



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월31일
 (11) 등록번호 10-0891000
 (24) 등록일자 2009년03월23일

(51) Int. Cl.

C09B 29/033 (2006.01) *C09B 31/043* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0086305

(22) 출원일자 2007년08월27일

심사청구일자 2007년08월27일

(65) 공개번호 10-2009-0021648

(43) 공개일자 2009년03월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP08262799 A*

KR1020030045637 A*

KR1020000066055 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

전근

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 109-705

신승립

대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 109-601

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영우, 백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정두한

(54) N-치환된 벤즈아미드계 아조 황색 안료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유해아민 또는 중금속을 포함하지 않는 신규 구조의 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료와 이의 제조방법에 관한 것으로서, 현재 황색 안료로서 일반적으로 사용되고 있는 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 12와 비교하여 내용제성, 내약품성 및 내광성 등이 동등하거나 또는 보다 우수하므로 잉크, 도료 등의 산업 분야에서 규제 황색 안료를 대체할 수 있는 새로운 황색 안료로서 유용하다.

(72) 발명자

신종일

대전 유성구 어은동 한빛아파트 107-403

박수열

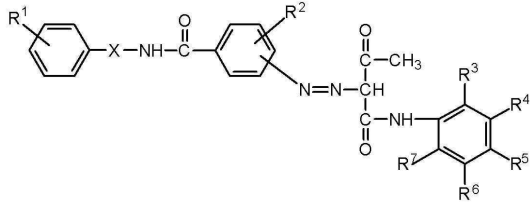
대전 유성구 노은동 반석마을 3단지 호반베르디움
아파트 303-601

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 *N*-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 C₁-C₆의 알킬렌기를 나타내고; R¹은 수소원자, 아미드기, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 할로알킬기를 나타내고; R²는 수소원자, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자, 할로겐원자, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고, 또는 R⁴ 및 R⁵는 서로 이웃하는 그룹과 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성할 수 있으며,

단, R⁴ 및 R⁵가 서로 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성하게 되면, R²는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고, R³, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 X는 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필렌기, 또는 이소부틸렌기를 나타내고; R¹은 수소원자를 나타내고; R²는 메톡시기를 나타내고; R³, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자를 나타내고, 또는 R⁴ 및 R⁵는 서로 이웃하는 그룹과 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 *N*-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

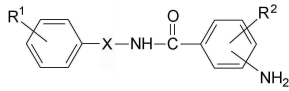
상기 X는 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필렌기, 또는 이소부틸렌기를 나타내고; R¹은 수소원자를 나타내고; R²는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 또는 부톡시기를 나타내고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자, 클로로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 또는 부톡시기를 나타내는 것을 특징으로 하는 *N*-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료.

청구항 4

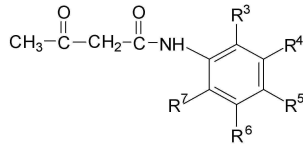
- a) 하기 화학식 2로 표시되는 아미노-*N*-치환된벤즈아미드 유도체를 물, 아세트산 또는 아세트산 수용액에 분산시킨 다음, -20℃ 내지 20℃ 온도에서 염산과 아질산염을 첨가하여 디아조화하는 과정,
- b) 하기 화학식 3으로 표시되는 아세토아세트아닐리드 유도체를 알칼리 용액에 용해시켜 pH가 6 내지 8 범위 되도록 조절하는 과정,
- c) 상기 a)에서 제조된 디아조 유도체 용액과 상기 b)과정에서 제조된 아세토아세트아닐리드 유도체 용액을 혼합하고 pH 6 내지 8 범위 및 -20℃ 내지 20℃ 온도에서 커플링 반응시키는 과정, 및
- d) 상기 커플링 반응이 종결되면 40℃ 내지 70℃ 온도에서 가열한 후에 아조 황색 안료를 수득하는 과정,

이 포함되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 아조 황색 안료의 제조방법 :

