



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0027791
(43) 공개일자 2008년03월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08K 3/34</i> (2006.01) <i>C08K 3/22</i> (2006.01)
 <i>C08K 5/00</i> (2006.01) <i>C09C 3/12</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7030372</p> <p>(22) 출원일자 2007년12월26일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년12월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/062357
 국제출원일자 2006년05월17일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/125736
 국제공개일자 2006년11월30일</p> <p>(30) 우선권주장
 05104541.7 2005년05월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
 스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141</p> <p>(72) 발명자
 뮐러 마르틴
 독일 79539 퇴라흐 베르크슈트라쎄 40아
 뮐홀레바흐 안드레아스
 스위스 체하-5070 프릭 키르히마트트백 31
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 이범래</p> |
|---|--|

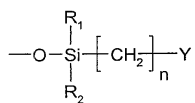
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 관능화된 나노입자

(57) 요약

본 발명은 표면에 화학식 1의 공유결합된 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자에 관한 것이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,

Y는 화학식 2a의 라디칼 또는 화학식 2b의 라디칼이다.

화학식 2a



위의 화학식 2a에서,

B₁은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,

D₁은 양이온성 염료의 라디칼, 수-가용성 그룹을 갖지 않는 프탈로시아닌 염료의 라디칼, 또는 쿠마린, 벤조쿠마린, 크산텐, 벤조[a]크산텐, 벤조[b]크산텐, 벤조[c]크산텐, 페녹사진, 벤조[a]페녹사진, 벤조[b]페녹사진, 벤조[c]페녹사진, 나프탈이미드, 나프톨락탐, 아즐락톤, 메틴, 옥사진, 티아진, 디케토포롤로피롤, 퀴나크리돈, 벤조크산텐, 티오에핀돌린, 락탐이미드, 디페닐말레이미드, 아세트아세트아미드, 이미다조티아진, 벤즈안트론, 프탈이미드, 벤조트리아졸, 피리미딘, 피라진 및 트리아진으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 형광 염료의 라디칼이다.

화학식 2b



위의 화학식 2b에서,

B₂는 음전하를 갖는 적어도 하나의 그룹을 포함하는 유기 라디칼이고,

D₂는 모노아조, 디스아조, 폴리아조, 메틴, 아자메틴, 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 트리아미노트리아릴메탄, 아진, 옥사진, 시아닌 및 안트라퀴논 염료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 양이온성 염료이다.

(72) 발명자

기젠베르크 토마스

스위스 체하-4104 오베르빌 슈탈렌마트슈트라쎄 6

보에 디디에

프랑스 에프-68680 캄브스 튀 드 가이스피첸 12

루흐 토마스

스위스 쎄아쉬-2800 텔레몽 튀 데 르갱 10

림 프랑소와

스위스 쎄아쉬-2800 텔레몽 튀 뒤 23-취앵 46

파일러 레온하르트

독일 79589 빈첸 외틀링거블락 6

렌츠 로만

스위스 체하-4410 리스탈 티어가르텐슈트라쎄 40

미쇼 로랑

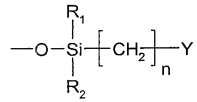
프랑스 에프-68128 로즈노 튀 뒤 령 2아

특허청구의 범위

청구항 1

표면에 화학식 1의 공유결합된 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,

Y는 화학식 2a의 라디칼 또는 화학식 2b의 라디칼이다.

화학식 2a



위의 화학식 2a에서,

B₁은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,

D₁은 양이온성 염료의 라디칼, 수-가용성 그룹을 갖지 않는 프탈로시아닌 염료의 라디칼, 또는 쿠마린, 벤조쿠마린, 크산텐, 벤조[a]크산텐, 벤조[b]크산텐, 벤조[c]크산텐, 페녹사진, 벤조[a]페녹사진, 벤조[b]페녹사진, 벤조[c]페녹사진, 나프탈이미드, 나프톨락탐, 아즐락톤, 메틴, 옥사진, 티아진, 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈, 벤조크산텐, 티오에핀돌린, 락탐이미드, 디페닐말레이미드, 아세토아세트아미드, 이미다조티아진, 벤즈안트론, 프탈이미드, 벤조트리아졸, 피리미딘, 피라진 및 트리아진으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 형광 염료의 라디칼이다.

화학식 2b



위의 화학식 2b에서,

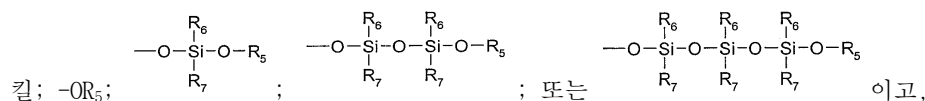
B₂는 음전하를 갖는 적어도 하나의 그룹을 포함하는 유기 라디칼이고,

D₂는 모노아조, 디스아조, 폴리아조, 메틴, 아자메틴, 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 트리아미노트리아릴메탄, 아진, 옥사진, 시아닌 및 안트라퀴논 염료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 양이온성 염료이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R₁ 및 R₂가 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알



R₅가 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; $\text{—Si} \begin{array}{l} \text{R}_8 \\ | \\ \text{—} \\ | \\ \text{R}_{10} \end{array}$; 또는 나노

입자 표면이고,

R_6 및 R_7 이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬; C_2-C_{24} 알케닐; 페닐; C_7-C_9 페닐알킬; 또는 $-OR_5$ 이고,

R_8 , R_9 및 R_{10} 이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C_1-C_{25} 알킬; C_2-C_{24} 알케닐; 페닐; 또는 C_7-C_9 페닐알킬인, 관능화된 나노입자.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, n 이 2, 3 또는 4, 바람직하게는 3인, 관능화된 나노입자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, B_1 이 직접 결합, $-NH-SO_2-$, $-NH-CO-$, $-NH-CO-NH-CO-$ 또는 C_1-C_{25} 알킬렌(여기서, 이들은 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- 및 -CO-NH-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합 및/또는 차단될 수 있다)인, 관능화된 나노입자.

청구항 5

제4항에 있어서, B_1 이 직접 결합, $-NH-SO_2-$, $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-$, $-NH-(CH_2)_{1-6}-CO-O-(CH_2)_{1-6}-$, $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-CO-NH-$, $-NH-CO-(CH_2)_{1-6}-CO-O-$ 또는 $-NH-(CH_2)_{1-6}-CO-O-(CH_2)_{1-6}-O-$ 인, 관능화된 나노입자.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

B_2 가 -O-, -S-, $-N(R_4)-$, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, $-N(R_4)-CO-$ 및 $-CO-N(R_4)-$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합 및/또는 차단될 수 있고, 치환되지 않거나, 하이드록시, 카복시, 설포 또는 설페이트에 의해 치환된 C_1-C_{25} 알킬이고,

R_4 가 수소, 또는 치환되지 않거나, 하이드록시, 카복시, 설포 또는 설페이트에 의해 치환된 C_1-C_{12} 알킬이며,

알킬 라디칼 B_2 및 R_4 중의 적어도 하나가 카복시, 설포 또는 설페이트 그룹을 함유하는, 관능화된 나노입자.

청구항 7

제6항에 있어서,

B_2 가 $-N(R_4)-$ 또는 $-N(R_4)-CO-$ 에 의해 결합되고, 차단되지 않거나 -O-에 의해 차단되며, 치환되지 않거나 하이드록시, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 C_1-C_{25} 알킬 라디칼이고,

R_4 가 수소, 또는 치환되지 않거나, 카복시 또는 설포에 의해 치환된 C_1-C_8 알킬이며,

알킬 라디칼 B_2 및 R_4 중의 적어도 하나가 카복시 또는 설포 그룹을 함유하는, 관능화된 나노입자.

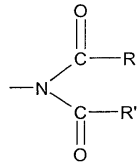
청구항 8

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, D_1 이 크산텐, 벤조크산텐, 나프탈이미드, 디케노피롤로피롤 또는 프탈로시아닌 염료로부터 유도되는, 관능화된 나노입자.

청구항 9

제8항에 있어서, D_1 이 화학식 3의 라디칼인, 관능화된 나노입자.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

R 및 R'는, 화학식 $-\text{N}(\text{CO}-)_2$ 의 잔기와 함께, 벤조크산텐 또는 나프탈이미드 염료의 라디칼을 형성한다.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 양이온성 염료 D₁이 모노아조, 디스아조, 폴리아조, 메틴, 아자메틴, 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 트리아미노트리아릴메탄, 아진, 옥사진, 티아진, 시아닌 또는 안트라퀴논 염료로부터 유도되는, 관능화된 나노입자.

청구항 11

제10항에 있어서, 양이온성 염료 D₁이 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 트리아미노트리아릴메탄 염료, 바람직하게는 트리아미노트리아릴메탄 염료로부터 유도되는, 관능화된 나노입자.

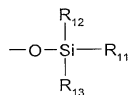
청구항 12

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 양이온성 염료 D₂가 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 트리아미노트리아릴메탄 염료, 바람직하게는 트리아미노트리아릴메탄 염료로부터 유도되는, 관능화된 나노입자.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 표면에 화학식 16의 공유결합된 라디칼을 추가로 포함하는, 관능화된 나노입자.

화학식 16



위의 화학식 16에서,

나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,

R₁₁은 아미노, 머캅토 또는 하이드록실로 치환될 수 있고/있거나 -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 또는 C₂-C₂₄알케닐; C₅-C₁₂사이클로알킬; C₅-C₁₂사이클로알케닐; 또는 브릿지 구성원을 통해 결합될 수 있는 중합성 그룹 또는 중합체이고,

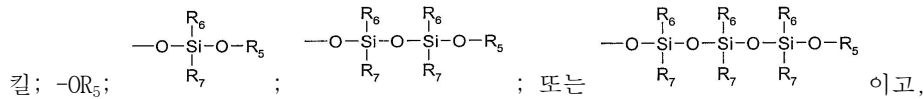
R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,

R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄알킬이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

R₁₂ 및 R₁₃이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알



R₅가 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; $\begin{array}{c} \text{R}_8 \\ | \\ -\text{Si}-\text{R}_9 \\ | \\ \text{R}_{10} \end{array}$; 또는 나노입자 표면이고,

R₆ 및 R₇이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; 또는 -OR₅이고,

R₈, R₉ 및 R₁₀이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; 또는 C₇-C₉페닐알킬인, 관능화된 나노입자.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

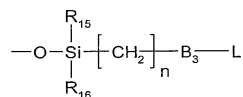
R₁₁이 치환되지 않거나 하이드록실로 치환되고, 차단되지 않거나 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단된 C₁-C₂₅알킬이거나,

R₁₁이 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합되고/되거나 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬렌을 통해 결합된, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리아크릴레이트 그룹인, 관능화된 나노입자.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 표면에 화학식 17의 공유결합된 라디칼을 추가로 포함하는, 관능화된 나노입자.

화학식 17



위의 화학식 17에서,

나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,

R₁₅ 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,

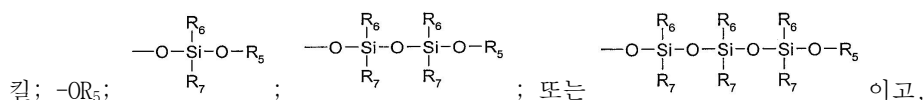
B₃은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,


L은 안정제의 잔기이다.

청구항 17

제16항에 있어서,

R₁₅ 및 R₁₆이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알



R₅가 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; ; 또는 나노입자 표면이고,

R₆ 및 R₇이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; 또는 -OR₅이고,

R₈, R₉ 및 R₁₀이 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; 또는 C₇-C₉페닐알킬인, 관능화된 나노입자.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, B₃이 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- 및 -CO-NH-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합되고/되거나 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬렌인, 관능화된 나노입자.

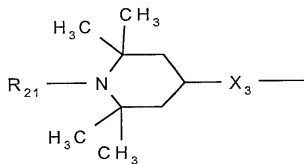
청구항 19

제16항 내지 제18항 중의 어느 한 항에 있어서, L이 입체장애 아민, 2-하이드록시페닐벤조트리아졸, 2-하이드록시페닐벤조페논, 옥살아닐리드, 2-하이드록시페닐-4,6-디아릴트리아진 및 입체장애 페놀류로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 관능화된 나노입자.

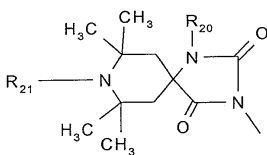
청구항 20

제16항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서, L이 화학식 18a 내지 18s의 라디칼인, 관능화된 나노입자.

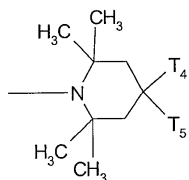
화학식 18a



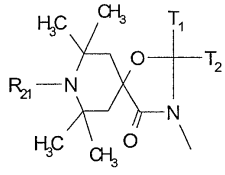
화학식 18b



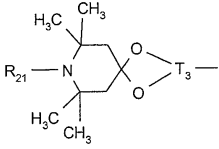
화학식 18c



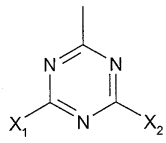
화학식 18d



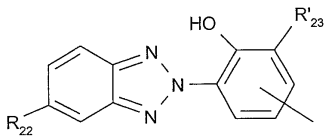
화학식 18e



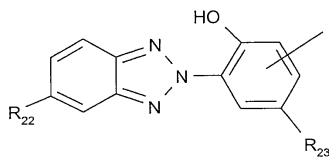
화학식 18f



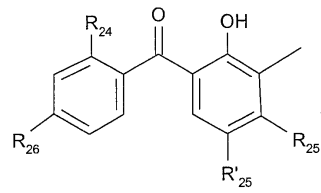
화학식 18g



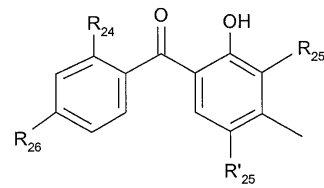
화학식 18h



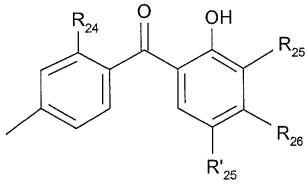
화학식 18i



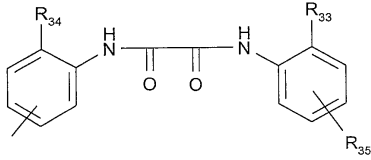
화학식 18j



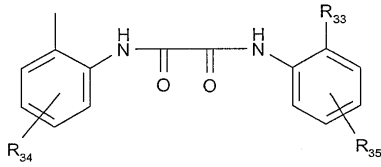
화학식 18k



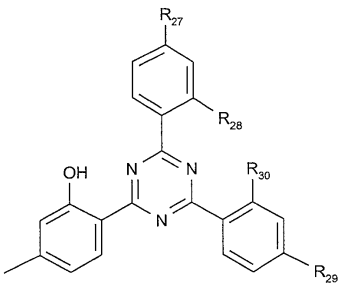
화학식 18l



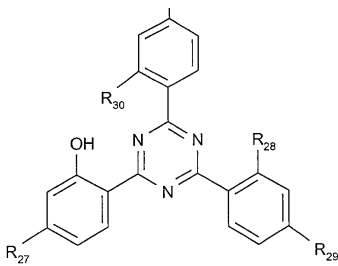
화학식 18m



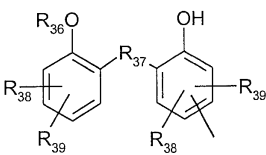
화학식 18n



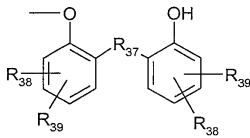
화학식 18o



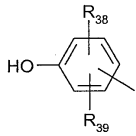
화학식 18p



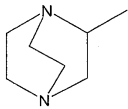
화학식 18q



화학식 18r



화학식 18s



위의 화학식 18a 내지 18s에서,

R₂₀은 H, C₁-C₁₈알킬, C₇-C₁₁페닐알킬, C₂-C₆알콕시알킬 또는 C₅-C₁₂사이클로알킬이고,

R₂₁은 수소, 옥실, 하이드록실, C₁-C₁₈알킬, C₃-C₈알케닐, C₃-C₈알키닐, C₇-C₁₂아르알킬, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈하이드록시알콕시, C₅-C₁₂사이클로알콕시, C₇-C₉페닐알콕시, C₁-C₈알카노일, C₃-C₅알케노일, C₁-C₁₈알카노일옥시, 벤질옥시, 글리시딜 또는 -CH₂CH(OH)-G의 그룹(여기서, G는 수소, 메틸 또는 페닐이다)이고,

R₂₂는 H, Cl, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이고,

R₂₃은 C₁-C₁₂알킬이고,

R'₂₃은 H 또는 C₁-C₁₂알킬이고,

R₂₄는 H 또는 OH이고,

R₂₅는 H, Cl, OH 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,

R'₂₅는 H, Cl 또는 C₁-C₄알킬이고,

R₂₆은 H, Cl, OH 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,

R₂₇ 및 R₂₉는 서로 독립적으로 H, OH, Cl, CN, 페닐, C₁-C₆알킬, C₁-C₁₈알콕시, O로 차단되고/되거나 OH로 치환된 C₄-C₂₂알콕시, 또는 C₇-C₁₄페닐알콕시이고,

R₂₈ 및 R₃₀은 서로 독립적으로 H, OH, Cl, C₁-C₆알킬 또는 C₁-C₆알콕시이고,

R₃₁ 및 R'₃₁은 서로 독립적으로 R₂₀에 대해 정의한 바와 같거나, 함께 테트라메틸렌 또는 -옥사메틸렌 또는 펜타메틸렌 또는 -옥사메틸렌을 형성하고,

R₃₂는 C₁-C₁₈알킬, C₂-C₄알케닐 또는 페닐이고,

R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,

R₃₆은 수소 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---CH=CH}_2$ 이고,

R₃₇은 C₁-C₄알킬렌이고,

R₃₈ 및 R₃₉는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬, C₇-C₉페닐알킬, 페닐 또는 C₅-C₈사이클로알킬이고,

T₁ 및 T₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬, 페닐-C₁-C₄-알킬, 또는 치환되지 않거나 할로겐 치환되거나 C₁-C₄알킬-치환된 페닐 또는 나프틸이거나, T₁ 및 T₂는, 이들을 연결하는 탄소원자와 함께, C₅-C₁₂사이클로알칸 환을 형성하고,

T₃은 C₂-C₈알칸트리일이고,

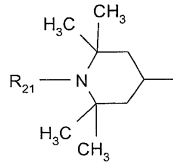
T₄는 수소, C₁-C₁₈알콕시, C₃-C₈알케닐옥시 또는 벤질옥시이고,

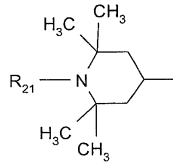
T₅는 T₄와 동일한 의미를 갖거나, T₄와 T₅는 함께 -O-C₂-C₈알킬렌-O-를 형성하거나, T₅는, T₄가 수소인 경우, -OH 또는 -NR₂₀-CO-R₃₂이고,

X₁은 화학식 18a의 그룹이고,

X₂는 X₁과 동일한 의미를 갖거나, C₁-C₁₈알콕시 또는 -NR₃₁R'₃₁이고,

X₃은 직접 결합, -NR₂₀-, -NX₆- 또는 -O-이거나 화학식 -O-CO-X₅-CO-O-X₆의 라디칼(여기서, X₅는 C₁-C₁₂알칸트리일

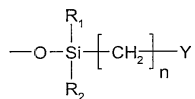


이고, X₆은 화학식  의 라디칼이다)이다.

청구항 21

표면에 화학식 1'의 공유결합된 라디칼을 포함하고, 표면에 제13항에 정의된 화학식 16의 공유결합된 라디칼 또는 제16항에 정의된 화학식 17의 라디칼을 추가로 포함하는, 관능화된 나노입자.

화학식 1'



위의 화학식 1'에서,

나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,

Y는 화학식 2'의 라디칼이다.

화학식 2'

-B₁-D₁'

위의 화학식 2'에서,

B₁은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,

D₁'는 형광 페릴렌 염료의 라디칼이다.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중의 어느 한 항에 있어서, 구형(spherical shape)인, 관능화된 나노입자.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중의 어느 한 항에 있어서, 입자 크기가 10 내지 1000nm, 바람직하게는 10 내지 500nm인, 관능화된 나노입자.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중의 어느 한 항에 있어서, 실리카 나노입자인, 관능화된 나노입자.

청구항 25

유기 물질(a) 및

제1항 내지 제24항 중의 어느 한 항에 따르는 관능화된 나노입자(b)를 포함하는, 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 피복 조성물이며, 성분(a)가 유기 필름 형성 결합제인, 조성물.

청구항 27

제25항에 있어서, 성분(a)가 합성 중합체인, 조성물.

청구항 28

제25항 내지 제27항 중의 어느 한 항에 있어서, 성분(b)가, 성분(a)의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 80%의 양으로 존재하는, 조성물.

청구항 29

제25항에 있어서, 성분(a)와 성분(b) 이외에, 추가의 첨가제가 존재하는, 조성물.

청구항 30

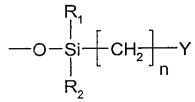
유기 물질을 착색시키기 위한, 제1항 내지 제24항 중의 어느 한 항에 따르는 관능화된 나노입자의 용도.

명세서

- <1> 본 발명은 신규한 관능화된 나노입자, 유기 물질, 바람직하게는 합성 중합체 및 신규한 관능화된 나노입자를 포함하는 조성물 및 유기 물질용 착색제로서의 이의 용도에 관한 것이다.
- <2> 중합체에 충전제를 사용하면, 예를 들면, 중합체의 기계적 특성, 특히 밀도, 경도, 강성 또는 충격 강도를 개선시킬 수 있다는 장점이 있다.
- <3> 매우 작은 충전제 입자(<400nm), 소위 나노크기 충전제를 사용하면, 마이크로 크기의 표준 충전제 입자 20 내지 50중량%에 비해 5 내지 10중량%의 매우 낮은 농도에서도 중합체의 기계적 특성, 장기간 안정성 또는 난연성을 개선시킬 수 있다. 나노크기 충전제를 함유하는 중합체는 광택과 같은 개선된 표면 품질, 가공시의 낮은 공구 마모도 및 재생에 보다 양호한 상태를 나타낸다. 나노크기 충전제를 포함하는 피막 및 필름은 개선된 안정성, 내화성, 가스 차단성 및 내스크래치성을 나타낸다. 또한, 투명성이 개선되고 충전제의 산란이 덜할 수 있다.
- <4> 나노크기 충전제는 높은 표면 에너지와 매우 큰 표면적을 갖는다. 따라서, 중합체에서의 나노크기 충전제의 응집을 피하고 탁월한 분산을 달성하기 위해서는, 표면 에너지의 감소 및 중합체성 기재에 대한 나노크기 충전제의 상용성(compatibility)이 통상의 마이크로 크기의 충전제에서보다 훨씬 더 중요하다.
- <5> 국제 공개공보 제W0-A-03/002652호에는 첨가제 관능화된 친유기성 나노크기 충전제의 제조방법이 기재되어 있다.
- <6> 본 발명에 이르러, 신규한 관능화된 나노입자의 선택된 그룹이 특히 각종 기재용 착색제로서 유용한 것으로 밝혀졌으며, 여기서 나노입자는 기재와 상용성이며, 또한 상기한 바와 같은 유리한 특성들을 나타낸다.

- <7> 중합체 또는 피막에 착색제를 사용함으로써, 종종 착색제의 이동이 일어나, 예를 들면, 인접한 재료에 바람직하지 않은 착색을 야기한다. 잉크젯 인쇄 분야에서, 종종 블리딩이 발생하여, 깨끗하지 않은 프린트가 야기된다.
- <8> 이에 따라, 개선된 특성을 갖는 착색제가 여전히 요구되고 있으며, 본 발명의 목적은 상기한 용도에 특히 유용한 착색제를 제공하는 것이다.
- <9> 따라서, 본 발명은 표면에 화학식 1의 공유결합된 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자에 관한 것이다.

화학식 1



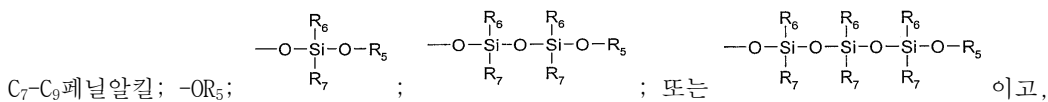
- <10>
- <11> 위의 화학식 1에서,
- <12> 나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,
- <13> R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,
- <14> n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,
- <15> Y는 화학식 2a의 라디칼 또는 화학식 2b의 라디칼이다.

화학식 2a

- <16> -B₁-D₁
- <17> 위의 화학식 2a에서,
- <18> B₁은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,
- <19> D₁은 양이온성 염료의 라디칼, 수-가용성 그룹을 갖지 않는 프탈로시아닌 염료의 라디칼, 또는 쿠마린, 벤조쿠마린, 크산텐, 벤조[a]크산텐, 벤조[b]크산텐, 벤조[c]크산텐, 페녹사진, 벤조[a]페녹사진, 벤조[b]페녹사진, 벤조[c]페녹사진, 나프탈이미드, 나프톨락탐, 아즐락톤, 메틴, 옥사진, 티아진, 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈, 벤조크산텐, 티오에핀돌린, 락탐이미드, 디페닐말레이미드, 아세토아세트아미드, 이미다조티아진, 벤즈안트론, 프탈이미드, 벤조트리아졸, 피리미딘, 피라진 및 트리아진으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 형광 염료의 라디칼이다.

