



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월23일

(11) 등록번호 10-1530866

(24) 등록일자 2015년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09B 67/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7010584

(22) 출원일자(국제) 2007년10월15일

심사청구일자 2012년10월12일

(85) 번역문제출일자 2009년05월22일

(65) 공개번호 10-2009-0083401

(43) 공개일자 2009년08월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/060944

(87) 국제공개번호 WO 2008/049749

국제공개일자 2008년05월02일

(30) 우선권주장

06122940.7 2006년10월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

EP0528602 A

(73) 특허권자

시바 홀딩 임크

스위스 체하-4057 바젤 클라이 베스트라쎄 141

(72) 발명자

루이스 고메스 글로리아

프랑스 에프-68220 애생게 뤼 테 비올레테 3

루흐, 토마스

스위스 쎄아슈-2800 들크몽 뤼 테 르켕 10

프라이스 크리스틴

스위스 체하-4125 리헨 레벤슈트라쎄 3

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 정다원

(54) 발명의 명칭 열-안정한 캡슐화된 안료

(57) 요 약

엔지니어링 플라스틱, 특히 폴리아미드는 가교결합된 (메트)아크릴계 수지 또는 이의 공중합체로 완전히 덮여진 유기 안료를 포함하는 안료 조성물을 사용하여 향상된 견뢰도 및 안정성 특성을 갖도록 착색된다. 디케토피롤로 피롤, 아조, 프테리딘, 이소인돌린 및 이소인돌리논 안료의 사용이 바람직하다. 안료 조성물의 제조 방법 또한 청구된다.

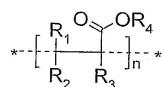
명세서

청구범위

청구항 1

고체 입자를 포함하는 약료 조성물로서, 상기 고체 입자는 고체 입자의 총 중량을 기준으로 하여, 유기 약료 20 내지 75중량% 및 가교결합된 중합체 80 내지 25중량%를 포함하며, 여기서, 상기 고체 입자의 표면은 가교결합된 중합체로 이루어지고, 상기 가교결합된 중합체는 가교결합제 및 평균 분자량 M_w 2000 내지 200000의 예비중합체로부터 수득될 수 있으며, 상기 예비중합체는 (a) 화학식 I의 반복 블럭 및 (b1) 하이드록시, 에폭시 또는 1급 또는 2급 아미노 그룹 또는 (b2) 불포화 결합을 포함하고, 상기 가교결합제는 폴리카복실산, 폴리에폭시드, 폴리캐티민, 또는 상기 예비중합체의 카복시 그룹과 염을 형성하는 폴리아민 또는 금속 이온이며, 상기 유기 약료는 화학식 II의 피롤로[3,4-c]피롤, 화학식 IV 또는 V의 피리미도프테리딘, 및 화학식 II, IV 및 V의 화합물들로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 두 개 이상의 화합물들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 약료 조성물.

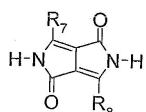
화학식 I



상기 화학식 I에서,

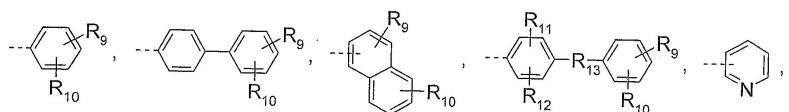
R_1 은 H , C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 알케닐이고, R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 H , C_1-C_4 알킬 또는 C_2-C_4 알케닐이고, R_4 는 H , 치환되지 않은 C_1-C_6 알킬 또는 C_2-C_6 알케닐, 또는 하나 이상의 하이드록시 그룹, 에폭시 그룹, 또는 하이드록시 그룹 및 에폭시 그룹 둘 다에 의해 각각 치환된 C_2-C_6 알킬 또는 C_2-C_6 알케닐이고, n 은 2 내지 2000의 수이다.

화학식 II

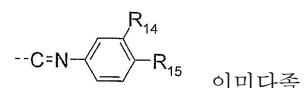


상기 화학식 II에서,

R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 화학식



...--, ...- 또는 ...-의 그룹이 고.



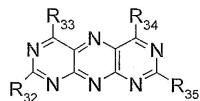
C_{18} 알킬티오, C_1-C_{18} 알킬아미노, 시아노, 카바모일, 니트로, 페닐, $\cdots C=N-C_1-C_{24}$ 알킬, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 피페라지닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 벤즈옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 모르폴리닐, 피페리디닐 또는 페롤리디닐이고;

R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 C_1-C_6 알킬이고;

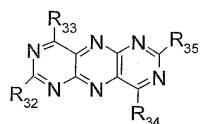
$R_{13}CO$ 또는 $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH=N-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, NH 또는 $-NC_1-C_6$ 알킬-이 고;

R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시 또는 CN이다.

화학식 IV

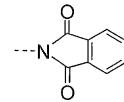


화학식 V



상기 화학식 IV 및 V에서,

R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅는 서로 독립적으로 NH₂, OH, 수소, C₁-C₄알킬, NHR₃₆, N(R₃₆)₂ 또는 치환되지 않거나 할로겐, OH, NH₂, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시에 의해 치환된 페닐, 바이페닐 또는 나프틸, 또는 NHCOR₃₇, NHCOOR₃₇, NHCONHR₃₇, NHCONR₃₆R₃₇ 또는 치환되지 않거나 OH 또는 NH₂에 의해 치환된 페닐이며, 여기서, R₃₆은 C₁-C₄알킬; 치환되지 않거나 할로겐, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄-알콕시에 의해 치환된 페닐, 또는 COR₃₇, COOR₃₇ 또는 CONHR₃₇이고;



R₃₇은 치환되지 않거나 할로겐, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄-알콕시에 의해 치환된 C₁-C₄알킬 또는 페닐, 또는 치환되지 않거나 클로로, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시에 의해 치환된 페닐이고, 단, 라디칼 R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅ 중의 적어도 두 개는 NH₂ 또는 OH이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 예비중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및 이들의 에스테르 및 아미드 및 말레산 무수물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 불포화 단량체를 기본으로 하는 단독중합체 또는 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 상기 단량체는 비닐 클로라이드, 비닐 알코올 또는 스티렌과 공중합될 수 있고, 예비중합체는 화학식 I의 반복 블럭을 30중량% 이상 포함하는, 안료 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 가교결합제의 양이 예비중합체의 양을 기준으로 하여 1 내지 25중량%인, 안료 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 입자 크기가 0.01 내지 10μm인 안료 입자를 포함하는, 안료 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 전체 안료 조성물을 기준으로 하여 유기 용매 또는 물을 0 내지 3중량% 포함하는, 안료 조성물.

