(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C07D 265/22 (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0055600
(43) 공개일자 2007년05월30일

(21) 출원번호 10-2007-7008638
(22) 출원일자 2007년04월16일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/034155
국제출원일자 2005년09월22일
(87) 국제공개번호 WO 2006/036790
국제공개일자 2006년04월06일

(30) 우선권주장 10/949,075 2004년09월24일 미국(US)

(71) 출원인 허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101

(72) 발명자 포트라와 토마스
독일, 씰제 30926, 다흐리엔웨그 21
슐츠 요아침
독일, 포레 31867, 코니스베게슈트라쎄 7

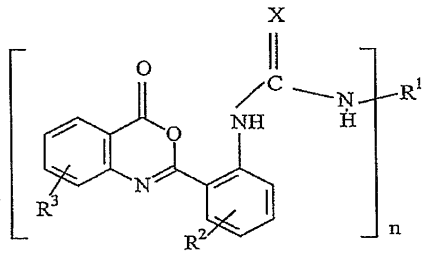
(74) 대리인 특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물

(57) 요약

일반식(I)의 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물을 포함하는 형광안료 화합물: 여기서 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 아릴기이며, R^2 및 R^3는 각각 H 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬카복시기 및 할로겐 원자로부터 독립적으로 선택되며, X는 탄소 또는 황 원자이고, n은 1 또는 그 이상의 정수이다. 이 클래스의 많은 화합물은 적절한 UV 공급원에 의해 여기되는 경우 약 560nm 내지 약 585 nm의 파장에서 노란색, 일반적으로는 짙은 황색(deep yellow) 방출을 생산한다. 이러한 화합물은 이들을 형광 안료로서 유용하게 하는 형광을 생산하며, UV 공급원에 의해 여기시 약 560 내지 약 585nm 혹은 그 이상의 범위 내의 방출 파장을 제공하는 이러한 화합물이 특히 유용하다. 이러한 방출 스펙트럼을 갖는 상기 화합물은 이러한 화합물을 특히 보안 적용에서의 안료로서, 특히 보안 잉크 및 섬유 용도의 안료로서 유용하게 한다.

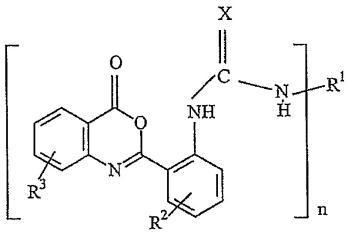


(I)

특허청구의 범위

청구항 1.

일반식(I)을 갖는 화합물:



(I)

여기서 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 아릴기이며, R^2 및 R^3는 각각 H 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬카복시기 및 할로겐 원자를 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, X는 산소 및 황 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되며, n은 1 또는 그 이상의 양의 정수이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 적절한 자외선 공급원에 의해 여기되는 경우 형광을 생산할 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 적절한 자외선 공급원에 의해 여기되는 경우 약 560 nm 내지 585 nm 범위 내의 형광을 생산할 수 있는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4.

제 2항에 있어서, n은 1인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5.

제 4항에 있어서, X는 산소인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 아릴기는 치환된 혹은 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 및 벤조일기를 포함하는 그룹으로부터 선택된 아릴기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 아릴기는 치환된 아릴기이고 치환체는 알킬, 알콕시, 알킬카복시, 알킬카보닐, 알킬에스테르, 시아노, 할로 및 할로알킬기를 포함하는 하나 또는 그 이상의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 치환체의 알킬기는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9.

제 7항에 있어서, 치환된 아릴기는 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10.

제 8항에 있어서, 치환된 아릴기는 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11.

제 2항에 있어서, n은 정수 2인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 12.

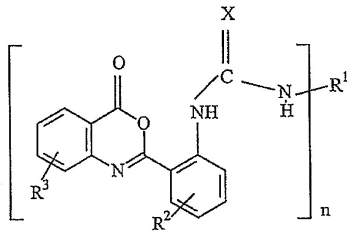
제 2항에 있어서, R^1은 페닐, R^2 및 R^3은 각각 수소, X는 산소 그리고 n은 1인것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 13.

제 2항에 있어서, R^1은 파라-클로로 페닐, R^2 및 R^3은 각각 수소, X는 산소 그리고 n은 1인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 14.