화학식 2b

- <20> -B₂D₂
- <21> 위의 화학식 2b에서,
- <22> B₂는 음전하를 갖는 적어도 하나의 그룹을 포함하는 유기 라디칼이고,
- <23> D₂는 모노아조, 디스아조, 폴리아조, 메틴, 아자메틴, 디페닐메탄, 트리페닐메탄, 트리아미노트리아릴메탄, 아진, 옥사진, 시아닌 및 안트라퀴논 염료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 양이온성 염료이다.
- <24> R₁ 및 R₂는, 예를 들면, 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐;



- <25> R₅는 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; $\begin{matrix} \text{R}_9 \\ | \\ \text{---Si---R}_9 \\ | \\ \text{R}_{10} \end{matrix}$; 또는 나노입자 표면이고,

- <26> R₆ 및 R₇은 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; C₇-C₉페닐알킬; 또는 -OR₅이고,
- <27> R₈, R₉ 및 R₁₀은 서로 독립적으로 수소; -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬; C₂-C₂₄알케닐; 페닐; 또는 C₇-C₉페닐알킬이다.
- <28> C₁-C₂₅알킬로서의 R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실 또는 도코실일 수 있다. 알킬 라디칼은 차단되지 않거나, -O- 또는 -S-로 차단될 수 있다. -O- 또는 -S-로 차단될 수 있는 C₂-C₂₅알킬, 특히 C₃-C₂₅알킬과 같은 알킬 라디칼은, 예를 들면, CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-S-CH₂CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂CH₂- 또는 CH₃-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂CH₂-이다. 알킬 라디칼이 차단되지 않거나 -O-로 차단될 수 있는 C₁-C₁₂알킬, 특히 C₁-C₈알킬이 바람직하다.
- <29> 탄소수 2 내지 24의 알케닐로서의 R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들면, 비닐, 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐, n-2-옥테닐, n-2-도데세닐, 이소도데세닐, 올레일, n-2-옥타데세닐 또는 n-4-옥타데세닐일 수 있다. 탄소수 3 내지 18, 특히 3 내지 12, 예를 들면, 3 내지 6, 특히 3 내지 4의 알케닐이 바람직하다.
- <30> C₇-C₉페닐알킬로서의 R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은, 예를 들면, 벤질, α-메틸벤질, α, α-디메틸벤질 또는 2-페닐에틸이다. 벤질이 바람직하다.
- <31> R₅는 바람직하게는 수소, C₁-C₄알킬, Al₂O₃ 표면 또는 SiO₂ 표면, 특히 Al₂O₃ 표면 또는 SiO₂ 표면이다. R₅로서는 SiO₂ 표면이 가장 바람직하다.
- <32> R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 바람직하게는 C₁-C₄알킬, 특히 메틸이다.
- <33> 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 -OR₅; $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -O-Si-O-R_5 \\ | \\ R_7 \end{array}$; $\begin{array}{c} R_6 & R_6 \\ | & | \\ -O-Si-O-Si-O-R_5 \\ | & | \\ R_7 & R_7 \end{array}$ 또는 $\begin{array}{c} R_6 & R_6 & R_6 \\ | & | & | \\ -O-Si-O-Si-O-Si-O-R_5 \\ | & | & | \\ R_7 & R_7 & R_7 \end{array}$, 특히 화학식 -OR₅의 라디칼(여기서, R₅, R₆ 및 R₇은 앞서 정의한 바 및 바람직하다고 정의한 바와 같다)이다.
- <34> 보다 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 화학식 -OR₅의 라디칼(여기서, R₅는 Al₂O₃ 표면 또는 SiO₂ 표면, 특히 SiO₂ 표면이다)이다.
- <35> n은 바람직하게는 2, 3 또는 4, 특히 3이다.
- <36> B₁은, 예를 들면, 직접 결합, -NH-SO₂-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-CO- 또는 C₁-C₂₅알킬렌이며, 이들은 -O-, -S-, -N(R₃)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₃)-CO- 및 -CO-N(R₃)- (여기서, R₃은 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 하이드록시-치환된 C₁-C₁₂알킬이다)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합 및/또는 차단될 수 있다. 바람직하게는, R₃은 수소 또는 C₁-C₈알킬, 특히 수소 또는 C₁-C₄알킬이다. R₃으로서 매우 바람직한 것은 수소이다.
- <37> 바람직하게는, B₁은 직접 결합, -NH-SO₂-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-CO- 또는 C₁-C₂₅알킬렌이며, 이들은 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- 및 -CO-NH-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합 및/또는 차단될 수 있다.
- <38> B₁으로서 매우 바람직한 것은 직접 결합, -NH-SO₂-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-CO- 또는 화학식 -A₁-C₁-C₂₅알킬렌-A₂-의 브릿지 구성원(여기서, C₁-C₂₅알킬렌은 상기한 바와 같이 차단되거나 차단되지 않을 수 있고, A₁ 및 A₂는 직접 결합

합 또는 상기한 바와 같은 라디칼이다)이다. A₁으로서 바람직한 것은 -O-, -S-, -NH-, -NH-CO- 또는 -O-CO-, 특히 -NH- 또는 -NH-CO-이고, 보다 바람직한 것은 -NH-이다. A₂로서 바람직한 것은 직접 결합, -O-, -S-, -NH-, -CO-O- 또는 -CO-NH-, 특히 직접 결합, -O-, -CO-O- 또는 -CO-NH-이다. C₁-C₂₅알킬렌에 대해서는, 차단되지 않거나 -O-, -NH-, -CO-, -CO-O- 및 -CO-NH-, 특히 -O-, -NH- 및 -CO-O-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나, 보다 바람직하게는 -CO-O-에 의해 차단된 것이 바람직하다.

<39> B₁에 대한 중요한 의미는 직접 결합, -NH-SO₂- 또는 화학식 -A₁-C₁-C₂₅알킬렌-A₂-의 브릿지 구성원, 특히 직접 결합 또는 화학식 -A₁-C₁-C₂₅알킬렌-A₂-의 브릿지 구성원, 보다 바람직하게는 직접 결합이다.

<40> B₁에 대한 예는 직접 결합 또는 -NH-SO₂-, -NH-CO-(CH₂)₁₋₆-, -NH-(CH₂)₁₋₆-CO-O-(CH₂)₁₋₆-, -NH-CO-(CH₂)₁₋₆-CO-NH-, -NH-CO-(CH₂)₁₋₆-CO-O- 또는 -NH-(CH₂)₁₋₆-CO-O-(CH₂)₁₋₆-O-이다.

<41> 음전하를 갖는 B₂ 그룹에 대한 예로서, 카복시, 설펜 또는 설펜이토 그룹을 언급할 수 있다.

<42> B₂는, 예를 들면, -O-, -S-, -N(R₄)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₄)-CO- 및 -CO-N(R₄)-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합 및/또는 차단될 수 있고, 치환되지 않거나 하이드록시, 카복시, 설펜 또는 설펜이토에 의해 치환된 C₁-C₂₅알킬이고, R₄는 수소, 또는 치환되지 않거나 하이드록시, 카복시, 설펜 또는 설펜이토에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이며, 알킬 라디칼 B₂ 및 R₄ 중의 적어도 하나는 카복시, 설펜 또는 설펜이토 그룹, 특히 카복시 또는 설펜 그룹을 함유한다.

<43> R₄는 바람직하게는 수소, 또는 치환되지 않거나 카복시, 설펜 또는 설펜이토 그룹, 특히 카복시 또는 설펜 그룹, 보다 바람직하게는 설펜 그룹에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이다. R₄로서 매우 바람직한 것은 수소이다.

<44> 알킬 라디칼 B₂에 대해, -O-, -S-, -N(R₄)-, -N(R₄)-CO- 또는 -O-CO-, 특히 by -N(R₄)- 또는 -N(R₄)-CO-에 의해 결합된 것이 바람직하다. 알킬 라디칼은 바람직하게는 차단되지 않거나 -N(R₄)- or -O-, 특히 -O-에 의해 차단된다.

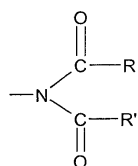
<45> 중요한 라디칼 B₂는 -O-, -S-, -N(R₄)-, -N(R₄)-CO- 또는 -O-CO-, 특히 -N(R₄)- 또는 -N(R₄)-CO-에 의해 결합되고, 차단되지 않거나 -N(R₄)- 또는 -O-, 특히 -O-에 의해 차단되며, 치환되지 않거나 하이드록시, 카복시, 설펜 또는 설펜이토에 의해 치환된 C₁-C₂₅알킬 라디칼이고, R₄는 수소, 또는 치환되지 않거나 카복시, 설펜 또는 설펜이토에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이며, 알킬 라디칼 B₂ 및 R₄ 중의 적어도 하나는 카복시, 설펜 또는 설펜이토 그룹, 특히 카복시 또는 설펜 그룹을 함유한다.

<46> 매우 중요한 라디칼 B₂는 -N(R₄)- 또는 -N(R₄)-CO-에 의해 결합되고, 차단되지 않거나 -O-에 의해 차단되며, 치환되지 않거나 하이드록시, 카복시 또는 설펜에 의해 치환된 C₁-C₂₅알킬 라디칼이고, R₄는 수소, 또는 치환되지 않거나 카복시 또는 설펜에 의해 치환된 C₁-C₈알킬이며, 알킬 라디칼 B₂ 및 R₄ 중의 적어도 하나는 카복시 또는 설펜 그룹을 함유한다.

<47> D₁은 바람직하게는 크산텐, 벤조크산텐, 나프탈이미드, 디케토피롤로피롤 또는 프탈로시아닌 염료, 특히 크산텐, 벤조크산텐, 나프탈이미드 또는 디케토피롤로피롤 염료로부터 유도된다. 상응하는 형광 염료가 바람직하다.

<48> D₁으로서 매우 바람직한 라디칼은 화학식 3의 라디칼이다.

화학식 3



<49>

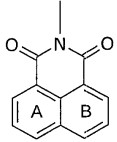
<50> 위의 화학식 3에서,

<51> R 및 R'는, 화학식 $-N(CO-)_2$ 의 잔기와 함께, 벤조크산텐 또는 나프탈이미드 염료의 라디칼을 형성한다.

<52> 이러한 화학식 3의 라디칼의 예는 다음과 같다:

<53> - 화학식 4의 나프탈이미드 염료로부터 유도된 라디칼

화학식 4



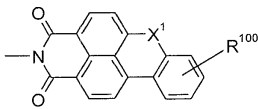
<54>

<55> 위의 화학식 4에서,

<56> 환 A 및 B는 치환되지 않거나 C₁₋₈알킬, C₁₋₈알콕시, 아미노, 모노- 또는 디(C₁₋₈알킬)아미노, 할로젠 또는 설포로 치환될 수 있다.

<57> - 화학식 5의 벤조크산텐 염료로부터 유도된 라디칼

화학식 5



<58>

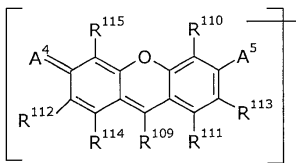
<59> 위의 화학식 5에서,

<60> R¹⁰⁰은 C₁₋₈알킬, C₁₋₈알콕시, C₁₋₈티오알킬, 아미노, 모노- 또는 디(C₁₋₈알킬)아미노 또는 할로젠이고,

<61> X는 -O-, -S-, -NH- 또는 -N(R¹⁰¹)- (여기서, R¹⁰¹은 C₁₋₈알킬, 하이드록시-C₁₋₈알킬 또는 C₆₋₁₀아릴이다.

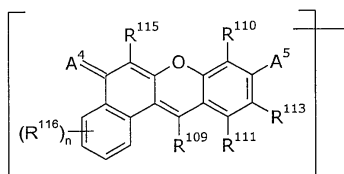
<62> D₁으로서 매우 바람직한 라디칼은 추가로 D₁이 화학식 6, 7, 8 또는 9의 크산텐 염료로부터 유도된 것이다.

화학식 6



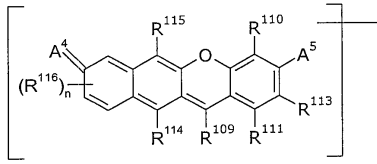
<63>

화학식 7



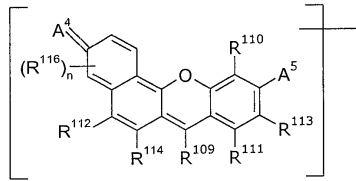
<64>

화학식 8



<65>

화학식 9



<66>

<67>

위의 화학식 6 내지 9에서,

<68>

A⁴는 O, N-Z¹ 또는 N(Z¹)₂(여기서, Z¹은 H 또는 C₁-C₈알킬이다)이고,

<69>

A⁵는 -OH 또는 -N(Z²)₂(여기서, Z²는 H 또는 C₁-C₈알킬이다)이고,

<70>

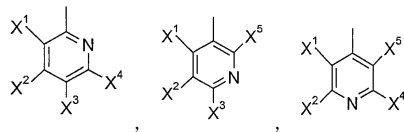
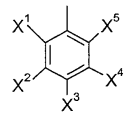
n은 1, 2, 3 또는 4이고,

<71>

R¹¹⁰, R¹¹¹, R¹¹², R¹¹³, R¹¹⁴, R¹¹⁵ 및 R¹¹⁶은 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, CF₃, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알킬티오, C₁-C₈알콕시, 페닐, 나프틸 및 헤테로아릴(여기서, R¹¹⁰ 내지 R¹¹⁶의 알킬 부분은 할로젠, 카복시, 설포, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₈알킬)아미노, C₁-C₄알콕시, 시아노, 할로아세틸 또는 하이드록시로 임의로 치환되고, R¹¹⁰ 내지 R¹¹⁶의 페닐, 나프틸 또는 헤테로아릴 부분은 할로젠, 시아노, 카복시, 설포, 하이드록시, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₈알킬)아미노, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알킬티오 및 C₁-C₈알콕시로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 4개의 치환체로 임의로 치환된다)로부터 선택되고,

<72>

R¹⁰⁹는 할로젠, 시아노, CF₃, C₁-C₈알킬, C₂-C₈알케닐, C₂-C₈알키닐, 페닐, 나프틸 또는 화학식

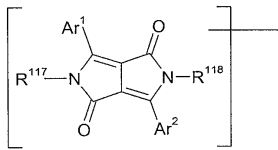


의 헤테로아릴[여기서, X¹, X², X³, X⁴ 및 X⁵는 각각 독립적으로 H, 할로젠, 시아노, CF₃, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시, C₁-C₈알킬티오, C₂-C₈알케닐, C₂-C₈알키닐, SO₃H 및 CO₂H로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)이다. 또한, X¹ 내지 X⁵의 알킬 부분은 할로젠, 카복시, 설포, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₈알킬)아미노, C₁-C₈알콕시, 시아노, 할로아세틸 또는 하이드록시로 추가로 치환될 수 있다. 임의로, 2개의 인접한 X¹ 내지 X⁵ 치환체는 함께, 임의로 할로젠, 시아노, 카복시, 설포, 하이드록시, 아미노, 모노- 또는 디(C₁-C₈알킬)아미노, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알킬티오 및 C₁-C₈알콕시로부터 선택된 1 내지 4개의 치환체로 추가로 치환된 페닐 환과 같은 융합된 방향족 환을 형성할 수 있다. 특정 양태에서, 상기한 화학식(뿐만 아니라 본 명세서의 또 다른 화학식)의 크산텐 착색제는 이성체 또는 토토머 형태로 존재할 것이며, 이것은 본 발명에 포함된다.

<73>

- 화학식 10의 디케토피롤로피롤로부터 유도된 라디칼

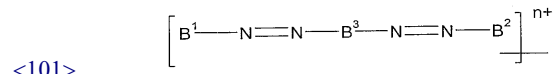
화학식 10



- <74>
- <75> 위의 화학식 10에서,
- <76> R¹¹⁷ 및 R¹¹⁸은 서로 독립적으로 유기 그룹이고,
- <77> Ar¹ 및 Ar²는 서로 독립적으로, 임의로 치환될 수 있는 아릴 그룹 또는 헤테로아릴 그룹이다.
- <78> Ar¹ 및 Ar²의 정의에서 용어 "아릴 그룹"은 전형적으로, 치환되거나 치환되지 않을 수 있는 C₆-C₃₀아릴, 예를 들면, 페닐, 인데닐, 아줄레닐, 나프틸, 비페닐, 테르페닐릴 또는 콰드페닐릴, as-인다세닐, s-인다세닐, 아세나프틸레닐, 페난트릴, 플루오란테닐, 트리페닐레닐, 크리세닐, 나프타센, 피세닐, 페릴레닐, 펜타페닐, 헥사세닐, 피레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 9-페난트릴, 2- 또는 9-플루오레닐, 3- 또는 4-비페닐이다.
- <79> 용어 "헤테로아릴 그룹", 특히 C₂-C₃₀헤테로아릴은 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로원자인 환이며, 전형적으로 적어도 6개의 공액 π-전자를 갖는 탄소수 5 내지 18의 불포화 헤테로사이클릭 라디칼, 예를 들면, 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 2H-크로메닐, 크산테닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 비피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 1H-피롤리지닐, 이소인돌릴, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 3H-인돌릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 퀴놀살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 인다졸릴, 푸리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키놀살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프레리디닐, 카바졸릴, 4aH-카바졸릴, 카볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤조옥사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 페리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐, 바람직하게는 상기한 모노- 또는 비사이클릭 헤테로사이클릭 라디칼이며, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.
- <80> Ar¹ 및 Ar²가 페닐; 나프틸, 예를 들면, 1- 또는 2-나프틸; 비페닐, 예를 들면, 3- 또는 4-비페닐; 페난트릴, 예를 들면, 9-페난트릴; 또는 플루오레닐, 예를 들면, 2- 또는 9-플루오레닐인 것이 바람직하다. 매우 바람직한 것은 페닐 또는 나프틸, 특히 페닐이다.
- <81> Ar¹ 및 Ar²는, 예를 들면, C₁-C₁₂알킬; C₁-C₁₂알콕시; 할로젠, 예를 들면, 불소, 염소 또는 브롬; 시아노; 아미노; N-모노- 또는 N,N-디-(C₁-C₁₂알킬)아미노; 페닐아미노, N,N-디-페닐아미노, 나프틸아미노 또는 N,N-디-나프틸아미노(여기서, 페닐 또는 나프틸 라디칼은, 예를 들면, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시 또는 할로젠으로 추가로 치환될 수 있다)로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 바람직한 치환체는 C₁-C₁₂알킬, 특히 C₁-C₄알킬; C₁-C₁₂알콕시, 특히 C₁-C₄알킬; 및 할로젠이다.
- <82> R¹¹⁷ 및 R¹¹⁸은 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 불소, 염소, 브롬 또는 하이드록실로 치환될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 그룹, C₁-C₄알킬로 치환될 수 있는 알릴 그룹, 사이클로알킬 그룹, C₁-C₄-알킬, 할로젠, 니트로 또는 시아노로 치환될 수 있는 페닐에 의해 1회 또는 2회 축합될 수 있는 사이클로알킬 그룹, 알케닐 그룹, 사이클로알케닐 그룹, 알키닐 그룹, 할로알킬 그룹, 할로알케닐 그룹, 할로알키닐 그룹, 케톤 또는 알데히드 그룹, 에스테르 그룹, 카바모일 그룹, 케톤 그룹, 실릴 그룹, 실록사닐 그룹, A⁶ 또는 -CR¹¹⁹R¹²⁰-(CH₂)_m-A⁶(여기서, R¹¹⁹ 및 R¹²⁰은 서로 독립적으로 수소이거나, C₁-C₄알킬로 치환될 수 있는 C₁-C₄알킬 또는 페닐이고, A⁶은 C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시 또는 할로젠으로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴, 특히 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸이며, m은 0, 1, 2, 3 또는 4이다)으로부터 선택된다.

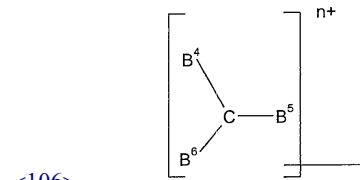
- <99> 바람직한 헤테로사이클릭 그룹은 이미다졸릴 및 피리다진 그룹이다.
- <100> 양이온성 디스아조 염료의 바람직한 라디칼 D₁은 다음과 같다:

화학식 14



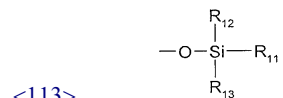
- <102> 위의 화학식 14에서,
- <103> B¹, B² 및 n은 앞서 화학식 12 및 13에서 정의한 바와 같고,
- <104> B³은 화학식 12 및 13에서 B¹ 및 B²에 대해 기재한 바와 같이 치환될 수 있는 페닐렌 또는 나프틸렌이다.
- <105> 양이온성 트리아릴메탄 염료의 바람직한 라디칼 D₁은 화학식 15의 라디칼이다.

화학식 15



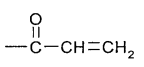
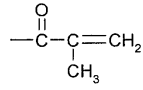
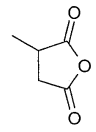
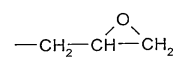
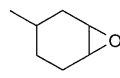
- <107> 위의 화학식 15에서,
- <108> B⁴, B⁵ 및 B⁶은 서로 독립적으로, C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시, 페닐, 할로젠, 설폰, 카복시 또는 화학식 -N(R¹⁵³)R¹⁵⁴, -N(R¹⁵³)(R¹⁵⁴)R¹⁵⁵ 또는 -OR¹⁵³의 라디칼(여기서, R¹⁵³, R¹⁵⁴ 및 R¹⁵⁵는 수소; 페닐 또는 하이드록시로 추가로 치환될 수 있는 C₁-C₈알킬; 또는 페닐이고, 치환체로서 앞에서 언급한 페닐 라디칼은 페닐 또는 나프틸 라디칼 B⁴, B⁵ 및 B⁶에 대해 언급한 치환체들 중의 적어도 하나로 추가로 치환될 수 있다)로 치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸 이고,
- <109> n은 1, 2, 3 또는 4, 특히 1이다.
- <110> 양이온성 트리아릴메탄 염료의 매우 바람직한 라디칼 D₁은 화학식 -N(R¹⁵³)R¹⁵⁴ 또는 -N(R¹⁵³)(R¹⁵⁴)R¹⁵⁵의 그룹(여기서, R¹⁵³, R¹⁵⁴ 및 R¹⁵⁵은 화학식 15에서 정의한 바와 같다)을 적어도 3개 함유하는 상응하는 트리아미노트리아릴메탄 염료의 라디칼이다.
- <111> 양이온성 염료로서의 D₂는 상기한 어떠한 양이온성 염료라도 가능하며, 상기한 바람직한 예가 적용된다. D₂는 정전기적으로 결합되기 때문에, 양이온성 염료로서의 D₂는 상기 화학식에 나타난 공유결합을 함유하지 않는다.
- <112> 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 관능화된 나노입자는 표면에, 화학식 1의 라디칼 이외에, 화학식 16의 공유결합된 라디칼을 포함할 수 있다.

화학식 16



- <114> 위의 화학식 16에서,
- <115> 나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,

- <116> R₁₁은 아미노, 머캅토 또는 하이드록실로 치환될 수 있고/있거나 -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬 또는 C₂-C₂₄알케닐; C₅-C₁₂사이클로알킬; C₅-C₁₂사이클로알케닐; 또는 브릿지 구성원을 통해 결합될 수 있는 중합성 그룹 또는 중합체이고,
- <117> R₁₂ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,
- <118> R₁₄는 수소 또는 C₁-C₄알킬이다.
- <119> R₁₂ 및 R₁₃에 대해서는 앞서 R₁ 및 R₂에서 정의한 바 및 바람직한 바가 적용된다.
- <120> R₁₄는 바람직하게는 수소 또는 메틸, 특히 수소이다.
- <121> R₁₁에 대한 C₁-C₂₅알킬 및 C₂-C₂₄알케닐의 의미는 R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀에서 정의한 바 및 바람직한 바가 적용된다. R₁₁에 대한 바람직한 정의는 C₂-C₁₂알킬, 특히 C₂-C₈알킬이다.
- <122> 하이드록실-치환된 C₁-C₂₅알킬로서의 R₁₁은 바람직하게는 1 내지 3개, 특히 1 또는 2개의 하이드록실 그룹을 함유하는 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들면, 하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 2-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸, 3-하이드록시부틸, 2-하이드록시부틸, 5-하이드록시펜틸, 4-하이드록시펜틸, 3-하이드록시펜틸, 2-하이드록시펜틸, 6-하이드록시헥실, 5-하이드록시헥실, 4-하이드록시헥실, 3-하이드록시헥실, 2-하이드록시헥실, 7-하이드록시헵틸, 6-하이드록시헵틸, 5-하이드록시헵틸, 4-하이드록시헵틸, 3-하이드록시헵틸, 2-하이드록시헵틸, 8-하이드록시옥틸, 7-하이드록시옥틸, 6-하이드록시옥틸, 5-하이드록시옥틸, 4-하이드록시옥틸, 3-하이드록시옥틸, 2-하이드록시옥틸, 9-하이드록시노닐, 10-하이드록시데실, 11-하이드록시운데실, 12-하이드록시도데실, 13-하이드록시트리데실, 14-하이드록시테트라데실, 15-하이드록시펜타데실, 16-하이드록시헥사데실, 17-하이드록시헵타데실, 18-하이드록시옥타데실, 20-하이드록시에이코실 또는 22-하이드록시도코실이다. R₁₁의 바람직한 정의는 하이드록실-치환된 C₂-C₁₂알킬, 특히 하이드록실-치환된 C₄-C₈알킬이다.
- <123> -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-에 의해 차단된 알킬로서의 R₁₁은 상응하는 C₂-C₂₅알킬 라디칼, 예를 들면, CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-NH-CH₂CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂CH₂-, CH₃-S-CH₂CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH₂CH₂- 또는 CH₃CH₂-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH₂CH₂-이다.
- <124> 하이드록실로 치환되고 -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단된 알킬로서의 R₁₁은 상응하는 C₂-C₂₅알킬 라디칼, 예를 들면, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₃, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂CH₃, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH(CH₃)₂ 또는 -CH₂CH₂-CO-O-CH₂CH₂-O-CO-(CH₂)₅-O-CO-(CH₂)₅-OH이다.
- <125> 아미노-, 머캅토- 또는 하이드록실로 치환되고 -O-, -S-, -N(R₁₄)-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단된 알킬로서의 R₁₁은 상응하는 C₂-C₂₅알킬 라디칼, 예를 들면, HO-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, H₂NCH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, HOCH₂CH₂-NH(CH₃)-CH₂CH₂-, HOCH₂CH₂-S-CH₂CH₂-, H₂NCH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, HOCH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, HSCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂CH₂-, H₂NCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂CH₂-, H₂NCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CH₂-, HSCH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH₂CH₂- 또는 HOCH₂CH₂CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂CH₂-O(CO)-CH₂CH₂-이다.
- <126> C₅-C₁₂사이클로알킬로서의 R₁₁은, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실 또는 사이클로도데실이다. 사이클로헥실이 바람직하다.
- <127> C₅-C₁₂사이클로알케닐로서의 R₁₁은, 예를 들면, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐, 사이클로헵테닐, 사이클로옥테닐, 사이클로노네닐, 사이클로데세닐, 사이클로운데세닐 또는 사이클로도데세닐이다. 사이클로헥세닐이 바람직하다.

