

Benzimidazolone계 안료의 합성 및 용매 결정화에 관한 연구

김승혁 · 김재환 · 양석원 · 이원기* · 진영읍** · 박성수**,†

(주)퍼스트칼라, *부경대학교 공과대학 공업화학과
(2015년 1월 2일 접수, 2015년 2월 2일 심사, 2015년 2월 16일 채택)

A Study on Synthesis and Crystallization of a Benzimidazolone Pigment

Song Hyuk Kim, Jae Hwan Kim, Seok Won Yang, Won-Ki Lee*, Young Eup Jin**, and Seong Soo Park**,†

First Color Co. Ltd., Kyonggi-do 429-914, Korea

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received January 2, 2015; Revised February 2, 2015; Accepted February 16, 2015)

초 록

Benzimidazolone계 황색 안료 Benzimidazolone 180 (P.Y. 180)은 잉크, 도료, 플라스틱, 토너, 칼라필터 등의 다양한 분야에서 널리 사용되며, 녹색 빛을 나타내는 황색 안료로 내열성, 내용제성 및 내산·염기성에 우수한 고기능성 안료이다. 본 연구에서는 커플링 반응을 통하여 다양한 온도 조건 하에서 합성하였으며 가압 장치 autoclave를 사용하여 여러 용매 및 온도별 결정화 처리를 통하여 시료의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. DMSO 용매를 사용하여 결정화 처리한 안료는 상대적으로 높은 회절 강도 비와 입자크기 증가, 분산성 향상, 색력 증가를 나타내었다.

Abstract

Pigment yellow 180 (P.Y.180), a kind of benzimidazolone, has been widely used in various industrial fields of ink, paint, plastics, toner, and color filter, etc. This is a high performing pigment that is a greenish yellow shade with excellent properties such as heat resistance, solvent resistance, acid resistance and alkali resistance. In this study, pigment compounds were synthesized using various coupling reaction temperature condition. The properties of samples crystallized under various solvents and temperature conditions using autoclave pressurizer were also investigated. The pigment crystallized using DMSO solvent treatment showed the improvements such as the increase of X-ray intensity ratios and particle size, high color strength, and enhanced dispersibility.

Keywords: Benzimidazolone pigment, P.Y. 180, Yellow pigment 180, Organic yellow pigment, Disazo yellow pigment

1. 서 론

안료란 물이나 기름, 용매 등에 녹지 않는 색을 가진 미세한 입자로 이루어진 분말로 물리·화학적으로 안정하며 주로 색채 물질로 사용된다. 안료는 색, 화학구조, 형태, 용도 등 다양한 기준에 따라 나누어지며 화학구조에 따라서는 무기안료와 유기안료로 구분되고, 용도에 따라 도료, 플라스틱, 화장품, 잉크, 고무용으로 나누어진다[1,2]. 무기 안료는 무기질인 안료를 말하며 유기안료에 비해 상대적으로 내열성, 내광성이 뛰어난 특성을 가지나 납, 크롬, 카드뮴 등의 중금속을 함유하고 있어서 사용 범위를 제한하고 있고 중금속과 관련된 환경규제의 강화로 점차적으로 유기안료로 대체되고 있는 실정이다[3,4].

Benzimidazolone계 황색 안료 Pigment Yellow 180 (P. Y. 180)은 두

개의 azo (-N=N-)기를 가진 diazo 안료로 azo 성분과 coupler가 결합하여 커플링 반응에 의해 합성되며 5-aminocarbonylbenzimidazolone group을 기본 골격 구조 특성을 가지는 안료로 잉크, 도료, 플라스틱, 토너, 칼라필터 등의 다양한 분야에서 널리 사용되며, 녹색 색상을 띄는 황색 안료로 내후성 및 내열성이 우수한 고기능성 안료로 이점을 가지며 무기안료의 대체 유기안료로 많이 사용되고 있다[1,5].