화학식 R^1-$[NCX]_n$의 반응 화합물을 안트라노일안트라닐산 및 2-(2-아미노페닐)-4H-3,1-벤족사지논을 포함하는 그룹으로부터 선택된 반응 화합물과 환류 하에서 반응시키고, 안트라노일안트라닐산 반응물의 경우, 고리 닫힘을 수행하기 위해 반응 생성물을 탈수시켜, 화학식(I)의 화합물을 형성하는 것을 포함하는, 일반식(I)의 화합물의 제조방법:



(I)

여기서 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 아릴기이며, R^2 및 R^3는 각각 H 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬카복시기 및 할로겐 원자를 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택되며, X는 산소 및 황 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되며, n은 1 또는 2의 정수이다.

청구항 15.

제 14항에 있어서, 반응물 $R^1[NCX]_n$에서 n은 정수 1이며, 다른 반응물은 안트라노일안트라닐산이고, 탈수 및 고리 닫힘은 탈수제로서 디아세틱 무수물로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 15항에 있어서, R^1은 페닐 또는 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 2항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 18.

제 3항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 19.

제 4항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 20.

제 5항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 21.

제 6항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 22.

제 7항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 23.

제 8항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 24.

제 9항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 25.

제 10항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 26.

제 11항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 27.

제 12항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 28.

제 13항의 화합물을 포함하는 형광 잉크 조성물.

청구항 29.

제조품 상에 혹은 내에 제 17항의 형광 잉크 조성물을 갖는 제조품.

청구항 30.

제 29항에 있어서, 제조품은 화폐, 여권, 칩 카드, 수표, 체크 카드, 신용 카드, 직불 카드, 신분증, 자격증, 및 은행권을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조품.

청구항 31.

제품을 표지하기 위해 제품 상에 또는 내에 제 17항의 잉크 조성물을 편입하는 단계를 포함하며 여기서 상기 제품은 화폐, 여권, 칩 카드, 수표, 체크 카드, 신용 카드, 직불 카드, 신분증, 자격증, 및 은행권을 포함하는 그룹으로부터 선택된 제조품의 제조 방법.

청구항 32.

제 2항의 조성물을 잉크, 유색 혹은 무색 페인트, 매스(mass) 채색 폴리머, 필름, 코팅, 데이터 운반체, 보안 표지, 종이, 분산(dispersion), 방적 섬유, 염색된 섬유, 생화학 트레이서 및 디스플레이를 포함하는 그룹으로부터 선택된 제품에 편입하는 단계를 포함하는 제조품의 제조 방법.

명세서

기술분야

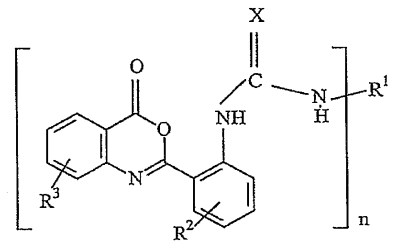
본 발명은 바람직하게는 형광이고 특히 잉크의 형광 안료로서 유용한 새로운 화합물에 관한 것이다. 더 상세하게, 본 발명은 새로운 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 본 발명의 화합물을 함유하는 기질, 바람직하게는 이러한 형광 안료를 함유하는 섬유 또는 잉크에 관한 것이다. 본 발명의 다른 견지는 새로운 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

스토크스 시프트(Stokes Shift)가 있는 형광 안료는 잘 알려져 있다. 특히 보안 적용을 위해, 가시광선 영역에서 형광을 발하는 무색 안료가 관심을 끈다. 보안 적용을 위해, 특히 보안 잉크의 안료로서의 용도를 위해, 자외선("UV") 공급원의 여기 하에서 방출 파장을 갖는 무색의 형광 안료가 관심을 끈다. 이러한 형광 안료는 UV 공급원으로부터 여기 하에서 약 450 nm 내지 약 550nm의 파장 영역 내의 방출 파장을 갖고 그 때문에 청-녹색 내지 녹색 방출을 제공하는 것으로 알려져 있다. 유효한 다른 추가적인 형광 안료를 갖는 것은 매우 바람직하다. 또한 다른 그리고 상이한 방출 스펙트럼 안료는 보안 잉크와 같은 보안 적용의 용도로 유용하고, 따라서 보다 넓은 또는 큰 영역의 보안 파라미터(parameters)를 제공할 수 있기 때문에, UV 공급원의 여기 하에서, 알려진 청-녹색 내지 녹색 방출 화합물과 별개의 560 nm 또는 그 이상의 방출 파장을 제공할 수 있는 유효한 형광 안료를 갖는 것이 특히 바람직하다. 예를 들면, 노란색 또는 주황색(yellow-orange)을 방출하는 조성물이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 새로운 화합물은 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물이며, 바람직하게는 자외선 광에 의해 여기된 경우 형광을 나타내며 하기의 일반식(I)을 갖는 것이다:



