116
안료 18:	본 발명	2.4:1	116
안료 19:	본 발명	0.545:1	114
안료 20:	본 발명	0.063:1	116
안료 21:	본 발명	16.0:1	115
안료 22:	본 발명	2.4:1	115
안료 23:	본 발명	0.545:1	119
안료 24:	본 발명	0.063:1	118

[0436]

안료 25:	본 발명	16.0:1	115
안료 26:	본 발명	2.4:1	116
안료 27:	본 발명	0.545:1	117
안료 28:	본 발명	0.063:1	118
안료 29:	본 발명	16.0:1	117
안료 30:	본 발명	2.4:1	116
안료 31:	본 발명	0.545:1	115
안료 32:	본 발명	0.063:1	116
안료 33:	본 발명	17.6:1	111
안료 34:	본 발명	2.321:1	110
안료 35:	본 발명	0.938:1	109
안료 36:	본 발명	0.057:1	111
안료 37:	본 발명	17.6:1	110
안료 38:	본 발명	2.321:1	111
안료 39:	본 발명	0.938:1	109
안료 40:	본 발명	0.057:1	111
안료 41:	본 발명	17.6:1	111
안료 42:	본 발명	2.321:1	112
안료 43:	본 발명	0.938:1	113
안료 44:	본 발명	0.057:1	111
안료 45:	본 발명	17.6:1	109
안료 46:	본 발명	2.321:1	112
안료 47:	본 발명	0.938:1	112
안료 48:	본 발명	0.057:1	107
안료 49:	본 발명 아님	18.4:1	97
안료 50:	본 발명 아님	2.321:1	99

[0437]

안료 51:	본 발명 아님	1.021:1	98
안료 52:	본 발명 아님	0.054:1	96
안료 53:	본 발명 아님	18.4:1	98
안료 54:	본 발명 아님	2.321:1	99
안료 55:	본 발명 아님	1.021:1	98
안료 56:	본 발명 아님	0.054:1	99
안료 57:	본 발명 아님	18.4:1	95
안료 58:	본 발명 아님	2.321:1	96
안료 59:	본 발명 아님	1.021:1	99
안료 60:	본 발명 아님	0.054:1	99
안료 61:	본 발명 아님	18.4:1	95
안료 62:	본 발명 아님	2.321:1	96
안료 63:	본 발명 아님	1.021:1	97
안료 64:	본 발명 아님	0.054:1	95
안료 65:	본 발명 아님	12.0:1	94
안료 66:	본 발명 아님	1.6:1	96
안료 67:	본 발명 아님	0.625:1	93
안료 68:	본 발명 아님	0.083:1	95
안료 69:	본 발명 아님	12.0:1	94
안료 70:	본 발명 아님	1.6:1	96
안료 71:	본 발명 아님	0.625:1	96
안료 72:	본 발명 아님	0.083:1	93
안료 73:	본 발명 아님	12.0:1	95
안료 74:	본 발명 아님	1.6:1	96
안료 75:	본 발명 아님	0.625:1	93
안료 76:	본 발명 아님	0.083:1	95

[0438]

안료 77:	본 발명 아님	12.0:1	96
안료 78:	본 발명 아님	1.6:1	95
안료 79:	본 발명 아님	0.625:1	93
안료 80:	본 발명 아님	0.083:1	95
안료 81:	본 발명 아님	14.0:1	100
안료 82:	본 발명 아님	2.0:1	100
안료 83:	본 발명 아님	0.667:1	100
안료 84:	본 발명 아님	0.071:1	100
안료 85:	본 발명 아님	16.0:1	100
안료 86:	본 발명 아님	2.4:	100
안료 87:	본 발명 아님	0.545:1	100
안료 88:	본 발명 아님	0.063:1	100
안료 89:	본 발명 아님	17.6:1	100
안료 90:	본 발명 아님	2.321:1	100
안료 91:	본 발명 아님	0.938:1	100
안료 92:	본 발명 아님	0.057:1	100
안료 93:	본 발명 아님	18.4:1	100
안료 94:	본 발명 아님	2.321:1	100
안료 95:	본 발명 아님	1.021:1	100
안료 96:	본 발명 아님	0.054:1	100
안료 97:	본 발명 아님	12.0:1	100
안료 98:	본 발명 아님	1.6:1	100
안료 99:	본 발명 아님	0.625:1	100
안료 100:	본 발명 아님	0.083:1	100