<128> 중합성 그룹으로서 R₁₁은, 예를 들면, , , ,  또는  이다.

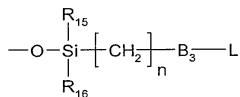
<129> 중합체로서의 R₁₁은 중합성 그룹, 예를 들면, 앞서 기재한 그룹이 중합된 경우의 중합 생성물이다.

<130> R₁₁은 바람직하게는 치환되지 않거나 하이드록실로 치환되고, 차단되지 않거나 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-, 특히 -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단된 C₁-C₂₅알킬이거나, R₁₁은 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-, 특히 -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합되고/되거나 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬렌을 통해 결합된, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리아크릴레이트 그룹이다.

<131> 보다 바람직하게는 R₁₁은 C₁-C₁₂알킬; 하이드록시로 치환된 C₁-C₁₂알킬; 상기한 바와 같은 중합성 그룹으로 치환된 C₁-C₁₂알킬; -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 차단되고 하이드록시로 임의로 치환된 C₂-C₂₅알킬; 또는 -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합되고/되거나 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬렌을 통해 결합된, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리아크릴레이트 그룹이다. 중합체가 -O-CO-를 통해 알킬렌 라디칼에 결합되는 것이 바람직하다. 알킬렌에 대해서는, 화학식 16에 나타낸 Si 원자에 직접 결합되는 것이 바람직하다. 추가로, 알킬렌이 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-, 특히 -NH-, -CO-, -O-CO- 또는 -CO-O-, 보다 바람직하게는 -NH-, -O-CO- 또는 -CO-O- 중의 적어도 하나로 차단된 것이 바람직하다.

<132> 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 관능화된 나노입자는 표면에, 화학식 1의 라디칼 또는 화학식 1 및 16의 라디칼 이외에, 화학식 17의 공유결합된 라디칼을 포함한다.

화학식 17



- <133>
- <134> 위의 화학식 17에서,
- <135> 나노입자는 SiO₂, Al₂O₃ 또는 혼합된 SiO₂와 Al₂O₃ 나노입자이고,
- <136> R₁₅ 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,
- <137> n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,
- <138> B₃은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,
- <139> L은 안정제의 잔기이다.
- <140> R₁₅ 및 R₁₆에 대해서는 앞서 R₁ 및 R₂에서 정의한 바 및 바람직한 바가 적용된다.
- <141> n은 바람직하게는 2, 3 또는 4, 특히 3이다.
- <142> B₃은, 예를 들면, 직접 결합, 또는 -O-, -S-, -N(R₃)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R₃)-CO- 및 -CO-N(R₃)-로 이루어진 그룹(여기서, R₃은 수소, C₁-C₈알킬 또는 하이드록실-치환된 C₁-C₈알킬이다)으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합되고/되거나 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬렌이다. 바람직하게는, R₃은 수소 또는 C₁-C₄알킬, 특히 수소이다.
- <143> 바람직하게는, B₃은 -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO- 및 -CO-NH-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나에 의해 결합되고/되거나 차단될 수 있는 C₁-C₂₅알킬렌이다.

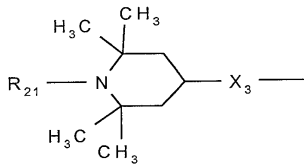
<144> B₃에 대한 매우 바람직한 의미는 화학식 -A₄-C₁-C₂₅알킬렌-A₅-의 브릿지 구성원(여기서, C₁-C₂₅알킬렌은 상기한 바와 같이 차단되거나 차단되지 않을 수 있고, A₄ 및 A₅는 직접 결합 또는 상기한 바와 같은 라디칼이다)이다. A₄에 대한 바람직한 의미는 -O-, -S-, -NH-, -NH-CO- 또는 -O-CO-, 특히 -NH- 또는 -NH-CO-, 보다 바람직하게는 -NH-이다. A₅에 대한 바람직한 의미는 직접 결합, -O-, -S-, -NH-, -CO-O- 또는 -CO-NH-, 특히 직접 결합, -O-, -CO-O- 또는 -CO-NH-이다. C₁-C₂₅알킬렌은 차단되지 않거나 -O-, -NH-, -CO-, -CO-O- 및 -CO-NH-, 특히 -O-, -NH- 및 -CO-O-, 보다 바람직하게는 -CO-O-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 라디칼 중의 적어도 하나로 차단된 것이 바람직하다.

<145> B₃의 예는 -NH-CO-(CH₂)₁₋₆-, -NH-(CH₂)₁₋₆-CO-O-(CH₂)₁₋₆-, -NH-CO-(CH₂)₁₋₆-CO-NH-, -NH-CO-(CH₂)₁₋₆-CO-O- 또는 -NH-(CH₂)₁₋₆-CO-O-(CH₂)₁₋₆-O-이다.

<146> L은 바람직하게는 입체장애 아민, 2-하이드록시페닐벤조트리아졸, 2-하이드록시페닐벤조페논, 옥살아닐리드, 2-하이드록시페닐-4,6-디아릴트리아진 및 입체장애 페놀류로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

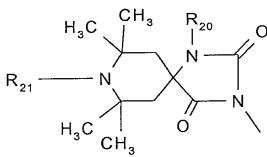
<147> 보다 바람직하게는, L은 화학식 18a 내지 18s의 라디칼이다.

화학식 18a



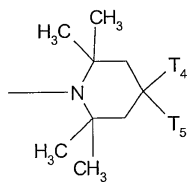
<148>

화학식 18b



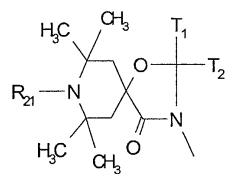
<149>

화학식 18c



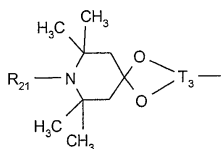
<150>

화학식 18d



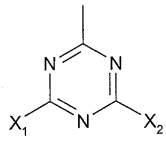
<151>

화학식 18e



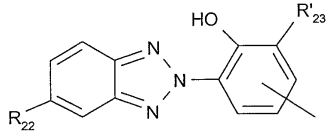
<152>

화학식 18f



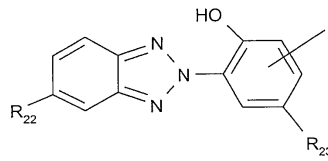
<153>

화학식 18g



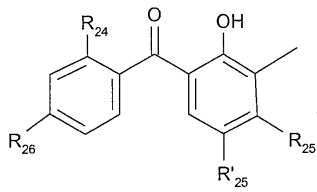
<154>

화학식 18h



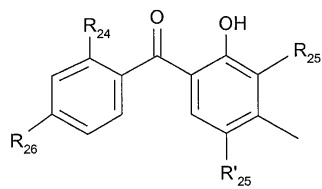
<155>

화학식 18i



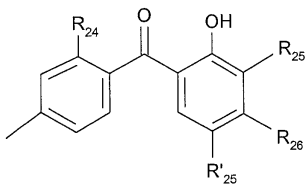
<156>

화학식 18j



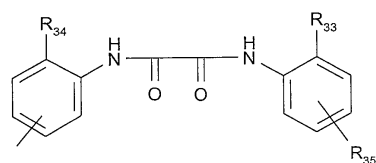
<157>

화학식 18k



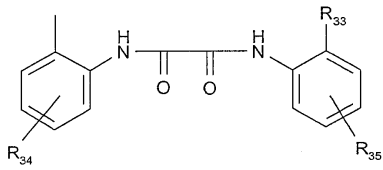
<158>

화학식 18l



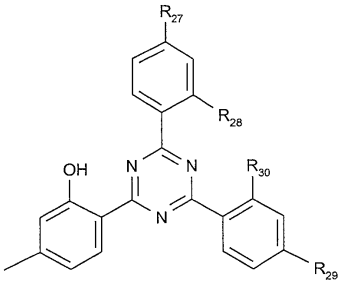
<159>

화학식 18m



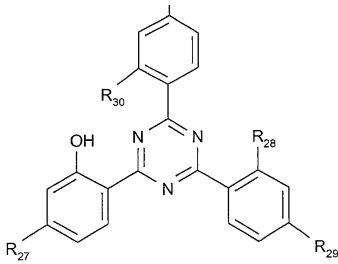
<160>

화학식 18n



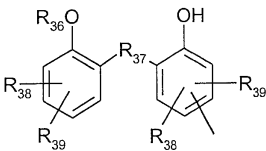
<161>

화학식 18o



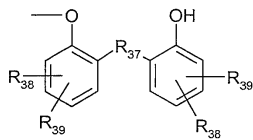
<162>

화학식 18p



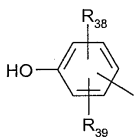
<163>

화학식 18q



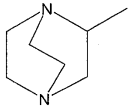
<164>

화학식 18r



<165>

화학식 18s



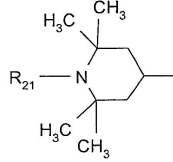
- <166>
- <167> 위의 화학식 18a 내지 18s에서,
- <168> R₂₀은 H, C₁-C₁₈알킬, C₇-C₁₁페닐알킬, C₂-C₆알콕시알킬 또는 C₅-C₁₂사이클로알킬이고,
- <169> R₂₁은 수소, 옥실, 하이드록실, C₁-C₁₈알킬, C₃-C₈알케닐, C₃-C₈알키닐, C₇-C₁₂아르알킬, C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈하이드록시알콕시, C₅-C₁₂사이클로알콕시, C₇-C₉페닐알콕시, C₁-C₈알카노일, C₃-C₅알케노일, C₁-C₁₈알카노일옥시, 벤질옥시, 글리시딜 또는 $\text{-CH}_2\text{CH(OH)-G}$ 의 그룹(여기서, G는 수소, 메틸 또는 페닐이다)이고,
- <170> R₂₂은 H, Cl, C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이고,
- <171> R₂₃은 C₁-C₁₂알킬이고,
- <172> R'₂₃은 H 또는 C₁-C₁₂알킬이고,
- <173> R₂₄은 H 또는 OH이고,
- <174> R₂₅은 H, Cl, OH 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,
- <175> R'₂₅은 H, Cl 또는 C₁-C₄알킬이고,
- <176> R₂₆은 H, Cl, OH 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,
- <177> R₂₇ 및 R₂₉는 서로 독립적으로 H, OH, Cl, CN, 페닐, C₁-C₆알킬, C₁-C₁₈알콕시, O로 차단되고/되거나 OH로 치환된 C₄-C₂₂알콕시, 또는 C₇-C₁₄페닐알콕시이고,
- <178> R₂₈ 및 R₃₀은 서로 독립적으로 H, OH, Cl, C₁-C₆알킬 또는 C₁-C₆-알콕시이고,
- <179> R₃₁ 및 R'₃₁은 서로 독립적으로 R₂₀에 대해 정의한 바와 같거나, 함께 테트라메틸렌 또는 -옥사메틸렌 또는 펜타메틸렌 또는 -옥사메틸렌을 형성하고,
- <180> R₃₂는 C₁-C₁₈알킬, C₂-C₄알케닐 또는 페닐이고,
- <181> R₃₃, R₃₄ 및 R₃₅는 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬 또는 C₁-C₁₈알콕시이고,
- <182> R₃₆은 수소 또는 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH=CH}_2$ 이고,
- <183> R₃₇은 C₁-C₄알킬렌이고,
- <184> R₃₈ 및 R₃₉는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬, C₇-C₉페닐알킬, 페닐 또는 C₅-C₈사이클로알킬이고,
- <185> T₁ 및 T₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬, 페닐-C₁-C₄-알킬, 또는 치환되지 않거나 할로겐 치환되거나 C₁-C₄알킬-치환된 페닐 또는 나프틸이거나, T₁ 및 T₂는, 이들을 연결하는 탄소원자와 함께, C₅-C₁₂사이클로알칸 환을 형성하고,
- <186> T₃은 C₂-C₈알칸트리일이고,
- <187> T₄는 수소, C₁-C₁₈알콕시, C₃-C₈알케닐옥시 또는 벤질옥시이고,
- <188> T₅는 T₄와 동일한 의미를 갖거나, T₄와 T₅는 함께 -O-C₂-C₈알킬렌-O-를 형성하거나, T₅는, T₄가 수소인 경우, -OH

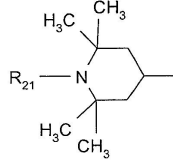
또는 $-NR_{20}-CO-R_{32}$ 이고,

<189> X_1 은 화학식 18a의 그룹이고,

<190> X_2 는 X_1 과 동일한 의미를 갖거나, C_1-C_{18} 알콕시 또는 $-NR_{31}R'_{31}$ 이고,

<191> X_3 은 직접 결합, $-NR_{20}-$, $-NX_6-$ 또는 $-O-$ 이거나 화학식 $-O-CO-X_5-CO-O-X_6$ 의 라디칼(여기서, X_5 는 C_1-C_{12} 알칸트리일



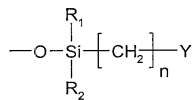
이고, X_6 은 화학식 의 라디칼이다)이다.

<192> 표면에 적어도 화학식 1의 라디칼과 적어도 하나의 화학식 16의 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자가 특히 관심의 대상이 된다. 표면에 적어도 화학식 1의 라디칼과 적어도 하나의 화학식 17의 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자가 중요하다. 표면에 적어도 화학식 1의 라디칼, 적어도 하나의 화학식 16의 라디칼 및 적어도 하나의 화학식 17의 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자가 매우 중요하다.

<193> 화학식 1, 16 및 17의 라디칼이 나노입자에 직접 결합되어 있고 추가의 브릿지 구성원이 없는 것이 바람직하다.

<194> 추가로, 본 발명은 표면에 화학식 1'의 공유결합된 라디칼을 포함하고 표면에 화학식 16의 공유결합된 라디칼 또는 화학식 17의 라디칼, 바람직하게는 화학식 16의 라디칼을 추가로 포함하는 관능화된 나노입자에 관한 것이다.

<195> [화학식 1']



<196> 위의 화학식 1'에서,

<198> 나노입자는 SiO_2 , Al_2O_3 또는 혼합된 SiO_2 와 Al_2O_3 나노입자이고,

<199> R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, 나노입자 표면-O- 또는 치환체이고,

<200> n 은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8이고,

<201> Y 는 화학식 2'의 라디칼이다.

<202> [화학식 2']

<203> $-B_1-D_1'$

<204> 위의 화학식 2'에서,

<205> B_1 은 직접 결합 또는 브릿지 구성원이고,

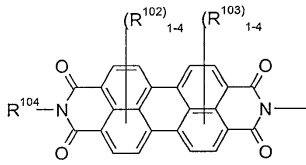
<206> D_1' 는 형광 페닐렌 염료의 라디칼이다.

<207> R_1 , R_2 , n , B_1 및 나노입자에 대해서는 앞에서 정의한 바 및 바람직한 예가 적용된다.

<208> 라디칼 D_1' 로서 다음의 것이 바람직하다:

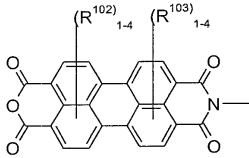
<209> - 화학식 19 내지 21의 페닐렌 염료로부터 유도된 라디칼

화학식 19



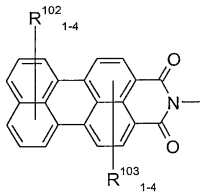
<210>

화학식 20



<211>

화학식 21



<212>

<213>

위의 화학식 19 내지 21에서,

<214>

R¹⁰⁴는 수소; 할로젠, 페닐 또는 나프틸로 치환될 수 있는 C₁-C₂₅알킬(여기서, 페닐 또는 나프틸은 C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₈알콕시로 추가로 치환될 수 있다); C₁-C₄알킬로 1회 내지 3회 치환될 수 있는 알릴; C₅-C₇사이클로알킬 그룹; C₁-C₄-알킬, 할로젠, 니트로 또는 시아노로 1회 내지 3회 치환될 수 있는 페닐로 1회 또는 2회 축합될 수 있는 C₅-C₇사이클로알킬 그룹; 할로젠으로 치환될 수 있는 C₂-C₂₅알케닐 그룹; 또는 할로젠으로 치환될 수 있는 C₂-C₂₅알키닐 그룹이고,

<215>

R¹⁰² 및 R¹⁰³은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₈알킬; C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시 또는 할로젠으로 치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸; 시아노; 니트로; 할로젠; -OR¹⁰⁵; -COR¹⁰⁵; -COOR¹⁰⁵; -OCOR¹⁰⁵; -CONR^{105, 106}; -OCONR^{105, 106}; -NR^{105, 106}; -NR¹⁰⁵COR¹⁰⁶; -NR¹⁰⁵COOR¹⁰⁶; -NR¹⁰⁵SO₂R¹⁰⁶; -SO₂R¹⁰⁵; -SO₃R¹⁰⁶; -SO₂NR^{105, 106} 또는 -N=N-R¹⁰⁵(여기서, R¹⁰⁵ 및 R¹⁰⁶은 서로 독립적으로 수소; C₁-C₈알킬; 또는 C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시 또는 할로젠으로 추가로 치환될 수 있는 페닐이다)이다.

<216>

R¹⁰⁴는 바람직하게는, 할로젠, 페닐 또는 나프틸로 치환될 수 있는 C₁-C₂₅알킬(여기서, 페닐 또는 나프틸은 C₁-C₈알킬 또는 C₁-C₈알콕시로 추가로 치환될 수 있다)이다. R¹⁰⁴에 대한 매우 바람직한 의미는 C₁-C₂₅알킬이다.

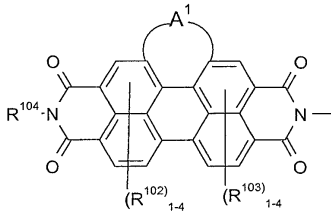
<217>

R¹⁰² 및 R¹⁰³은 바람직하게는, 서로 독립적으로 수소; C₁-C₈알킬; C₁-C₈알킬, C₁-C₈알콕시 또는 할로젠으로 치환될 수 있는 페닐 또는 나프틸; 시아노; 니트로; 할로젠; 아미노; 하이드록실; 또는 -COOR¹⁰⁵(여기서, R¹⁰⁵는 앞에서 정의한 바와 같다)이다. R¹⁰² 및 R¹⁰³에 대한 매우 바람직한 의미는 수소 또는 -COOR¹⁰⁵이다.

<218>

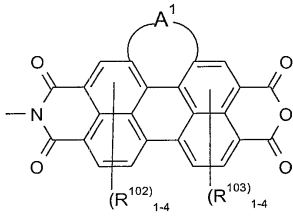
페틸렌 염료로부터 유도된 추가의 중요한 라디칼은 다음과 같다:

화학식 22



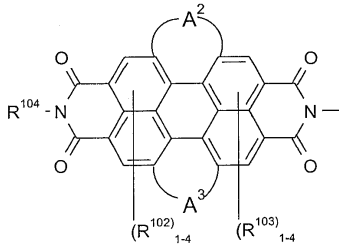
<219>

화학식 23



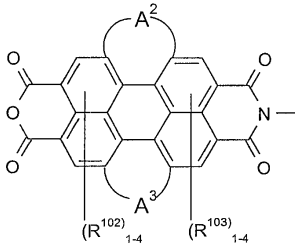
<220>

화학식 24



<221>

화학식 25



<222>

<223>

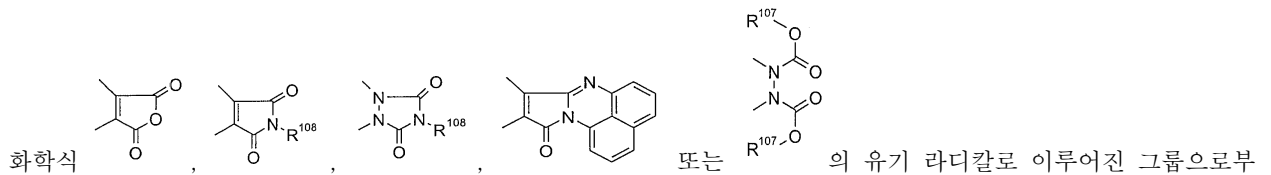
위의 화학식 22 내지 25에서,

<224>

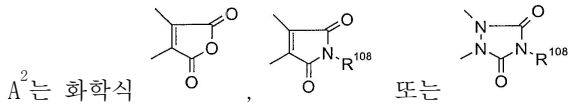
R^{102} , R^{103} 및 R^{104} 는 앞에서 정의한 바와 같고,

<225>

A^1 및 A^3 은 각각 서로 독립적으로 $-S-$, $-S-S-$, $-CH=CH-$, $R^{107}OOC-C(-)=C(-)-COOR^{107}$, $-N=N-$ 또는 $-N(R^{108})-$ 이거나,



터 선택된 결합(여기서, R^{107} 은 수소, C_1-C_{24} 알킬 또는 C_1-C_{24} 사이클로알킬이고, R^{108} 은 치환되거나 치환되지 않은 C_1-C_{24} 알킬, C_1-C_{24} 사이클로알킬, 페닐, 벤질, $-CO-C_1-C_4$ 알킬, $-CO-C_6H_5$ 또는 C_1-C_4 알킬카복실산 (C_1-C_4 알킬) 에스테르이다)이고,



A²는 화학식 , 또는 의 결합이다.

본 발명에 따르는 관능화된 나노입자는 바람직하게는 구형을 갖는다.

나노입자의 입자 크기는, 예를 들면, 10 내지 1000nm, 바람직하게는 10 내지 500nm, 보다 바람직하게는 40 내지 500nm이다. 매우 바람직한 입자 크기는 40 내지 400nm이다.

본 발명에 따르는 나노입자의 유기 함량은, 나노입자의 총 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 5 내지 80중량%, 특히 10 내지 70중량%이다.

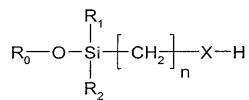
나노입자는 전형적으로 이산화규소, 산화알루미늄, 이의 불균질 혼합물 또는 혼합 산화물로서의 산화알루미늄규소이다. 본 발명에 따르는 산화알루미늄규소 나노입자는 1 내지 99금속원자%의 규소 함량을 나타낼 수 있다.

특정 용도와 관련하여, 전문가들은 바람직하게는 매트릭스 물질과 유사한 굴절률을 나타내는 입자를 사용한다. 순수한 이산화규소(n_D 1.48 내지 1.50) 또는 순수한 산화알루미늄(n_D 1.61) 또는 정수 범위의 규소 대 알루미늄 비를 갖는 산화알루미늄규소를 사용하여 굴절률이 1.48 내지 1.61인 물질을 피복시킨다.

비개질된 나노입자가 분말 또는 분산액으로서 데구사(Degussa), 한제 케미에(Hanse Chemie), 니산 케미칼스(Nissan Chemicals), 클라리언트 에이치.씨. 스타크(Clariant, H.C. Starck), 나노프로덕츠(Nanoproducts) 또는 니아콜 나노 테크놀러지스(Nyacol Nano Technologies)와 같은 여러 공급업체로부터 시판되고 있다. 시판 실리카 나노입자의 예는 데구사로부터의 에어로실(Aerosil)^R, 듀퐁(DuPont)으로부터의 루독스(Ludox)^R, 니산 케미칼로부터의 스노우텍(Snowtex)^R, 바이어(Bayer)로부터의 레바실(Levasil)^R 또는 후지 실리시아 케미칼(Fuji Silysia Chemical)로부터의 실리시아(Sylsilia)^R이다. 시판 Al₂O₃ 나노입자의 예는 니아콜 나노 테크놀러지스로부터의 니아콜^R 제품 또는 사솔(Sasol)로부터의 디스퍼럴(Disperal)^R 제품이다. 기술자들은 기상 또는 고상 반응을 위한 화염-가수분해(에어로실-공정), 플라즈마법, 아크법 및 핫-월 반응기법 및 용액계 반응을 위한 이온 교환법 및 침전법과 같은, 크기, 물리적 특성 및 조성이 상이한 입자를 이용하기 위한 널리 확립되어 있는 상이한 방법들을 인지하고 있을 것이다. 상기 방법들의 상세한 설명에 대해서는, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제 1 236 765호, 미국 특허 제5,851,507호, 제6,719,821호, 미국 특허출원 제2004-178530호 또는 미국 특허 제 2,244,325호, 국제 공개공보 제W0-A-05/026068호 및 유럽 공개특허공보 제1 048 617호를 참조한다.