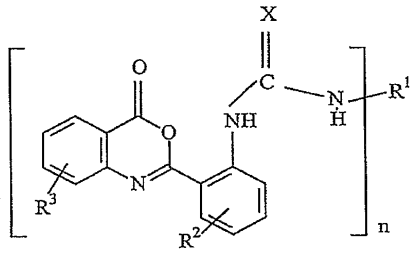
(I)

여기서 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 아릴기이며, R^2 및 R^3는 각각 H 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬카보닐기 및 할로겐 원자로부터 독립적으로 선택되며, X는 산소 또는 황 원자, 바람직하게는 산소 원자이고, n은 1 또는 그 이상의 양의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이며, 가장 바람직하게는 1이다. 바람직하게 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 벤조일 기이고 R^2 및 R^3는 각각 수소 원자이다. 상기 치환된 기의 치환체는 알킬, 알콕시, 알킬카복시, 알킬카보닐, 알킬 에스테르, 시아노, 할로 또는 할로알킬기일 수 있다. 이 클래스의 많은 화합물은 적절한 UV 공급원에 의해 여기되는 경우 약 560nm 내지 약 585 nm의 파장에서 노란색, 일반적으로는 짙은 황색(deep yellow) 방출을 생산한다. UV 공급원에 의해 여기시 약 560nm 내지 약 585 혹은 그 이상의 범위 내의 방출 파장을 제공하는 화합물이 바람직하고 특히 유용하다. 바람직한 화합물의 잠재적인 일 용도는 보안 적용에서의 안료, 특히 보안 잉크에서의 안료 용도이다. 다른 용도는 섬유, 바람직하게는 폴리프로필렌 또는 폴리아미드 섬유와 같은 다른 기질에서의 안료이다.

예를 들면, 적절한 액상 매질 내에 잉크 조성물에 사용되는 임의의 다른 성분과 함께 형광 화합물을 용해시켜 본 발명의 잉크 조성물이 획득될 수 있다. 상기 섬유는 섬유를 생산하는 과정 중 섬유에 안료를 편입하여 획득될 수 있다.

상기 본 발명의 새로운 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물은 바람직하게는 안트라노일란트라닐 산(anthranoylanthranilic acid)과 아릴 모노-, 디- 혹은 폴리- 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트의 반응으로 중간체를 형성하며, 이 중간체는 탈수화에 의해 고리가 닫혀 본 발명 화합물을 형성함으로써 제조된다. 대신, 상기 본 발명의 새로운 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물은 2-(2-아미노페닐)-4H-3,1-벤족사지논을 적절한 아릴 모노-, 디- 혹은 폴리- 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트와 반응시켜 본 발명의 화합물을 직접 형성하여 제조될 수 있다.

본 발명의 새로운 화합물은 바람직하게는 자외선 광으로 여기(excitation) 시 형광을 제공하는, 그리고 특히 적절한 UV 공급원에 의해 여기시 약 560 nm 내지 약 585 nm 혹은 그 이상의 범위 내의 방출 파장에서 형광을 생산하는 화합물이다. 상기 본 발명의 새로운 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물은 하기의 일반식(I)을 갖는다:



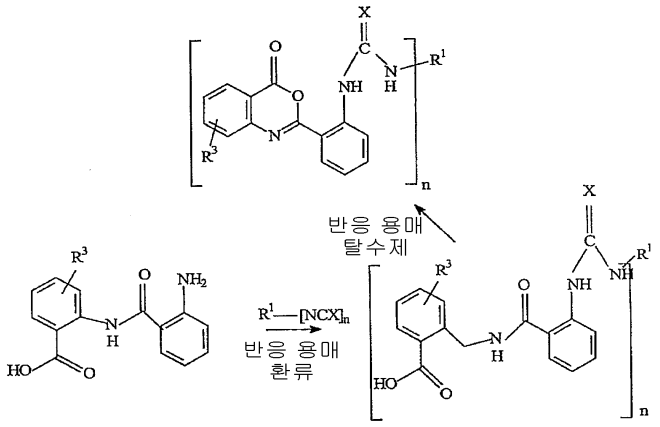
(I)