[0439]

[0441]

결론: 표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 발명 안료는 모두 본 발명 안료와 동일한 Ni/Zn 몰비를 갖지 않지만 배타적으로 이원 혼합물인 본 발명 아님 안료와 비교하여 상승된 색상 강도를 갖는다. 이는 동일한 출발 중량을 기준으로 한 이들 안료가 본 발명 아님 안료보다 높은 광학 밀도를 달성한다는 것을 의미한다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

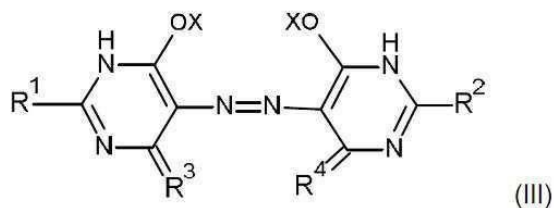
【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속 아조 안료를 제조하는 방법으로서,

하기 화학식 (III)의 화합물, 또는 이의 호변이성질체를 적어도 1종의 하기 화학식 (II)의 화합물의 존재 하에 적어도 1종의 니켈염 및 적어도 1종의 아연염 및 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염과 동시에 또는 연속하여 반응시키는 단계를 포함하되, 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.05몰

내지 0.9몰의 적어도 1종의 니켈염, 0.05몰 내지 0.9몰의 적어도 1종의 아연염 및 0.05몰 내지 0.3몰의 상기 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염이 사용되고, 사용되는 전체 금속염의 물량의 총합은 100%인 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료를 제조하는 방법:



식 중,

X는 알칼리 금속 이온, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨 이온이고,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 이며,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 $=O$ 또는 $=NR^5$ 이고,

R^5 는 수소 또는 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_4 -알킬이며,



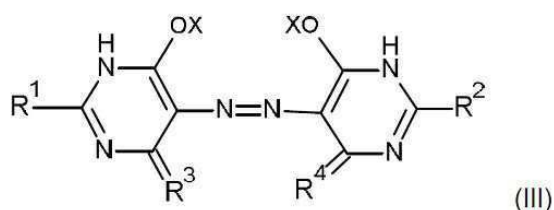
식 중,

R^6 은 수소 또는 알킬, 바람직하게는 OH로 임의로 일치환 또는 다치환된 C_1 - C_4 -알킬이다.

【변경후】

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 금속 아조 안료를 제조하는 방법으로서,

하기 화학식 (III)의 화합물, 또는 이의 호변이성질체를 적어도 1종의 하기 화학식 (II)의 화합물의 존재 하에 적어도 1종의 니켈염 및 적어도 1종의 아연염 및 Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} 및 Co^{3+} 의 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염과 동시에 또는 연속하여 반응시키는 단계를 포함하되, 화학식 (III)의 화합물 1몰당 0.05몰 내지 0.9몰의 적어도 1종의 니켈염, 0.05몰 내지 0.9몰의 적어도 1종의 아연염 및 0.05몰 내지 0.3몰의 상기 군으로부터의 적어도 1종의 추가의 금속염이 사용되고, 사용되는 전체 금속염의 물량의 총합은 100%인 것을 특징으로 하는 금속 아조 안료를 제조하는 방법:



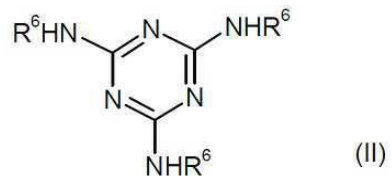
식 중,

X는 알칼리 금속 이온이고,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 OH, NH_2 또는 NHR^5 이며,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 $=O$ 또는 $=NR^5$ 이고,

R^5 는 수소 또는 알킬이며,



식 중,

R^6 은 수소 또는 알킬이다.