청구항 6

폴리아미드계 엔지니어링 플라스틱 및 제1항에 정의된 하나 이상의 안료 조성물을 포함하는, 조성물.

청구항 7

폴리아미드계 엔지니어링 플라스틱 및 제1항에 정의된 하나 이상의 안료 조성물을 200°C 내지 350°C의 온도에서

함께 가공하는, 착색된 폴리아미드계 엔지니어링 플라스틱의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 정의된 안료와 제1항에 정의된 예비중합체를 함께 분산시키거나, 제1항에 정의된 안료를 제1항에 정의된 예비중합체의 분산액 또는 용액에 분산시키거나, 제1항에 정의된 예비중합체를 제1항에 정의된 안료의 분산액 중에 분산 또는 용해시키거나, 제1항에 정의된 예비 중합체를 제1항에 정의된 안료의 존재하에서 유액 또는 혼탁액 중합에 의해 제조하는, 제1항에 정의된 안료 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 폴리아미드계 엔지니어링 플라스틱을 착색하기 위한, 안료 조성물.

청구항 10

제1항에 정의된 안료 조성물을 포함하는, 폴리아미드계 엔지니어링 플라스틱.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

[0001] 본 발명은 신규한 안료 조성물, 이의 제조 방법 및 착색된 엔지니어링 플라스틱(100°C 초과 또는 0°C 미만에서 치수안정성 및 대부분의 기계적 특성을 유지하는 열가소성 물질), 특히 폴리아미드계 엔지니어링 플라스틱을 제조하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

[0002] 고온에서 가공되는 중합체, 예를 들면, 엔지니어링 플라스틱 및 특히 폴리아미드의 매스-착색(mass-colouring)은 소위 용제 염료를 사용하여 통상적으로 수행되며, 상기 염료는 높은 가공 온도에서 폴리아미드 매스에 용해되고, 또한 필수적인 높은 내열성을 갖는 것 외에도, 예를 들면, 폴리아미드 용융물의 환원성이 높은 매질에 대해 충분한 화학적 안정성을 갖는다. 그러나, 용해된 염료는 일반적으로 안료와 비교하여 훨씬 불량한 광견뢰도(light fastness)를 갖는다.

[0003] 이러한 중합체에서의 안료의 사용은 거의 전적으로 무기 안료로 제한되며, 이들의 대부분은 중금속을 함유하고, 또한 상기 사용은 주로 프탈로시아닌 또는 퀴나크리돈 부류로부터 선택되는 극히 소수의 특정 유기 안료에 제한된다. 그러나, 무기 안료는 일반적으로 저 채도 및 낮은 색 강도(color strength)를 갖는다. 유기 안료는, 예를 들면, 결정상 및 색상 변화, 이염, 착색된 물질이 형광을 발하는 갖은 경향 및 종종 중합체와의 반응성 상호작용과 같은 단점들을 가져, 안료의 분해 및/또는 중합체의 기계적 성질의 열화를 유발한다.

[0004] 따라서, 고온에서 가공된 매스-착색된 엔지니어링 플라스틱에서 높게 포화되고, 강하게 착색되며, 광견뢰성이고 고온 안정성을 갖는 무형광 착색물을 생성시키고, 또한 중합체 물질의 물리적 특성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 양호한 전반적인 견뢰도(fastness) 특성들을 갖는 신규한 착색제가 요구되고 있다.

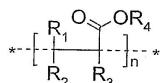
[0005] FR 1551400 및 EP 0046729는 아조페리미딘 착색제를 기술하고 있다. EP 0061426은 디케토피롤로피롤 안료를 기술하고 있다. WO 98/18866은 프테리딘 안료를 기술하고 있다.

[0006] US 3,826,670은 중간체인 이온 가교결합된 중합체 염, 및 규소, 티타늄 또는 지르코늄의 치밀질, 무정형 수화산화물 또는 수화 수산화물로 필수적으로 이루어진 스킨(skin)을 갖는 캡슐화된 안료를 기술하고 있다.

[0007] EP 0744448은 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응으로부터 수득되는 중합체성 매트릭스로 캡슐화된 스텐실 잉크(stencil ink)에 적합한 안료를 기술하고 있다.

- [0008] WO 2006/089933은 적어도 부분적으로 방사선-경화성 폴리우레탄으로 외장된 안료를 포함하는 수성 분산액, 이의 제조 방법 및 특히 잉크젯 인쇄를 위한 이의 용도에 대해 기술하고 있다.
- [0009] US 5,905,111은 아크릴레이트계 안료 제제를 제조하기 위한 연속 방법을 기술하고 있다. 그러나, 이러한 안료 제제는 엔지니어링 플라스틱에서 만족할만한 결과를 제공하지 않는다.
- [0010] US 6,800,127은 평균 크기가 $50\mu\text{m}$ 미만이고, 평균 안료 크기가 $0.2\mu\text{m}$ 미만인 폴리아미드 입자들을 포함하는 안료 제제에 대해 기술하고 있다. 그러나, 특히 견뢰도 특성들은 여전히 충분히 만족스럽지 않다.
- [0011] WO 06/111493은 가교결합되지 않은 중합체로 캡슐화된 안료에 대한 것으로, Art. 54(3) EPC 및 Rule 64.3 PCT에 따른 특허 출원이다.
- [0012] 본 발명에 이르러, 본 발명에 따른 안료 조성물이 상기-언급된 기준을 놀랍게도 더 넓은 범위로 충족시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 고체 입자를 포함하는 안료 조성물에 관한 것이며, 이러한 고체 입자는 고체 입자의 총 중량을 기준으로 하여, 유기 안료 20 내지 75중량% 및 가교결합된 중합체 80 내지 25중량%, 바람직하게는 유기 안료 25 내지 60중량% 및 가교결합된 중합체 75 내지 40중량%를 포함하며, 여기서, 상기 고체 입자의 표면은 가교결합된 중합체로 본질적으로 이루어지며, 가교결합된 중합체는 가교결합체 및 평균 분자량 M_w 2000 내지 200000, 바람직하게는 25000 내지 150000, 가장 바람직하게는 80000 내지 125000의 예비중합체로부터 수득될 수 있으며, 상기 예비중합체는 (a) 화학식 I의 반복 블럭 및 (b1) 하이드록시, 에폭시 또는 1급 또는 2급 아미노 그룹 또는 (b2) 불포화 결합을 포함한다.