Benzimidazolone계 황색 안료의 X선 회절 피크가 $2\theta = 6.71, 9.61, 12.61, 13.41, 17.55, 18.2, 19.51, 25.63, 28.45^\circ$ 에서 회절 특성을 가지며, 특히 $2\theta = 25.63^\circ$ 에서 강한 회절 강도를 나타낸다. $2\theta = 17.5^\circ \pm 0.2^\circ$ ($h1 = y$ 축)와 $2\theta = 18.2^\circ \pm 0.2^\circ$ ($h2 = y$ 축)에서 X선 회절 강도의 비가 ($h1/h2$) < 1.8 정도의 작은 값의 경우 안료에서 입자의 응집 및 분산성의 저하로 원색 및 색력이 떨어지며 X선 회절 강도의 비 ($h1/h2$)의 값이 1.8 보다 커지는 경우 응집 및 분산성이 향상되는 경향성을 가지고 있다[6].

현재 상업화되어있는 benzimidazolone계 황색 안료의 제조공정은 환경오염에 원인이 되는 계면 활성제를 사용하여 처리된다[7,8]. 안료를 합성한 후 수세 과정에서 발생하는 계면 활성제 폐수의 수질, 토양

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Industrial Chemistry, Busan 608-739, Korea
Tel: +82-51-629-6450 e-mail: sspark@pknu.ac.kr

오염 등의 환경오염 문제를 가지고 있다[9]. 뿐만 아니라 피부병, 기형 발생 등으로 인한 인체 유해성 문제가 증가되어 친환경적이면서 무해한 새로운 합성 방법이 많이 연구되고 있다[10]. 본 연구에서는 계면활성제를 사용하여 다량의 유해한 폐수가 발생되어 상업화되어있는 합성법과 달리 안료의 합성 공정에서 여러 반응 온도에서 crude를 합성한 후 고온, 고압에서 균일한 입자 컨트롤 및 빠른 입자 성장의 효과를 가지는 autoclave[11,12]를 도입하여 온도, 용매 종류, 용매 함유량에 따른 다양한 조건으로 결정화 처리하여 계면활성제를 첨가하지 않고 친환경적으로 시료를 제조하였다. 이러한 시료의 분산성 및 분산 안정성, 색력, 입자크기에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 출발물질

본 실험에서는 1,2-bis-(amino-phenoxy)-ethane (Zibo Shengma Chemical Co., 99%), 5-acetoacetyl-amino-benzimidazolone (Toyo Ink Co., 98%)를 기본 출발 물질로 사용하였고, 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

합성에 사용하는 hydrochloric acid (Sigma-Aldrich Co., 37%), sodium nitrite (Sigma-Aldrich Co., 97%), sodium hydroxide (Sigma-Aldrich Co., 97%), acetic acid (Sigma-Aldrich Co., 99.7%), 분산 유도제로 사용하는 butylamine (Sigma-Aldrich Co., 99%), dodecylamine (Alfa Aesar Co., 98%), dimethyl-5-aminoisophthalate (Alfa Aesar Co., 98%), o-anisidine (Alfa Aesar Co., 99%), (3-aminopropyl)triethoxy-silane (Alfa Aesar Co., 98%), 2-ethyl hexylamine (Alfa Aesar Co., 98%), 4-aminobenzoic acid (Alfa Aesar Co., 99%)는 모두 정제 없이 그대로 사용하였다. autoclave 후처리 공정 시 사용된 용매로는 hexane (Duksan Chemical Co., 99.5%), isopropyl alcohol (Duksan Chemical Co., 99.5%), methyl isobutyl ketone (Duksan Chemical Co., 99.5%), ethanol (Duksan Chemical Co., 99.5%), N,N-dimethylacetamide (Duksan Chemical Co., 99.7%), tetrahydrofuran (Duksan Chemical Co., 99.5%), N-methylpyrrolidone (Duksan Chemical Co., 99.5%), dimethyl sulfoxide (Duksan Chemical Co., 99.8%), 측정 시 사용된 toluene (Sigma-Aldrich Co., 99%)을 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 합성

디아조 수용액과 커플러 수용액을 아래의 조건으로 제조하였다. 제조한 두 수용액을 여러 커플링 온도로 합성한 후 다양한 온도와 용매 조건으로 시료를 결정화하였다[14].

2.2.1. 디아조 수용액 제조

5 °C 이하의 저온 반응조 500 mL 비커에 증류수 약 180 mL를 먼저 투입하고, hydrochloric acid (0.03 mol) 30 mL를 투입하였다. 여기에 분말인 1,2-bis-(amino-phenoxy)-ethane (8 g, 0.0326 mol)을 투입한 후 약 20 min 동안 교반하였다. 증류수 약 20 mL에 녹인 sodium nitrite (2.6 g, 0.037 mol) 수용액을 천천히 적가하면서 상기 제조된 용액에 투입한 후 30 min 동안 교반하여 1,2-bis-(amino-phenoxy)-ethane 디아조 수용액을 제조하였다.