여기서 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 아릴기이며, R^2 및 R^3는 각각 H 원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬카보닐기 및 할로겐 원자로부터 독립적으로 선택되며, X는 산소 또는 황 원자, 바람직하게는 산소 원자이고, n은 1 또는 그 이상의 양의 정수, 바람직하게는 1 또는 2이며, 가장 바람직하게는 1이다. 바람직하게 R^1은 치환된 혹은 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 벤조일 기이고 R^2 및 R^3는 각각 수소 원자이다. 상기 치환된 기의 치환체는 알킬, 알콕시, 알킬카복시, 알킬카보닐, 알킬 에스테르, 시아노, 할로 또는 할로알킬기 일 수 있다. 이 클래스의 많은 화합물은 적절한 UV 공급원에 의해 여기되는 경우 약 560nm 내지 약 585 nm의 파장에서 노란색, 일반적으로는 짙은 황색(deep yellow) 방출을 한다. 본 발명의 화합물은 이들을 형광 안료로서 유용하게 하는 안료를 생산하며, UV 공급원에 의해 여기시 약 560nm 내지 약 585 nm 혹은 그 이상의 범위 내의 방출 파장을 제공하는 상기 화합물이 특히 유용하다. 이러한 방출 스펙트럼을 갖는 상기 화합물은 본 발명의 이러한 화합물을 특히 보안 적용에서의 안료, 특히 보안 잉크용 안료로서 유용하게 한다.

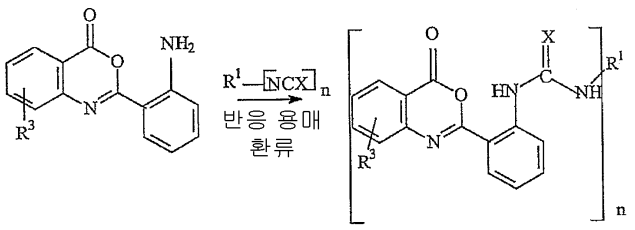
화학식(I) 화합물에서 R^1은 어떠한 치환된 혹은 치환되지 않은 아릴기일 수 있으나, 바람직하게는 치환된 혹은 치환되지 않은 페닐, 나프틸 또는 벤조일기이고, 가장 바람직하게는 치환된, 바람직하게는 클로로-치환된, 혹은 치환되지 않은 페닐기이다. 치환기에 존재할 수 있는 치환체의 예로서 하기의 예시 치환체에서 언급될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다: 알킬, 알콕시, 알킬 카복시, 알킬카보닐, 시아노, 할로, 및 할로일킬기. 치환체의 알킬 또는 알콕시 부 내의 탄소 원자 수는 일반적으로 1 내지 약 8, 바람직하게는 약 1 내지 약 6, 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자이다. 상기 아릴기는 치환된 아릴기인 경우 하나 혹은 그 이상, 바람직하게는 하나 혹은 두 개의 치환기로 치환될 수 있다. 상기 아릴기가 치환된 경우, 바람직하게는 메틸, 메톡시, 부틸, 플루오로, 클로로, 퍼플루오로, 아세톡시, 시아노 또는 알킬 에스테르기로부터 선택된 하나 혹은 그 이상의 기를 갖는다. R^2 또는 R^3 치환체의 알킬 또는 알콕시 부 내의 탄소 원자 수는 일반적으로 1 내지 약 8, 바람직하게는 약 1 내지 약 6, 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 약 4 개의 탄소 원자를 갖는다. 바람직하게는 R^2 및 R^3는 각각 수소 원자이다. 바람직한 화합물은 R^2 및 R^3가 각각 수소 원자이고, R^1이 페닐 또는 파라-클로로페닐이며, X가 산소이고 n이 1인 것이다.