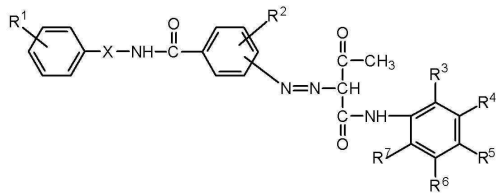
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 1]



상기 화학식 1, 2 또는 3에서, X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 상기 청구항 1에서 정의한 바와 같다.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

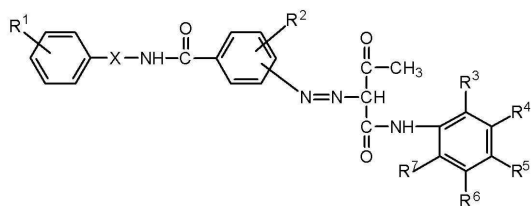
명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 바와 같이 유해아민 또는 중금속을 포함하지 않는 신규 구조의 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료와 이의 제조방법에 관한 것으로서, 현재 황색 안료로서 일반적으로 사용되고 있는 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 12와 비교하여 내용제성, 내약품성 및 내광성 등이 동등하거나 또는 보다 우수하므로 잉크, 도료 등의 산업 분야에서 규제 황색 안료를 대체할 수 있는 새로운 황색 안료로서 유용하다.

<2> [화학식 1]



<3>

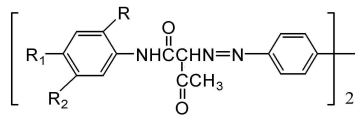
<4> 상기 화학식 1에서, X는 결합선 또는 C₁-C₆의 알킬렌기를 나타내고; R¹은 수소원자, 아미드기, C₁-C₆의 알킬기,

또는 C₁-C₆의 할로알킬기를 나타내고; R²는 수소원자, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자, 할로겐원자, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고, 또는 R⁴ 및 R⁵는 서로 이웃하는 그룹과 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성할 수 있다.

배경 기술

<5> 현재 사용하고 있는 황색안료의 경우, 무기안료로는 주로 레드 크로메이트 (PbCrO₄, Pigment Yellow 34)가 사용되고 있고, 유기안료로는 3,3-디클로로벤지딘(DCB)을 중간체로 하는 하기 화학식 A로 표시되는 화합물(Pigment Yellow 12, 13, 14, 17)들이 주로 다양한 용도로 사용되고 있다.

<6> [화학식 A]



<8> 상기 화학식 A에서, R, R₁, 및 R₂는 각각 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 또는 알콕시기를 나타낸다.

<9> 그러나, 황색 무기안료는 Pb, Cr 등의 중금속을 함유하고 있고, 중금속 함유 물질에 대한 환경규제가 강화되면서 사용범위가 제한되고 있으며, 유럽, 미국, 일본 등 선진국을 중심으로 무기안료들이 점차적으로 유기안료로 대체되고 있다. 또한, 황색 유기안료로서 3,3-디클로로벤지딘(DCB)을 중간체로 하는 피그먼트 옐로우 (Pigment Yellow) 12, 13, 14, 17 등은 일반적으로 열에 안정하나 플라스틱 가공 시 200 °C 이상에서 계속 가열할 경우 발암물질로 알려진 3,3-디클로로벤지딘(DCB)이 유리될 수도 있다.

<10> 또한, 1995년부터 독일에서는 발암성 물질로서 알려진 20여종의 아민을 함유하고 있는 아조 염료 및 이들을 사용한 생활용품들의 수입 및 판매를 금지하고 있다. 따라서, 이들 규제 아민을 함유하고 있는 염료의 대체 염료의 개발이 요구되고 있고, 이와 관련한 환경친화형 염료의 연구는 지금도 활발하게 진행되고 있다.