2.2.2. 커플러 수용액 제조

상온에서 1 L 비커에 증류수 약 200 mL를 먼저 투입하고, 5-acetoacetyl-amino-benzimidazolone (15.07 g, 0.0351 mol)와 sodium hydrox

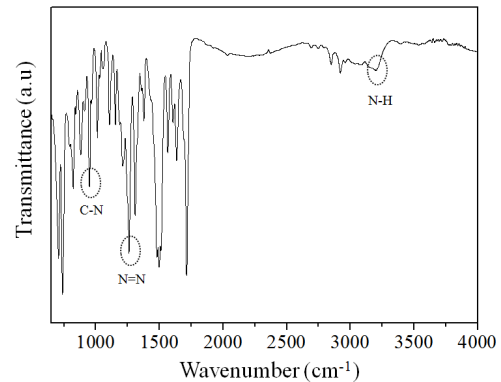


Figure 1. FT-IR spectrum of sample prepared by coupling reaction at 80 °C 1 h from coupler solution of 30 °C.

ide (11 g, 0.275 mol)을 추가로 투입하여 10 min 동안 교반하여 완전히 녹인 후, acetic acid (4 g, 0.66 mol)를 천천히 투입하면서 약 30 min 동안 교반하여 커플러 수용액을 제조하였다.

2.2.3. 커플링 반응

약 0~30 °C로 유지되는 각각의 커플러 수용액 약 200 mL에 약 5 °C로 유지되는 디아조 수용액 약 200 mL를 이송펌프를 이용하여 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합하였다. 추가적으로 1 h 동안 반응하였다. 온도를 80 °C에서 약 1 h 동안 가열하였다. 최종 생성물은 감압 여과하고 증류수 약 1000 mL로 세척한 후, 약 80 °C에서 약 24 h 동안 건조하여 황색의 고체 결정(수율 97~98%)을 수득하였다.

2.2.4. 결정화 공정

커플링 반응으로 합성된 시료들을 결정화하기 위하여 30 °C의 커플러 수용액으로 합성된 시료와 용매를 약 10 : 90 wt% 비로 혼합하여 가압 장치에 넣고 약 100, 120 °C 및 140 °C에서 약 1 h 동안 결정화 처리하였다. 이때 사용된 용매로는 극성도가 각각 다른 isopropyl alcohol (IPA), N-methylpyrrolidone (NMP), dimethyl sulfoxide (DMSO), 증류수를 각각 사용하였다. 결정화 처리된 시료를 감압 여과하고, 증류수 약 1000 mL로 세척한 후, 약 80 °C에서 약 24 h 동안 건조하여 황색의 고체 결정(수율 96~97%)을 수득하였다.

2.3. 측정

시료들의 구조 분석 및 결정학적 특성은 FT-IR spectrophotometer (GX, Perkin Elmer, USA)와 X-ray Diffraction (XRD; X'pert MPD system, Philips Co. Ltd, England)를 이용하여 각각 측정하였다. 시료의 미세구조를 분석하기 위해 field emission scanning electron microscope (FE-SEM: JSM-6700F, JEOL, Japan)와 transmission electron microscope (TEM; JEM-2000, JEOL, Japan)로 입자의 크기와 형상을 측정하였고 particle size analyzer (PSA: Scatter Scope1, Qudix, Korea)로 시료의 입도를 측정하였다. 색상은 Hoover's muller를 이용하여 아마인유에 시료를 분산하여 color difference meter (SP62, X-rite, USA)를 이용하여 분석하였다. 시료의 분산 특성은 Turbiscan (Classic MA 2000, Formulaction Inc., France)로 시료 0.5 g을 원통형 유리셀 내에 증류수 50 mL에 분산한 후 24 h 동안 방치 후 다중 광 산란 법으로 시료의 침강 높이를 측정하여 분산 안정성을 비교하였다[13].