화학식 I



- [0014]
- [0015] 상기 화학식 I에서,
- [0016] R_1 은 H, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ 알케닐 또는 COOR_5 이고, R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 H, OR_6 , NHR_6 , $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ 알킬 또는 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_4$ 알케닐이고, R_4 , R_5 및 R_6 은 서로 독립적으로 H, 치환되지 않은 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ 알킬 또는 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ 알케닐, 또는 하나 이상의 하이드록시 및/또는 에폭시 그룹에 의해 각각 치환된 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ 알킬 또는 $\text{C}_2\text{-}\text{C}_6$ 알케닐이고, n은 2 내지 2000, 바람직하게는 5 내지 1500의 수이다.
- [0017] 유기 안료는 가교결합된 중합체에 직접 매봉되거나, 상기 유기 안료는, 예를 들면, 안료 유도체, 중합체 또는 상기 유기 안료의 표면에 흡착되거나 결합한 하나 이상의 전이금속 산화물의 층에 의해 화학적 또는 물리적으로 표면-개질되거나 캡슐화된다. 그러나, 원하는 특성들을 얻기 위해서는, 고체 입자의 표면이 가교결합된 중합체로 필수적으로 이루어져야 하기 때문에, 안료 및 임의의 추가 성분은 가교결합된 중합체에 의해 충분히 둘러싸여야 한다.
- [0018] 예비중합체는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 및 이들의 유도체, 예를 들면, 이들의 에스테르 및 아미드, 및 말레산 무수물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 불포화 단량체를 기본으로 하는 단독중합체 또는 공중합체인 것이 가장 적합하며, 상기 단량체는 덜 극성인 단량체, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐 알코올 또는 바람직하게는 스티렌과 공중합될 수 있다. 바람직하게는, 예비중합체는 화학식 I의 반복 블럭을 적어도 30중량% 포함한다.
- [0019] 이들 예비중합체는 임의의 공지된 가교결합체, 예를 들면, 반응성 가교결합체, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리하이드라지드, 폴리카복실산, 폴리옥사졸린, 폴리아지리딘, 폴리에폭시드, 폴리설포나지드, 폴리케티민, 멜라민-포름알데히드 수지, 우레아-포름알데히드 수지에 의해 가교결합되거나, 예비중합체의 카복시 그룹과 염을 형성하는 가교결합체, 예를 들면, 폴리아민 또는 금속이온과 가교결합된다. 다관능성 가교결합체는 통상적으로 2 내지 10개, 바람직하게는 2, 3 또는 4개, 특히 2개의 관능기를 포함한다.
- [0020] 그러나, 본 발명의 특히 바람직한 측면은 자체 가교결합성(self crosslinking) 예비중합체를 사용하는 것이며, 이 예비중합체는 상기 기술된 바와 같은 가교결합 가능한 그룹 및 가교결합하는 그룹 모두를 포함한다. 가교결합 가능한 그룹 또는 가교결합하는 그룹은 임의로 공중합체의 블럭들로서, 동일한 주체 상에 있을 수 있거나, 또는 서로 겹쳐진 상이한 주체들 상에 있을 수 있다.

[0021] 적절한 예비중합체는 공지되어 있고 이를 중 다수의 제품이 역시 상업적으로 구입가능하다. 예를 들면, WO 01/74735에 기술된 예가 적절한 예비중합체들이다. 상업적으로 구입가능한 자체 가교결합성 예비중합체는, 예를 들면, 아크로날[®](Acronal[®]) LR 8977, 아크로날[®] S 760 na(제조원: 바스프 아게(BASF AG), 루드비히하펜(Ludwigshafen)/ 독일) 및 글라스콜[®](Glascol[®]) C44(제조원: 시바 스페셜티 케미칼스 인코포레이티드(CIBA Specialty Chemicals Inc.))이다.

[0022] 가교결합제의 양은 통상적으로 예비중합체의 양을 기준으로 하여, 1 내지 25중량%이다. 가교결합제가 예비중합체에 별도로 첨가될 경우, 이의 양은 예비중합체의 양을 기준으로 하여 바람직하게는 2 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 3 내지 10중량%이다. 가교결합제가 자체 가교결합성 예비중합체에 물리적으로 포함되어 있다면, 이 양은 예비중합체의 양을 기준으로 하여 바람직하게는 1 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 10중량%이다. 가교결합제가 자체결합성 예비중합체 주체의 일부일 경우, 예비중합체를 생성하는데 사용되는 자체 가교결합성 그룹을 포함하는 단량체의 양은 예비중합체를 생성하는데 사용되는 단량체의 총량을 기준으로 하여 바람직하게는 1 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 4 내지 10중량%이다.