<11> 현재 삼원색 중 적색안료와 청색안료는 기존 제품 가운데서 유해하지 않은 안료들을 선정하여 사용하고 있다. 그러나, 황색안료의 경우 유해한 물질에 대한 대체 안료가 없는 관계로 규제에서 한시적으로 제외되고는 있지만, 유해한 물질을 성공적으로 대체 할 수 있는 선명한 색상 및 물성이 우수한 황색안료가 개발되면 즉시 규제가 적용될 것으로 예상된다.

<12> 규제 황색안료를 대체할 수 있는 새로운 황색 안료로서 5-아세트아세틸아미노벤즈이미다졸론, 4-클로로-2,5-디메톡시아세트아세트아닐리드 또는 아미노-N-치환된벤즈아미드 유도체를 중간체로 사용하는 안료[미국등록특허 제3,109,842호, 유럽공개특허 제1422281호 및 일본공개특허 제2002-179959호, 평11-005917호, 평9-157569호 및 대한민국 등록특허 제524703호]가 알려져 있기는 하지만, 계속해서 선명한 색상 및 물성이 우수한 황색안료의 개발이 요구되어진다.

<13> 이에, 본 발명자들은 규제 황색 안료를 대체할 수 있는 새로운 황색 안료를 개발하고자 연구 노력한 결과, 아미노-N-치환된벤즈아미드 유도체를 디아조체로 사용하고, 아세트아세트아닐리드 유도체를 커플러로 사용하여 합성된 신규 구조의 상기 화학식 1로 표시되는 아조 황색 안료를 합성함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

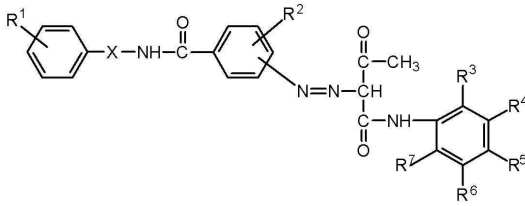
<14> 본 발명은 내용제성, 내약품성 및 내광성 등이 우수한 신규 구조의 아조 황색 안료를 제공하는데 그 목적이 있다.

<15> 본 발명은 아미노-N-치환된벤즈아미드 유도체를 디아조체로 사용하고, 아세트아세트아닐리드 유도체를 커플러로 사용하여 커플링 반응하여 제조하는 신규 구조의 아조 황색 안료의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

<16> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료를 그 특징으로 한다.

<17> [화학식 1]



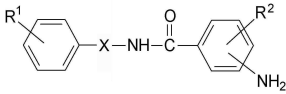
<18>

<19> 상기 화학식 1에서, X는 결합선 또는 C₁-C₆의 알킬렌기를 나타내고; R¹은 수소원자, 아미드기, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 할로알킬기를 나타내고; R²는 수소원자, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자, 할로겐원자, C₁-C₆의 알킬기, 또는 C₁-C₆의 알콕시기를 나타내고, 또는 R⁴ 및 R⁵는 서로 이웃하는 그룹과 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성할 수 있다.

<20> 또한, 본 발명은 하기와 같은 과정을 포함하여 이루어지는 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료의 제조방법을 그 특징으로 한다 :

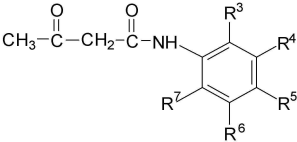
- <21> a) 하기 화학식 2로 표시되는 아미노-N-치환된벤즈아미드 유도체를 디아조화하는 과정,
- <22> b) 하기 화학식 3으로 표시되는 아세트아세트아닐리드 유도체를 알칼리 수용액에 용해시키는 과정,
- <23> c) 상기 a)에서 제조된 디아조 유도체 용액과 상기 b)과정에서 제조된 아세트아세트아닐리드 유도체 용액을 혼합하고 커플링 반응시키는 과정.