본 발명의 일반식(I)의 바람직한 아릴-우레이도 벤족사지논 화합물은 메틸에틸케톤과 같은 적절한 반응 용매 내에서 안트라노일란트라닐 산(anthranoylanthranilic acid)과 아릴 모노-, 디- 혹은 폴리- 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트의 환류 반응 및 디아세틱 무수물(diacetic anhydride)과 같은 적절한 탈수제의 사용을 통한 상기 결과 중간체의 고리 닫힘 재배치에 의한 화학식(I) 화합물의 형성과 같은 것에 의해 제조될 수 있다. 이러한 반응은 하기의 반응 방법(A)에 의해 설명되어 있다. 이는 안트라노일란트라닐 산이 쉽게 입수가능하고 비교적 저렴한 반응물질이기 때문에 합성의 바람직한 방법이다. 대신, 화학식(I)의 화합물은 메틸에킬케톤과 같은 적절한 반응 용매 내에서 2-(2-아미노페닐)-4H-3,1-벤족사

지논과 아릴 모노-, 디- 혹은 폴리 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트의 환류 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 반응은 하기의 반응 방법(B)에서 설명되어 있다. 반응 방법(A) 및 반응 방법(B) 양자 모두에서 R^1, R^2, R^3 및 n은 화학식(I)에서 정의된 바와 같다.



반응 방법(A)



반응 방법(B)

바람직하게는, 본 발명의 화학식(I) 화합물이 자외선 광 공급원에 의해 여기된 경우, 이들은 예를 들어 보안 잉크 및 섬유에서의 안료로서와 같이 보안 적용에서의 안료로서 유용하게 하는 형광을 제공하는 방출 파장을 나타낸다. 화학식(I) 화합물에 대한 방출 파장의 범위는 약 400nm 내지 약 585 nm로 변하는데, 가장 바람직한 화합물은 약 560 nm 내지 약 585nm 범위의 방출 파장을 나타낸다. 이러한 후자의 화합물은 따라서 노란색, 그리고 특히 짙은 황색을 제공한다. 추가적으로, 본 발명의 화합물은 잉크 조성물에 대한 자외선형 여기 형광 현상액으로 사용하기에 매우 충분한 견뢰도(fastness)를 나타낸다. UV 공급원에 의해 여기되는 경우 약 560 nm 내지 약 585 nm 혹은 그 이상의 범위에서 방출 파장을 제공하는 화합물이 특히 유용하다. 상기 방출 스펙트럼을 갖는 이러한 화합물은 본 발명의 이러한 화합물을 특히 보안적용, 특히 보안 잉크 및 섬유 용도의 안료로서 유용하게 한다. 예를 들어, 본 발명의 잉크 조성물은 다양한 표지 또는 데이터 운반 기질로 사용될 수 있으며, 화폐, 여권, 칩 카드, 수표, 체크 카드, 신용 카드, 직불 카드, 신분증, 자격증, 및 은행권 등과 같은 용도를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

바람직하게는, 본 발명의 잉크 조성물은 본 발명의 화학식(I) 화합물을 적절한 액상 매질, 일반적으로 지방족 알콜, 에스테르 또는 케톤 용매, 및 이와 함께 예를 들어 바인더수지(binder resin), 계면활성제 등과 같은 일반적으로 잉크 조성물에 함유되어 있는 하나 혹은 그 이상의 성분을 임의로 혼합한 것을 포함하지만 이에 제한되지 않는 어떠한 유기 용매에 용해하여 획득될 수 있다. 본 발명 화합물은 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 어떠한 적절한 양, 일반적으로 약 0.001% 내지 약 15%, 바람직하게는 약 0.01% 내지 약 3%의 중량 기준 양으로 잉크 조성물에 용해된다. 바람직하게는, 상기 양은 인간의 눈 또는 이러한 형광을 감지할 수 있는 검출기에 의해 방출을 결정하거나 읽기에 충분하도록 만족스러운 양의 광 방출을 제공해야 한다. 그러나, 바람직하게는 방출 강도를 감소시키는 자체-흡수를 야기할 정도로 큰 양은 피하여야 한다. 잉크 조성물의 제조를 위한 전형적인 예시가 미국 특허 번호 6,743,283 B2에 개시되어 있으며, 이의 디스클로져는 본 명세서의 참고문헌으로 편입된다.

잉크 조성물에 본 발명 화합물을 용해하기 위해 사용된 용매는 어떠한 적절한 유기 용매일 수 있지만, 해로운 환경적 영향 또는 냄새를 피하거나 최소화할 수 있는 지방족 알콜인 것이 바람직하다. 만약 본 발명의 상기 화합물이 지방족 알콜에 충분히 용해되지 않는 환경이라면, 알콜 및 예컨데 에틸 아세테이트, 또는 예컨데 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤과 같은 케톤 등의 유기 에스테르와 같은 다른 용매의 혼합물이 일반적으로 사용될 수 있다.