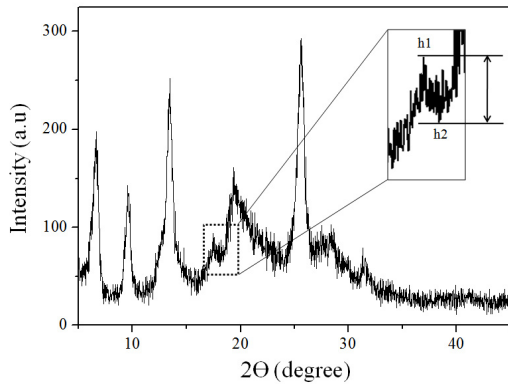


Figure 2. XRD result of sample prepared by coupling reaction at 80 °C for 1 h from coupler solution; intensity ratio (h1/h2) of $17.5^\circ \pm 0.2^\circ$ (h1), $18.2^\circ \pm 0.2^\circ$ (h2).

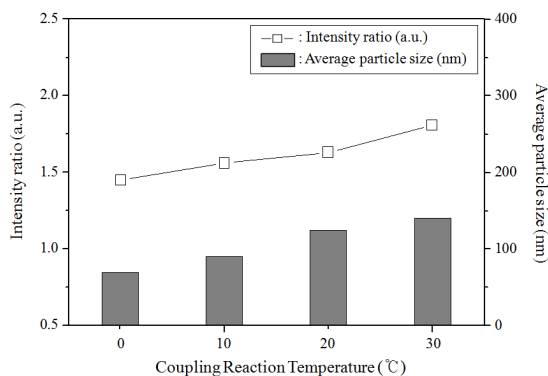


Figure 3. Intensity ratio and average particle size of samples synthesised at various coupling reaction temperatures.

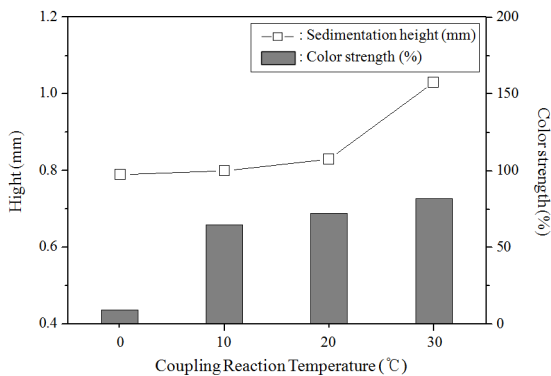
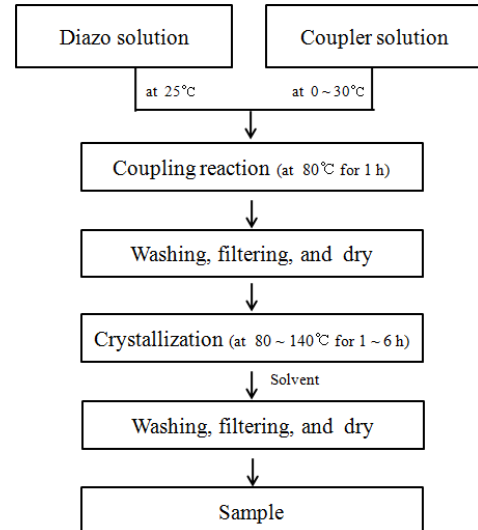


Figure 4. Turbiscan results and color strength of samples synthesised at various coupling reaction temperatures.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 분석

2.2.3절에 언급된 방법으로 합성한 benzimidazolone계 황색 안료의 FT-IR 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 주어진 그림을 살펴보면 $1217 \sim 1213 \text{ cm}^{-1}$ (C-N), $1260 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ (-N=N-), $3440 \sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ (N-H) 특정 피크가 분석됨에 따라 성공적으로 합성된 것으로 판단된다[14].



Scheme 1. Synthetic procedure of enzimidazolone pigment.

시료의 결정성을 확인하기 위해 X선 회절 패턴 분석 결과를 Figure 2에 나타내었으며 $2\theta = 6.8, 25.6, 28.5, 30.5^\circ$ 의 회절 패턴을 가지는 benzimidazolone계 황색 안료의 결정상을 확인하였다[7]. $2\theta = 17.5^\circ \pm 0.2^\circ$ (h1 = y 축)와 $2\theta = 18.2^\circ \pm 0.2^\circ$ (h2 = y 축)에서 X선 회절 강도의 비가 (h1 /h2) = 1.45의 값을 나타내었다[7].