<24> [화학식 2]



<25>

<26> [화학식 3]



<27>

<28> 상기 화학식 2 또는 3에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, 및 X는 각각 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<29> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료를 정의하기 위해 사용된 치환기에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

- <30> '할로겐 원자'라 함은 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도 원자를 의미한다.
- <31> '알킬기'는 1개에서 6개까지의 탄소원자를 가지는 직쇄상 또는 분쇄상의 지방족 포화 탄화수소기를 의미하며, 구체적으로는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, n-헥실, i-헥실 등을 포함될 수 있다.
- <32> '알콕시기'는 상기에서 정의된 알킬기가 산소에 결합된 O-알킬을 의미하며, 구체적으로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, t-부톡시를 포함할 수 있다.
- <33> '할로알킬기'는 상기에서 정의된 알킬기에 1개 이상의 할로겐이 치환된 것으로, 클로로메틸, 디클로로메틸, 트리플루오로메틸기, 1,2-디클로로에틸기가 포함될 수 있다.
- <34> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료에 있어, 바람직하기로는 :

- <35> 상기 X는 결합선, 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기, 이소펜틸렌기, 헥실렌기, 또는 이소헥실렌기를 나타내고; R¹은 수소원자, 아미드기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고; R²는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 또는 부톡시기를 나타내고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자, 플루오로, 클로로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 또는 부톡시기를 나타내고, 또는 R⁴ 및 R⁵는 서로 이웃하는 그룹과 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성하는 화합물의 경우이다.
- <36> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료에 있어, 보다 바람직하기로는 :
- <37> 상기 X는 결합선, 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필렌기, 또는 이소부틸렌기를 나타내고; R¹은 수소원자, 아미드기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고; R²는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 또는 부톡시기를 나타내고; R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은 각각 수소원자, 클로로, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 또는 부톡시기를 나타내고, 또는 R⁴ 및 R⁵는 서로 이웃하는 그룹과 결합하여 벤즈이미다졸론의 융합고리를 형성하는 화합물의 경우이다.
- <38> 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료의 제조방법을 각 과정별로 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- <39> 먼저, 상기 화학식 2로 표시되는 아미노-N-치환된벤즈아미드 유도체를 디아조화 한다. 이때 디아조화 방법은 상기 화학식 2로 표시되는 아미노-N-치환된벤즈아미드 유도체를 물, 아세트산 또는 아세트산 수용액에 분산시킨 다음, -20℃ 내지 20℃ 바람직하기로는 5℃ 내지 10℃ 온도에서 염산과 아질산염을 첨가하여 디아조화하는 과정으로 이루어진다.
- <40> 그리고, 별도의 용기에서 상기 화학식 3으로 표시되는 아세토아세트아닐리드 유도체를 알칼리 용액에 용해시킨다. 이때, 알칼리 용액은 물, 알코올 또는 알코올 수용액의 용매에 알칼리금속염을 용해시킨 용액이다. 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올과 같은 저급 알코올이 사용될 수 있고, 바람직하기로는 메탄올 또는 에탄올을 사용할 수 있다. 알칼리금속염은 나트륨, 칼륨과 같은 알칼리금속의 수산화물, 탄산염, 탄산수소염 등이 포함될 수 있고, 바람직하기로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨을 사용할 수 있다. 이렇게 제조된 아세토아세트아닐리드 유도체 용액의 pH는 6 내지 8 범위, 바람직하기로는 6 내지 7 범위를 유지하도록 한다.
- <41> 그리고, 상기에서 제조된 디아조 유도체 용액과 아세토아세트아닐리드 유도체 용액을 혼합하고 커플링 반응시켜 본 발명이 목적하는 상기 화학식 1로 표시되는 아조 황색 안료를 제조한다. 즉, 상기한 두 반응용액을 -20℃ 내지 20℃ 바람직하기로는 5℃ 내지 10℃의 반응온도를 유지시키면서 그리고 혼합용액의 pH가 6 내지 8 범위 바람직하기로는 6 내지 7 범위가 되도록 조절하면서 혼합하고 교반하여 커플링 반응시킨다. 커플링 반응이 완료되면, 반응액을 40℃ 내지 70℃ 온도 바람직하기로는 50℃ 내지 60℃ 온도로 가열하여 추가로 교반해준다. 그런 다음 반응액을 여과하고, 용매로 세척 및 건조하여 목적하는 아조 황색 안료를 수득한다.
- <42> 이상에서 설명한 바와 같은 방법으로 제조된 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료는 유해아민 및 중금속을 함유하고 있지 않으며, 우수한 색상을 나타내고 있고, 또한 유해아민인 디클로로벤지딘(DCB)을 중간체로 하는 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 12와 비교하여서도 각종 용매에 대한 내용제성, 내약품성 및 내광성이 동등하거나 우수하였다. 따라서 본 발명의 아조 황색 안료는 잉크, 도료 등에서 기존 황색 안료를 대체가 가능하다.
- <43> 이와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정된 것은 아니다.
- <44> [실시예]
- <45> **실시예 1**
- <46> 디아조체로 4-아미노-N-(1-벤질)-벤즈아미드 6.8 g(0.03 mol)에 H₂O 100 mL을 넣고 실온에서 20분 정도 교반한

