(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08J 3/20

(45) 공고일자 2001년12월28일
(11) 등록번호 10-0314103
(24) 등록일자 2001년10월25일

(21) 출원번호 10-1994-0017374
(22) 출원일자 1994년07월19일

(65) 공개번호 특1995-0003354
(43) 공개일자 1995년02월16일

(30) 우선권주장 2186/93-1 1993년07월20일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
에프. 아. 프라저, 에른스트 알테르 (에. 알테르), 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린), 피. 랍 보프, 브이. 스펜글러, 페. 아에글러
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 올로프발퀴스트
스위스연방1723말리루뜨뒤꽁팽31
베른트라마취
스위스연방1723말리보아데리뜨1

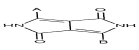
(74) 대리인 주성민

심사관 : 백영란

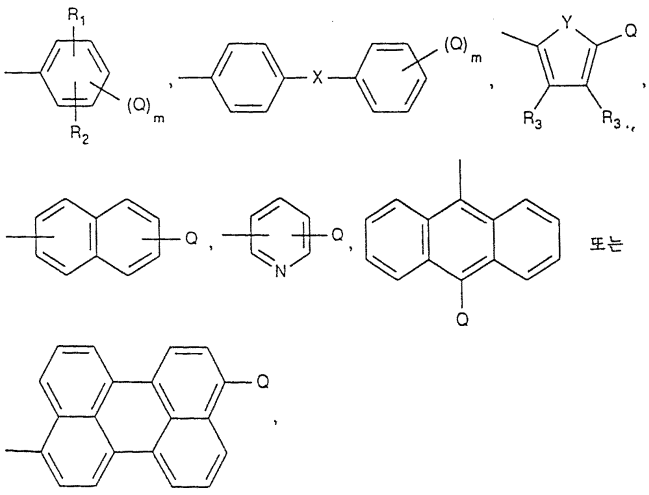
(54) 디케토피롤로피롤안료로대량착색된폴리아미드

요약

본 발명은 안료로서 하기 일반식(I)의 디케토피롤로피롤 안료를 적어도 하나 함유하는 대량 착색된 합성 폴리아미드에 관한 것이다.

 (I)

상기 식 중, A 및 B는 각각 서로 독립적으로 하기식의 라디칼이다.



여기서, Q는 -$CONH_2$기이고, m은 1 또는 2이며, R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 수소, Cl, Br, CH_3 또는 C_2H_5이고, R_3는 수소, CH_3, C_2H_5 또는 페닐이며, X는 직접 결합, -O-, -S-, -SO_2-, -CH=CH-, -CH_2- 또는 -$C(CH_3)_2$-이고, Y는 -O- 또는 -S-이다.

본 발명의 방법에 유용한 안료로 대량 착색된 폴리아미드는 뛰어난 내열성 및 우수한 광선 견뢰도를 지닌다.

명세서

[발명의 명칭]

디케토피롤로피롤 안료로 대량 착색된 폴리아미드

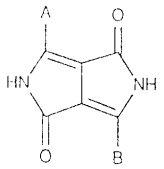
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 합성 폴리아미드를 카르바모일기를 함유하는 디케토피롤로피롤 안료로 대량(mass) 착색시키는 방법에 관한 것이다.

합성 폴리아미드를 대량 착색하는데 있어서는 다른 플라스틱 재료를 대량 착색하는 것보다 착색제의 요건이 더 까다롭다. 합성 폴리아미드의 융점이 매우 높고, 또한 융해된 폴리아미드, 특히 폴리아미드 66의 화학 반응성도 상당히 크기 때문에, 사용되는 착색제는 열 안정성이 극히 우수하여야 한다. 특히, 부가적으로 뛰어난 광 견뢰도가 요구되는 경우, 이러한 엄격한 요건을 충족시키는 안료는 거의 없다.

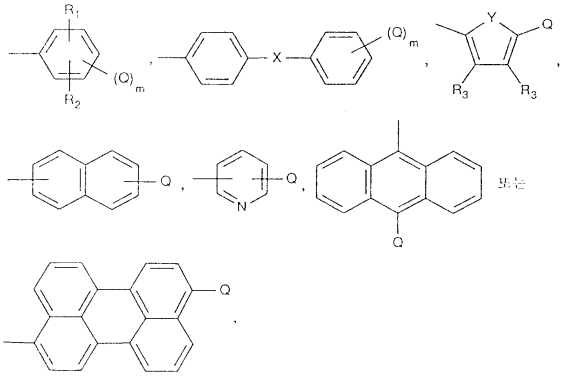
다른 공지된 디케토피롤로피롤 안료, 특히 미합중국 특허 제4 415 685호와 동 제4 579 949호에 기재되어 있는 디케토피롤로피롤 안료와 비교할 때, 합성 폴리아미드를 착색하기 이해 본 발명의 실시에 사용되는 카르바모일기를 함유하는 디케토피롤로피롤 안료는 다른 플라스틱 재료를 착색하기 위해 사용한 경우에는 어떠한 뛰어난 특성을 갖지는 않는다. 그러나, 놀랍게도 이들을 합성 폴리아미드를 착색시키기 위해 사용한 경우에는 뜻밖에도 증진된 열 안정성과 매우 우수한 광 견뢰도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 안료로서 하기 일반식(I)의 디케토피롤로피롤 안료를 1종이상 함유하는 대량 착색된 합성 폴리아미드에 관한 것이다.