[0023] 가교결합 반응은 코팅 분야에 공지되어 있다[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Paints and Coatings, 2. Types of Paints and Coatings (Binders), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 6th Edition 2002]. 가교결합 반응은, 예를 들면, 비스하이드라지드 또는 아지리딘이 후속적으로 첨가되는 수성 아크릴계 예비중합체 분산액의 경우에 간단하게 실온에서 일어날 수 있거나, 승온된 온도, 예를 들면, 50 내지 300°C, 특히 130 내지 200°C에서 임의의 적절한 촉매, 예를 들면, 산, 금속 화합물, 아민, 암모늄 또는 하이드록시 이온들, 예를 들면, 염산, 디부틸 틴 라우레이트, 트리에틸아민 또는 테트라부틸암모늄 요오다이드의 존재하에 일어날 수 있다.

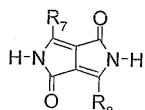
[0024] 본 발명의 안료 조성물은 통상적으로 0.01 내지 10 μm , 바람직하게는 5 μm 이하, 가장 바람직하게는 0.05 내지 2 μm , 특히 0.1 내지 1 μm 의 크기를 갖는 안료 입자를 포함한다. 안료를 포함하는 캡슐은 바람직하게는 10⁻²⁰ 내지 10⁻⁸ m³, 특히 10⁻¹⁸ 내지 10⁻¹⁰ m³의 평균 체적을 갖는다.

[0025] 본 발명의 안료 조성물은 총 안료 조성물을 기준으로 하여 적절하게는 기타 성분 0 내지 20중량%, 바람직하게는 휘발성 성분 0 내지 3중량%, 가장 바람직하게는 2중량% 이하를 포함한다. 휘발성 성분은 바람직하게는 유기 용매 또는 물, 가장 바람직하게는 물로 이루어진다.

[0026] 사용될 수 있는 임의의 유기 안료는, 예를 들면, 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈, 아조, 퀴노프탈론, 프탈로시아닌, 인단트론, 플라반트론, 피란트론, 안트라퀴논, 페릴렌, 디옥사진, 페리논, 티오인디고, 이소인돌리논, 이소인돌린, 프테리딘 및 금속 착물 안료이다.

[0027] 그러나, 특히 디케토피롤로피롤, 아조, 프테리딘, 이소인돌린 및 이소인돌리논 안료, 특히 화학식 II의 피롤로[3,4-c]페롤, 화학식 III의 아조페리미딘, 화학식 IV 또는 V의 페리미도프테리딘, 화학식 VI, VII 또는 VIII의 이소인돌린, 화학식 IX 또는 X의 이소인돌리논 및 화학식 II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX 및/또는 X의 화합물들 중의 두 개 이상의 화합물들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

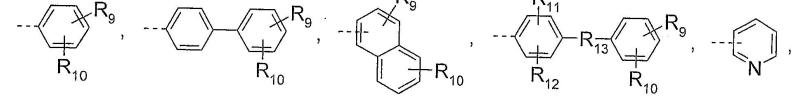
화학식 II



[0028]

[0029] 상기 화학식 II에서,

[0030] R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 화학식



[0031]

---- , ---- 또는 ---- , 바람직하게는 ---- 또는 ----

의 그룹이고,

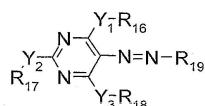
C_{18} 알킬티오, C_1-C_{18} 알킬아미노, 시아노, 카바모일, 니트로, 페닐, ... $C=N-C_1-C_{24}$ 알킬, $\cdots C=N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}_{14}$, 이미다졸릴, 피라졸릴, 트리아졸릴, 피페라지닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 벤조옥사졸릴, 벤조티아졸릴, 벤즈이미다졸릴, 모르폴리닐, 피페리디닐 또는 피롤리디닐이고, 바람직하게는 수소, 할로겐, 시아노, 카바모일, 니트로, 트리플루오로메틸, 페닐, C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알코올, C_1-C_6 알카린, 또는 C_1-C_6 알카인마이그로:

R_1 , 및 R_{10} 는 서로 독립적으로 수소 한로게 또는 C_1-C_2 암乞이 고·

$$\text{R}_1 \xrightarrow{\text{Oxidation}} -\text{CH}_2-\cdots-\text{CH}(\text{CH}_2)-\cdots-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\cdots-\text{CH}=\text{N}-\cdots-\text{N}=\text{N}-\cdots-\text{O}-\cdots-\text{S}-\cdots-\text{SO}-\cdots-\text{SO}_2-\cdots-\text{NH}-\cdots-\text{HC}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})\text{Z}\cdots-\text{Z}\cdots-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{HC}(=\text{O})-$$

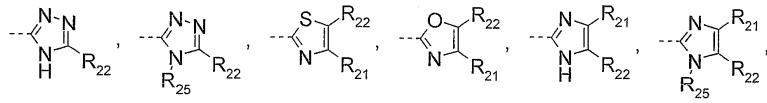
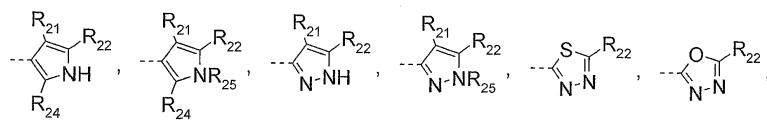
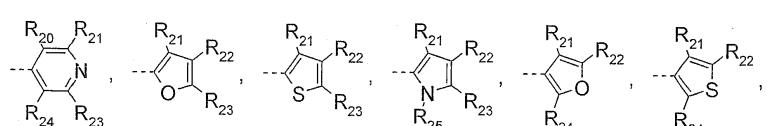
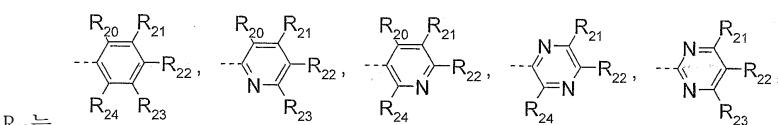
R_{14} 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 수소 할로제 C_1-C_6 을 키거나 C_1-C_6 을 쿠시 또는 CN이다.