3.2. 커플링 반응 온도 효과

시료들을 커플링 합성할 때, 커플러 수용액의 온도 영향을 조사하기 위하여 0, 10, 20 및 30 °C의 커플러 수용액들에 5 °C의 디아조 수용액을 약 2 h 동안 천천히 적가하면서 균일하게 혼합한 후, 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 시료들을 합성하였다. 합성된 시료들의 결과들을 Figures 3~4에 나타내었다. 주어진 그림들을 살펴보면, 커플러 수용액의 온도가 상승할수록 시료의 입자 크기는 약 50 nm에서 약 141 nm로 증가하였다. 이는 커플러 수용액의 온도가 증가하면 커플링 반응으로 합성되는 입자들이 용매에 대한 용해도가 증가하여 입자들 상호 간의 회합이 촉진되어 결정화로 인하여 입자들의 성장이 촉진되기 때문이다[1]. 입자 크기 성장에 따라 X선 회절 강도 비도 같이 증가하였다. 시료의 침강 높이는 높아지며 색력도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 높은 온도의 커플러 수용액으로 합성된 시료의 경우 입자 성장으로 비표면적이 감소하여 시료 입자 상호 간의 van der Waals 인력 상쇄되어 안정한 분산성을 제공하므로 침강 높이가 높아지고 색력이 증가하였다[14,16]. 0 °C의 커플러 수용액으로 합성된 시료의 경우 상대적으로 매우 작은 입자들이 생성되어 시료의 비표면적 증가로 인해 입자 간의 인력이 강하게 발생하여 응집이 증가하므로 침강 높이 감소, 색력 저하를 나타냈으며 X선 회절 강도 비 또한 감소하였다.

3.2. 결정화 온도 효과

시료들의 커플링 반응 후, 결정화 온도에 따른 영향을 비교 분석하기 위하여 30 °C의 커플러 수용액으로 커플링 반응 후, 80 °C에서 1 h 동안 가열하여 얻어진 시료와 증류수를 약 10 : 90 wt% 비로 혼합하여 가압 장치에 넣고 약 100, 120 °C 및 140 °C에서 약 1 h 동안 각각 결정화하였다. 시료들의 결과들을 Figures 5~6과 Table 1에 나타내었다. 주어진 결과들을 살펴보면, 결정화 온도가 증가할수록 입자

Table 1. Color Difference and Strength of Samples Prepared by Coupling Reaction for 1 h, and then Crystallized for 1 h at Various Temperature

Samples	T1	T2	T3	T4
Reaction Temp. (°C)	80	100	120	140
Color parameter				
L ^a	87.41	87.59	87.67	88.02
a [*]	-9.56	-9.75	-9.97	-11.01
b [*]	84.47	84.57	85.06	86.05

^a color tendency : (+a^{*}, redness), (-a^{*}, greenness), (+b^{*}, yellowness), (-b^{*}, blueness),
^a color lightness

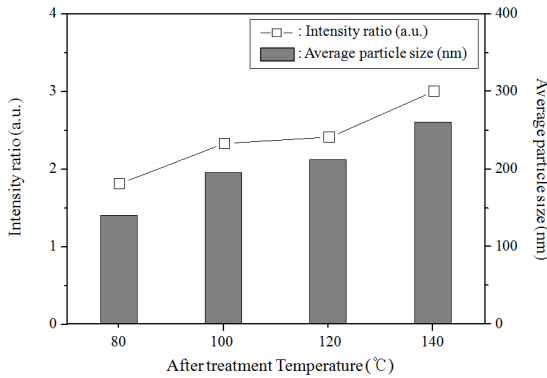


Figure 5. Intensity ratio and average particle size of samples prepared by coupling reaction for 1 h, and then crystallized for 1 h at various temperatures.

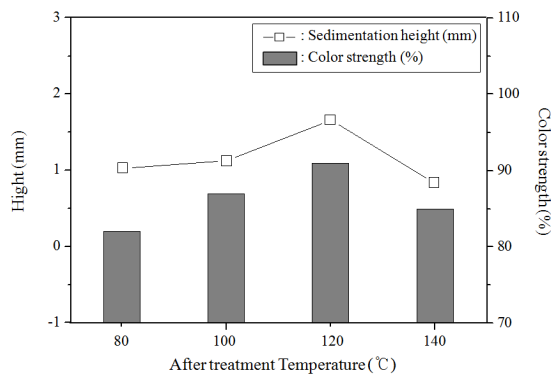


Figure 6. Turbiscan result and color strength of samples prepared by coupling reaction for 1 h, and then crystallized for 1 h at various temperatures.