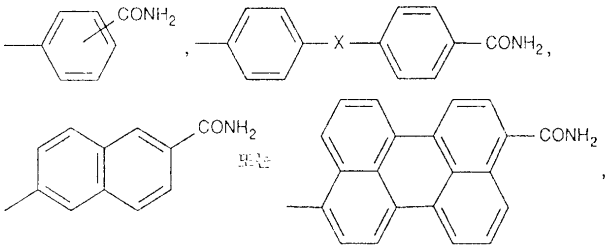
(I),

상기 식에서, A 및 B는 각각 서로 독립적으로 하기 식의 라디칼이다.



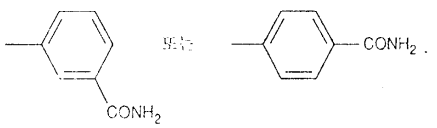
여기서, Q는 $-CONH_2$ 기이고, m은 1 또는 2이며, R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 수소, Cl, Br, CH_3 또는 C_2H_5이고, R_3는 수소, CH_3, C_2H_5 또는 페닐이며, X는 직접 결합, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH=CH-$, $-CH_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$이고, Y는 $-O-$ 또는 $-S-$이다.

특히 적합한 일반식(I)의 디케토피롤로피롤 안료는 A 및 B가 동일하면서 하기 식의 라디칼인 안료이다.



여기서, X는 직접 결합 또는 $-O-$이다.

바람직한 디케토피롤로피롤 안료는 A 및 B가 동일하면서 하기 일반식의 라디칼인 일반식(I)의 안료이다.



본 발명의 실시에 유용한 안료는 표준 공지 방법과 유사한 방법, 즉 Q가 CN인 일반식(I)의 화합물을 진한 황산으로 처리함으로써 간편하게 제조할 수 있다.

본 발명의 실시에 적합하게 사용할 수 있는 합성 폴리아미드는 ε-카플락탐[페를론(Perlon)®,나일론(Nylon)® 6],ω-아미노운데칸산[릴산(Rilsan)®], 헥사메틸렌디아민 및 아디프산[나일론(Nylon)® 66] 또는 유사한 출발 물질들로부터 통상적으로 제조할 수 있는 것이다. ε-카프로락탐과 헥사메틸렌디아민과 아디프산의 코폴리아미드도 또한 적합하다.

적합한 안료를 고상 형태 또는 현탁액으로 공지 방법에 의해 폴리아미드와 혼합하고, 이렇게 얻은 혼합물을 중간 건조시킬 수 있다.

분말, 과립 또는 칩(chip) 형태의 착색시킬 폴리아미드를 분말 형태의 건조 안료로 피복하는 것이, 즉, 상기 폴리아미드 입자의 표면이 안료층으로 피복되도록 이들을 기계적으로 혼합하는 것이 바람직하다. 안료는 편리하게는 미분 형태이다. 순수 안료를 사용하는 대신, 때때로 안료에 추가로 폴리아미드와 상용성인 열 안정성 담체, 바람직하게는 고급 지방산, 통상 스테아르산 또는 베헨산의 칼슘염 또는 마그네슘염, 및 또한 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에스테르 및 일반적으로 폴리아미드 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유용한 제제와 함께 사용하는 것도 또한 가능하다. 이러한 담체는 특히 미합중국 특허 제4 093 584호와 동 제4 279 802호, 영국 특허 제1 398 352호 및 스위스 연방 특허 제599 322호에 기재되어 있다. 이들 과립 제제를 비착색 폴리아미드 과립과 혼합하여 추가 가공할 수 있다.

안료로 피복된 폴리아미드 입자는 융해시키고 방사하거나, 또는 공지된 방법으로 필름, 또는 사출성형 부품과 같은 다른 성형품(엔지니어링 플라스틱)으로 성형한다.

또한 용융물을 방사구(사출 공정)로 분배시키기 전에 안료를 융해된 폴리아미드에 혼입시킬 수 있고, 그 후 착색된 폴리아미드를 방사하거나 성형한다.

착색 폴리아미드는 일반식(I)의 적당한 피롤로피롤 안료를 바람직하게는 0.01 내지 10중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 3중량%의 양으로 함유한다.