후, 35% 염산 10 mL(0.115 mol)을 가하고 반응용액을 5~10 °C로 유지하였다. 그런 다음, 3*N* NaNO₂ 10.5 mL(0.032 mol)을 천천히 가하고 5~10 °C에서 1시간 교반하여 디아조화를 완료하였다. 반응용액에 소량의 실패믹산을 가하여 과량의 아질산을 제거하였다.

<47> 한편, 커플러로 5-아세토아세틸아미노벤즈이미다졸론 7.0 g(0.03 mol)을 H₂O 200 mL에 분산시키고, 8*N* NaOH 10 mL을 가하여 커플러를 완전히 용해한 다음 이를 5~10°C로 유지하였다. 그런 다음, 10% AcOH 수용액 80 mL을 사용하여 반응물의 pH를 6~7 정도로 조정하였다.

<48> 상기에서 얻은 디아조화액을 상기의 커플러 용액에 혼합하되, 반응물의 pH가 6~7 정도를 유지하도록 10% Na₂CO₃ 수용액으로 pH를 조정하면서 천천히 첨가하고 5~10 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응물을 50~60°C로 가열하여 1시간 더 교반한 후, 여과한 다음 물로 여러 번 씻어주고 건조하여 황색 안료를 얻었다.

<49> 실시예 2~12

<50> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 하기 표 1에 나타난 바와 같은 아미노-*N*-치환된벤즈아미드 유도체를 디아조체로 사용하고, 5-아세토아세틸아미노벤즈이미다졸론 7.0 g(0.03 mol)을 커플러로 사용하여 황색 안료를 얻었다.

<51> 하기 표 1에는 상기 실시예 1 내지 12의 커플링 반응 조건을 기재하였다.

표 1

구 분	-X-	R ¹	R ²	-NH ₂	디아조체 사용량(g)	디아조화 용매	수율 (%)
실시예 1	-CH ₂ -	H	H	4-NH ₂	6.8	H ₂ O	73.8
실시예 2	-CH ₂ -	H	H	3-NH ₂	6.8	H ₂ O	85.8
실시예 3	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	4-NH ₂	7.2	H ₂ O	83.4
실시예 4	-CH(CH ₃)-	H	H	4-NH ₂	7.2	H ₂ O	53.8
실시예 5	-CH ₂ -	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	7.7	H ₂ O	88.0
실시예 6	-CH ₂ CH ₂ -	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	8.1	H ₂ O	86.3
실시예 7	-CH(CH ₃)-	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	8.1	H ₂ O	44.1
실시예 8	-	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	7.3	H ₂ O	83.6
실시예 9	-	3-CH ₃	H	4-NH ₂	6.8	아세트산	86.5
실시예 10	-	3-CF ₃	4-OCH ₃	3-NH ₂	9.3	아세트산	85.5
실시예 11	-	3,5-(CH ₃) ₂	H	4-NH ₂	7.2	아세트산	75.2
실시예 12	-	3-CF ₃	H	3-NH ₂	8.4	아세트산	82.2