잉크 조성물은 증가된 안정성을 갖는 것이 중요하기 때문에 또는 잉크가 조기에 마르는 것을 방지하기 위해, 본 발명의 상기 잉크 조성물은 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 같은 에테르 용매 또는 1,2-헥산디올, 2,4,6-헥산트리올 같은 지방족 폴리올 등과 같은 높은 끓는점 용매를 포함할 수 있다.

바람직한 본 발명의 형광 잉크 조성물에서, 종종 바인더 수지가 발명 화합물을 알맞게 고정시키기 위해 포함된다. 바인더 수지는 용매에 대한 좋은 용해도를 가지는 것이 바람직하며, 잉크 조성물에 바인더 수지가 포함되는 경우 잉크 조성물의 점도는 적절하게 맞춰진다. 바람직한 바인더 수지의 특정 예시들은 하기에 나열된 수지를 포함한다: 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 피롤리돈, 비닐 피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체와 같은 폴리비닐 수지; 폴리알릴아민, 폴리비닐아민 및 폴리에틸렌이민과 같은 폴리아민 수지; 폴리메틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리비닐 메타크릴레이트와 같은 폴리아크릴레이트 수지; 및 아미노 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리에스터이미드 수지, 폴리아미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 실리콘 수지, 페놀 수지, 케톤 수지, 로진(rosin), 로진-변형 수지 페놀, 말레산, 푸마르산 수지 등), 페트롤륨 수지, 에틸 셀룰로스 및 니트로셀룰로스와 같은 셀룰로스 수지, 및 자연 수지(검 아라빅(gum arabic), 젤라틴, 등).

특히 바람직한 바인더 수지는 폴리비닐 수지, 폴리아크릴레이트 수지, 폴리아민 수지 등을 포함하며, 이들은 일반적으로 필기도구, 잉크 젯, 및 인쇄용 잉크를 위한 잉크에 사용된다.

이러한 바인더 수지들은 예를 들어 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 중량으로 약 0.5% 내지 30%, 바람직하게는 중량으로 약 1% 내지 약 20%의 양으로 혼합된다. 바인더 수지의 양이 너무 낮은 경우, 전형적으로 중량으로 약 0.5% 미만, 형광 화합물은 불투과성 기록 매체에 만족스럽게 고정되지 않을 수 있다. 반면, 그 양이 너무 많은 경우, 전형적으로 중량으로 약 30% 이상, 상기 결과 잉크 조성물은 주입 안정성이 약해질 수 있다. 나아가, 바인더 층이 형광 화합물 주위를 두껍게 덮을 수 있으며, 형광 화합물의 방출이 바인더 수지에 의해 약화 될 수 있다.

본 발명의 잉크 조성물은 바람직하거나 필요한 경우 다양한 형태의 계면활성제 예를 들어, 알킬술페이트, 포스페이트 및 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르 및 알킬아민 염과 같은 음이온, 비이온 및 양이온 계면활성제; 양성 계면활성제, 플루오린-함유 계면활성제, 또는 아세틸렌 글리콜 계면활성제, 분산제(예컨데, 로진산 비누, 스테아르산 비누, 올레산 비누, Na-디-.베타.-나프틸메탄 디술페이트, Na-로릴 술페이트 및 Na-디에틸헥실 술포숙시네이트), 또는 시클로덱스트린(CD)베타-CD, 디메틸-베타-CD, 메틸-베타-CD, 히드록시에틸-베타-CD 및 히드록시프로필-베타-CD, 및 소포제(antifoaming agent) 등의 일부 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 잉크 조성물의 총 중량을 기준으로 중량으로 약 0.5% 내지 약 5%, 바람직하게는 중량으로 약 1% 내지 약 3%의 양으로 사용될 수 있다.

본 발명의 화학식(I) 화합물의 제조방법이 하기의 두 실시예에 의해 설명되어 있다.

실시예

실시예 1: 반응 방법(A)에 의한 1-페닐-3-[2-(4-옥소-4H-벤조[d][1,3]옥사진-2-일)-페닐]-우레아

250ml 삼-구 보틀이 실온에서 12.8g[0.05 mol] 안트라노일란트라닐 산 및 100ml 메틸에틸케톤으로 채워졌다. 교반 하에서 5.95g[0.05 mol] 페닐이소시아네이트가 첨가되고 약 4 시간 동안 약 80℃ 환류 하에서 가열되었다. 그 후 상기 서스펜션은 약 40℃로 냉각되었다. 그리고 나서 40ml 아세트무수물(acetanhydrid)가 첨가되고 3 시간동안 추가로 가열되었다. 10℃로 냉각 후 침전물이 흡수되고, 아세톤으로 세척되고 정상압력(normal pressure) 하의 50℃에서 건조되었다.