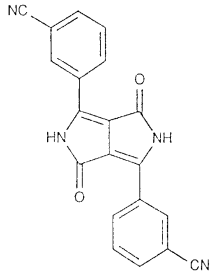
이렇게 얻은 균일하게 착색된 목적물은 광, 샴푸(shampooing), 습식 처리, 러빙(rubbing), 염소, 드라이 클리닝에 대한 우수한 견뢰도, 특히 우수한 내열성 면에서, 몇몇 경우에는 높은 IR 방출 면에서, 및 또한 인열강도와 연신성과 같은 양호한 직물 특성 면에서, 또는 성형부품의 경우에 양호한 치수 안정성 면에서 뛰어나다.

폴리머 용융물 중 그들의 양호한 분산성 때문에, 본 발명의 실시에 사용하기에 적합한 안료는 착색 물질 중에 균일하고 미세하게 분산된다.

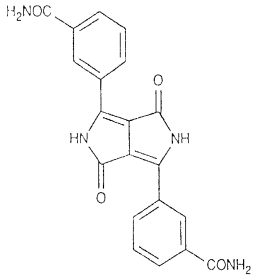
본 발명은 하기 실시예에 의해 상세히 설명하며, 실시예에서 달리 지시하지 않는 한 부는 중량부이다.

[실시예 1]

하기 식의 건조 분쇄 안료 10중량부를 실온에서 진한 황산(96%) 100용적부에 교반하면서 첨가하였다.



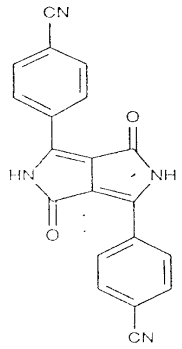
10분내에 형성된 암적색 용액을 실온에서 16시간 동안 교반한 후 얼음 800 용적부(벌크 용적)에 부었다. 얼음이 완전히 녹을 때까지 생성된 현탁액을 톱니형 디스크로 교반한 다음 여과하였다. 잔류물을 중성이 될 때까지 물로 세척하고, N-메틸피롤리돈 240 용적부 중에 현탁시키고, 175℃에서 6시간 동안 가열하여 재결정화시키면서, 동시에 증류에 의해 물을 제거하였다. 결정을 여과하여 단리하고, 메탄올로 세척하고 동결건조시켜 하기 식의 안료 8.5중량부(이론치의 78%)를 얻었다.



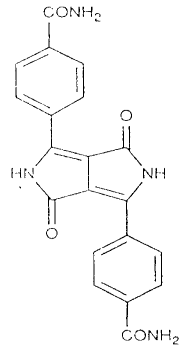
분석:	C	H	N
이론치:	64.17%	3.77%	14.97%
실측치:	64.34%	3.90%	14.55%

[실시예 2]

하기 식의 건조 분쇄 안료 10중량부를 실온에서 진한 황산(96%) 100용적부에 첨가하였다.



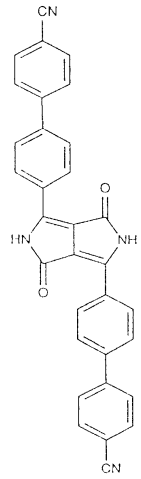
15분 내에 형성된 암적색 용액을 실온에서 18시간 동안 교반한 후 얼음 800 용적부(벌크 용적)에 부었다. 얼음이 완전히 녹을 때까지 생성된 현탁액을 톱니형 디스크로 교반한 다음 여과하였다. 잔류물을 중성이 될 때까지 물로 세척한 후 건조시켜 하기 식의 안료 10중량부(이론치의 92%)를 얻었다.



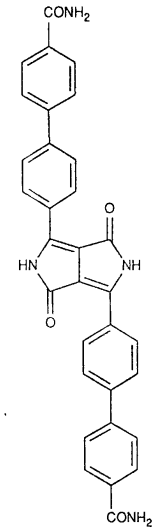
분석:	C	H	N
이론치:	62.66%	3.94%	14.61%
실측치:	62.75%	4.39%	14.76%

[실시예 3]

하기 식의 건조 분쇄 안료 5중량부를 실온에서 진한 황산(96%) 100 용적부에 첨가하였다.



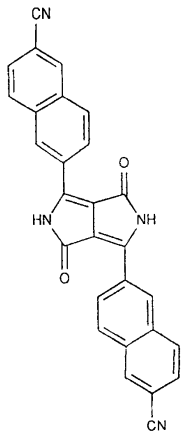
30분내에 형성된 청자색 용액을 실온에서 18시간 동안 교반한 후 빙수 400 용적부에 부었다. 얼음이 완전히 녹을 때까지 생성된 현탁액을 톱니형 디스크로 교반한 다음 여과하였다. 잔류물을 중성이 될 때까지 물로 세척한 후 동결건조시켜 하기 식의 안료 4.3중량부(이론치의 82%)를 얻었다.