화학식 III



상기 화학식 III에서

R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 은 서로 독립적으로 수소; 치환되지 않거나, 할로겐, OH, OR₂₆, COR₂₆, SR₂₆, SO₂R₂₆, SO₃R₂₆, CN, COOH, COO⁻M₁, COOR₂₆, CONH₂, CONHR₂₆ 또는 CONR₂₆R₂₇에 의해 치환된 C₁-C₆알킬, C₃-C₆사이클로알킬, 벤질 또는 폐닐이고, 바람직하게는 R_{16} , R_{17} 또는 R_{18} 은 수소이고, 가장 바람직하게는 R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 은 모두 수소이고;



-- 또는 --, -- **비닐-지화계는** ○고:

[0044] R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, SO_3H , $SO_3^-M_1^+$, SO_3R_{26} , SO_2R_{26} , SO_2NH_2 , SO_2NHR_{26} , $SO_2NR_{26}R_{27}$, $COOH$, $COO^-M_1^+$, $COOR_{26}$, $CONH_2$, $CONHR_{26}$, $CONR_{26}R_{27}$, CN , NO_2 , $OCOR_{26}$, $NHCOR_{27}$, $NR_{26}COR_{27}$, R_{26} , OH , OR_{26} , SR_{26} , NH_2 , NHR_{26} 또는 $NR_{26}R_{27}$ 이거나;

[0045] R_{20} 과 R_{21} 또는 R_{21} 과 R_{22} 는 한 쌍으로서 함께, 치환되지 않거나 R_{26} 및/또는 R_{27} 에 의해 치환된 $NHCONH$, $CONHCO$ 또는 부타디에닐렌이고;

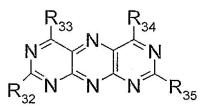
[0046] R_{25} 는 H 또는 R_{26} 이거나; R_{25} 는 R_{22} 또는 R_{24} 와 함께 5원 또는 6원 포화 또는 불포화 환을 형성하고;

[0047] R_{26} 및 R_{27} 은, 임의의 다른 R_{26} 또는 R_{27} 과는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나, 하나 이상의 할로겐, OH, OC_1-C_5 알킬, $COOC_1-C_5$ 알킬, CN, NO_2 , $COOC_1-C_5$ 알킬, $COOH$, $COO^-M_1^+$, $CONH_2$, $CONHC_1-C_5$ 알킬, $CON(C_1-C_5$ 알킬) $_2$, $SO_3C_1-C_5$ 알킬, SO_3H 또는 $SO_3^-M_1^+$ 에 의해 치환된 C_1-C_6 알킬, C_3-C_6 사이클로알킬, 벤질 또는 폐닐이고;

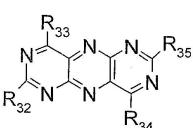
[0048] M_1^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Sr^{2+}$, $\frac{1}{2}Ba^{2+}$, $\frac{1}{2}Co^{2+}$, $\frac{1}{2}Cu^{2+}$, $\frac{1}{2}Ni^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{3}Al^{3+}$, $\frac{1}{2}TiO^{2+}$, $\frac{1}{2}ZrO^{2+}$, 또는 $^{+}NR_{28}R_{29}R_{30}R_{31}$ {여기서, R_{28} 내지 R_{31} 은 서로 독립적으로 수소; 각각 치환되지 않거나 하이드록시에 의해 임의로 치환된 벤질 또는 C_1-C_{24} 알케닐; $[C_2-C_4$ 알킬렌-0] $_m$ H 또는 $[C_2-C_4$ 알킬렌-0] $_mR_{26}$ (여기서 m 은 1 내지 8의 수이다)이거나, R_{31} 은 두 개의 동일하거나 상이한 $^{+}NR_{28}R_{29}R_{30}$ 그룹을 연결시키는 C_2-C_{12} 알킬렌이다}이고;

[0049] Y_1 , Y_2 및 Y_3 은 서로 독립적으로 O 또는 바람직하게는 NH이고, 가장 바람직하게는 Y_1 , Y_2 및 Y_3 중의 2개 또는 3개가 NH이다.

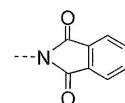
화학식 IV



화학식 V



[0052] 상기 화학식 IV 및 V에서,



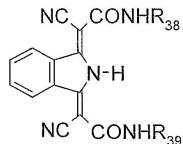
[0053] R_{32} , R_{33} , R_{34} 및 R_{35} 는 서로 독립적으로 NH_2 , OH, 수소, C_1-C_4 알킬, NHR_{36} , $N(R_{36})_2$ 또는 치환되지 않거나 할로겐, OH, NH_2 , C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 알콕시에 의해 치환된 폐닐, 바이페닐 또는 나프틸이고, 바람직하게는 NH_2 , OH, 수소, 메틸, 에틸, $NHCOR_{37}$, $NHCOOR_{37}$, $NHCONHR_{37}$, $NHCONR_{36}R_{37}$ 또는 치환되지 않거나 OH 또는 NH_2 에 의해 치환된 폐닐이고, 가장 바람직하게는 NH_2 , OH, 수소, 메틸, $NHCOR_{37}$, 또는 치환되지 않거나 NH_2 로 치환된 폐닐이며, 여기서,

[0054] R_{36} 은 C_1-C_4 알킬; 치환되지 않거나 할로겐, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된 폐닐, COR_{37} , $COOR_{37}$ 또는 $CONHR_{37}$ 이고;

[0055] R_{37} 은 치환되지 않거나 할로겐, C_1-C_4 알킬 또는 C_1-C_4 -알콕시에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬 또는 폐닐이고, 바람직하게

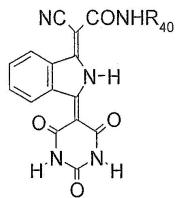
는 치환되지 않거나 클로로, 메틸, 에틸, 메톡시 또는 에톡시에 의해 치환된 C₁-C₄알킬 또는 페닐이며, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 페닐이고, 단, 라디칼 R₃₂, R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅ 중의 적어도 두 개는 NH₂ 또는 OH이고, 가장 바람직하게는 R₃₂ 및 R₃₅가 동일하고, R₃₃ 및 R₃₄가 동일하며 R₃₂와 R₃₅의 쌍 또는 R₃₃과 R₃₄의 쌍 중의 적어도 하나는 NH₂ 또는 OH이다.