들 상호 간의 회합이 촉진되어 입자 성장 속도가 증가하여 반응 온도 증가와 마찬가지로 입자크기와 X선 회절 강도 비가 증가하는 상관관계를 나타내었다. 이러한 입자 성장에 따른 비표면적 감소로 입자 간의 van der Waals 인력이 상쇄되어 입자 간의 응집과 일정 시간 경과 후 재 응집 발생이 저하되어 분산 안정성 향상에 기인하여 침강 높이가 증가하고 색력이 향상되었다. 140 °C에서는 큰 입자 성장으로 침강 속도가 증가하여 분산성 저하로 침강 높이고 색력 감소를 나타내었다. 시료의 색상 결과를 살펴보면, 결정화 온도가 증가할수록 a^{*} 값의 감소, b^{*} 값의 증가로 greenish하면서 yellowish한 색상을 나타내었다. 이러한 색상 변화는 입자크기 변화에 따른 입자크기가 작을수록

Table 2. Color Difference and Strength of Samples after Treated at Various Solvent at 120 °C

Samples	S1	S2	S3	S4
Solvent	Distilled water	IPA	NMP	DMSO
Color parameter				
L	87.41	88.41	89.32	90.94
a [*]	-9.56	-8.37	-7.39	-6.36
b [*]	84.47	84.58	86.11	86.21
Color strength %	91	94.19	100.57	102.88

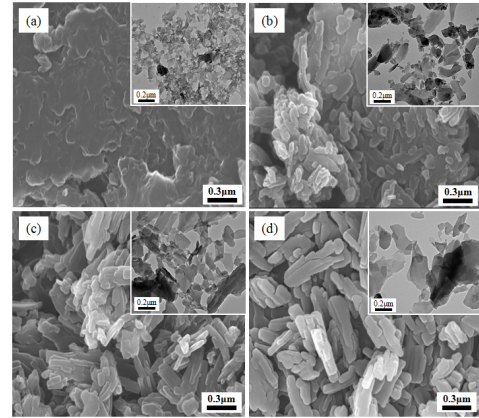


Figure 7. FE-SEM and TEM pictures of samples prepared by solvent-treatment with various solvents at 120 °C after coupling reaction; (a) distilled water, (b) IPA, (c) NMP, and (d) DMSO.

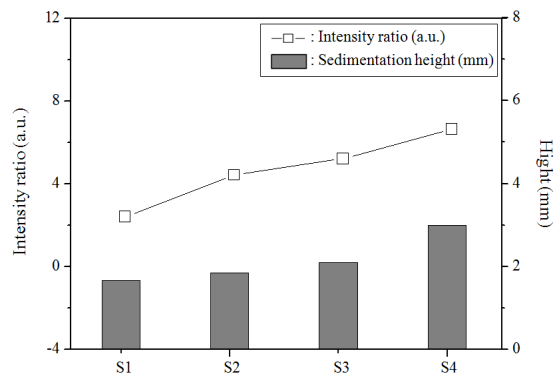


Figure 8. Intensity ratio and turbiscan result of samples prepared by solvent-treatment with various solvents at 120 °C after coupling reaction; (a) S1 : Distilled water, (b) S2 : IPA, (c) S3 : NMP, and (d) S4 : DMSO.

과도가 증가하고 입자크기가 클수록 투과도가 감소하는 현상[1], 결정화 온도 증가에 따른 구형 또는 타원형에서 막대형으로의 입자 형태 변화에 기인한 것으로 사료되며[15], L 값의 증가로 색상이 밝아졌다.