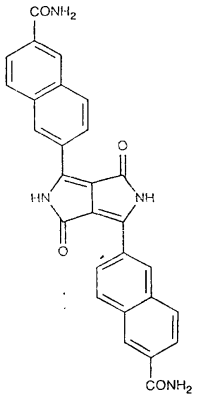
분석:	C	H	N
이론치:	71.76%	4.33%	10.46%
실측치:	71.55%	4.50%	9.99%

[실시예 4]

하기 식의 건조 분쇄 안료 2중량부를 실온에서 진한 황산(96%) 40 용적부에 첨가하였다.



30분내에 형성된 자색 용액을 실온에서 22시간 동안 교반한 후 얼음 600 용적부(벌크 용적)에 부었다. 얼음이 완전히 녹을 때까지 생성된 현탁액을 톱니형 디스크로 교반한 다음 여과하였다. 잔류물을 중성이 될 때까지 물로 세척한 후 건조시켜 하기 식의 안료 2.15중량부(이론치의 99%)를 얻었다.



[실시예 5]

실시예 1에서 기재된 바와 같이 안료를 합성하였다. 여과 잔류물을 또한 중성이 될 때까지 물로 세척하고, N-메틸피롤리돈 160 용적부 중에 현탁시키고, 오토클레이브에서 260℃로 6시간 동안 가열하여 재결정화시켰다. 결정을 여과하여 단리하고, 물로 세척하고 건조시켜 거친 결정질 형태로 실시예 1과 동일한 안료 5.5중량부(이론치의 50%)를 얻었다.

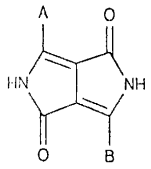
[실시예 6]

폴리아미드 66[바스프(BASF)사에서 공급된 울트라미드(Ultramid) AS 2500S] 975중량부를 건조 분말 형태로 실시예 1의 안료 25중량부와 혼합하고, 혼합물을 진공 건조시켰다. 이와 같이 처리한 폴리머를 압출기에서 280-295℃에서 융해시키고 필라멘트로 방사시켰다. 오렌지색 필라멘트는 우수한 광 견뢰도를 가졌다.

(57) 청구의 범위

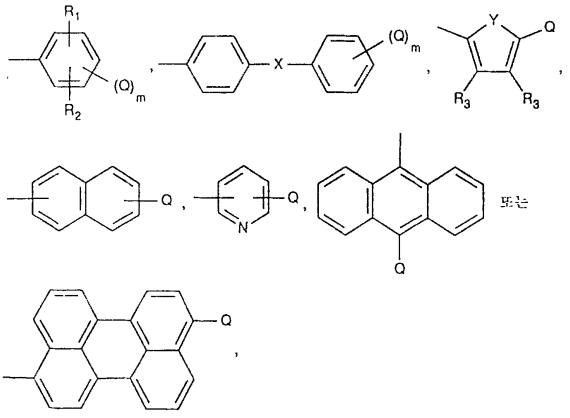
청구항 1.

안료로서 하기 일반식(I)의 디케토피롤로피롤 안료를 1종 이상 함유하는 대량 착색된 합성 폴리아미드



(I),

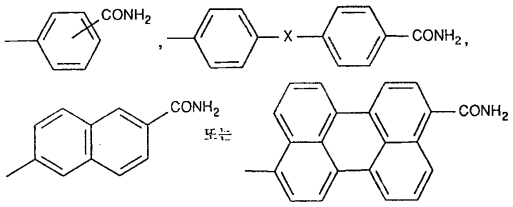
상기 식에서, A 및 B는 각각 독립적으로 하기 식의 라디칼이다.



여기서, Q는 $-CONH_2$ 기이고, m은 1 또는 2이며, R_1 및 R_2는 각각 서로 독립적으로 수소, Cl, Br, CH_3 또는 C_2H_5이고, R_3는 수소, CH_3, C_2H_5 또는 페닐이며, X는 직접 결합, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CH=CH-, $-CH_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$이고, Y는 -O- 또는 -S-이다.

청구항 2.

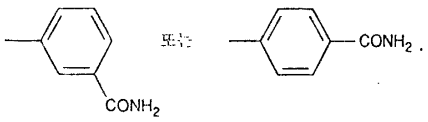
제1항에 있어서, 안료로서 A 및 B가 동일하면서 하기 식의 라디칼인 일반식(I)의 디케토피롤로피롤 안료를 1종 이상 함유하는 폴리아미드.



여기서, X는 직접 결합 또는 -O-이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 안료로서 A 및 B가 동일하면서 하기 식의 라디칼인 일반식(I)의 디케토피롤로피롤 안료를 1종 이상 함유하는 폴리아미드.


또는
CONH2
CONH2