화학식 VI



[0056]

화학식 VII



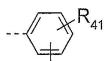
[0057]

화학식 VIII

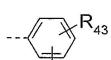


[0058]

상기 화학식 VI, VII 및 VIII에서,



R₃₈은 그룹 R₄₂ 이고,

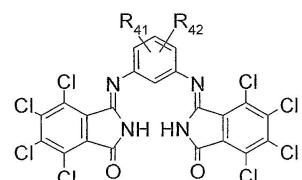


R₃₉는 수소, C₁-C₆알킬, 벤질 또는 그룹 R₄₄ 이고,

R₄₀은 수소 또는 R₃₈이고,

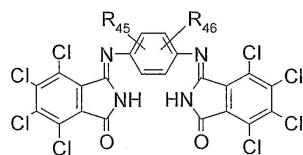
R₄₁, R₄₂, R₄₃ 및 R₄₄는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₆알킬, C₁-C₆알콕시, 할로겐 또는 트리플루오로메틸이다.

화학식 IX



[0064]

화학식 X



[0065]

상기 화학식 IX 및 X에서,

[0067]

R₄₅ 및 R₄₆은 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 C₁–C₆알킬이다.

[0068]

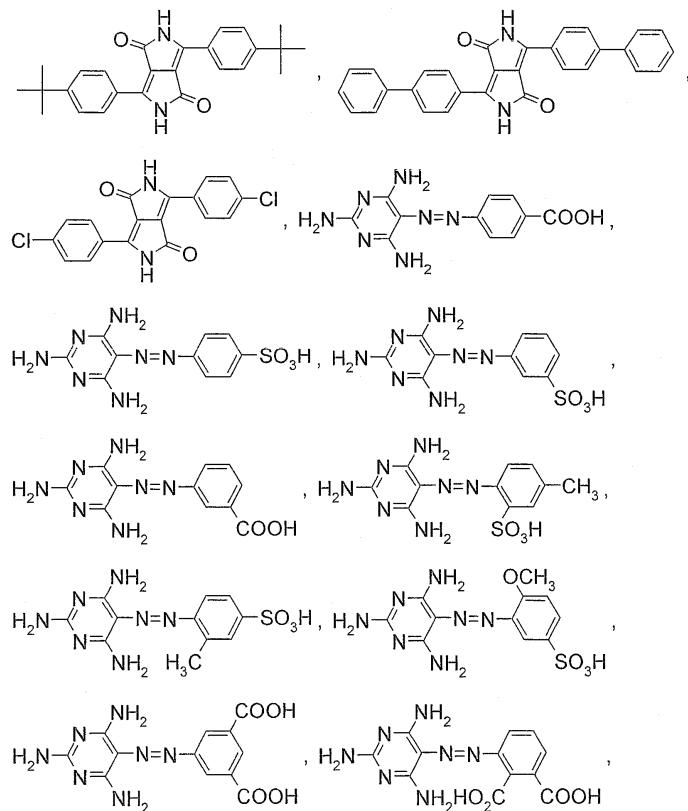
바람직하게는, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 및 R₂₄중의 하나 이상은 COOH, COO⁻M₁, SO₃H 또는 SO₃⁻M₁이고, 특히 수소인 적
어도 하나의 R₁₆, R₁₇ 및 R₁₈와 결합하여 각각 베타인 염 또는 셀포베타인 염을 형성한다.

[0069]

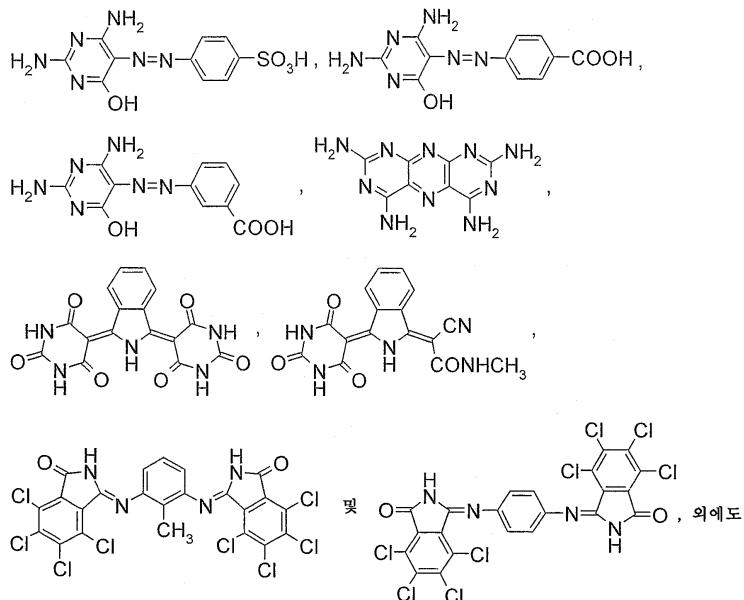
바람직하게는, M₁⁺는 Li⁺, ½Ca²⁺, ½Sr²⁺, ½Ba²⁺, ½Mn²⁺, ½Mg²⁺ 또는 ½Zn²⁺이다.