표면에 적어도 화학식 1의 라디칼을 포함하는 관능화된 나노입자의 제조는, 예를 들면, 시판 실리카 또는 Al₂O₃ 나노입자와 같은 상응하는 비개질된 나노입자를 화학식 1a의 화합물과 반응시켜 수행할 수 있다.

화학식 1a



위의 화학식 1a에서,

R₀은 C₁-C₂₅알킬이고,

R₁ 및 R₂는 수소 또는 화학식 1에서 정의한 바와 같은 치환체이고,

n은 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

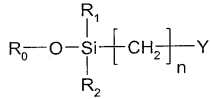
X는 -O-, -S- 또는 -N(R₃)-과 같은 관능 그룹(여기서, R₃은 수소, C₁-C₈알킬 또는 하이드록실-치환된 C₁-C₈알킬이다)이다. 바람직하게는, R₃은 수소 또는 C₁-C₄알킬, 특히 수소이다.

추가 단계에서, 나노입자와 화학식 1a의 화합물과의 반응 생성물을, 예를 들면, 에스테르화, 아미드화, 마이클 부가 또는 에폭사이드의 개환과 같은 공지된 방법으로 용이하게 유도체화하여 화학식 1의 라디칼을 포함하는 나노입자를 획득할 수 있다.

<241> 화학식 1a의 화합물과 나노입자와의 반응은 공지된 방법과 유사하게 수행할 수 있다. 반응은, 예를 들면, 에탄올과 같은 유기 매질 속에서 승온에서 수행할 수 있다. R₀이 메틸이고 R₁ 및 R₂가 메톡시인 화학식 1a의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<242> 화학식 1의 라디칼을 포함하는 나노입자의 또 다른 제조방법에 따르면, 시판 실리카 또는 Al₂O₃ 나노입자와 같은 상응하는 비개질된 나노입자를 화학식 1b의 화합물과 반응시킬 수 있다.

화학식 1b



<243>

<244> 위의 화학식 1b에서,

<245> R₀, R₁, R₂ 및 n은 화학식 1a에서 정의한 바와 같고,

<246> Y는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

<247> 화학식 1b의 화합물과 실리카 또는 Al₂O₃ 나노입자와의 반응은 공지된 방법과 유사하게 수행할 수 있다. 반응은, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO-A-03/002652호에 기재된 제조방법과 유사하게 수행할 수 있다.

<248> 화학식 16 및 17의 라디칼을 상기한 제조방법에 유사하게 도입할 수 있다. 이러한 반응은 화학식 1의 라디칼의 도입과 동시에 또는 단계적으로 수행할 수 있다.

<249> 본 발명의 관능화된 나노입자는 유기 물질, 특히 합성 중합체 또는 피막을 착색시키는 데 특히 적합하다. 나노입자를 사용함으로써, 높은 색상수(colour depth) 및, 형광 염료의 경우, 높은 형광을 획득할 수 있다. 또한, 염료는 이동에 대해 우수한 특성을 나타내고 우수한 광 안정성과 열 안정성을 나타낸다. 나노입자가 추가로 화학식 17의 화합물을 함유하는 광 안정제를 함유하는 경우, 안정성이 더욱 증가될 수 있다.

<250> 본 발명의 나노입자는 또한 유기 물질, 특히 합성 중합체 또는 피막을 위한 안정제 또는 난연제 및/또는 상용화제로서 작용할 수도 있다.

<251> 유기 물질의 예는 다음과 같다:

<252> 1. 모노올레핀 및 디올레핀의 중합체, 예를 들어 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리비닐사이클로헥산, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔 뿐만 아니라, 사이클로올레핀, 예를 들어 사이클로펜텐 또는 노르보르넨의 중합체, 폴리에틸렌(임의로 가교결합될 수 있는), 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).

<253> 폴리올레핀, 즉 선형 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 상이하게, 특히 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다:

<254> (a) 라디칼 중합(일반적으로 고압하 및 승온에서).

<255> (b) 일반적으로 주기율표의 제IVb족, 제Vb족, 제VIb족 또는 제VIII족 중의 금속 하나 이상을 함유하는 촉매를 사용하는 촉매 중합. 이들 금속은 일반적으로 π- 또는 σ-배위될 수 있는 하나 이상의 리간드, 통상적으로 옥사이드, 할라이드, 알콜레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알케닐 및/또는 아릴을 갖는다. 이들 금속 착물은 유리 형태로 존재할 수 있거나 기관 상, 통상적으로 활성화된 염화마드네슈, 염화티탄(III), 알루미늄 또는 산화규소 상에 고정될 수 있다. 이러한 촉매는 중합 매질에 가용성이거나 불용성일 수 있다. 당해 촉매는 그 자체로 중합에 사용될 수 있고, 추가의 활성화제, 통상적으로 금속 알킬, 금속 하이드라이드, 금속 알킬 할라이드, 금속 알킬 옥사이드 또는 금속 알킬옥산이 사용될 수 있고, 여기서 금속은 주기율표의 제Ia족, 제IIa족 및/또는 제IIIa족 원소이다. 활성화제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르 그룹에 의해 편리하게 개질될 수 있다. 이러한 촉매 시스템은 일반적으로 필립스(Phillips), 스탠다드 오일 인디애나(Standard Oil Indiana), 지글러(-나타)(Ziegler(-Natta)), TNZ(듀퐁), 메탈로센 또는 단일 활성화점 촉매(SSC)라고 칭명된다.

- <256> 2. 항목 1.에서 언급된 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌(예: PP/HDPE, PP/LDPE)의 혼합물 및 상이한 종류의 폴리에틸렌의 혼합물(예: LDPE/HDPE).
- <257> 3. 모노올레핀 및 디올레핀 각각의 공중합체 또는 기타 비닐 단량체와의 공중합체, 예를 들어 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과의 이의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 에틸렌/비닐사이클로hex산 공중합체, 에틸렌/사이클로올레핀 공중합체(예: COC와 같은 에틸렌/노르보르넨), 에틸렌/1-올레핀 공중합체(여기서, 1-올레핀은 동일 반응계로 생성된다), 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/비닐사이클로hex산 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머) 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔의 삼원공중합체, 예를 들어 헥사디엔, 디사이클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨 및 이러한 공중합체 서로의 혼합물 및 항목 1.에서 언급된 중합체와의 혼합물, 예를 들어 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교호 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 기타 중합체와의 이의 혼합물, 예를 들어 폴리아미드.
- <258> 4. 수소화된 이의 변형물(예: 점성 부여제)를 포함하는 탄화수소 수지(예: C₅-C₉) 및 폴리알킬렌과 전분의 혼합물.
- <259> 항목 1. 내지 4.로부터의 단독중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 아이소택틱, 반-아이소택틱 또는 어택틱을 포함하는 임의의 입체 구조를 가질 수 있고, 어택틱 중합체가 바람직하다. 입체블록 중합체도 또한 포함된다.
- <260> 5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α-메틸스티렌).
- <261> 6. 스티렌, α-메틸스티렌을 포함하는 비닐 방향족 단량체로부터 유도된 방향족 단독중합체 및 공중합체, 비닐 톨루엔의 모든 이성체, 특히 p-비닐톨루엔, 에틸 스티렌, 프로필 스티렌, 비닐 비페닐, 비닐 나프탈렌 및 비닐 안트라센의 모든 이성체, 및 이들의 혼합물. 단독중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 아이소택틱, 반-아이소택틱 또는 어택틱을 포함하는 임의의 입체 구조를 가질 수 있고, 어택틱 중합체가 바람직하다. 입체블록 중합체도 또한 포함된다.
- <262> 6a. 상기한 비닐 방향족 단량체, 및 에틸렌, 프로필렌, 디엔, 니트릴, 산, 말레산 무수물, 말레이미드, 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드로부터 선택된 공단량체를 포함하는 공중합체 또는 아크릴산 유도체 및 이의 혼합물, 예를 들어 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/에틸렌(공중합체), 스티렌/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 아크릴레이트, 스티렌/부타디엔/알킬 메타크릴레이트, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/메틸 아크릴레이트; 고충격 강도 스티렌 공중합체와 다른 중합체의 혼합물, 예를 들어 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체; 및 스티렌의 블록 공중합체, 예를 들어 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌.
- <263> 6b. 항목 6.에서 언급된 중합체의 수소화로부터 유도되는 수소화된 방향족 중합체, 특히 종종 폴리비닐사이클로hex산으로 언급되는 어택틱 폴리스티렌을 수소화시킴으로써 제조되는 폴리사이클로hex실에틸렌(PCHE)을 포함.
- <264> 6c. 항목 6a.에서 언급된 중합체의 수소화로부터 유도되는 수소화된 방향족 중합체. 단독중합체 및 공중합체는 신디오택틱, 아이소택틱, 반-아이소택틱 또는 어택틱을 포함하는 임의의 입체 구조를 가질 수 있고, 어택틱 중합체가 바람직하다. 입체블록 중합체도 또한 포함된다.
- <265> 7. 스티렌 또는 α-메틸스티렌과 같은 비닐 방향족 단량체의 그래프트 공중합체, 예를 들어 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 상의 스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴); 폴리부타디엔 상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔 상의 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; 에틸렌/폴리프로필렌/디엔 삼원공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타크릴레이트 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴 뿐만 아니라, 항목 6.에 나열된 공중합체와의 이의 혼합물, 예를 들어 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로서 공지된 공중합체 혼합물.

- <266> 8. 할로겐 함유 중합체, 예를 들어 폴리클로로프렌, 염소화된 고무, 이소부틸렌-이소프렌의 염소화되고 브롬화된 공중합체(할로부틸 고무), 염소화되거나 설포염소화된 폴리에틸렌, 에틸렌 및 염소화된 에틸렌의 공중합체, 에피클로로하이드린 단독중합체 및 공중합체, 특히 할로겐 함유 비닐 화합물의 중합체, 예를 들어 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 뿐만 아니라 이의 공중합체, 예를 들어 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로라이드/비닐 아세테이트 공중합체.
- <267> 9. α , β -불포화 산으로부터 유도된 중합체 및 이의 유도체, 예를 들어 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트; 부틸 아크릴레이트로 충격 개질된 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴.
- <268> 10. 항목 9.에 기재된 단량체 각각의 공중합체 또는 기타 불포화 단량체와의 공중합체, 예를 들어 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴/비닐 할라이드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메타크릴레이트/부타디엔 삼원공중합체.
- <269> 11. 불포화 알콜 및 아민으로부터 유도된 중합체 또는 아실 유도체 또는 이의 아세탈, 예를 들어 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레에이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 또는 폴리알릴 멜라민 뿐만 아니라, 이의 상기 항목 1.에 언급된 올레핀과의 공중합체.
- <270> 12. 사이클릭 에테르의 단독중합체 및 공중합체, 예를 들어 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 이의 비스글리시딜 에테르와의 공중합체.
- <271> 13. 폴리옥시메틸렌 및 공단량체로서 에틸렌 옥사이드를 함유하는 폴리옥시메틸렌과 같은 폴리아세탈; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질된 폴리아세탈.
- <272> 14. 폴리페닐렌 옥사이드 및 설파이드, 및 폴리페닐렌 옥사이드와 스티렌 중합체 또는 폴리아미드와의 혼합물.
- <273> 15. 한편으로는, 하이드록실 말단화 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔으로부터, 또 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된 폴리우레탄 뿐만 아니라 이의 전구체.
- <274> 16. 디아민 및 디카복실산으로부터 및/또는 아미노카복실산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드, 예를 들어 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 출발하는 방향족 폴리아미드; 개질제로서 엘라스토머를 사용하거나 사용하지 않고 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드, 예를 들어 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 또한 상기한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프트된 엘라스토머의 블록 공중합체; 또는 폴리에테르, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜과 폴리아미드의 블록 공중합체; 뿐만 아니라 EPDM 또는 ABS로 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 처리 동안 축합된 폴리아미드(RIM 폴리아미드 시스템).
- <275> 17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리하이단토인 및 폴리벤즈이미다졸.
- <276> 18. 디카복실산 및 디올로부터 및/또는 하이드록시카복실산 또는 상응하는 락톤으로부터 유도된 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올사이클로헥산 테레프탈레이트, 폴리알킬렌 나프탈레이트(PAN) 및 폴리하이드록시벤조에이트 뿐만 아니라, 하이드록실 말단화 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르; 및 또한 폴리카보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르.
- <277> 19. 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트.
- <278> 20. 폴리케톤.
- <279> 21. 폴리설폰, 폴리에테르 설폰 및 폴리에테르 케톤.
- <280> 22. 한편으로는 알데히드로부터, 또 다른 한편으로는 페놀, 우레아 및 멜라민으로부터 유도된 가교결합된 중합체, 예를 들어 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지.
- <281> 23. 건조 및 비건조 알키드 수지.

- <282> 24. 가교결합제로서 다가 알콜 및 비닐 화합물을 사용하여 포화되고 불포화된 디카복실산의 코폴리에스테르로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지.
- <283> 25. 치환된 아크릴레이트로부터 유도된 가교결합 가능한 아크릴 수지, 예를 들어 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트.
- <284> 26. 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지와 가교결합된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지.
- <285> 27. 지방족, 지환족, 헤테로사이클릭 또는 방향족 글리시딜 화합물로부터 유도된 가교결합된 에폭시 수지, 예를 들어 촉진제를 사용하거나 사용하지 않고 무수물 또는 아민과 같은 통상의 경화제와 가교결합된, 비스페놀 A 및 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르의 생성물.
- <286> 28. 셀룰로즈, 고무, 젤라틴 및 화학적으로 개질된 균질한 이의 유도체와 같은 천연 중합체, 예를 들어 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 프로피오네이트 및 셀룰로즈 부티레이트, 또는 메틸 셀룰로즈와 같은 셀룰로즈 에테르; 뿐만 아니라 로진 및 이들의 유도체.
- <287> 29. 상기한 중합체의 블렌드(폴리블렌드), 예를 들어 PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC.
- <288> 30. 순수한 단량체성 화합물 또는 이러한 단량체성 화합물의 혼합물인 천연 및 합성 유기 물질, 예를 들어 광유, 동물성 및 식물성 지방, 오일 및 왁스, 또는 통상적으로 방사 조성물로서 사용되는, 합성 에스테르(예: 프탈레이트, 아디페이트, 포스페이트 또는 트리멜리테이트) 및 또한 합성 에스테르와 광유와의 특정 중량비의 혼합물을 기준으로 하는 오일, 지방 및 왁스 뿐만 아니라 이러한 물질의 수성 에멀전.
- <289> 31. 천연 또는 합성 고무의 수성 에멀전, 예를 들어 카복실화 스티렌/부타디엔 공중합체의 천연 라텍스(들).
- <290> 32. 상기한 중합체 또는 블렌드의 예비중합체성 단량체 또는 올리고머.
- <291> 33. 희석제, 반응성(예: 가교결합성) 희석제 또는 중합 가능하거나 가교결합성 단량체 또는 이들 모두의 혼합물 중의 콜로이드성 나노 입자의 안정한 액체 현탁액으로서 졸, 특히 유기졸.
- <292> 따라서, 본 발명은 유기 물질[성분(a)] 및 본 발명에 따르는 관능화된 나노입자[성분(b)]를 포함하는 조성물에 관한 것이기도 하다.
- <293> 바람직한 유기 물질은 중합체, 예를 들면, 나노복합재용 예비중합체, 특히 합성 중합체, 예를 들면, 열가소성 중합체이다. 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리올레핀이 특히 바람직하다. 바람직한 폴리올레핀의 예는 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌이다.
- <294> 조성물이 피복 조성물이고 성분(a)가 유기 필름 형성 결합제인 조성물이 특별히 중요하다.
- <295> 경화후 투명 피막을 생성하는 투명 피복 조성물이 특별히 중요하다.
- <296> 피복 조성물은 바람직하게는 피복 물질 또는 도료, 특히 수성 피복 물질 또는 수성 도료이다.
- <297> 피복 물질의 예는 락커, 도료 또는 바니쉬이다. 이들은, 다른 임의 성분 이외에, 항상 유기 필름 형성 결합제를 함유한다.
- <298> 바람직한 유기 필름 형성 결합제는 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 아미노 수지, 아크릴 수지, 아크릴 공중합체 수지, 폴리비닐 수지, 페놀계 수지, 스티렌/부타디엔 공중합체 수지, 비닐/아크릴 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, UV-경화성 수지 또는 알키드 수지이거나 이들 수지 중의 둘 이상의 혼합물 또는 이들 수지 또는 이들 수지의 혼합물의 수성 염기성 또는 산성 분산액 또는 이들 수지 또는 이들 수지의 혼합물의 수성 에멀전이다.
- <299> 수성 피복 조성물용 유기 필름 형성 결합제, 예를 들면, 알키드 수지, 아크릴 수지, 2성분 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 통상적으로 포화된 폴리에스테르 수지, 수-희석성 페놀계 수지 또는 유도된 분산액, 수-희석성 우레아 수지, 비닐/아크릴 공중합체 수지 및, 예를 들면, 에폭시 아크릴레이트계 하이브리드 시스템이 특히 중요하다.
- <300> 보다 구체적으로는, 알키드 수지는, 임의로 수-희석성 멜라민 수지와 함께, 공기 건조 형태 또는 스토빙 시스템

형태로 사용될 수 있는 수-회석성 알키드 수지 시스템일 수 있으며, 당해 시스템은 또한 아크릴 수지 또는 이의 공중합체와 비닐 아세테이트를 기본으로 하는 수성 분산액 등과 함께 임의로 사용되는 산화 건조, 공기 건조 또는 스토빙 시스템일 수 있다.

- <301> 아크릴 수지는 순수한 아크릴 수지, 에폭시 아크릴레이트 하이브리드 시스템, 아크릴산 또는 아크릴산 에스테르 공중합체, 비닐 수지와와의 배합물 또는 비닐 단량체, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 스티렌 또는 부타디엔과의 공중합체일 수 있다. 이들 시스템은 공기 건조 시스템 또는 스토빙 시스템일 수 있다.
- <302> 적절한 폴리아민 가교결합체와 함께, 수-회석성 에폭시 수지는 탁월한 기계적 및 화학적 내성을 나타낸다. 액체 에폭시 수지가 사용되는 경우, 유기 용매를 수성 시스템에 첨가하는 것을 생략할 수 있다. 고체 수지 또는 고체 수지 분산액을 사용하면 통상적으로 필름 형성을 향상시키기 위해 소량의 용매를 첨가하는 것이 필요하다.
- <303> 바람직한 에폭시 수지는 방향족 폴리올을 기본으로 하는 것, 특히 비스페놀을 기본으로 하는 것이다. 에폭시 수지는 가교결합체와 함께 사용된다. 후자는 특히 아미노- 또는 하이드로시-관능성 화합물, 산, 산 무수물 또는 루이스 산일 수 있다. 이의 예는 폴리아민, 폴리아미노아미드, 폴리설파이드계 중합체, 폴리페놀, 불화붕소 및 이의 착화합물, 폴리카복실산, 1,2-디카복실산 무수물 또는 피로멜리트산 이무수물이다.
- <304> 폴리우레탄 수지는 한편으로는 말단 하이드록실 그룹을 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리부타디엔으로부터 유도되고, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된다.
- <305> 바람직하게는, 폴리우레탄은 한편으로는 말단 하이드록실 그룹을 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리부타디엔으로부터, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 동일 반응계내에서 제조된다.
- <306> 적합한 폴리비닐 수지의 예는 폴리비닐부티랄, 폴리비닐 아세테이트 또는 이의 공중합체이다.
- <307> 적합한 페놀계 수지는 제조 동안 페놀이 주성분인 합성 수지, 즉 특히 페놀-, 크레졸- 크실레놀- 및 레조르시놀-형 알데히드 수지, 알킬페놀계 수지 및 페놀과 아세트알데히드, 푸르푸롤, 아크롤레인 또는 기타 알데히드와의 축합 생성물이다. 개질된 페놀계 수지도 바람직하다.
- <308> UV-(자외선) 경화성 수지는 하나 이상의 올레핀성 이중결합을 함유할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체성) 또는 비교적 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중결합을 함유하는 단량체의 예는 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트이다. 기타의 예는 아크릴니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 에스테르, 예를 들면, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬스티렌 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리텐 클로라이드이다.
- <309> 두 개 이상의 이중결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 및 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트, 트리아릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트이다.
- <310> 비교적 고분자량(올리고머성) 다중불포화 화합물의 예는 아크릴화 에폭시 수지 및 아크릴화 또는 비닐 에테르-또는 에폭시-관능성 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는 일반적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 이외에, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭사이드 주쇄를 갖는 말레이이트-말단화된 올리고머를 사용하는 것도 가능하다. 국제 공개공보 제WO-A-90/01512호에 기재된 바와 같이 비닐 에테르 그룹을 갖는 중합체 및 올리고머의 배합물이 특히 적합하다. 그러나, 말레산 및 비닐 에테르로 관능화된 단량체의 공중합체도 적합하다.
- <311> 또한, 하나 이상의 유리 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하는 화합물이 적합하다. 이들 화합물에서, 유리 라디칼 중합성 이중 결합은 바람직하게는 (메트)아크릴로일 그룹 형태이다. (메트)아크릴로일 및 (메트)아크릴은 각각 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일 및 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다. 바람직하게는, 적어도 2개의 중합성 이중 결합이 (메트)아크릴로일 그룹의 형태로 분자내에 존재한다. 해당 화합물은, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴레이트의 (메트)아크릴로일-관능성 올리고머성 및/또는 중합체성 화합물을 포함할 수 있다. 이 화합물의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 300 내지 10000, 바람직하게는 800 내지 10000일 수 있다. 유리 라디칼 중

합성 이중 결합을 (메트)아크릴로일 그룹의 형태로 바람직하게 함유하는 화합물은 통상의 방법으로, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴레이트를 (메트)아크릴산과 반응시켜 수득할 수 있다. 이들 및 다른 제조방법이 문헌에 기재되어 있으며, 당해 기술분야의 숙련가들에게 공지되어 있다. 이러한 종류의 불포화 올리고머를 예비중합체라고도 할 수 있다.

<312> 관능화된 아크릴레이트도 적합하다. 이러한 관능화된 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체의 주쇄(기체 중합체)를 형성하는 데 통상적으로 사용되는 적합한 단량체의 예는 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등이다. 추가로, 관능성 중합체를 제공하기 위해 중합 동안 적당량의 관능성 단량체를 공중합시킨다. 산-관능화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 산-관능성 단량체를 사용하여 수득된다. 하이드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 하이드록시-관능성 단량체, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 및 3,4-디하이드록시부틸 메타크릴레이트로부터 형성된다. 에폭시-관능화된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 에폭시-관능성 단량체, 예를 들면, 글리시딜 메타크릴레이트, 2,3-에폭시부틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 메타크릴레이트, 2,3-에폭시사이클로헥실 메타크릴레이트, 10,11-에폭시운데실 메타크릴레이트 등을 사용하여 수득된다. 유사하게, 예를 들면, 이소시아네이트-관능화된 중합체는 이소시아네이트-관능화된 단량체, 예를 들면, 메타-이소프로페닐- α, α -디메틸벤질 이소시아네이트로부터 제조될 수 있다.

<313> 특히 적합한 화합물은, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 일관능성 또는 다관능성 카복실산과 폴리올 또는 폴리에폭사이드와의 에스테르, 및 쇠 또는 측쇄 그룹에 에틸렌성 불포화 그룹을 함유하는 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체 및 또한 이러한 중합체 중의 하나 이상의 혼합물이다.

<314> 적합한 일관능성 또는 다관능성 불포화 카복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 말레산, 푸마르산, 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀렌산 또는 올레산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

<315> 그러나, 포화 디카복실산 또는 폴리카복실산을 불포화 카복실산과의 혼합물로 사용하는 것도 가능하다. 적합한 포화 디카복실산 또는 폴리카복실산의 예는 테트라클로로프탈산, 테트라브로모프탈산, 프탈산, 트리멜리트산, 헵탄디카복실산, 세박산, 도데칸디카복실산, 헥사하이드로프탈산 등을 포함한다.

<316> 적합한 폴리올은 방향족 폴리올 및, 특히 지방족 및 지환족 폴리올을 포함한다. 방향족 폴리올의 바람직한 예는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시비페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판 및 또한 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 상기한 폴리올, 예를 들면, 방향족 폴리올을 기본으로 하는 것 및 에피클로로하이드린이다. 추가의 적합한 폴리올은 중합체 쇠 또는 측쇄 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 폴리하이드록시알킬 메타크릴레이트 또는 이의 공중합체를 포함한다. 추가의 적합한 폴리올은 하이드록실 말단 그룹을 함유하는 올리고에스테르이다.

<317> 지방족 및 지환족 폴리올의 예는 탄소수가 바람직하게는 2 내지 12인 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 분자량이 바람직하게는 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

<318> 폴리올은 하나 이상의 상이한 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 전체적으로 에스테르화될 수 있으며, 부분 에스테르에서의 유리 하이드록실 그룹은 개질, 예를 들면, 다른 카복실산으로 에테르화 또는 에스테르화될 수 있다. 이러한 에스테르의 예는, 예를 들면, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨

테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 개질된 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물이다.

<319> 적합한 UV-경화성 수지는 동일하거나 상이한 불포화 카복실산과 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드를 포함한다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디-β-아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β-아미노에톡시)- 또는 디(β-아미노프로폭시)에탄올을 포함한다. 추가의 적합한 폴리아민은 가능하게는 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β-메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[(β-하이드록시에톡시)에틸]아크릴아미드이다.