3.3. 용매별 결정화 효과

시료들을 30 °C의 커플러 수용액에서 커플링 반응 후, 용매 종류에 따른 결정화 영향을 조사하기 위하여 시료와 용매를 약 10 : 90 wt% 비로 혼합하여 가압 장치에 넣고 약 120 °C에서 약 1 h 동안 각각 결정화하였다. 이때 사용된 용매로는 극성도가 각각 다른 isopropyl al-

Table 3. Turbiscan Result and Viscosity of Samples after Treated at Various DMSO Amount at 120 °C

Samples	D1	D2	D3	D4
DMSO amount (%)	0	25	50	100
Vessel internal pressure	2.7	2.3	1.7	0
Sedimentation high (mm)	1.9	4.1	3.8	2.5
Viscosity (cP)	28.5	21.3	24.7	26.9

cohol (IPA), N-methylpyrrolidone (NMP), dimethyl sulfoxide (DMSO) 로 결정화된 시료들의 결과들을 Figures 7~8 및 Table 2에 나타내었다. 주어진 결과를 살펴보면 증류수, 극성도가 낮은 용매 처리를 한 S2 시료의 경우 50~400 nm의 중간 막대형의 입자를 확인할 수 있다. 반대로 DMSO 용매와 같이 극성도가 높은 용매를 사용하여 얻어진 S4 시료는 중간 막대형의 약 1 μm 이상의 상대적으로 큰 입자크기를 확인하였고 용매의 극성도가 높을수록 입자 성장 속도가 빠른 것을 확인할 수 있었다. 이는 극성도가 높은 용매에 시료의 용해도 증가로 입자 간의 격자 에너지가 낮아져 회합이 촉진되어 입자 성장이 용이해진 것으로 사료된다[1]. 시료의 X선 회절 강도 비 또한 증가하였다. 이는 고온의 결정화 온도, 용매 처리로 인한 재결정화에 기인한 것으로 사료된다[17]. 시료 입자의 성장으로 입자 간의 인력 상쇄로 분산성이 향상되어 침강 높이는 높아졌다. 시료들의 색상과 색력 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 주어진 결과를 살펴보면, 용매의 극성도가 증가함에 따라 a^* 값, b^* 값이 증가하여 reddish 하면서 yellowish한 색상을 나타내었고 L 값의 증가로 색상이 밝아졌다.

3.4. 용매량별 결정화 효과

시료들을 30 °C의 커플러 수용액에서 커플링 반응 후, 용매 함유량에 따른 결정화 영향을 조사하기 위하여 증류수와 dimethyl sulfoxide (DMSO) 용매를 약 0, 10, 25% 및 100%로 각각 혼합한 후, 시료와 혼합 용매를 약 10 : 90 wt% 비로 혼합하여 가압 장치에 넣고 약 120 °C에서 약 1 h 동안 각각 결정화 처리하였다. 결정화된 시료들의 결과들을 Figure 9와 Table 3에 나타내었다. 주어진 결과를 살펴보면 혼합 용매의 DMSO 용매 대비 증류수 비율이 증가할수록 약 450~500 nm의 입자크기로 입자가 성장하였다. 이는 끓는 점이 낮은 증류수의 비율 증가로 공비점이 낮아져 autoclave 반응기 내부의 압력 증가로 용매 내의 입자 포화도가 증가하여 회합이 촉진되어 상대적으로 큰 입자크기를 나타내는 것으로 사료된다[11,12]. 혼합 용매의 증류수 비율이 높을수록 큰 입자의 성장으로 입자 간의 인력 상쇄로 응집 완화에 기인한 분산성 향상으로 높은 침강 높이를 나타내고 점도는 감소하였다. 한편, DMSO 용매가 첨가되지 않은 D1 시료의 경우 용매를 혼합하지 않고 증류수로 결정화하여 내부 압력은 가장 높게 증가하였으나 낮은 침강 높이로 분산성 저하를 나타내며 점도 또한 증가하였다. 이는 결정화 공정에서 극성도 높은 DMSO 용매가 입자 간의 격자에너지에 영향을 주어 결정화를 촉진하는 시너지 효과를 주는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 benzimidazolone 안료를 다양한 조건에서 반응하고 결정화 처리하여 합성하였다. 조작변수로는 커플링 반응 온도, 결정화 온도, 용매 종류 및 함유량별 결정화 처리를 통하여 시료의 입자크기,

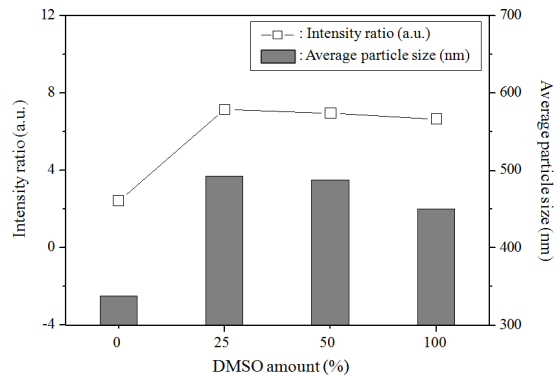


Figure 9. Intensity ratio and average particle size of samples prepared by solvent-treatment with various DMSO, distilled water ratio at 120 °C after coupling reaction.