<52>

<53>

<54> 실시예 13

<55> 디아조체로 4-아미노-*N*-(1-벤질)-벤즈아미드 6.8 g(0.03 mol)에 아세트산(AcOH) 60 mL을 넣고 실온에서 20분

정도 교반한 후, 35% 염산 10 mL(0.115 mol)을 가하고 반응용액을 5~10℃로 유지하였다. 그런 다음, 3N NaNO₂ 10.5 mL(0.032 mol)을 천천히 가하고 5~10℃에서 1시간 교반하여 디아조화를 완료하였다. 반응용액에 소량의 설파믹산을 가하여 과량의 아질산을 제거하였다.

<56> 한편, 커플러로 4-클로로-2,5-디메톡시아세트아세트아닐리드 8.1 g(0.03 mol)을 H₂O 200 mL에 분산시키고, 8N NaOH 10 mL을 가하여 커플러를 완전히 용해한 다음 이를 5~10℃로 유지하였다. 그런 다음, 10% AcOH 수용액 80 mL을 사용하여 반응물의 pH를 6~7 정도로 조정하였다.

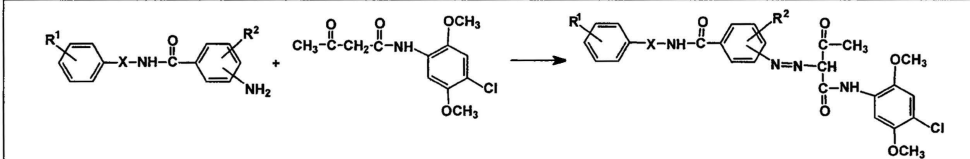
<57> 상기에서 얻은 디아조화액을 상기의 커플러 용액에 혼합하되, 반응물의 pH가 6~7 정도를 유지하도록 10% Na₂CO₃ 수용액으로 pH를 조정하면서 천천히 첨가하고 5~10℃에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응물을 50~60℃로 가열하여 1시간 더 교반한 후, 여과한 다음 물로 여러 번 씻어주고 건조하여 황색 안료를 얻었다.

<58> 실시예 14~24

<59> 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 실시하되, 하기 표 2에 나타낸 바와 같은 아미노-*N*-치환된벤즈아미드 유도체를 디아조체로 사용하고, 4-클로로-2,5-디메톡시아세트아세트아닐리드 8.1 g(0.03 mol)를 커플러로 사용하여 황색 안료를 얻었다.

<60> 하기 표 2에는 상기 실시예 13 내지 24의 커플링 반응 조건을 기재하였다.

표 2



구분	-X-	R ¹	R ²	-NH ₂	디아조체 사용량(g)	디아조화 용매	수율 (%)
실시예 13	-CH ₂ -	H	H	4-NH ₂	6.8	아세트산	61.8
실시예 14	-CH ₂ -	H	H	3-NH ₂	6.8	아세트산	84.3
실시예 15	-CH ₂ CH ₂ -	H	H	3-NH ₂	7.2	아세트산	67.5
실시예 16	-CH(CH ₃)-	H	H	4-NH ₂	7.2	H ₂ O	77.7
실시예 17	-CH(CH ₃)-	H	H	3-NH ₂	7.2	H ₂ O	80.9
실시예 18	-CH ₂ -	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	7.7	아세트산	94.7
실시예 19	-CH ₂ CH ₂ -	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	8.1	H ₂ O	92.8
실시예 20	-CH(CH ₃)-	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	8.1	아세트산	94.7
실시예 21	-	H	4-OCH ₃	3-NH ₂	7.3	H ₂ O	92.4
실시예 22	-	4-CONH ₂	H	4-NH ₂	7.7	아세트산	85.7
실시예 23	-	4-CONH ₂	H	3-NH ₂	7.7	아세트산	93.9
실시예 24	-	4-CONH ₂	4-OCH ₃	4-NH ₂	8.6	아세트산	73.5

<61>

<62> 또한, 하기 표 3에는 상기 실시예 1 내지 24에서 제조된 각각의 아조 황색 안료의 구조를 확인하기 위한 적외선 스펙트럼 데이터를 정리하여 나타내었다.