<320> 적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는, 예를 들면, 말레산과 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 다른 디카복실산으로 일부 대체할 수 있다. 이들은 에틸렌성 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용할 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산과 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민, 특히 예를 들면, 탄소수 6 내지 20의 비교적 장쇄인 것으로부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄의 예는 각각 포화 또는 불포화 디이소시아네이트와 불포화 또는 포화 디올로부터 합성된 것이다.

<321> 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이들의 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체의 예는 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 비닐 클로라이드이다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 함유하는 중합체도 공지되어 있다. 이들은, 예를 들면, 노블라게 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물, 비닐 알콜의 단독중합체 또는 공중합체 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이의 하이드록시알킬 유도체 또는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있다.

<322> UV-경화성 수지는 단독으로 사용되거나 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다. 폴리올 (메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<323> 또한, 본 발명의 조성물에 결합제를 가할 수 있는데, 이것은 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질인 경우에 특히 적합하다. 결합제의 양은, 전체 고체를 기준으로 하여, 예를 들면, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%일 수 있다. 결합제는 사용 분야 및 그 분야에 필요한 특성, 예를 들면, 수성 및 유기 용매 시스템에서의 현상성, 기재에 대한 접착성 및 산소 민감도에 따라 선택한다.

<324> 불포화 화합물은 또한 비-광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물로 사용될 수 있다. 이들은, 예를 들면, 물리적 건조 중합체 또는 유기 용매 중의 이들의 용액, 예를 들면, 니트로셀룰로즈 또는 셀룰로즈 아세토부티레이트일 수 있다. 그러나, 이들은 화학적 경화 및/또는 열경화성 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드 또는 멜라민 수지일 수도 있다. 멜라민 수지란 멜라민의 축합물(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민) 뿐만 아니라 멜라민 유도체의 축합물도 의미한다. 일반적으로, 성분은 열가소성 또는 열경화성 수지, 주로 열경화성 수지를 기본으로 하는 필름 형성 결합제를 포함한다. 이의 예는 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀, 멜라민, 에폭시 및 폴리우레탄 수지 및 이들의 혼합물이다. 열경화성 수지를 추가로 사용하는 것이 하이브리드 시스템으로서 공지된 것에 사용하는 데 중요하며, 이는 광중합되고 또한 열가교결합될 수 있다.

<325> 성분(a)는, 예를 들면, 하나 이상의 유리 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하고 부가 반응 및/또는 축합 반응 측면에서 반응성인 적어도 하나의 다른 관능 그룹(예는 상기한 바와 같음)을 추가로 함유하는 화합물(a1), 하나 이상의 유리 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하고 부가 반응 및/또는 축합 반응 측면에서 반응성인 적어도 하나의 다른 관능 그룹을 추가로 함유하며, 추가의 반응성 관능 그룹이 성분(a1)의 추가의 반응성 관능 그룹에 상보적이거나 이에 반응성인 화합물(a2), 경우에 따라, 유리 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는 성분(a1) 또는 성분(a2)로부터의 관능 그룹에 대해 부가 반응 및/또는 축합 반응 측면에서 반응성인 적어도 하나의 관능 그

룹을 함유하는 적어도 하나의 단량체성, 올리고머성 및/또는 중합체성 화합물(a3)을 포함하는 피복 조성물을 포함할 수 있다.

<326> 성분(a2)는 각각의 경우 성분(a1)에 대해 반응성이거나 상보적인 그룹을 갖는다. 이러한 맥락에서, 각각의 경우, 하나의 성분에 상이한 종류의 관능 그룹이 존재할 수 있다. 성분(a3)에는, 부가 반응 및/또는 축합 반응 측면에서 반응성이고 유리 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는 성분(a1) 또는 성분(a2)의 관능 그룹과 반응할 수 있는 관능 그룹을 함유하는 추가의 성분이 있다. 이러한 성분(a1), (a2), (a3)의 배합물의 예를 국제 공개공보 제W0-A-99/55785호에서 찾아볼 수 있다. 적합한 반응성 관능 그룹의 예는, 예를 들면, 하이드록실, 이소시아네이트, 에폭사이드, 무수물, 카복실 및 차단된 아미노 그룹으로부터 선택된다. 예는 앞에 기재되어 있다.

<327> 바람직하게는, 성분(b)는, 유기 물질의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 80%, 특히 1 내지 50%, 예를 들면, 2 내지 20%의 양으로 유기 물질에 첨가된다.

<328> 본 발명에 따르는 조성물은 성분(a)와 성분(b) 이외에, 예를 들면, 안료, 염료, 충전제, 유동 조절제, 분산제, 틱소트로프제, 접착 촉진제, 산화방지제, 광 안정제 및 경화 촉매로 이루어진 그룹으로부터의 추가의 첨가제를 함유할 수 있으며, 예는 다음과 같다:

<329> 1. 산화방지제

<330> 1.1. 알킬화 모노페놀, 예를 들어 2,6-디-3급 부틸-4-메틸페놀, 2-3급 부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디사이클로헥센-4-메틸페놀, 2-(α -메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리사이클로헥실페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-메톡시메틸페놀, 선형이거나 측쇄로서 분지된 노닐페놀, 예를 들어 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)페놀 및 이의 혼합물.

<331> 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를 들어 2,4-디옥틸티오메틸-6-3급 부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

<332> 1.3. 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들어 2,6-디-3급 부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-3급 부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급 아밀하이드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-3급 부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)아디페이트.

<333> 1.4. 토크페롤, 예를 들어 α -토크페롤, β -토크페롤, γ -토크페롤, δ -토크페롤 및 이의 혼합물(비타민 E).

<334> 1.5. 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들어 2,2'-티오비스(6-3급 부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급 부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급 부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-2급 아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)디설파이드.

<335> 1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(6-3급 부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-3급 부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-3급 부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-3급 부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-3급 부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-3급 부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-3급 부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-3급 부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅도부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-3급 부틸-4'-하이드록시페닐)부티레이트], 비스(3-3급 부틸-4-하이드록시-5-메틸-페닐)디사이클로펜타디엔, 비스[2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-3급 부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅도부탄, 1,1,5,5-테트라(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄.

<336> 1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들어 3,5,3',5'-테트라-3급 부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르, 옥타데실-4-하이드록시-3,5-디메틸벤질머캅도아세테이트, 트리데실-4-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질머캅도아세테

이트, 트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)아민, 비스(4-3급 부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)설펜이드, 이소옥틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질머캅토아세테이트.

- <337> 1.8. 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들어 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-3급 부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트.
- <338> 1.9. 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예를 들어 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)페놀.
- <339> 1.10. 트리아진 화합물, 예를 들어 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이드, 1,3,5-트리스(4-3급 부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이드, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)-헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시벤질)이소시아누레이드.
- <340> 1.11. 벤질포스포네이트, 예를 들어 디메틸-2,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-3급 부틸-4-하이드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포산의 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.
- <341> 1.12. 아실아미노페놀, 예를 들어 4-하이드록시라우르아닐리드, 4-하이드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트.
- <342> 1.13. 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이드, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥스아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄과 β -(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르.
- <343> 1.14. 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이드, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥스아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄; 3,9-비스[2-{3-(3-3급 부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸과 β -(5-디-3급 부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 에스테르.
- <344> 1.15. 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이드, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥스아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄과 β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르.
- <345> 1.16. 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이드, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥스아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄과 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐 아세트산의 에스테르.
- <346> 1.17. β -(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들어 N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)트리메틸

렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥스아미드[Naugard^RXL-1, 공급원: 유니로얄(Uniroyal)].

<347> 1.18. 아스코르브산(비타민 C).

<348> 1.19. 아민계 산화방지제, 예를 들어 N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2급 부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디사이클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-사이클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔설파모일)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-2급 부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-3급 옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예를 들어 p,p'-디-3급 옥틸디페닐아민, 4-n-부틸아미노페놀, 4-부티릴아미노페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-3급 부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아니드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 3급 옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노- 및 디알킬화 3급 부틸/3급 옥틸디페닐 아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 이소프로필/이소헥실디페닐아민의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 3급 부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디하이드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노- 및 디알킬화 3급 부틸/3급 옥틸페노티아진의 혼합물, 모노- 및 디알킬화 3급 옥틸페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔.

<349> 2. 자외선 흡수제 및 광 안정제

<350> 2.1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들어 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급 부틸-5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α, α-디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-3급 부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-2H-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300의 에스테르교환 생성물; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ (여기서, R은 3'-3급 부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐이다), 2-[2'-하이드록시-3'-(α, α-디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]벤조트리아졸; 2-[2'-하이드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α, α-디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸.

<351> 2.2. 2-하이드록시벤조페논, 예를 들어 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체.

<352> 2.3. 치환된 벤조산 및 치환되지 않은 벤조산의 에스테르, 예를 들어 4-3급 부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-3급 부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-3급 부틸페닐, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급 부틸 4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트.

<353> 2.4. 아크릴레이트, 예를 들어 에틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 이소옥틸 α-시아노-β,β-디페닐아크릴레이트, 메틸 α-카보메톡시신나메이트, 메틸 α-시아노-β-메틸-p-메톡시신나메이트, 부틸 α-시아노-β-

메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α-카보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β-카보메톡시-β-시아노비닐)-2-메틸인돌린.

<354> 2.5. 니켈 화합물, 예를 들어 n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-사이클로헥실디에탄올아민과 같은 추가의 리간드를 갖거나 갖지 않는, 1:1 또는 1:2 착물과 같은 2,2'-티오비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착물, 니켈 디부틸디티오카바메이트, 모노알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 또는 에틸 에스테르의 니켈 염, 4-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질포스포산의 니켈 염, 케톡심, 예를 들어 2-하이드록시-4-메틸페닐운데실케톡심의 니켈 착물, 추가의 리간드를 갖거나 갖지 않는 1-페닐-4-라우로일-5-하이드록시피라졸의 니켈 착물.

<355> 2.6. 입체장애 아민, 예를 들어 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급 옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 사이클릭 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸-4-피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-(2-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4,5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 선형 또는 사이클릭 축합물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시- 및 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-사이클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 축합물 뿐만 아니라 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS Reg. No. [136504-96-6]); 1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진의 축합물 뿐만 아니라 N,N-디부틸아민 및 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4,5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-사이클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로-[4,5]데칸과 에피클로로하이드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카보닐)-2-(4-메톡시페닐)에탄, N,N'-비스-포르틸-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-하이드록시피페리딘의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)]실록산, 말레산 무수물-α-올레핀 공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘의 반응 생성물.

<356> 2.7. 옥스아미드, 예를 들어 4,4'-디옥틸옥시옥스아닐리드, 2,2'-디에톡시옥스아닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급 부톡스아닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급 부톡스아닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥스아닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥스아미드, 2-에톡시-5-3급 부틸-2'-에톡스아닐리드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급 부톡스아닐리드와의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이치환된 옥스아닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥스아닐리드의 혼합물.

<357> 2.8. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들어 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-하이드록시프로필)-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진,

2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-도데실옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-하이드록시프로필옥시]페닐)-4,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

<358> 3. 금속 불활성화제, 예를 들어 N,N'-디페닐옥사아미드, N-살리실랄-N'-살리실로일 하이드라진, N,N'-비스(살리실로일)하이드라진, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리텐)옥살릴 디하이드라지드, 옥사아닐리드, 이소프탈로일 디하이드라지드, 세바코일 비스페닐하이드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐 디하이드라지드.

<359> 4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들어 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴펜타에리트릴톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급 부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트릴톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸페닐)펜타에리트릴톨 디포스파이트, 비스(2,4-디퀴벌페닐)펜타에리트릴톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급 부틸-4-메틸페닐)펜타에리트릴톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트릴톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)펜타에리트릴톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(3급 부틸페닐)펜타에리트릴톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급 부틸페닐) 4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2',2"-니트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-3급 부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란.

<360> 5. 하이드록실아민, 예를 들어 N,N-디벤질하이드록실아민, N,N-디에틸하이드록실아민, N,N-디옥틸하이드록실아민, N,N-디라우릴하이드록실아민, N,N-디테트라데실하이드록실아민, N,N-디헥사데실하이드록실아민, N,N-디옥타데실하이드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실하이드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실하이드록실아민, 수소화 우지 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민.

<361> 6. 니트론, 예를 들어 N-벤질- α -페닐니트론, N-에틸- α -메틸니트론, N-옥틸- α -헵틸니트론, N-라우릴- α -운데실니트론, N-테트라데실- α -트리데실니트론, N-헥사데실- α -펜타데실니트론, N-옥타데실- α -헵타데실니트론, N-헥사데실- α -헵타데실니트론, N-옥타데실- α -펜타데실니트론, N-헵타데실- α -헵타데실니트론, N-옥타데실- α -헥사데실니트론, 수소화 우지 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민으로부터 유도된 니트론.

<362> 7. 티오시너지스트, 예를 들어 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

<363> 8. 퍼옥사이드 스캐빈저, 예를 들어 β -티오디프로피온산의 에스테르, 예를 들어 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드, 펜타에리트릴톨 테트라키스(β -도데실머캅토)프로피오네이트.

<364> 9. 폴리아미드 안정제, 예를 들어 요오다이드 및/또는 인 화합물과 배합된 구리 염 또는 2가 망간 염.

<365> 10. 염기성 보조안정제, 예를 들어 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이드, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염, 예를 들어 칼슘 스테아레이트, 아연 스테아레이트, 마그네슘 베헤네이트, 마그네슘 스테아레이트, 나트륨 니시놀레이드 및 칼륨 팔미테이트, 안티몬 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트.

<366> 11. 핵형성제, 예를 들어 무기 물질, 예를 들어 텔륨, 금속 산화물, 예를 들어 이산화티탄 또는 산화망간, 바람직하게는 알칼리 토금속의 포스페이트, 카보네이트 또는 설페이트; 유기 화합물, 예를 들어 모노- 또는 폴리카복실산 및 이의 염, 예를 들어 4-3급 부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 나트륨 석시네이트 또는 나트륨 벤조에이트; 중합체성 화합물, 예를 들어 이온성 공중합체(이오노머). 1,3:2,4-비스(3',4'-디메틸벤질리텐)소르비톨, 1,3:2,4-디(파라메틸디벤질리텐)소르비톨 및 1,3:2,4-디(벤질리텐)소르비톨이 특히 바람직하다.

<367> 12. 충전제 및 강화제, 예를 들어 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 유리구, 석면, 활석, 고령토, 운모, 황산 바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 목분(들) 또는 기타 천연 제품의 섬유, 합성 섬유.

- <368> 13. 기타 첨가제, 예를 들어 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동학 첨가제, 촉매, 유동 조절제, 광학 증백제, 방화제, 대전방지제 및 발포제.
- <369> 14. 벤조푸라논 및 인돌리논, 예를 들어 미국 특허 제4,325,863호, 미국 특허 제4,338,244호, 미국 특허 제5,175,312호, 미국 특허 제5,216,052호, 미국 특허 제5,252,643호, 독일 공개특허공보 제4316611호, 독일 공개특허공보 제4316622호, 독일 공개특허공보 제4316876호, 유럽 공개특허공보 제0589839호 또는 유럽 공개특허공보 제0591102호에 기재된 것들 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 5,7-디-3급 부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]-벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-3급 부틸-3-(4-[2-하이드록시에톡시]페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-3급 부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온.
- <370> 추가의 첨가제는 착색시키고자 하는 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 0.01 내지 10%의 농도로 첨가한다.
- <371> 성분(b) 및, 경우에 따라, 추가의 첨가제를 중합체성 유기 물질에 혼입하는것은 공지된 방법으로, 예를 들면, 성형 전이나 성형 동안 수행하거나, 용해되거나 분산된 화합물을 중합체성 유기 물질에 도포한 다음, 경우에 따라 용매를 서서히 증발시켜 수행한다. 성분(b)는 또한, 예를 들면, 성분(b)를 5 내지 50중량% 함유하는 마스터 배치 또는 콜로이드성 졸 또는 유기졸의 형태로 착색시키고자 하는 물질에 첨가할 수 있다.
- <372> 성분(b)는 또한 중합 전이나 중합 동안 또는 가교결합 전에 첨가할 수 있다.
- <373> 성분(b)는 순수한 형태로 착색시키고자 하는 물질에 혼입시키거나, 왁스, 오일 또는 중합체에 캡슐화시킬 수 있다.
- <374> 성분(b)는 또한 착색시키고자 하는 물질에 분무시킬 수도 있다.
- <375> 이렇게 하여 상기한 바와 같이 처리된 물질은 다양한 형태로, 예를 들면, 필름, 섬유, 리본, 성형체, 프로파일, 피막으로서 또는 도료용 결합제, 접착제 또는 시멘트로서 사용될 수 있다.
- <376> 본 발명의 추가의 양태는 유기 물질용 착색제로서의 본 발명에 따르는 관능화된 나노입자의 용도이다.
- <377> 추가로, 본 발명은 본 발명에 따르는 관능화된 나노입자를 유기 물질에 혼입시키거나 도포함을 포함하는, 유기 물질을 착색시키는 방법을 제공한다.
- <378> 본 발명의 추가의 양태는 표면용 피복 조성물에서 피막의 강화제 및 내스크래치성 개선제로서의 성분(b)의 추가의 용도이다.
- <379> 또한, 본 발명은 성분(a)와 성분(b)를 포함하는 피복 조성물을 기재에 도포한 다음 건조 및/또는 경화시킴을 포함하는, 기재를 보호하는 방법에 관한 것이다.
- <380> 또 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따르는 관능화된 나노입자를, 인쇄 잉크 또는 인쇄 잉크 농축물의 총 중량을 기준으로 하여, 유리하게는 0.01 내지 75중량%, 바람직하게는 0.1 내지 50중량%, 특히 1 내지 40중량%, 보다 특히 1 내지 25중량%의 농도로 포함하는 인쇄 잉크, 인쇄 잉크 농축물 또는 잉크젯 잉크에 관한 것이기도 하다. 이는, 예를 들면, 전자사진, 요판 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄 또는 활판 인쇄에 사용될 수 있다.
- <381> 인쇄 잉크는, 예를 들면, 관능화된 나노입자, 결합제 및 임의로 용매 및/또는 임의로 물 및 첨가제를 포함하는 액체 또는 페이스트형 분산액이다. 액체 인쇄 잉크에서, 결합제 및, 경우에 따라, 첨가제는 일반적으로 용매에 용해된다. 브룩필드 점도계(Brookfield viscometer)에서의 통상의 점도는 액체 인쇄 잉크의 경우, 예를 들면, 20 내지 5000mPa.s, 예를 들면, 20 내지 1000mPa.s이다. 페이스트형 인쇄 잉크의 경우, 점도값은, 예를 들면, 1 내지 100Pa.s, 바람직하게는 5 내지 50Pa.s이다. 당해 기술분야의 숙련가들은 인쇄 잉크의 성분 및 조성에 대해 친숙할 것이다.
- <382> 적합한 인쇄 잉크는 용제계 인쇄 잉크 및 수성 인쇄 잉크 둘 다이다. 수성 인쇄 잉크가 바람직하다.
- <383> 적합한 수성 또는 용제계 인쇄 잉크 조성물은, 예를 들면, 관능화된 나노입자, 분산제 및 결합제를 포함한다.
- <384> 고려되는 분산제는, 예를 들면, 통상의 분산제, 예를 들면, 하나 이상의 아릴설포산/포름알데히드 축합 생성물을 기본으로 하거나 하나 이상의 수용성 옥스알킬화 페놀을 기본으로 하는 수용성 분산제, 비이온성 분산제 또

는 중합체성 산을 포함한다.

- <385> 아릴설폰산/포름알데히드 축합 생성물은, 예를 들면, 나프탈렌 자체 또는 나프탈렌 함유 혼합물과 같은 방향족 화합물을 설폰화한 다음 생성된 아릴설폰산을 포름알데히드와 축합시켜 수득할 수 있다. 이러한 분산제는 공지되어 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제5,186,846호 및 독일 공개특허공보 제197 27 767호에 기재되어 있다. 적합한 옥스알킬화 페놀도 마찬가지로 공지되어 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제4,218,218호 및 독일 공개특허공보 제197 27 767호에 기재되어 있다. 적합한 비이온성 분산제는, 예를 들면, 알킬렌 옥사이드 부가물, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트 또는 비닐 알콜의 중합 생성물 및 비닐 피롤리돈과 비닐 아세테이트 및/또는 비닐 알콜과의 공중합체 또는 삼원공중합체이다. 또한, 분산제와 결합제 둘 다로서 작용하는 중합체성 산을 사용할 수 있다.
- <386> 언급할 수 있는 적합한 결합제 성분의 예는 아크릴레이트 그룹 함유, 비닐 그룹 함유 및/또는 에폭시 그룹 함유 단량체, 예비중합체 및 중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가의 예는 멜라민 아크릴레이트 및 실리콘 아크릴레이트이다. 아크릴레이트 화합물은 비이온성 개질(예를 들면, 아미노 그룹이 제공됨)되거나 이온성 개질(산 그룹 또는 암모늄 그룹이 제공됨)될 수 있으며, 수성 분산액 또는 에멀전 형태로 사용될 수 있다(예를 들면, 유럽 공개특허공보 제704 469호, 제12 339호). 추가로, 목적하는 점도를 수득하기 위해, 무용매 아크릴레이트 중합체를 소위 반응성 희석제, 예를 들면, 비닐 그룹 함유 단량체와 혼합할 수 있다. 추가의 적합한 결합제 성분은 에폭시 그룹 함유 화합물이다.
- <387> 인쇄 잉크는 또한, 예를 들면, 가용화제, 예를 들면, ε-카프로락탐을 포함할 수 있다.
- <388> 인쇄 잉크는 특히, 점도 조절을 목적으로, 천연 또는 합성 기원의 증점제를 포함할 수 있다. 증점제의 예는 시판 알기네이트 증점제, 전분 에테르 또는 구주콩가루 에테르(locust bean flour ether), 특히 나트륨 알기네이트 자체 또는 이와 개질된 셀룰로즈, 예를 들면, 메틸-, 에틸-, 카복시메틸-, 하이드록시에틸-, 메틸하이드록시에틸-, 하이드록시프로필- 또는 하이드록시프로필메틸-셀룰로즈와의 혼합물, 특히 카복시메틸셀룰로즈를 바람직하게는 20 내지 50중량% 갖는 것을 포함한다. 언급할 수 있는 합성 증점제는, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴산 또는 폴리(메트)아크릴아미드를 기본으로 하는 것이다.
- <389> 잉크는 이러한 증점제를, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 2중량%, 특히 0.01 내지 1중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량%의 양으로 포함한다.
- <390> 또한, 잉크는 완충 물질, 예를 들면, 보락스, 보레이트, 포스페이트, 폴리포스페이트 또는 시트레이트를 포함할 수 있다. 예는 나트륨 보레이트, 나트륨 테트라보레이트, 인산수소나트륨, 인산수소이나트륨, 나트륨 트리폴리포스페이트, 나트륨 펜타폴리포스페이트 및 나트륨 시트레이트를 포함한다. pH 값을 예를 들면 4 내지 9, 특히 5 내지 8.5로 하기 위해, 이들은, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 특히 0.1 내지 3중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1중량%의 양으로 사용된다.
- <391> 추가의 첨가제로서, 인쇄 잉크는 계면활성제 또는 습윤제를 포함할 수 있다. 고려되는 계면활성제는 시판 음이온성 및 비이온성 계면활성제를 포함한다. 고려되는 습윤제는, 예를 들면, 다가 알콜, 폴리알킬렌 글리콜, 우레아, 또는 나트륨 락테이트(유리하게는 50 내지 60% 수용액 형태)와, 예를 들면, 0.1 내지 30중량%, 특히 2 내지 30중량% 양의 글리세롤 및/또는 프로필렌 글리콜과의 혼합물을 포함한다.
- <392> 인쇄 잉크 조성물은 또한 부가 성분, 예를 들면, 물-보유 작용을 갖는 제제(습윤제), 예를 들면, 다가 알콜, 폴리알킬렌 글리콜을 포함할 수 있으며, 이는 잉크젯 인쇄에 특히 적합한 조성물을 제공한다.
- <393> 추가로, 인쇄 잉크는 또한 통상의 첨가제, 예를 들면, 기포 감소제 또는 특히 진균 및/또는 박테리아의 성장을 억제하는 성분을 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는, 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.01 내지 1중량%의 양으로 사용된다.
- <394> 잉크는 또한, 수산화성 유기 용매, 예를 들면, C₁-C₄알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2급 부탄올, 3급 부탄올 또는 이소부탄올; 아마이드, 예를 들면, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드; 케톤 또는 케톤 알콜, 예를 들면, 아세톤, 디아세톤 알콜; 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산; 질소 함유 헤테로사이클릭 화합물, 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈 또는 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, 폴리알킬렌 글리콜, 예를 들면, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜; C₂-C₆알킬렌 글리콜 및 티오글리콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 티오디글리콜, 헥실렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜; 추가의 폴리올, 예를 들면, 글리세롤 또는 1,2,6-헥산-트리올; 및 다가 알콜의

C₁-C₄알킬 에테르, 예를 들면, 2-메톡시-에탄올, 2-(2-메톡시-에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)-에톡시]-에탄올 또는 2-[2-(2-에톡시에톡시)에톡시]에탄올; 바람직하게는 N-메틸-2-피롤리돈, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤 또는 특히 1,2-프로필렌 글리콜을, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 2 내지 30중량%, 특히 5 내지 30중량%, 바람직하게는 10 내지 25중량%의 양으로 포함할 수 있다.