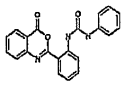
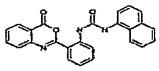
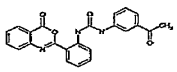
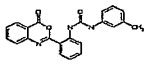
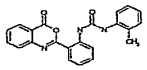
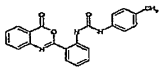
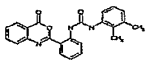
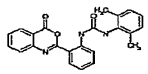
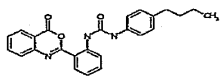
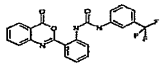
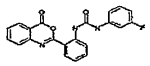
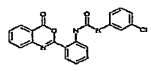
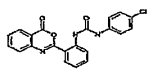
수율: 긴 자외선 광(366 nm)으로 여기시 주황(yellow-orange) 형광(567 nm에서 Flu-Max)을 보이는 12.5g(70%)의 회색이 도는 흰색(off-white) 분말.

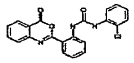
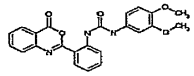
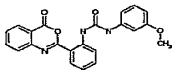
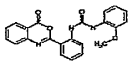
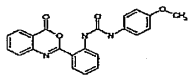
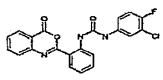
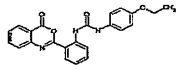
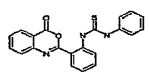
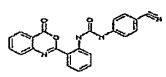
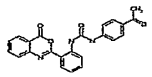
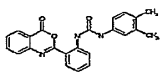
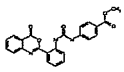
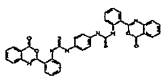
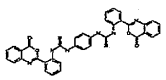
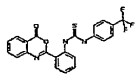
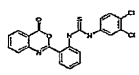
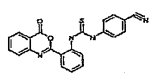
시차열분석(differential thermal analysis, DTA)으로 하나의 흡열 피크(용융)가 235℃에 나탄나다.

실시예 2: 반응 방법(B)에 의한 1-페닐-3-[2-(4-옥소-4H-벤조[d][1,3]옥사진-2-일)-페닐]-우레아

250ml 삼-구 보틀이 실온에서 11.3g[0.05 mol] 2-(2-아미노페닐)-4H-3,1-벤족사지논 및 100ml 메틸에틸케톤으로 채워졌다. 교반 하에서 5.95g[0.05 mol] 페닐이소시아네이트가 첨가되고 약 30분 동안 환류 하(약 80℃)에서 가열되었다. 그 후 상기 서스펜션은 약 10℃로 냉각되고, 침전물이 흡수되고, 50ml 아세톤으로 세척되고 정상압력(normal pressure) 하의 50℃에서 건조되었다.

상기 설명된 방법에 따르면, 본 발명 화학식(I)의 상이한 아릴-벤족사지논-페닐-우레아 화합물이 적절한 아릴 모노-, 디- 혹은 폴리- 이소시아네이트 또는 티오이소시아네이트 반응물의 사용으로 합성된다. 반응에 사용된 아릴-이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 반응물에 따라서, 수율은 약 60% 내지 약 90% 사이이다. 화합물의 형광 최고점은 일반적으로 540 nm 내지 585 nm이다. 이렇게 제조된 화합물이 하기의 화합물 표에 설명되어 있다. 표의 상단에서 "여기 파장"은 nm의 상기 화합물의 여기 파장, "형광 파장"은 상기 화합물의 형광 파장, "X" 및 "Y"는 표준 색 차트(DIN 5033) 상의 색의 위치를 나타내고, "DTA"는 ℃의 시차열분석 용융점이다. 상기 화합물의 여기 및 방출 최고점은 Shimadzu RF-5000 형광 분광측정기로 측정되었다. 366 nm 광에 의한 여기 하에서 형광의 밝기는 Minolta 조도측정기(luminancemeter) LS-11로 측정되었고 cd/m^2의 강도로 주어졌다.