표 3

구조 확인 데이터	
구 분	IR(cm ⁻¹)
실시예 1	3260, 1721, 1658, 1638, 1521, 1498, 1360, 1269, 1221, 713, 614
실시예 2	3174, 1708, 1662, 1525, 1499, 1360, 1272, 1221, 750, 700
실시예 3	3174, 1765, 1706, 1634, 1499, 1360, 1267, 1221, 702, 614
실시예 4	3232, 1703, 1663, 1564, 1522, 1498, 1267, 1218, 753, 707
실시예 5	3310, 1707, 1657, 1638, 1577, 1521, 1501, 1301, 1275, 809, 706
실시예 6	3298, 1706, 1658, 1634, 1520, 1502, 1301, 1275, 809, 705
실시예 7	3242, 1708, 1657, 1634, 1360, 1499, 1301, 1264, 759, 704
실시예 8	3301, 1708, 1657, 1503, 1303, 1264, 1020, 808, 749, 707
실시예 9	3172, 1707, 1662, 1523, 1500, 1262, 1223, 1020, 778, 715
실시예 10	3248, 1695, 1657, 1523, 1503, 1334, 1264, 1128, 806, 704
실시예 11	3173, 1708, 1661, 1522, 1501, 1280, 1222, 853, 758, 716
실시예 12	3171, 3104, 1709, 1664, 1523, 1499, 1334, 1263, 1124, 796, 698
실시예 13	3363, 1664, 1519, 1506, 1293, 1268, 1214, 1175, 1036, 736
실시예 14	3273, 1741, 1720, 1658, 1641, 1545, 1513, 1213, 1036, 737
실시예 15	3268, 1741, 1725, 1662, 1640, 1514, 1308, 1213, 1037, 736
실시예 16	2973, 1739, 1665, 1608, 1512, 1361, 1215, 1937, 765
실시예 17	3291, 2972, 1739, 1661, 1641, 1518, 1362, 1213, 1036, 736
실시예 18	3292, 1739, 1662, 1631, 1517, 1308, 1276, 1214, 1039, 735
실시예 19	3287, 3006, 1739, 1660, 1631, 1514, 1365, 1215, 1039, 736
실시예 20	3377, 3311, 2972, 1739, 1718, 1664, 1631, 1515, 1212, 1034, 702
실시예 21	3379, 3274, 1739, 1775, 1647, 1513, 1262, 1211, 1036, 749
실시예 22	3441, 3354, 3309, 1741, 1657, 1600, 1510, 1403, 1216, 1040, 859
실시예 23	3411, 3296, 1739, 1656, 1518, 1401, 1364, 1213, 1034, 779
실시예 24	3374, 3291, 3177, 2971, 1739, 1653, 1521, 1365, 1214, 1024, 756

<63>

<64>

실험예 : 아조 황색 안료의 물리 화학적 특성 확인 실험

<65>

상기 실시예 1 내지 24에서 제조된 아조 황색 안료 각각에 대하여, 하기와 같은 방법으로 내용제 특성, 내약품(산, 알칼리) 특성 및 내광성을 확인하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<66>

1) 내용제 특성

<67>

분쇄한 안료 시료 0.05 g에 물(H₂O), 에탄올(EtOH), 메틸에틸케톤(MEK), 자일렌(Xy), 디옥틸프탈레이트(DOP), 퍼클로로에틸렌(PCE)의 용매 1 mL를 각각 첨가하고 격렬하게 교반하여 분산시킨 다음, 10분 동안 방치하고 다시 1분 동안 격렬하게 교반한 후에 2시간동안 방치시켰다. 내용제 특성의 평가는 안료가 용출되었는지를 육안으로 확인하여 안료의 용출량에 따라 5등급으로 구분하였다.