[0070]

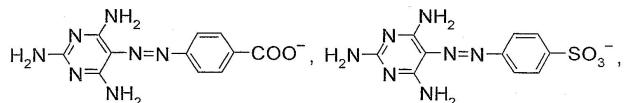
화학식



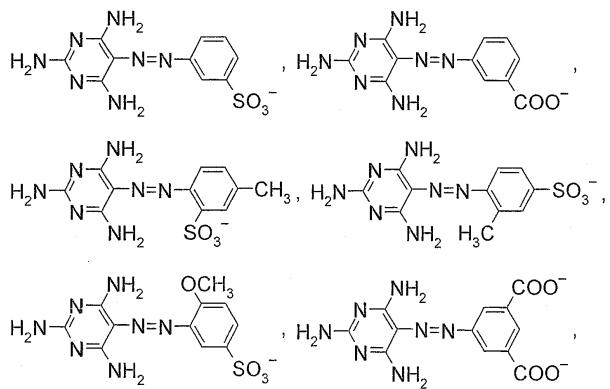
[0071]



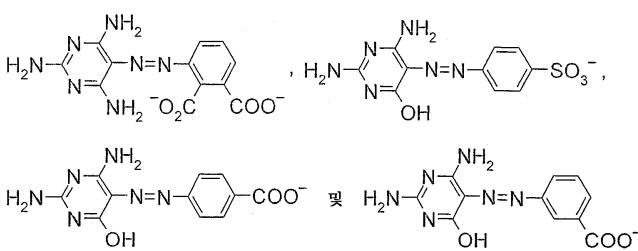
[0072]



[0073]



[0074]



의 M^+ 열의 압력가 특히 바람직하다.

할로겐은 통상적으로 플루오로, 브로모 또는 클로로이고, 바람직하게는 아릴 또는 헤테로아릴 상의 브로모 또는 특히 클로로, 및 암킬 상의 플루오로이다.

C_1-C_{12} 알킬은 통상적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸 부틸, 2-에틸헥실, 노닐, 데실 또는 도데실이다. C_3-C_{12} 사이클로알킬은, 예를 들면, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 트리메틸사이클로헥실, 메틸, 투질(thujyl), 보르닐, 1-아다만틸 또는 2-아다만틸이다.

[0079]

C_2-C_{12} 알케닐 또는 C_3-C_{12} 사이클로알케닐은 각각, 일불포화 또는 다불포화된 C_2-C_{12} 알킬 또는 C_3-C_{12} 사이클로알킬이고, 여기서 2개 이상의 이중결합은 분리되거나 공액될 수 있으며, 상기 알케닐들의 예를 들면, 비닐, 알릴, 2-프로펜-2-일, 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 1,3-부타디엔-2-일, 2-사이클로부텐-1-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-2-일, 2-메틸-1-부텐-3-일, 2-메틸-3-부텐-2-일, 3-메틸-2-부텐-1-일, 1,4-펜타디엔-3-일, 2-사이클로펜텐-1-일, 2-사이클로헥센-1-일, 3-사이클로헥센-1-일, 2,4-사이클로헥사디엔-1-일, 1-p-멘텐-8-일, 4(10)-투젠-10-일, 2-노르보르넨-1-일, 2,5-노르보르나디엔-1-일, 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일이거나, 또는 헥세닐, 옥테닐, 노네닐, 데세닐 또는 도데세닐의 다양한 이성질체들이다.

[0080]

안료는 바람직하게는 10 내지 $150\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는다. 12 내지 $50\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 불투명한 안료 및 50 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 투명한 안료가 특히 바람직하다.

[0081]

본 발명의 안료 조성물은 불활성 액체 매질, 예를 들면, 유기용매 또는 바람직하게는 물에 상기 안료 및 예비중합체를 분산시킨 후, 가교결합제, 가교결합 촉매 및/또는 열을 가하여 예비중합체를 가교결합시켜 적절히 제조된다. 이후 본 발명의 안료 조성물은 바람직하게는 여과에 의해 분리되고 건조된다.

[0082]

대안적으로, 임의로 또한 열 가교결합제를 포함하는 예비중합체에서 안료의 분산액을 분리하고 임의로 건조시킨 후, 단지 열을 가해 가교결합을 수행하는 것이 또한 가능하다.

[0083]

가교결합 또는 임의로는 가교결합의 최종 부분은 착색될 엔지니어링 플라스틱의 최종 가공에 영향을 줄 수도 있다.

[0084]

안료와 예비중합체는 함께 분산될 수 있거나, 안료를 예비중합체의 분산액 또는 용액에 분산시킬 수 있거나, 예비중합체를 안료의 분산액 중에 분산 또는 용해시킬 수 있거나, 예비중합체를 안료 존재하에서 유액 또는 혼탁액 중합에 의해, 예를 들면, 후속 중합 반응 전에 중합성 단량체 또는 단량체들의 혼합물에 안료를 첨가하여 제조할 수 있다.

[0085]

본 발명은 또한 착색된 엔지니어링 플라스틱을 제조하는 방법에 관한 것이며, 여기서 엔지니어링 플라스틱 및 착색 유효량의 본 발명에 따른 적어도 하나의 안료 조성물을 200°C 이상, 바람직하게는 220 내지 350°C, 가장 바람직하게는 240 내지 330°C의 온도에서 함께 가공한다.

[0086]

통상적으로, 본 발명의 안료 조성물의 양은 엔지니어링 플라스틱과 본 발명의 안료 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 0.001 내지 70중량%일 것이다. 상기 양은 각각 엔지니어링 플라스틱과 본 발명의 안료 조성물의 총 중량을 기준으로 하여 착색된 품목의 경우에는 0.01 내지 10중량%, 마스터배치의 경우에는 30 내지 60중량%인 것이 바람직하다. 본 발명의 안료 조성물로 착색되는 엔지니어링 플라스틱은 통상적으로 10^4 내지 10^8 g/mol 범위의 분자량을 갖는다.