구조	화합물 번호	여기파장 [nm]	형광 파장 [nm]	X	Y	UV 광도 [cd/m^2]	DTA 피크
	1	385	567	0.486	0.496	65	235°
	2	350 - 375	585	0.439	0.3	8	241°
	3	360 - 400	565	0.483	0.501	100	213°
	4	395	560	0.456	0.516	136	217°
	5	365	565	0.465	0.498	71	240°
	6	385	575	0.492	0.472	14	233°
	7	360 - 400	560	0.457	0.51	96	243°
	8	375	565	0.472	0.503	70	250°
	9	350	575	0.49	0.462	16	233°
	10	375	540	0.387	0.578	274	234°
	11	375	560	0.465	0.512	100	234°
	12	370	560	0.46	0.522	135	232°
	13	375	560	0.462	0.522	150	254°

	14	375	560	0.45	0.521	120	246°
	15						221°
	16	380	560	0.467	0.518	84	222°
	17	350 - 400	450, 575	0.378	0.346	18	240°
	18					0.3	234°
	19	382	548	0.377	0.487	150	
	20						
	21	289 - 294	468	0.282	0.295	0.4	
	22	381	433	0.231	0.251	84	
	23	381	533	0.359	0.6	380	
	24	382	546	0.421	0.56	195	
	25	362	572	0.448	0.478	25	
	26	381	560	0.468	0.52	150	
	27	385	443	0.214	0.239	65	
	28	383	418	0.256	0.282	39	수정(예컨데 이전 화합물의 모액)
	29	381	423	0.256	0.276	88	
	30	380	426	0.258	0.273	78	
	31	0.389	426	0.225	0.223	78	

본 발명의 바람직한 잉크 조성물은 하나 혹은 그 이상의 어떠한 상기 조성물을 알콜, 에스테르 혹은 케톤 또는 이와 동등한 것와 같은 적절한 용매에서 용해 또는 분산시켜 제조될 수 있다. 예를 들면, 약 1g의 1-페닐-3-[2-(4-옥소-4H-벤조[d][1,3]옥사진-2-일)-페닐]-우레아가 60g 에탄올, 30g 에틸 아세테이트의 용액에 용해될 수 있고 4g의 폴리비닐 피롤리돈 수지가 여기에 첨가되고, 매질에 인쇄되어 약 385 nm의 UV 광을 받는 경우, 567nm에서 노란색 형광을 생산하는 잉크 조성물을 제공한다. 유사한 잉크 조성물이 본 발명의 다른 화합물로 제조될 수 있다. 이러한 잉크 조성물은 보안 잉크로서 특별한 효용을 발견한다.

본 발명의 상기 형광 잉크 조성물은 여러 적용 및 매우 다양한 기질, 특히 보안 목적에서 넓은 다양성의 제조품을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 상기 잉크 조성물은 화폐, 여권, 칩 카드, 수표, 체크 카드, 신용 카드, 직불 카드, 신분증, 자격증, 및 은행권 그리고 이의 유사물과 같은 용도를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 표지 또는 데이터 운반 기질에서 사용될 수 있다. 상기 발명은 또한 제품 상에 또는 내에 제품을 표시하기 위해 잉크 조성물을 편입시키는 단계를 포함하며 여기서 상기 제품은 화폐, 여권, 칩 카드, 수표, 체크 카드, 신용 카드, 직불 카드, 신분증, 자격증, 및 은행권으로부터 선택되는 제조품의 제조 방법을 포함한다. 본 발명의 다른 견지는 본 발명 화합물을 잉크 젯 및 전자사진 기술, 유색 혹은 무색 페인트, 매스(mass) 채색 폴리머, 필름, 코팅, 데이터 운반체, 보안 표지, 종이, 분산, 방적 섬유, 염색된 섬유, 생화학 트레이서 및 디스플레이를 포함하는 모든 인쇄 기술을 위한 잉크로부터 선택된 제품 내로 편입시키는 단계를 포함하는 제조품의 제조방법이다. 이러한 용도는 예를 들어, WO 98/32799 및 WO 03/053980 A1의 디스클로저에서 예시되며, 이는 본 명세서에 참고문헌으로 편입된다.

상기 발명이 이들의 특정 구현을 언급하며 본 명세서에서 설명되나, 본 명세서에 공개된 발명의 개념의 정신 및 견지로부터 떠남이 없이 변경, 수정 및 변화가 이루어질 수 있는 것이 이해될 것이다. 따라서, 첨부된 청구항의 정신 및 견지의 범위에 들어가는 모든 이러한 변경, 수정 및 변화가 포함하는 것이 의도된다.