<68>

[내용제 특성 평가] 5: 전혀 용출되지 않음 4: 거의 용출되지 않음 3: 소량 용출됨 2: 비교적 많이 용출됨 1: 매우 많이 용출됨.

<69>

2) 내약품 특성

<70> 분쇄한 안료 시료 0.05 g에 2% 염산 수용액(내산성) 및 2% 수산화나트륨 수용액(내알칼리성) 1 mL를 각각 첨가하고 격렬하게 교반하여 분산시킨 다음, 10분 동안 방치하고 다시 1분 동안 격렬하게 교반한 후에 2시간동안 방치시켰다. 내용제 특성의 평가는 안료가 용출되었는지를 육안으로 확인하여 안료의 용출량에 따라 5등급으로 구분하였다.

<71> [내약품 특성 평가] 5:전혀 용출되지 않음 4:거의 용출되지 않음 3:소량 용출됨 2:비교적 많이 용출됨 1:매우 많이 용출됨.

<72> 3) 내광성

<73> 안료가 도포된 종이를 카본아크페이터 미터로 자외선을 10시간동안 조사한 후, JIS L-0841 블로우 스케일 8등급을 이용하여 퇴색정도를 육안으로 확인하여 평가하였다. 내광성의 평가는 변색정도에 따라 5등급으로 구분하였다.

<74> [내광성 평가] 5:전혀 변색되지 않음 4:거의 변색되지 않음 3:조금 변색됨 2:비교적 많이 변색됨 1:매우 많이 변색됨.

표 4

구분	내용제성						내약품성		내광성
	H ₂ O	EtOH	MEK	Xy	DOP	PCE	알칼리	산	
Pigment Yellow 12	5	5	2-3	2-3	2-3	3	5	5	3-4
실시예 2	5	3	4-5	4-5	4-5	5	4	5	2-3
실시예 3	5	3	4	4-5	4-5	5	4	5	2-3
실시예 5	5	5	4-5	5	4-5	5	4	5	3-4
실시예 6	5	3-4	4	5	4-5	5	3	5	3-4
실시예 7	5	4-5	4-5	4-5	4	5	4-5	5	3-4
실시예 8	5	4	3-4	5	4	5	4	5	2-3
실시예 9	5	5	3-4	5	4	5	5	5	2-3
실시예 10	5	5	4	4-5	3-4	4-5	2-3	5	2-3
실시예 15	5	5	2	5	4-5	4-5	5	5	5
실시예 17	5	3	2	5	5	5	5	5	5
실시예 18	5	4-5	3	5	5	5	5	5	4-5
실시예 20	5	5	3	4-5	3	3	5	5	3-4
실시예 22	5	5	5	5	4-5	5	3-4	5	3-4
실시예 23	5	5	5	5	4	5	5	5	2-3
실시예 24	5	5	5	5	4-5	5	5	5	2-3

<75>

산업이용 가능성

<76> 본 발명이 특징으로 하는 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료는 유해아민 또는 중금속을 포함하지 않는 신규 구조의 물질로서, 현재 황색 안료로서 일반적으로 사용되고 있는 피그먼트 옐로우 (Pigment Yellow) 12와 비교하여 내용제성, 내약품성 및 내광성이 동등 내지는 우수함을 확인할 수 있었다.

<77> 따라서, 본 발명이 특징으로 하는 상기 화학식 1로 표시되는 N-치환된벤즈아미드계 아조 황색 안료는 잉크, 도료 등에서 규제 황색 안료를 대체하는 것이 가능하다.