- <395> 비수성 잉크에 사용될 수 있는 용매의 예는 알킬 카비톨, 알킬 셀로솔브, 디알킬포름아미드, 디알킬아세트아미드, 알콜, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디이소프로필 케톤, 디부틸 케톤, 디옥산, 에틸 부티레이트, 에틸 이소발레레이트, 디에틸 말로네이트, 디에틸 숙시네이트, 부틸 아세테이트, 트리에틸 포스페이트, 에틸 글리콜 아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 테트라린 또는 석유 에테르 분획이다.
- <396> 잉크 부형제로서 먼저 가열해야 하는 용매로서의 고체 왁스의 예는 스테아르산 또는 팔미트산이다.
- <397> 추가로, 본 발명에 따르는 잉크는, 특히 결합제 경화가 UV 방사선에 의해 수행되는 경우에, 중합을 개시하는 광개시제를 포함할 수 있다.
- <398> 유리 라디칼 광중합, 즉 아크릴레이트 및, 경우에 따라, 비닐 화합물의 중합에 적합한 광개시제는, 예를 들면, 벤조페논 및 벤조페논 유도체, 예를 들면, 4-페닐벤조페논 및 4-클로로벤조페논, 아세토펜 유도체, 예를 들면, 1-벤조일사이클로헥산-1-올, 2-하이드록시-2,2-디메틸-아세토펜 및 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜, 벤조인 및 벤조인 에테르, 예를 들면, 메틸, 에틸 및 부틸 벤조인 에테르, 벤질 케탈, 예를 들면, 벤질 디메틸 케탈, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 아실포스핀 옥사이드, 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 및 비스아실포스핀 옥사이드이다.
- <399> 양이온성 광중합, 즉 비닐 화합물 또는 에폭시 그룹 함유 화합물의 중합에 적합한 광개시제는, 예를 들면, 아릴 디아조늄 염, 예를 들면, 4-메톡시벤젠디아조늄 헥사플루오로포스페이트, 벤젠디아조늄 테트라플루오로보레이트 및 톨루엔디아조늄 테트라플루오로아르세네이트, 아릴요오도늄 염, 예를 들면, 디페닐요오도늄 헥사플루오로아르세네이트, 아릴설포늄 염, 예를 들면, 트리페닐설포늄 헥사플루오로포스페이트, 벤젠- 및 톨루엔-설포늄 헥사플루오로포스페이트 및 비스[4-디페닐설포니오-페닐]설파이드-비스-헥사플루오로포스페이트, 디설포늄, 예를 들면, 디페닐 디설포늄 및 페닐-4-톨릴 디설포늄, 디아조디설포늄, 이미도트리플레이트, 벤조인 토실레이트, 이소퀴놀리늄 염, 예를 들면, N-에톡시이소퀴놀리늄 헥사플루오로포스페이트, 페닐피리디늄 염, 예를 들면, N-에톡시-4-페닐피리디늄 헥사플루오로포스페이트, 피콜리늄 염, 예를 들면, N-에톡시-2-피콜리늄 헥사플루오로포스페이트, 페로세늄 염 및 티타노센이다.
- <400> 광개시제가 일반적으로 UV 방사선에 의한 결합제 경화를 필요로 하는 본 발명에 따르는 잉크 조성물 중에 존재하는 경우, 이의 함량은 일반적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 8중량%이다.
- <401> 추가로, 잉크는 또한 통상의 첨가제, 예를 들면, 방부제(예를 들면, 글루타르산 디알데히드 및/또는 테트라메틸올아세틸렌우레아), 산화방지제, 탈기제/소포제, 점도 조절제, 유동 개선제, 침강방지제, 광택 개선제, 윤활제, 접착 촉진제, 스킨방지제, 소광제, 윤활제, 안정제, 소수성화제, 광 안정제, 취급 개선제 및 대전방지제를 포함할 수 있다. 이러한 제제는, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0.01 내지 1중량%의 양으로 사용된다.
- <402> 잉크는 목적하는 양의 물 또는 용매에서 각각의 구성분들을 함께 혼합하여 통상의 방법으로 제조할 수 있다.
- <403> 인쇄될 수 있는 기재 물질은, 예를 들면, 다음을 포함한다:
- <404> - 셀룰로즈성 물질, 예를 들면, 바니쉬 처리하거나 몇몇 다른 피막을 가질 수도 있는 종이, 판지, 보드지,
- <405> - 금속성 물질, 예를 들면, 바니쉬 처리하거나 몇몇 다른 피막을 가질 수 있는 알루미늄, 철, 구리, 은, 금, 아연 또는 이들 금속의 합금의 호일, 시트 또는 가공품,
- <406> - 실리케이트 물질, 예를 들면, 마찬가지로 피복될 수 있는 유리, 사기 및 세라믹,
- <407> - 모든 종류의 중합체성 물질, 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 멜라민 수지, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리비닐 클로라이드 및 상응하는 공중합체 및 블럭 공중합체,
- <408> - 식물 재료, 편직물, 직포, 부직포 및 폴리에스테르, 개질된 폴리에스테르, 폴리에스테르 블렌드, 셀룰로즈성 물질, 예를 들면, 면, 면 블렌드, 황마, 아마, 대마 및 라미(ramie), 비스코스, 울, 실크, 폴리아미드, 폴리아미드 블렌드, 폴리아크릴로니트릴, 트리아세테이트, 아세테이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로

라이드, 폴리에스테르 마이크로섬유 및 유리 섬유 식물로 이루어진 식물,

- 식품 및 화장품.

결합제의 후속적인 경화, 즉 도료의 고정은 열 또는 고에너지 방사선을 사용하여 통상의 방법으로 수행할 수 있다. 이를 위해, 도료를 불활성 가스 대기(예를 들면, 질소)하에 전자로 조사하거나(전자 빔 경화) 고에너지 전자 방사선으로, 바람직하게는 220 내지 450nm의 파장에서 조사한다. 이러한 과정에서, 선택되는 광 강도는 지시제의 분해를 피하기 위해 경화 속도에 맞추어야 한다.

본 발명의 모든 양태에서, 관능화된 나노입자에 대해 앞서 제공된 바람직한 양태가 적용된다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 예시한다. 부 및 %는 중량 기준이다.

실시예 1: 3-아미노프로필실란 개질된 실리카 나노입자의 제조

루독스(Ludox) TMA(제조원; Helm AG, 물 중의 34% 나노실리카 분산액) 510g을 에탄올 2490g과 혼합한다. 3-아미노프로필-트리메톡시실란 345g을 상기 균질 혼합물에 적가한다. 첨가한 후, 혼합물을 18시간 동안 50℃로 가열한다. 이어서, 회전식 증발기에서 EtOH/H₂O를 증발시켜 이 혼합물의 용적을 약 1ℓ로 감소시킨다. 총 4ℓ의 헥산을 가하고, 혼합물을 격렬하게 진탕시키며, 분리 편벨에서 2상 분리하여 미반응 아미노실란을 제거한다. 수성/에탄올성 하부 상을 진공에서 회전식 증발기에서 습윤 페이스트로 되도록 농축시킨 다음 1ℓ 에탄올에 재현탁시킨다. 고체 함량이 27.3중량%인 용액 총 1199g이 수득된다.

분석:

자기 온도계 측정 분석(thermogravimetric analysis)(TGA; 가열 속도: 50℃에서 600℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 25.2%.

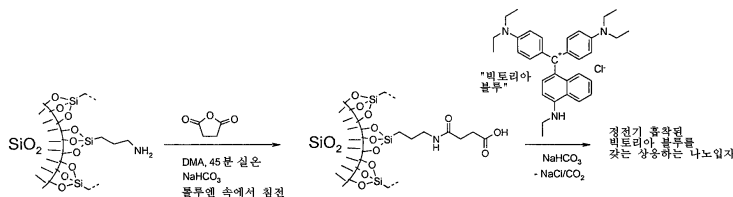
원소 분석: 측정치: C: 17.68%, H: 4.65%, N: 6.73%; TGA 값에 비교적 양호하게 일치하며 28.1%의 유기물 함량에 상응함.

투과 전자 현미경(TEM): 각각의 나노입자에 대해 35 내지 40nm의 평균 직경이 수득됨.

동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 90 내지 110nm.

실시예 2: 개질된 실리카 나노입자로의 양이온성 염료 "빅토리아 블루(Victoria Blue)"의 "정전기적" 고정화

반응식



<422>

실시예 1에 따라 수득 가능한 분산액(아민 함량: 26.2mmol) 20g을 회전식 증발기를 사용하여 습윤 페이스트로 되도록 농축시키고, 초음파 욕을 사용하여 디메틸아세트아미드(DMA) 40ml에 재분산시킨다. DMA 15ml에 용해시킨 숙신산 무수물 2.62g(26.2mmol)을 45분 동안 양호하게 교반하면서 가하여, 백색 현탁액을 형성한다. 이어서, 탄산수소나트륨 2.20g(26.2mmol)을 미분말로서 가하고, 주위 온도에서 20시간 동안 계속 교반한다. DMA 30ml에 용해시킨 빅토리아 블루(제조원; Dye Intermediate Co., 제품명; Basic Blue UN 3143) 12.13g(23.6mmol)을 가하고, 주위 온도에서 8시간 동안 계속 교반한다. 반응 혼합물을 여과하고 톨루엔 800ml에 부어, 청색 고체를 형성하고, 이를 에탄올 300ml에 재분산시킨다. 동적 광산란(DLS) 결과, 평균 입자 직경 d는 770nm였다.

생성물을 분석하기 위해, 에탄올을 로타랩(rotavap)에서 완전히 증발시키고, 청색 고체를 진공 건조시킨다. 수율: 10g.

분석:

자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 71.1%.

원소 분석: 측정치: C: 45.15%, H: 5.37%, N: 6.60%; TGA 값에 양호하게 일치하며 67.1%의 유기물 함량에 상응

함.

<428> 투과 전자 현미경(TEM): 평균 직경 $d = 80$ 내지 100nm .

<429> 실시예 2에 따라 수득 가능한 생성물의 도포:

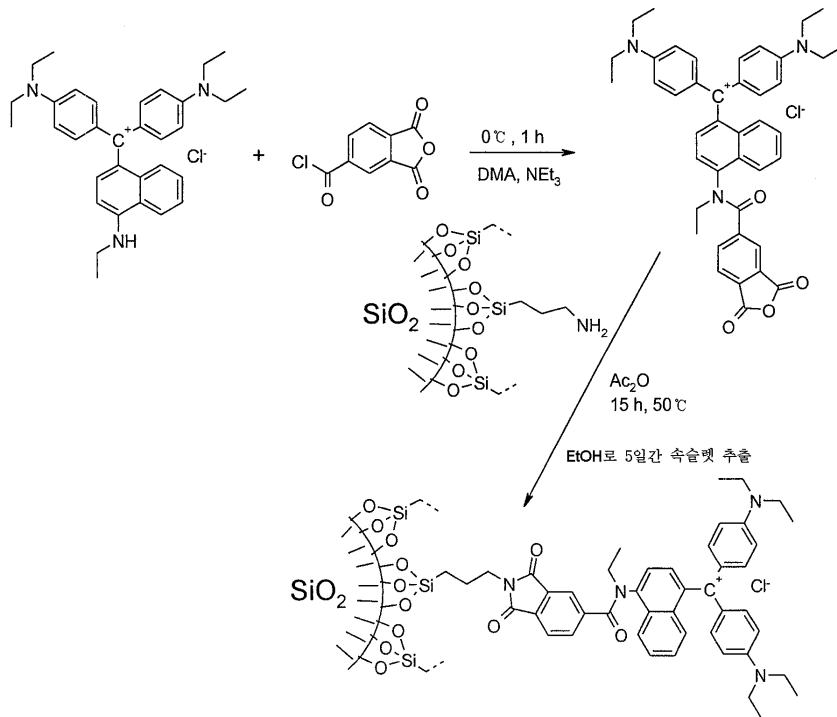
<430> 지르콘 세라믹 비드 91.6g, 실시예 2에 따라 수득된 생성물 3.05g, 솔스퍼스(Solsperse)^R 5'000(제조원; Avecia) 0.34g, DB 168의 30% 용액(제조원; Byke-Chemie) 4.51g 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(MPA, CAS Reg. N^o 108-65-6) 16.08g을 함유하는 100ml 유리 용기에서 20℃에서 디스퍼매트(Dispermat)를 넣고 1000rpm에서 10분 동안 및 3000rpm에서 180분 동안 교반한다. 실온에서 아크릴 중합체 결합제(MPA 중의 25% 용액) 4.41g을 첨가한 후, 3000rpm에서 30분 동안 계속 교반한다. 비드를 분리한 후, 분산액을 동량의 MPA로 희석시킨다. 유리 기재(Corning Type 1737-F)를 스핀-피복 장치에서 상기 분산액으로 피복시키고, 1000rpm에서 30초 동안 회전시킨다. 피막을 핫플레이트에서 100℃에서 2분 동안 및 200℃에서 5분 동안 건조시킨다.

<431> 삼색 좌표(trichromatic coordinates)(배경조명으로 F10 사용, 계산 결과 $x=0.169$; $y=0.143$; $Y= 15\%$).

<432> 나노입자 결합된 "빅토리아 블루" 대 유리된 "빅토리아 블루" 염료의 열 안정성을 UV-VIS 스펙트럼에 의해 100℃에서 2분 및 200℃에서 5분 동안 에이징시킨 후 측정된 결과, 나노입자 결합된 염료의 열 안정성이 명백히 더 우수한 것으로 나타났다. 또한, 일광 조건하에서 1주간의 저장 시험에 의해 보여지는 바와 같이 광안정성도 더 높다.

<433> 실시예 3: 화학 반응에 의한 개질된 실리카 나노입자로의 양이온성 염료 "빅토리아 블루"의 고정화

<434> 반응식



<435>

<436> DMA 900g 중의 "빅토리아 블루"(제조원; Dye Intermediate Co., 제품명; Basic Blue UN 3143) 22.25g(43.2mmol)과 트리에틸아민 8.75g(86.5mmol)의 용액을 0℃로 냉각시키고 DMA 70g 중의 트리멜리트산 무수물 클로라이드 9.11g(43.2mmol)의 용액을 5분 동안 적가한다. 반응 생성물을 0℃에서 20분 동안 교반하고, 주위 온도로 가온시킨 다음, 주위 온도에서 추가로 16시간 동안 교반한다. 실시예 1에 따라 수득 가능한 개질된 나노입자(아민 함량: 86.5mmol) 18g의 분산액을 회전식 증발기를 사용하여 습윤 페이스트로 되도록 농축시키고, 디메틸아세트아미드 100ml에 재분산시키며, 아세트산 무수물 17.66g(173mmol)을 가하여 혼합물을 50℃에서 24시간 동안 교반한다. 모든 용매를 진공에서 로타랩에서 증발시키고, 잔류물을 속슬랫 추출기에 넣어 110℃에서 5일 동안 에탄올 750ml로 추출한다. 추출된 고체를 에탄올 1ℓ에 재분산시키고, 2000rpm에서 10분 동안 원심분리한다. 분산 및 원심분리에 의한 분리를 4회 반복하고, 생성물을 진공에서 건조시킨다. 수율: 청색/녹색

분말 1.54g.

<437> 분석:

<438> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 30.0%.

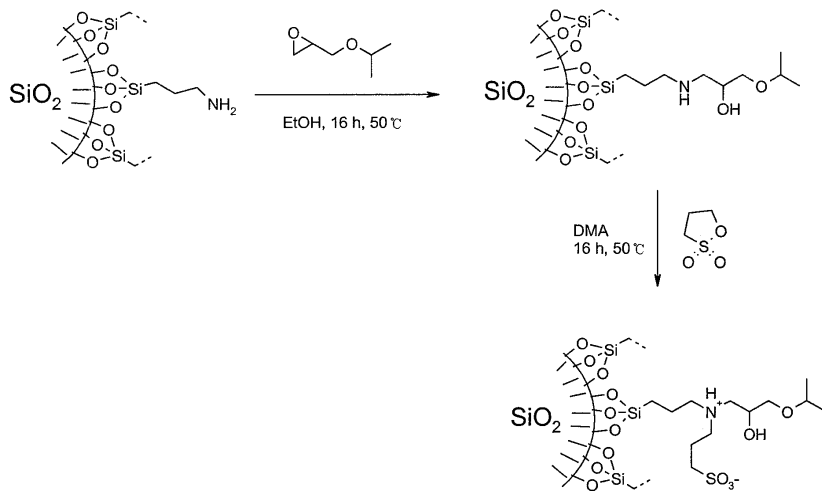
<439> 원소 분석: 측정치: C: 18.20%, H: 2.30%, N: 2.57%; TGA 값에 탁월하게 일치하며 29.7%의 유기물 함량에 상응함.

<440> 생성물의 추출 및 분리 전의 반응 혼합물의 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 100nm.

<441> 실시예 4

<442> a) 개질된 실리카 나노입자

<443> 반응식



<444> 실시예 1에 따라 수득 가능한 아미노프로필 개질된 실리카 나노입자 분산액(에탄올 중의 25.6%: 건조 함량: 51.2g; 질소 함량: 3.4g 또는 242.9mmol) 200g 을 글리시딜-이소프로필에테르 28.22g(242.9mmol)과 혼합하고 50℃에서 16시간 동안 교반한다. 용매(에탄올)를 회전식 증발기에서 증발시켜 습윤 페이스트를 수득하고, N,N-디메틸아세트아미드(DMA) 200ml를 가하고, 양호하게 교반하면서 초음파 욕을 사용하여 개질된 나노입자를 재분산시킨다. DMA 15ml에 용해시킨 1,3-프로판 설포 29.7g(242.9mmol)을 양호하게 교반하면서 가하고, 혼합물을 50℃에서 16시간 동안 교반한다.

<446> DMA를 로타랩에서 증발시키고, 고체를 에탄올에 현탁시켜, 다시 로타랩에서 완전히 증발시키고(모든 DMA를 분리하기 위해), 고체를 미분말로 되도록 분쇄하여 90℃에서 진공 건조시킨다. 수율: 105.4g.

<447> 분석:

<448> ¹H-NMR 및 IR로 구조를 확인한다.

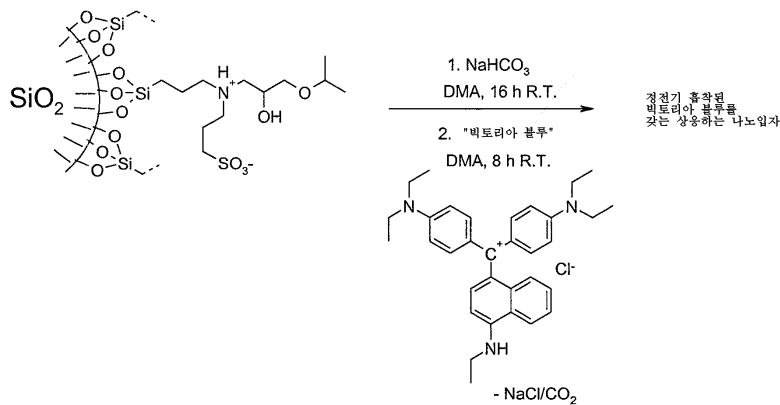
<449> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질 계산치(65.6%)에 매우 잘 상응하는 65.2%.

<450> 원소 분석: 측정치: C: 32.80%, H: 5.80%, N: 3.47%, S 6.91%; TGA 값에 매우 양호하게 일치하며 65.4%의 유기물 함량에 상응함.

<451> 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 55.2nm.

<452> b) 음이온성 개질된 실리카 나노입자로의 양이온성 염료 "빅토리아 블루"의 고정화

<453> 반응식



<454>

<455> 실시예 4a에 따라 수득 가능한 분말(설포네이트 함량: 22.3mmol) 10.0g을 디메틸아세트아미드(DMA) 200ml에 재분산시킨다. NaHCO₃ 1.87g(22.3mmol)을 가하고, 혼합물을 실온에서 16시간 동안 초음파 욕에서 교반하여 나트륨 설포네이트 염의 백색 현탁액을 형성한다. 빅토리아 블루 분말(제조원; Dye Intermediate Co., 제품명; Basic Blue UN 3143) 12.32g(20.07mmol, 0.9당량)을 가하고, 주위 온도에서 8시간 동안 계속 교반한다. 반응 혼합물을 여과하고(형성된 NaCl을 제거하기 위해) 로타랩에서 완전히 증발시킨다. 고체를 에탄올에 재분산시키고, 이를 다시 로타랩에서 완전히 증발시킨다(모든 DMA를 제거하기 위해). 청색 고체를 미분말로 되도록 분쇄하고 50℃에서 진공 건조시킨다. 수율: 20.8g(정량적).

<456> 분석:

<457> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 79.1%(계산치: 82.3%).

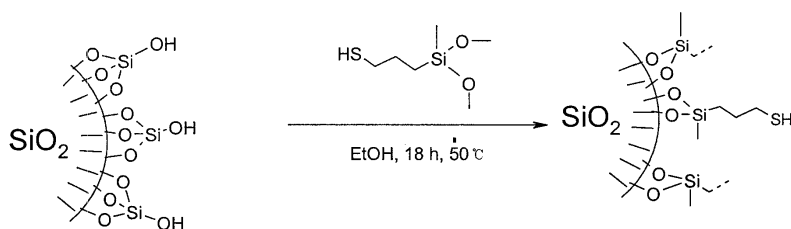
<458> 원소 분석: 측정치: C: 51.59%, H: 6.47%, N: 5.97%, S 3.23%; TGA 값에 양호하게 일치하며 77.0%의 유기물 함량에 상응함.

<459> 투과 전자 현미경(TEM): 입자 직경 d = 22nm(가시적 코어).

<460> 전체 염료 함량을 계산한 결과, 50.2%였다.

<461> 실시예 5

<462> a) 3-머캅토프로필메틸실란 개질된 실리카 나노입자



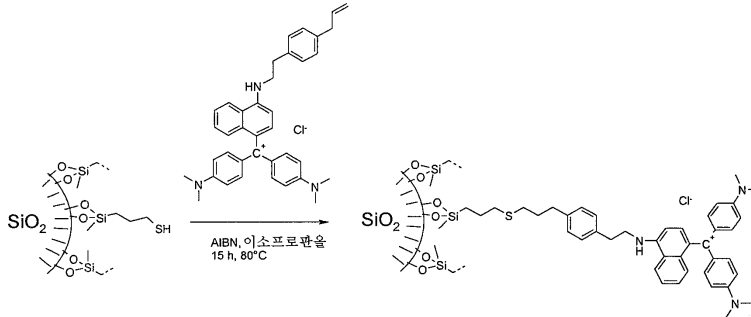
<463>

<464> 루독스 TMA(제조원; Helm AG, 물 중의 34% 나노실리카 분산액) 100g을 에탄올 100g과 혼합한다. 에탄올 70g에 용해시킨 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란(제조원; ABCR Gelest) 38g을 상기 균질 혼합물에 적가한다. 첨가한 후, 혼합물을 18시간 동안 50℃로 가열한다. 이어서, 이들 혼합물의 용매를 회전식 증발기에서 증발시키고, 백색 수지를 수득한다. 생성물을 에탄올 50ml에 재분산시키고, hexan 100g을 가한다. 침전된 생성물을 2000rpm에서 15분 동안 원심분리한다. 이러한 과정을 3회 반복하여 미반응 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란을 제거한다. 최종적으로, 생성물을 2-프로판올에 재분산시켜 17.2중량% 분산액을 수득한다.

<465> 분석:

<466> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 600℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 18.4중량%.

- <467> 원소 분석: 측정치: S: 5.8중량%: 17.1중량%의 유기물 함량에 상응함(TGA 값에 비교적 양호하게 일치함).
- <468> 투과 전자 현미경(TEM): 각각의 나노입자에 대해 35 내지 40nm의 평균 직경이 수득됨.
- <469> 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 38nm.
- <470> b) 3-머캅토프로필메틸실란 개질된 실리카 나노입자와 개질된(알릴화) "빅토리아 블루" 염료와의 반응



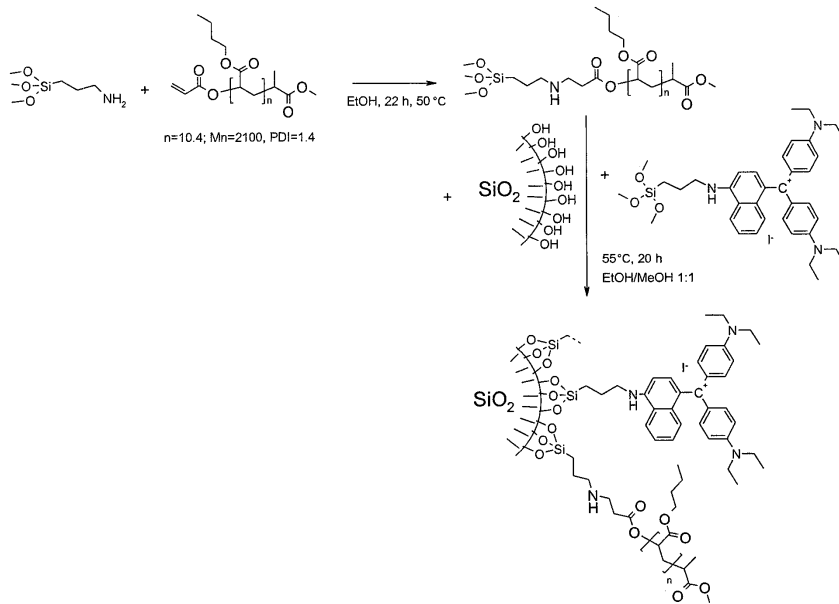
- <471>
- <472> 상기 5a)에 기재된 바와 같이 수득 가능한 3-머캅토프로필메틸실란 개질된 실리카 나노입자(1.33mmol S) 4.3g과 상기 반응식에 도시된 빅토리아 블루 유도체 1.67g(2.66mmol)을 250ml 환저 플라스크 속에서 이소프로판올 50ml에 용해시키고 AIBN(아조비스이소부티로니트릴) 200mg을 가한다. 반응 혼합물을 양호하게 교반하면서 15시간 동안 80°C로 가열한다. 주위 온도로 냉각시킨 후, 원심분리(2000rpm) 및 과량의 유리된 염료를 함유하는 상층액의 경사여과에 의해, 염료 개질된 실리카 나노입자를 분리한다. 이후, 에탄올로 "세척"하고 무색 상층액이 될때까지 원심분리하여 모든 유리된 염료(실리카 나노입자에 결합되지 않음)를 제거한다. 청색 고체를 50°C에서 진공 건조시킨다. 수율: 4.7g.