회절 강도 비, 색상 및 색력, 침강 높이, 점도를 고찰하였다. 커플링 반응 온도 및 결정화 온도가 증가할수록 입자 크기, 회절 강도 비가 증가하고 침강 높이와 색력이 증가하는 경향성을 나타내었다. 결정화 온도가 증가할수록 시료의 색상은 녹색 계통 노란색상을 나타내었고 결정화 처리 용매의 극성도 증가에 따라 붉은 계통의 노란색을 나타내었다. DMSO 용매를 사용하여 결정화 처리한 시료는 상대적으로 큰 입자크기, 높은 회절 강도 비와 침강 높이를 나타내었고 증류수와 혼합하여 처리할 경우 결정화 효과가 극대화되는 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 소재부품기술개발사업과 동남권 광역경제권 선도사업 산업생태계 지원 사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- W. Herbst and K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed., 1-368 Wiley-VCH, Weinheim DE (2004).
- G. Buxbaum, *Industrial Inorganic Pigments*, 2nd ed., 1-40, Wiley-VCH, Weinheim DE (2008).
- V. D. I. Luz, M. Prades, H. Beltrán, and E. Cordocillo, Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M = Ca or Ba) co-doped Y_2O_3 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 335-3688 (2013).
- P. Velmurugan, S. K. Kannan, V. Balachandar, P. Lakshmanaperumalsamy, J. C. Chae, and B. T. Oh, Natural pigment extraction from five filamentous fungi for industrial applications and dyeing of leather, *Carbohydr. Polym.*, **79**, 262-268 (2010).
- E. B. Faulkner and R. J. Schwartz, *High Performance Pigments*, 2nd ed., 139-164, Wiley-VCH, Weinheim, DE (2009).
- K. Shimada and J. Sunouchi, Pigment, method for producing pigment, pigment dispersion, and electrostatic image developing powder toner, *US Patent*, 6,784,231 (2004).
- I. Hashimoto, N. Tsuda, H. Ohsawa, T. Okazaki, M. Shiga, and K. Ohtsuki, Organic pigment with high transparency and hydrophobicity, *US Patent*, 6,706,863 (2004).
- T. Chiba, K. Yoshinaga, S. Yasuda, H. Kawakami, R. Fujita, S. Yachi, and K. Tomiyama, Yellow toner, process for producing the

- tower and image forming method using the toner, *US Patent*, 6,187,495 (2001).
9. M. T. Garcia, I. Ribosa, T. Guindulain, J. S. Laeal, and J. V. Rego, Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment, *Environ Pollut.*, **111**, 169-175 (2001).
 10. T. Cserhati, E. Forgacs, and G. Oros, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, *Environ Int.*, **28**, 337-348 (2002).
 11. S. Sangeetha, R. Basha, K. J. Sreeram, S. N. sangilimuthu, and B. U. Nir, Functional pigments from chromium(III) oxide nanoparticles, *Dyes Pigments.*, **94**, 548-552 (2012).
 12. S. Novaconi and N. Vaszilcsin, Inductive heating hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanostructures, *Mater. Lett.*, **95**, 59-62 (2013).
 13. O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, and P. Snabre, TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta*, **50**, 445-456 (1999).
 14. M. A. Satam, R. K. Raut, R. D. Telore, and N. Sekar, Fluorescent acid azo dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalen-2-ol and comparison with 2-naphthol analogs, *Dyes Pigment.*, **97**, 32-42 (2013).
 15. C. H. Hare, *Paint film degradation: mechanisms and control*, 71-77, The Society for Protective Coatings, Pittsburgh, USA (2001).
 16. J. V. d. Streek, J. Brüning, S. N. Ivashevskaya, M. Ermrich, E. F. Paulus, M. Bolte, and M. U. Schmidt, Structures of six industrial benzimidazolone pigments from laboratory powder diffraction data, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **65**, 200-211 (2009).