[0087]

본 발명에 따른 안료 조성물로 엔지니어링 플라스틱을 착색하는 것은, 예를 들면, 롤 밀(roll mill) 또는 혼합 또는 분쇄 기기를 사용하여 기재에 이러한 안료 조성물을 혼합하여 수행되며, 그 결과 상기 안료 조성물은 엔지니어링 플라스틱에 미세하게 분산된다. 이후, 혼합된 안료 조성물을 포함하는 하이(high) 엔지니어링 플라스틱은 공지된 방법 그 자체, 예를 들면, 캘린더링, 압축 성형, 압출, 스프레드-코팅(spread-coating), 용융방사, 캐스팅 또는 사출성형(injection moulding)에 의해 가공되고, 이에 의해 착색 물질이 최종 형태를 얻는다. 안료 조성물의 혼합물은 또한 실제 가공 단계 직전에, 예를 들면, 고형의, 예를 들면, 미세 분말상의 안료 조성물 및 동시에 과립화된 또는 분말화된 엔지니어링 플라스틱 및 임의로 또한 추가의 성분들, 예를 들면, 첨가제를 가공 장치의 주입부로 직접 연속해서 공급하여 수행될 수 있으며, 이러한 혼합은 가공 직전에 일어난다. 가교결합은 또한 이 단계에서 수행되거나 완료될 수 있다. 그러나 통상적으로, 안료 조성물을 미리 엔지니어링 플라스틱에 혼합하는 것이 바람직하며, 그 이유는 보다 균질한 착색 제품이 성취될 수 있기 때문이다.

[0088]

현저하게, 본 발명의 안료 조성물은 가공시에 이들의 구조를 대체로 유지하여 본 발명의 가교결합된 중합체가 안료 주위에 남아있어서, 안료와 엔지니어링 플라스틱의 직접적인 접촉을 방지한다. 본 발명의 안료 조성물은 또한 엔지니어링 플라스틱과의 우수한 혼화성을 갖는다.

[0089]

비강성(non-rigid) 성형물을 제조하거나 이들의 취성(brittleness)을 감소시키기 위해 조형(shaping) 전에 소위 가소제를 엔지니어링 플라스틱으로 혼입할 수 있다. 가소제로서, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르들이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 가소제는 착색제를 혼입하기 전 또는 후에 중합체에 혼입될 수 있다. 상이한 색조들을 성취하기 위해 엔지니어링 플라스틱에 본 발명에 따른 안료 조성물 이외에, 임의

의 바람직한 양의 추가의 안료 또는 기타 착색제를 임의로, 예를 들면, 충전제 또는 식카티브(siccative)(건조제)와 같은 추가의 추가 성분과 함께 첨가할 수도 있다.

[0090] 반면, 예를 들면, 유리 섬유 또는 기타 공지된 보강제를 혼입하여, 강성 및/또는 고형성을 증가시키는 것이 종종 바람직하다.

[0091] 본 발명에 따라 착색하기에 적합한 바람직한 엔지니어링 플라스틱은 매우 통상적으로, 20°C에서 유전상수가 ≥ 2.5 인 중합체이고, 바람직하게는 폴리에스테르(PET 포함), 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 또는 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS)이다.

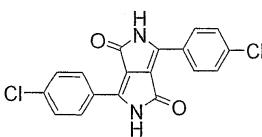
[0092] 폴리에스테르가 특히 바람직하며, 폴리아미드, 예를 들면, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6.6, 폴리아미드 12 및 아라미드가 매우 특히 바람직하다.

[0093] 본 발명에 따르는 안료 조성물은 상기 언급된 물질, 특히 폴리아미드에 잘 분산되며, 기계적 성질들의 열화 및 형광성 없이, 강하게 착색된, 균질한 색상 및 사용 중 견뢰도 특성들, 특히, 열 안정성, 광견뢰성, 이염 견뢰성 및 세탁 견뢰성을 제공한다.

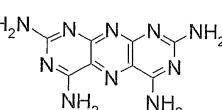
[0094] 다음 실시예들은 본 발명을 설명하나, 본 발명을 제한하지 않는다(달리 지시되지 않는 한, 부 및 %는 중량에 의한 것이다). 중량부와 용량부의 관계는 g과 cm^3 의 관계와 같다.

실시예

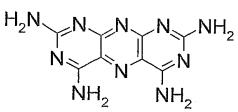
0095] 실시예 1

화학식  인 안료의 35.2% 습윤 압착 케이크(wet press cake) 28.5g을 물 200ml에 분산시킨다. 아크로날[®]S 760($50\pm 1\%$ 고형체, BASF) 40g을 여기에 첨가하고, 이 혼탁액을 2시간 동안 교반시킨다. 이후, HCl을 첨가하여 중합체를 침전시킨 후, 고형체를 여과하고 $60^\circ\text{C}/10^4\text{Pa}$ 에서 건조시킨다.

0097] 실시예 2

화학식  인 안료의 55% 습윤 압착 케이크 18.2g을 아크로날[®]LR 8977($50\pm 1\%$ 고형체, BASF) 20g을 함유하는 물 250ml에 분산시킨다. 이후, HCl을 첨가하여 중합체를 침전시킨 후, 고형체를 여과하고 $60^\circ\text{C}/10^4\text{Pa}$ 에서 건조시킨다.

0099] 실시예 3

화학식  인 안료의 42.2% 습윤 압착 케이크 23.7g을 글라스콜[®]C44(고형체 약 40%, 시바스페셜티 케미칼스 인코포레이티드) 23.8g을 함유하는 물 250ml에 분산시킨다. 이후, HCl을 첨가하여 중합체를 침전시킨 후, 황색 혼탁액을 100°C 에서 18시간 동안 가열시킨다. 이를 여과하고 $50^\circ\text{C}/10^4\text{Pa}$ 에서 건조시켜 황색 과립 20g을 수득한다.

[0101] 실시예 4 내지 6

[0102] 이축 압출기에서 배합된 예비-농축물(pre-concentrate)로부터 사출성형에 의해, 실시예 1 내지 3에 따라 캡슐화된 안료 0.2%를 함유하는 폴리아미드 6(울트라아미드[®](Ultramid[®]) B3K, BASF)로 이루어진 시험 플레이트를 제조한다. 가공 온도는 240 내지 300°C이다. 제조된 시험 플레이트는 탁월한 온도 및 광 안정성 이외에도 탁월한 세탁 안정성을 나타내고, 착색제의 이동이 없고 형광성이 없다.