- <473> 분석:
- <474> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 43%.
- <475> 실시예 6: 개질된 실리카 나노입자로의 "빅토리아 블루"-실란의 고정화



- <476>
- <477> 루독스 TMA(H₂O 중의 34% SiO₂) 2g의 분산액을 에탄올 10ml로 희석시키고, EtOH/MeOH 60ml 중의 "빅토리아 블루"-실란(상기 반응식 참조; 이러한 부가물은 실시예 11a와 유사하게 제조할 수 있다) 0.8g(1.35mmol)을 가한 다음, 옥타데실-트리메톡시실란 0.8g(2.1mmol)을 가한다. 반응 혼합물을 0°C에서 20분 동안 교반하고, 주위 온도로 가온시키며, 55°C에서 16시간 동안 교반한다. 주위 온도로 냉각시킨 후, 원심분리(2000rpm) 및 과량의 유리된 염료를 함유하는 상층액의 경사여과에 의해, 염료 개질된 실리카 나노입자를 분리한다. 이후, EtOH로 "세척"하고 무색 상층액이 될때까지 원심분리하여 모든 유리된 염료(실리카 나노입자에 결합되지 않음)를 제거한다. 청색 고체를 50°C에서 진공 건조시킨다. 수율: 1.0g.

- <478> 분석:
- <479> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 29.6%.
- <480> 부착된 염료의 열안정성(TGA로 측정함)은 약 200°C에서 분해되기 시작하는 유리된 염료보다 약 100°C 더 높다.
- <481> 실시예 7: "빅토리아 블루 염료" 및 분산체(폴리(n-부틸 아크릴레이트), 제조원; ATRP-technology)를 갖는 개질된 실리카 나노입자



<482>

<483>

MeOH 10ml 중의 3-아미노프로필-트리메톡시실란(제조원; Fluka purum) 0.68g(3.8mmol)에 아크릴레이트 말단 그룹을 갖는 폴리(n-부틸 아크릴레이트) 매크로단량체[문헌(참조; A. Muhlebach, F. Rime *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 2003, 41, 3425)에 따라 ATRP 기법으로 합성함; $M_n=2100$, $M_w=2940$] 8.0g(3.8mmol)을 가하고, 혼합물을 50°C에서 18시간 동안 교반한다. 이어서, 이렇게 형성된 폴리(n-부틸 아크릴레이트)-트리메톡시실란을 EtOH/MeOH 60ml 중의 "빅토리아 블루"-실란(상기한 반응식 참조; 이들 부가물은 실시예 11a와 유사하게 제조할 수 있다) 0.8g(1.35mmol)와 함께 EtOH 40ml로 희석시킨 루독스 TMA(H_2O 중의 34% SiO_2) 7.63g의 분산액에 가한다. 반응 혼합물을 주위 온도에서 20분 동안 교반한 다음, 55°C에서 16시간 동안 교반한다. 주위 온도로 냉각시킨 후, 원심분리(2000rpm) 및 과량의 유리된 염료를 함유하는 상청액의 경사여과에 의해, 염료 및 분산제 개질된 실리카 나노입자를 분리한다. 이후, EtOH로 "세척"하고 무색 상청액이 될때까지 원심분리하여 모든 유리된 염료(실리카 나노입자에 결합되지 않음)를 제거한다. 청색 고체를 50°C에서 진공 건조시킨다. 수율: 10.8g.

<484>

분석:

<485>

자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 82.3%.

<486>

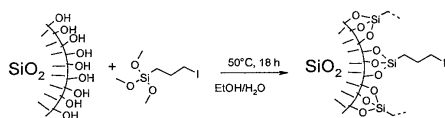
동적 광산란(DLS): 평균 직경 $d = 64.5nm$.

<487>

실시예 8

<488>

a) 요오도프로필-실란 개질된 실리카 나노입자의 합성



<489>

<490>

루독스 TMA(제조원; Aldrich, H_2O 중의 34% SiO_2) 33.4g의 분산액을 EtOH 190ml로 희석시키고, 3-요오도프로필-트리메톡시실란(제조원; Fluka purum) 25g(86.2mmol)을 45분 동안 적가한다. 반응 혼합물을 50°C에서 18시간 동안 교반한다. 주위 온도로 냉각시킨 후, 수성/에탄올을 분산액을 총 650ml의 헥산으로 2회 추출한다. 물을 공비증류(용적의 75% 증발)에 의해 제거하고, EtOH 120ml를 가하여 최종 분산액을 제조한다. 수율: 24%의 고체 함량을 갖는 123.1g.

<491>

분석:

<492>

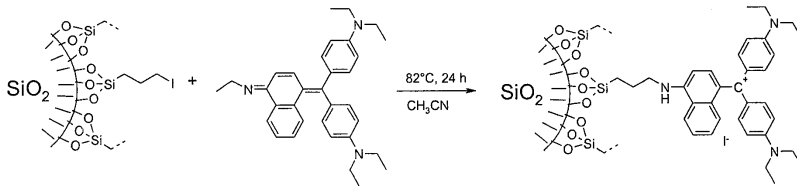
DLS: $d = 37nm$

<493>

자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 46.6%.

<494> 원소 분석: C: 11.58%, H: 2.12%, I: 31.69%.

<495> b) 나노입자 결합된 "빅토리아 블루"의 합성



<496>

<497> 실시예 8a하에 상기한 바와 같이 수득 가능한 분산액(고체 함량 3.6g, 입자의 I-함량: 1.14g=9mmol) 15g의 용매를 완전히 증발시키고, 고체 물질을 아세토니트릴 50ml에 분산시킨다. 루코 형태의 "빅토리아 블루"(상기 반응식 참조; NaOH로 탈양성자화하여 수득함) 4.02g(9mmol)을 가하고, 반응 혼합물을 82°C에서 24시간 동안 교반한다(환류). 반응 혼합물을 25ml로 농축시키고, 물 160ml를 가하여 생성물을 침전시킨다. 원심분리(20분, 2000rpm)하여 청색 고체 잔류물을 수득하고, 이를 다시 물 100ml로 세척한 다음 초음파(30분)로 처리하고 원심분리한다. 분산액을 여과하고, 물로 세척하며, 45°C에서 진공 건조시킨다. 수율: 5.6g(74%). 생성물은 EtOH 또는 프로판디올-모노메틸에테르 아세테이트에 용이하게 재분산 가능하다.

<498> 분석:

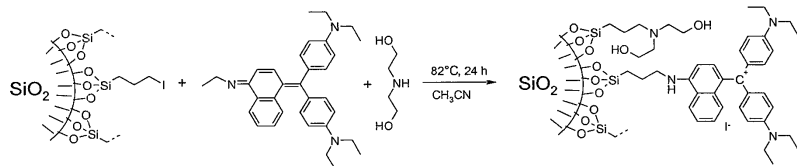
<499> DLS: d = 454nm

<500> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 69.2%.

<501> 원소 분석: C: 44.27%, H: 4.81%, N: 4.05%.

<502> 염료 함량: 67%.

<503> 실시예 9: 추가의 표면 개질제로서 디에탄올아미노프로필실란을 함유하는 나노입자 결합된 "빅토리아 블루"의 합성



<504>

<505> 실시예 8a하에 상기한 바와 같이 수득 가능한 분산액(고체 함량 3.6g, 입자의 I-함량: 1.14g=9mmol) 15g의 용매를 완전히 증발시키고, 고체 물질을 아세토니트릴 50ml에 분산시킨다. 루코 형태의 "빅토리아 블루"(상기 반응식 참조; NaOH로 탈양성자화하여 수득함) 2.01g(4.5mmol)과 디에탄올아민 0.47g(4.5mmol)을 가하고, 반응 혼합물을 82°C에서 24시간 동안 교반한다(환류). 반응 혼합물을 25ml로 농축시키고, 물 150ml를 가하여 생성물을 침전시킨다. 분산액을 여과하고, 물로 세척하며, 45°C에서 진공 건조시킨다. 수율: 4.8g(85%). 생성물은 다수의 용매에 매우 용이하게 재분산 가능하다.

<506> 분석:

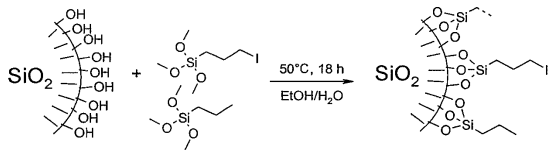
<507> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 64.6%.

<508> 원소 분석: C: 36.01%, H: 4.62%, N: 3.83%.

<509> 염료 함량: 49.5%.

<510> 실시예 10:

<511> a) 요오도프로필- 및 프로필-실란 개질된 실리카 나노입자의 합성



<512>

<513> 루독스 TMA(제조원; Aldrich, H₂O 중의 34% SiO₂) 100g의 분산액을 EtOH 600ml으로 희석시키고, 3-요오도프로필-트리메톡시실란(제조원; Fluka purum) 9.98g(34.4mmol)과 프로필-트리메톡시실란 51g(31.6mmol)을 1시간 동안 적가한다. 반응 혼합물을 50°C에서 18시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 300ml로 농축시키고, 총 300ml의 헥산으로 3회 추출한다. 물을 공비증류(200ml의 EtOH/H₂O 증발)에 의해 제거하고, EtOH 150ml를 가하여 최종 분산액을 제조한다. 수율: 고체 함량이 19%인 219.7g.

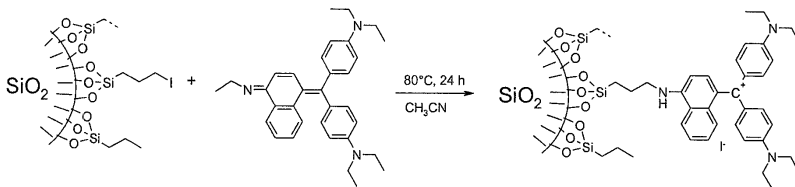
<514> 분석:

<515> DLS: d = 31nm

<516> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 12.6%.

<517> 원소 분석: C: 5.22%, H: 1.29%, I: 4.94%

<518> b) 추가의 표면 개질제로서 n-프로필실란을 함유하는 나노입자 결합된 "빅토리아 블루"의 합성



<519>

<520> 실시예 10a하에 상기한 바와 같이 수득 가능한 분산액(EtOH 중의 19%, 입자의 I-함량: 4.94%) 100g의 용매를 완전히 증발시키고, 고체 물질을 아세트니트릴 100ml에 분산시킨다. 루코 형태의 "빅토리아 블루"(상기 반응식 참조; NaOH로 탈양성자화하여 수득함) 3.53g(7.4mmol)을 가하고, 반응 혼합물을 82°C에서 24시간 동안 교반한다(환류). 반응 혼합물을 50ml로 농축시키고, 물 160ml를 가하여 생성물을 침전시킨다. 원심분리(1시간, 2000rpm)하여 청색 고체 잔류물을 수득하고, 이를 물 160ml로 다시 세척한 다음 원심분리한다. 잔류물을 30°C에서 진공 건조시킨다. 수율: 21.7g(96%).

<521> 분석:

<522> DLS: d = 308nm

<523> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 24.0%.

<524> 원소 분석: C: 16.57%, H: 2.45%, N: 1.08%.

<525> 염료 함량: 16.6%.

<526> 실시예 11:

<527> a) "빅토리아 블루"-프로필 실란 전구체의 제조

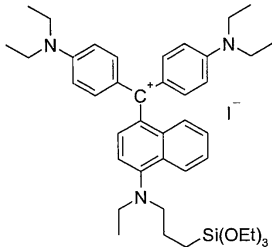
<528> C.I. 베이직 블루(Basic Blue) 7 51.52g을 증류수 750ml에 용해시킨 다음, 염료의 탈양성자화 형태가 완전히 침전되어 용액 중에 어떠한 청색도 남지 않을 때까지, 교반하에, 물 중의 수산화나트륨의 2N 용액을 적가한다. 침전물을 여과하고, 여액이 염화물 이온을 함유하지 않을 때까지 탈탄산화된 증류수로 세척하며, 감압(200mbar)하에 60°C에서 건조시킨다. 탈양성자화된 C.I. 베이직 블루 7 45.23g(94.7%)이 거의 흑색 분말로서 분리된다.

<529> 무수 에탄올 50ml 중의 3-요오도프로필-트리메톡시실란 2.0ml(2.95g; 10.2mmol)의 용액을 아르곤하에 60시간 동

안 주위 온도에서 교반한 다음, 용매를 감압하여 증류 제거하여 메톡시를 에톡시 그룹으로 완전 교환시킨다.

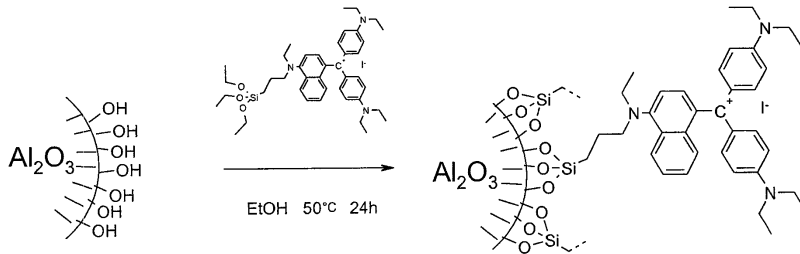
<530> 잔류물을 무수 아세트니트릴 50ml에 용해시키고, 탈양성자화된 C.I. 베이직 블루 7 2.389g(5mmol)을 가하고, 용액을 아르곤하에 환류하면서 24시간 동안 가열한다. 용매를 증류 제거하고, 과량의 알킬화제 및 미반응 탈양성자화 염료를 제거하기 위해, 여액이 거의 무색일 때까지, 과정 동안 대기 습기의 침입을 피하면서, 반고체 잔류물을 메틸-3급 부틸에테르로 수회 세척한다. 건조시키지 않은채로, 고체 잔류물을 무수 에탄올 50ml에 용해시킨다.

<531> 생성물의 구조는 다음과 같다:



<532>

<533> b) 화학 반응에 의한 산화알루미늄 나노입자로의 양이온성 염료 "빅토리아 블루"의 고정화



<534>

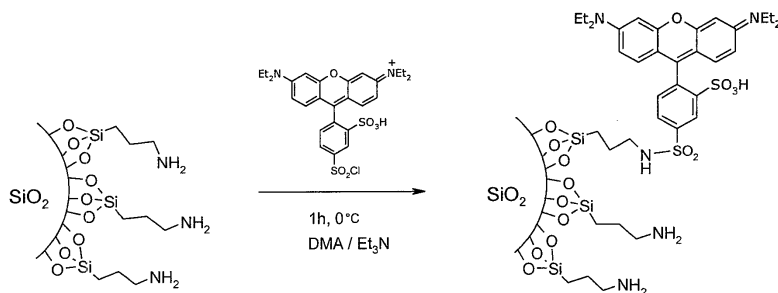
<535> 무수 에탄올 50ml 중의 "빅토리아 블루"-프로필 실란 전구체(실시예 11a에서 상기한 바와 같이 수득 가능함) 0.7g 및 에탄올 120ml 중의 산화알루미늄 나노입자 현탁액(제조원; Nyacol Corp., 제품명; Nyacol A120 DW, 물 중의 22% 나노알루미나 분산액) 30g의 용액을 나노입자의 응집을 피하도록 주의해서 배합하고, 혼합물을 50°C에서 24시간 동안 교반한다. 반응을 완료한 후, 에틸 아세테이트 100ml를 가하여 생성물을 침전시킨다. 2000rpm에서 원심분리하여 페이스트를 분리하고, 에틸 아세테이트로 3회 세척하여 미반응 염료를 제거하며, 감압하에 60°C의 온도에서 16시간 동안 진공 오븐에서 건조시킨다.

<536> 청색 분말은 PVC 호일 도포에서 1% 농도로 시험시 우수한 이동견뢰도를 나타낸다.

<537> 분석:

<538> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 4.8%.

<539> 실시예 12: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 설포-로다민 B



<540>

<541> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 25% 현탁액 24g을 디메틸아세트아미드(DMA) 25g과 혼합하고, 균질화시키며, 에탄올을 50°C(85hPa)의 온도에서 회전식 증발기에서 제거한다. 혼합물을 트리에틸아민 1g과 배합하고, 균질화시키며, 0°C로 냉각시킨다. 이 용액에 디메틸아세트아미드(DMA) 25g 중의 설포로다민 B 산 클로라이드(제조원; Fluka) 50mg으로 이루어진 염료-용액을 교반하에 0

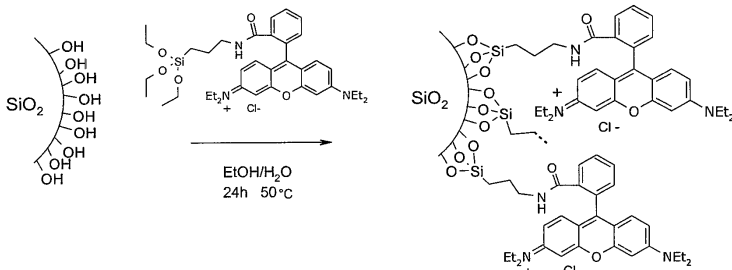
℃의 온도에서 10분내에 흘러준다. 보라색 현탁액을 0℃의 온도에서 추가로 1시간 동안 교반한 다음 실온에서 16시간 동안 교반한다. 보라색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하고, 수득된 보라색 겔을 크실렌 40g에 재분산시키며, 세척하고, 원심분리하며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TLC로 조절) 3회 재분산시킨다. 보라색 겔을 분리하고, 크실렌(2.2중량%)에 분산시킨다. 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 11.32%.

<542> 원소 분석: C: 6.74%, H: 1.68%, N: 2.11%, S: < 0.3%: TGA 값에 비교적 양호하게 일치하며 10.53%의 유기물 함량에 상응함.

<543> TEM: 평균 직경 d = ~50nm (가시적 코어).

<544> IR은 아마이드 결합에 상응하는 1565 내지 ~1630cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다.

<545> 실시예 13:

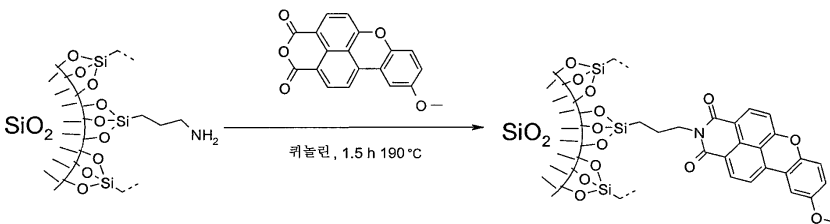


<546>

<547> 진한 HCl 150μl를 물 3ml 중의 로다민 B 염기(상기 반응식 참조) 100mg에 가한다. 혼합물을 건조될 때까지 증발시킨다. DMF 4ml를 잔류물에 가한다. 디사이클로헥실카보다이미드(DCC) 100mg과 (3-아미노프로필)트리메톡시실란 200mg을 가하고, 반응이 종료될 때까지 반응 혼합물을 교반한 다음 원심분리한다. 적색 용액을 80% 에탄올 중의 나노크기 실리카 입자(수성 현탁액 중의 ~1.47g 루독스 TMA 34%) 0.5g의 현탁액에 가하고, 격렬한 교반하에 50℃의 온도에서 24시간 동안 가열한다. 반응을 완료하고 실온으로 냉각시킨 후, 에틸 아세테이트를 가하여 형광 실리카 나노입자를 침전시킨다. 현탁액을 2000rpm에서 원심분리하고, 상청액이 완전히 탈색될 때까지 에틸 아세테이트로 세척하며, 잔류물을 감압(70hPa)하에 60℃의 온도에서 오븐 속에서 24시간 동안 건조시킨다. 형광 적색 분말을 PVC-호일 도포에서 확인한 결과, 강한 형광을 나타내고 이동이 없었으며 투명도가 높았다. TEM에 의해 입자 크기가 ~60nm인 것으로 나타났다. 형광 개질된 실리카 나노입자의 유기 함량을 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min)으로 확인한 바, 중량 손실이 14.4%였다.

<548> 실시예 14: 개질된 실리카 나노입자에 결합된 형광 염료(6-메톡시벤조크산텐)

<549> 반응식

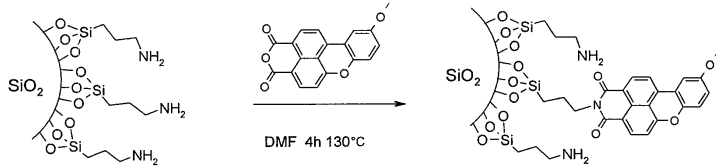


<550>

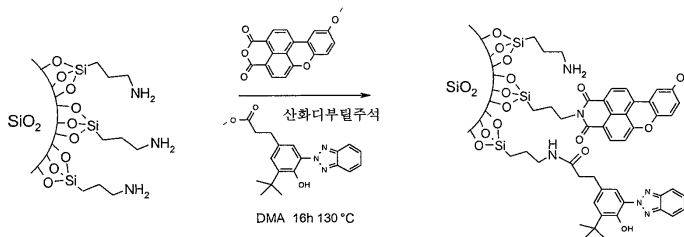
<551> 실시예 1에 따라 수득 가능한 분산액(에탄올 중의 25중량%, 아민 함량 6.8%, 23.8% 유기 겔 및 평균 직경 107nm(DLS)) 5.0g을 회전식 증발기를 사용하여 습윤 페이스트로 되도록 농축시키고, 초음파 욕을 사용하여 퀴놀린 70ml에 재분산시킨다. 상기 반응식에 도시된 형광 염료(미국 특허공보 제3,741,971호에 기재된 바와 같이 합성함) 1.72g(5.4mmol)을 가하고, 반응 혼합물을 190℃에서 1.5시간 동안 교반한다. 거의 투명한 갈색 용액이 수득되며, 이를 에탄올 400ml에 부어 생성물을 침전시킨다. 이를 여과시키고, 잔류물을 180℃에서 20시간 동안 o-디클로로벤젠 130ml에서 교반하고 여과하며 DMA 130ml에 재분산시켜 정제한다. 이러한 분산액을 다시 160℃에서 20시간 동안 교반하고 여과한다. 잔류물을 에탄올로 세척하고 진공에서 건조시킨다. 수율: 1.3g.

<552> 분석(생성물을 정제 및 분리하기 전):

- <553> IR (KBr): 1761, 1690 및 1647cm⁻¹: 이미드 밴드.
- <554> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 67.9%.
- <555> 원소 분석: 측정치: C: 49.93%, H: 3.63%, N: 3.17%; TGA 값에 탁월하게 일치하며 69.5%의 유기물 함량에 상응함.
- <556> 생성물을 정제 및 분리하기 전의 반응 혼합물의 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 451nm.
- <557> PVC 호일에서의 1% 당해 생성물의 PVC에서의 이동 시험 결과 이동을 나타내지 않았다.
- <558> NMP 중의 당해 생성물의 분산액(0.1%)은 UV-램프(λ=366nm)하에서 형광을 나타낸다.
- <559> 실시예 15: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 6-메톡시벤조크산텐

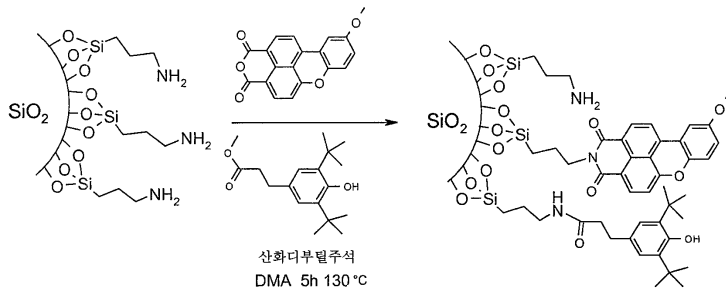


- <560>
- <561> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 27.3% 현탁액 22g을 디메틸포름아미드(DMF) 20g과 혼합하고, 균질화시키며, 에탄올을 회전식 증발기를 사용하여 50℃(65hPa)의 온도에서 제거한다.
- <562> 이러한 현탁액을 교반하에 디메틸포름아미드 40g 중의 6-메톡시벤조크산텐 0.15g의 용액에 가한다. 갈황색 반응 혼합물을 교반하고 4시간 동안 130℃의 온도로 가열한 다음, 실온에서 16시간 동안 교반하여 테트라하이드로푸란(THF) 140g과 배합한 다음, n-헥산 140g과 배합한다. 침전된 나노입자를 여과하고, 크실렌 80g에 재분산시키고, 세척하여 원심분리한다. 수득된 갈황색 겔을 분리하고, 크실렌 80g에 분산시키며, 원심분리(4500rpm)하고, 크실렌 80g에 재분산시키고, 세척한 다음, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지 원심분리한다(TLC로 조절함).
- <563> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 12.2%.
- <564> 원소 분석: 측정치: C: 6.64%, H: 1.09%, N: 1.03%, 8.76%의 유기물 함량에 상응함.
- <565> TEM: 평균 직경 d = ~45nm (가시적 코어).
- <566> IR은 아미드 결합에 상응하는 1594, 1649 및 ~1695cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다.
- <567> 실시예 16: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 6-메톡시벤조크산텐 및 광 안정제



- <568>
- <569> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 27.3% 현탁액 22g을 디메틸포름아미드(DMF) 30g과 혼합하고, 균질화시키며, 에탄올을 회전식 증발기를 사용하여 50℃(65hPa)의 온도에서 제거한다.
- <570> 이러한 현탁액을 교반하에 디메틸아세트아미드 40g 중의 6-메톡시벤조크산텐 0.2g, 상기 반응식에 도시된 광 안정제 0.1g 및 산화디부틸주석 50mg으로 이루어진 용액에 가한다. 오렌지색 반응 혼합물을 교반하고 16시간 동안 130℃의 온도로 가열한 다음, 45℃에서 1시간 동안 교반하여 테트라하이드로푸란(THF) 160g과 배합한다. 나노입자 현탁액을 원심분리(4500rpm)하고, 오렌지색 겔을 테트라하이드로푸란 160g에 재분산시키며, 세척한 다음, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지 원심분리한다(TLC로 조절함).

- <571> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 11.7%.
- <572> 원소 분석: 측정치: C: 7.16%, H: 1.61%, N: 2.08%, 10.85%의 유기물 함량에 상응하며, TGA 값에 양호하게 일치함.
- <573> TEM: 평균 직경 d = ~45nm(가시적 코어).
- <574> IR은 아마이드/이미드 결합에 상응하는 1573 및 1635cm⁻¹에서 광대역 밴드를 나타낸다.
- <575> 생성물은 UV광에서 형광을 나타낸다.
- <576> 실시예 17: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 6-메톡시벤조크산텐 및 광 안정제



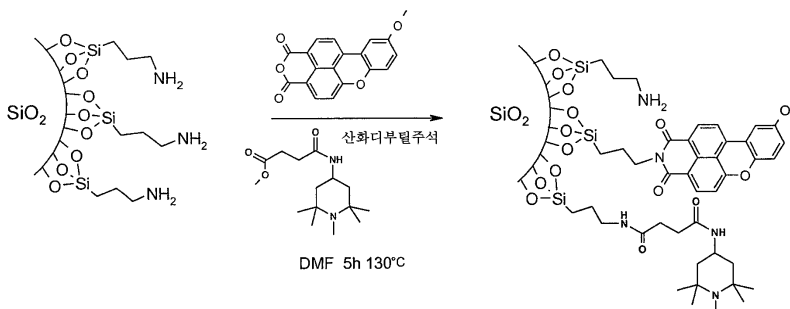
- <577>
- <578> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 27.3% 현탁액 22g을 디메틸아세트아미드(DMA) 30g과 혼합하고, 균질화시키며, 에탄올을 회전식 증발기를 사용하여 50℃(80hPa)의 온도에서 제거한다.
- <579> 이러한 현탁액을 교반하에 디메틸아세트아미드 40g 중의 6-메톡시벤조크산텐 0.3g, 상기 반응식에 도시된 광 안정제 0.2g 및 산화디부틸주석 50mg으로 이루어진 용액에 가한다. 오렌지색 반응 혼합물을 교반하고 5시간 동안 130℃의 온도로 가열한 다음, 50℃에서 1시간 동안 교반하여 테트라하이드로푸란(THF) 160g과 배합하고, 그후 n-헥산 160g과 배합한다. 나노입자 혼합물을 실온으로 추가로 16시간 동안 교반하고, 원심분리(4500rpm)하며, 크실렌 160g에 재분산시키고, 세척한 다음, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지 원심분리한다(TLC로 조절함). 수득된 오렌지색 겔을 원심분리에 의해 분리하고 크실렌 90g에 분산시킨다.

- <580> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 15.51%.
- <581> 원소 분석: 측정치: C: 10.3%, H: 2.12%, N: 3.00%, TGA 결과에 매우 양호하게 따르며 15.42%의 유기물 함량에 상응함.

<582> TEM: 평균 직경 d = ~45nm (가시적 코어).

<583> IR은 아마이드/이미드 결합에 상응하는 1579 및 ~1640cm⁻¹에서 광대역 밴드를 나타낸다.

<584> 실시예 18: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 6-메톡시벤조크산텐 및 광 안정제



- <585>
- <586> a) 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 27.3% 현탁액 22g을 디메틸아세트아미드(DMA) 30g과 혼합하고, 균질화시키며, 에탄올을 회전식 증발기를 사용하여 50℃(80hPa)의 온도에서 제거한다.

<587> 이러한 현탁액을 교반하에 디메틸아세트아미드 50g 중의 6-메톡시벤조크산텐 0.3g, 숙신산 메틸에스테르 4-아미도-(2,2,6,6)-테트라메틸-1-메틸-피페리딘(상기 반응식 참조) 0.6g 및 산화디부틸주석 300mg으로 이루어진 용액에 가한다. 오렌지색 반응 혼합물을 교반하고 5시간 동안 130℃의 온도로 가열한 다음, 50℃에서 1시간 동안 교반하여 테트라하이드로푸란(THF) 190g과 배합하고, 그후 n-헥산 190g과 배합한다. 나노입자 혼합물을 실온으로 추가로 16시간 동안 교반하고, 원심분리(4500rpm)하며, 크실렌 160g에 재분산시키고, 세척한 다음, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지 원심분리한다(TLC로 조절함). 수득된 오렌지색 겔을 원심분리에 의해 분리하고 크실렌 90g에 분산시킨다.

<588> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 29.41%.

<589> 원소 분석: 측정치: C: 19.4%, H: 3.83%, N: 5.24%, TGA 결과에 양호하게 따르며 28.47%의 유기물 함량에 상응함.

<590> TEM: 평균 직경 d = ~50nm (가시적 코어).

<591> IR은 아미드/이미드 결합에 상응하는 1576 및 1638cm⁻¹에서 광대역 밴드를 나타낸다.

<592> 생성물은 UV광에서 형광을 나타낸다.

<593> b) 디메틸아세트아미드(DMA) 50g 중의 6-페녹시벤조크산텐 0.2g, 숙신산 메틸에스테르 4-아미도-(2,2,6,6)-테트라메틸-1-메틸-피페리딘(상기 실시예 참조) 0.5g 및 산화디부틸주석 150mg으로 이루어진 용액을 사용하는 것을 제외하고는 (a)에 기재된 바와 같이 공정을 수행한다.

<594> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 23.91%.

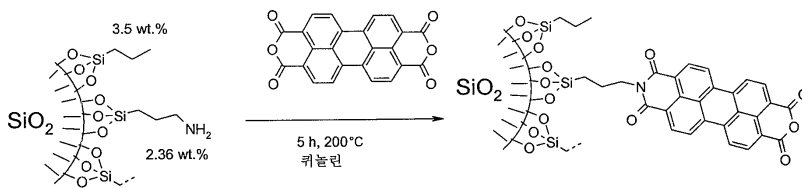
<595> 원소 분석: 측정치: C: 16.34%, H: 3.26%, N: 4.67%, TGA 결과에 양호하게 따르며 24.27%의 유기물 함량에 상응함.

<596> TEM: 평균 직경 d = ~50nm (가시적 코어).

<597> IR은 아미드/이미드 결합에 상응하는 1577 및 1642cm⁻¹에서 광대역 밴드를 나타낸다.

<598> 실시예 19 : 프로필-실란 및 3-아미노프로필실란 개질된 실리카 나노입자에 결합된 페릴렌 염료

<599> 반응식



<600>
<601> a) 전구체의 합성: 프로필-실란 및 3-아미노프로필실란 개질된 실리카 나노입자

<602> 루독스 TMA(제조원; Helm AG, 물 중의 34% 나노실리카 분산액) 50g을 에탄올 250ml와 혼합한다. 이에 3-아미노프로필-트리메톡시실란 2.29g(12.8mmol)과 프로필-트리메톡시실란 8.42g(51.3mmol)의 혼합물을 교반하면서 15분 동안 적가한다. 첨가한 후, 혼합물을 16시간 동안 50℃로 가열한다. 반응 혼합물을 원심분리(1시간, 2000rpm)시키고, 침전된 생성물을 에탄올 200ml에 재분산시킨 다음 2차 원심분리(1시간, 2000rpm)한다. 침전된 생성물을 톨루엔 70ml에 재분산시켜, 고체 함량이 13.5중량%인 분산액을 수득한다.

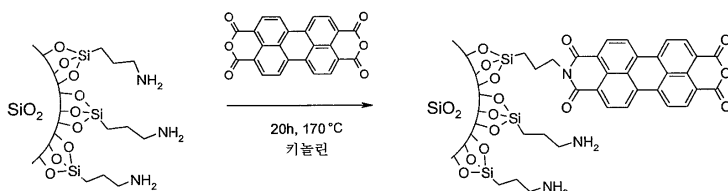
<603> 분석:

<604> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 600℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 5.9%.

<605> 원소 분석: 측정치: C: 4.70%, H: 1.22%, N: 0.37%: 아미노프로필 함량 2.36중량% 및 n-프로필 함량 3.53중량%에 상응함.

<606> 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 69nm.

- <607> b) 페틸렌 염료(13%) 및 프로필 실란(8%) 개질된 실리카 나노입자(실리카 함량: 79%)의 합성
- <608> 실시예 19a하에 상기한 바와 같이 수득 가능한 분산액 20.0g을 회전식 증발기를 사용하여 페이스트로 되도록 농축시키고, 초음파 욕을 사용하여 키톨린 40ml에 재분산시킨다. 상기 반응식에 도시된 페틸렌 염료 0.392g(1.0mmol)을 가하고, 반응 혼합물을 190-200℃에서 5시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여과하고, 비등 아세트산(AcOH)으로 세척한다. 적색 고체를 아세트산에 분산시키고, 80℃에서 5시간 동안 교반한 다음, 여과하고, AcOH 및 물(pH=7로 될 때까지) 및 에탄올로 세척한다. 잔류물을 70℃에서 진공 건조시킨다. 수율: 2.3g.
- <609> 분석:
- <610> IR (KBr): 1700 및 1668cm⁻¹(이미드)에 두 개의 새로운 강한 밴드.
- <611> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 21.3%.
- <612> 원소 분석: 측정치: C: 13.35%, H: 1.40%, N: 0.48%; 페틸렌 함량 13.4%에 상응함.
- <613> NMP에 재분산시킨 분말의 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 462nm.
- <614> PVC 호일에서의 1% 당해 생성물의 PVC에서의 이동 시험 결과, 이동을 나타내지 않았다.
- <615> 실시예 20: 페틸렌 염료(7%) 및 프로필 실란(9%) 개질된 실리카 나노입자(실리카 함량: 84%)의 합성
- <616> 반응식은 실시예 19과 유사하다.
- <617> 실시예 19에 제공된 페틸렌 염료 196mg(0.5mmol)을 키톨린 40ml에 현탁시키고 90℃에서 교반한다. 실시예 19a에 기재된 바와 같이 수득 가능한 분산액(톨루엔 중의 13.5%) 20.0g을 적가하고, 온도를 120℃로 증가시켜 톨루엔을 증발시킨다. 이어서, 온도를 200℃로 증가시키고, 반응 혼합물을 이 온도에서 5시간 동안 교반한다. 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시키고, 여과하고, 비등 아세트산(AcOH)으로 세척한다. 적색 고체를 아세트산에 분산시키고, 80℃에서 5시간 동안 교반한 다음, 여과하고, AcOH 및 물(pH=7로 될 때까지) 및 에탄올로 세척한다. 잔류물을 70℃에서 진공 건조시킨다. 수율: 2.1g.
- <618> 분석:
- <619> IR(KBr): 1700 및 1660cm⁻¹(이미드)에서 두 개의 새로운 강한 밴드.
- <620> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 16.5%.
- <621> 원소 분석: 측정치: C: 9.18%, H: 1.18%, N: 0.53%; 페틸렌 함량 7.4%에 상응함.
- <622> NMP에 재분산시킨 분말의 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d = 463nm.
- <623> PVC 호일에서의 1% 당해 생성물의 PVC에서의 이동 시험 결과, 이동을 나타내지 않았다.
- <624> 실시예 21: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 페틸렌 비스안하이드라이드[피그먼트 레드 (Pigment Red) 224]



- <625>
- <626> 용액 A: 페틸렌 디-안하이드라이드(피그먼트 레드 224) 1.6g을 키놀린(제조원: Aldrich) 200g에 용해시키고, 교반하에 1시간 동안 100℃의 온도로 가열한 다음, 70℃로 냉각시키고, 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 23.9% 현탁액 25.1g으로 이루어진 용액 B와 배합하고, 미리 키놀린(제조원: Aldrich) 30g 및 피리딘 30g과 혼합하고, 균질화하며, 회전식 증발기에서 40℃(50hPa)의 온도에서 에탄올을 제거한다. 반응 혼합물을 교반하고, 170℃의 온도로 가열하며, 증류된 피리딘의 용적을 키놀린의 일부

로 대체한다. 총 20시간 동안 교반을 계속한 다음, 100℃의 온도에서 디메틸아세트아미드(DMA) 160g으로 희석시킨다. 보라색 현탁액을 실온에서 추가로 16시간 동안 교반한다. 보라색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하고, 수득된 암적색 겔을 디메틸아세트아미드(DMA) 80g에 재분산시키고, 세척하고, 원심분리하며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함) 2회 재분산시킨다. 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 적색 겔을 분리하여 크실렌 80g에 분산시키고, 원심분리(4500rpm)하여 재분산시킨다. 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 암적색 나노입자를 크실렌 80g에 분산시키고, 세척하여 원심분리한다.

- <627> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 39.75%.
- <628> 원소 분석: C: 29.67%, H: 3.24%, N: 4.03%, 유기 함량 36.94%에 상응함.
- <629> TEM: 평균 직경 d = ~65nm (가시적 코어).
- <630> IR은 이미드 및 무수물 결합에 상응하는 1578, 1595, 1650 및 1693cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다.
- <631> 실시예 22: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 저농도 페릴렌 비스-안하이드라이드(피그먼트 레드 224)
- <632> 용액 A: 페릴렌 디-안하이드라이드(피그먼트 레드 224) 200mg을 키놀린(제조원; Aldrich) 30g에 용해시키고, 교반하에 1시간 동안 100℃의 온도로 가열한 다음, 70℃로 냉각시키고, 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 24.9% 현탁액 24.1g으로 이루어진 용액 B와 배합하고, 키놀린(제조원; Aldrich) 20g과 혼합하고, 균질화하며, 회전식 증발기에서 40℃(50hPa)의 온도에서 에탄올을 제거하고, 피리딘 10g과 배합한다. 피리딘 반응 혼합물을 교반하고, 170℃의 온도로 가열하며, 증류된 피리딘의 용적을 키놀린의 일부로 대체한다. 총 20시간 동안 교반을 계속한 다음, 100℃의 온도에서 디메틸아세트아미드(DMA) 60g으로 희석시킨다. 보라색 현탁액을 실온에서 추가로 16시간 동안 교반하고, 원심분리(4500rpm)하며, 수득된 암적색 겔을 디메틸아세트아미드(DMA) 80g에 재분산시키고, 세척하고, 원심분리하며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함) 3회 재분산시킨다.
- <633> 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 적색 겔을 분리하여 크실렌 80g에 분산시키고, 원심분리(4500rpm)하고, 크실렌 80g에 재분산시키고, 2회 원심분리한다.
- <634> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 18.66%.
- <635> 원소 분석: C: 11.55%, H: 1.79%, N: 2.33%, 유기 함량 15.67%에 상응함.
- <636> TEM: 평균 직경 d = ~45nm (가시적 코어).
- <637> IR은 이미드 및 무수물 결합에 상응하는 1595, 1654 및 ~1692cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다.
- <638> 실시예 23: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 저농도 페릴렌 비스-안하이드라이드(피그먼트 레드 224)
- <639> 용액 A: 페릴렌 디-안하이드라이드(피그먼트 레드 224) 50mg을 키놀린(제조원; Aldrich) 40ml에 용해시키고, 교반하에 1시간 동안 100℃의 온도로 가열한 다음, 70℃로 냉각시키고, 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 24.9% 현탁액 24.1g으로 이루어진 용액 B와 배합하고, 키놀린(제조원; Aldrich) 25g과 혼합하고, 균질화하며, 회전식 증발기에서 40℃(50hPa)의 온도에서 에탄올을 제거한다.
- <640> 반응 혼합물을 교반하에 170℃의 온도에서 총 8시간에 걸쳐 가열한 다음, 먼저 디메틸아세트아미드(DMA) 40g으로 희석시키고, 이어서 실온에서 n-헥산 50g으로 희석시킨다.
- <641> 보라색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하며, 수득된 암적색 겔을 디메틸아세트아미드(DMA) 160g에 재분산시키고, 세척하고, 원심분리하며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함) 3회 재분산시킨다.
- <642> 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 적색 겔을 분리하여 크실렌 80g에 분산시키고, 원심분리(4500rpm)하며 크실렌 80g에 재분산시키고, 세척하고, 2회 원심분리한다.

<643> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 18.16%.

<644> TEM: 평균 직경 $d = \sim 45\text{nm}$ (가시적 코어).

<645> IR은 이미드 및 무수물 밴드에 상응하는 ~ 1595 , 1652 및 $\sim 1692\text{cm}^{-1}$ 에서 약한 밴드를 나타낸다.

<646> 실시예 24: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 페릴렌 비스-안하이드라이드(피그먼트 레드 224)

<647> 용액 A: 페릴렌 디-안하이드라이드(피그먼트 레드 224) 50mg을 1-메틸 피롤리돈(NMP, 제조원: Aldrich) 40g에 용해시키고, 교반하에 1시간 동안 100℃의 온도로 가열한 다음, 70℃로 냉각시키고, 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 24.9% 현탁액 24.1g으로 이루어진 용액 B와 배합하고, 1-메틸 피롤리돈(NMP, 제조원: Aldrich) 25g과 혼합하고, 균질화하며, 회전식 증발기에서 50℃(60hPa)의 온도에서 에탄올을 제거한다. 반응 혼합물을 교반하에 150℃의 온도에서 총 5시간에 걸쳐 가열한 다음 실온에서 16시간 동안 가열한다. 보라색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하며, 수득된 압적색 겔을 디메틸아세트아미드(DMA) 80g에 재분산시키고, 세척하고, 원심분리한다. 적색 겔을 분리하여 크실렌 80g에 분산시키고, 원심분리(4500rpm)하여 크실렌 80g에 재분산시키고, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 세척하여 2회 원심분리한다.

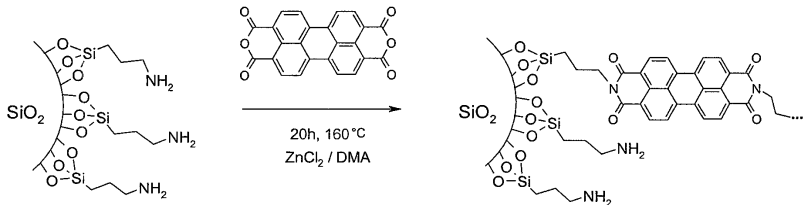
<648> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 9.91%.

<649> 원소 분석: 측정치: C: 5.44%, H: 1.25%, N: 1.53%, 유기 함량 8.22%에 상응함.

<650> TEM: 평균 직경 $d = \sim 65\text{nm}$ (가시적 코어).

<651> IR은 이미드 및 무수물 밴드에 상응하는 ~ 1595 및 $\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 에서 약한 밴드를 나타낸다.

<652> 실시예 25: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 페릴렌



<653>

<654> 용액 A: 페릴렌 디-안하이드라이드(피그먼트 레드 224) 100mg과 무수 염화아연 30mg을 디메틸아세트아미드(DMA) 40g에 용해시키고. 교반하에 1시간 동안 100℃의 온도로 가열한 다음, 80℃로 냉각시키고, 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 27.3% 현탁액 22g으로 이루어진 용액 B와 배합하고, 디메틸아세트아미드(DMA) 25g과 혼합하고, 균질화하며, 회전식 증발기에서 50℃(65hPa)의 온도에서 에탄올을 제거한다.

<655> 적색 혼합물을 교반하고, 160℃의 온도로 총 20시간에 걸쳐 가열하며, 실온에서 추가로 16시간 동안 가열한다.

<656> 보라색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하며, 수득된 압적색 겔을 THF/H₂O(1:1) 80g에 재분산시키고, 세척하고, 원심분리하며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함) 100% THF 80g에 3회 재분산시킨다.

<657> 적-보라색 겔을 분리하여 크실렌 80g에 분산시키고, 원심분리(4500rpm)하여 크실렌 80g에 재분산시키고, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 세척하고, 2회 원심분리한다.

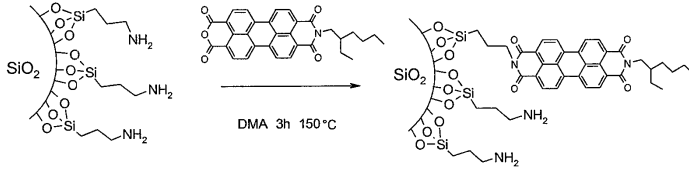
<658> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 14.06%.

<659> 원소 분석: C: 8.25%, H: 1.56%, N: 1.89%, 유기 함량 11.7%에 상응함.

<660> TEM: 평균 직경 $d = \sim 60\text{nm}$ (가시적 코어).

<661> IR은 이미드 및 무수물 결합에 상응하는 $1557, 1651$ 및 $\sim 1692\text{cm}^{-1}$ 에서 밴드를 나타낸다.

<662> 실시예 26: 3-아미노-프로필실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 2-에틸-헥실-이미도-페틸렌-모노-안하이드라이드



<663>

<664> 용액 A: 1-헥실-2-에틸-이미도-페틸렌 모노-안하이드라이드(비스이미드와의 혼합물) 200mg을 디메틸아세트아미드(DMA) 50g에 용해시키고, 교반하에 1시간 동안 100°C 의 온도로 가열한 다음, 80°C 로 냉각시키고, 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 25% 현탁액 24g으로 이루어진 용액 B와 배합하고, 디메틸아세트아미드 30g과 혼합하고, 균질화하며, 회전식 증발기에서 45°C (80hPa)의 온도에서 에탄올을 제거한다.

<665> 적색 반응 혼합물을 교반하고, 150°C 의 온도에서 총 3시간 동안 가열한 다음 실온에서 추가로 16시간 동안 가열한다.

<666> 암적색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하며, 수득된 적색 겔을 디메틸아세트아미드 80g에 재분산시키고, 세척하고, 원심분리하며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함) 3회 재분산시킨다.

<667> 적색 겔을 분리하여 크실렌 80g에 분산시키고, 원심분리(4500rpm)하고, 크실렌 80g에 재분산시키며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 세척하고, 원심분리한다.

<668> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25°C 에서 800°C 로 $10^\circ\text{C}/\text{min}$): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 13.84%.

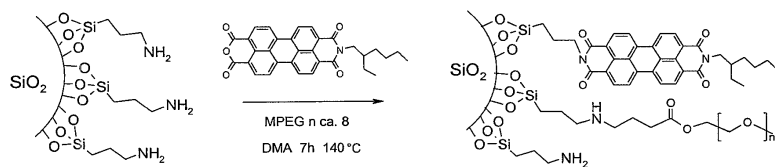
<669> 원소 분석: 측정치: C: 9.04%, H: 1.57%, N: 1.94%, 유기 함량 12.55%에 상응함.

<670> TEM: 평균 직경 $d = \sim 40\text{nm}$ (가시적 코어).

<671> IR은 비스이미드 결합에 상응하는 $1595, 1653$ 및 1694cm^{-1} 에서 밴드를 나타낸다.

<672> 생성물은 UV광에서 놀랍게도 고체상 형광을 나타낸다.

<673> 실시예 27: 3-아미노 프로필실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 2-에틸-헥실-이미도 페틸렌-모노-안하이드라이드 및 MPEG



<674>

<675> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 27.3% 현탁액 22g을 디메틸아세트아미드 30g과 혼합하고, 균질화하며, 에탄올을 회전식 증발기를 사용하여 45°C (75hPa)의 온도에서 제거한다.

<676> 이 용액을 교반하에 디메틸아세트아미드 50g에 용해시킨 MPEG(제조원: Aldrich) 3g 및 2-에틸-헥실이미도 페틸렌 모노-안하이드라이드 0.4g으로 이루어진 혼합물에 5초내에 가한다. 적색 반응 혼합물을 교반하고, 7시간 동안 140°C 의 온도로 가열한다. 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 원심분리(4500rpm)하며, 분리된 생성물을 디메틸아세트아미드 80g에 재분산시키고, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 세척하고 원심분리한다. 수득된 겔을 세척하고 크실렌에 재분산시키고 2회 원심분리한다.

<677> 생성물은 놀랍게도 고체상 형광을 나타낸다.

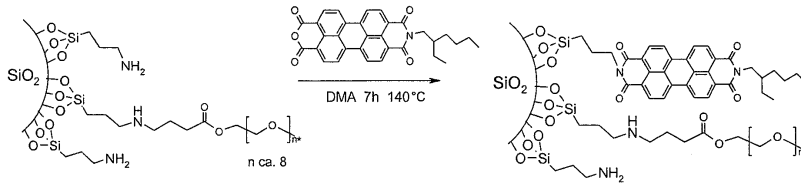
<678> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 28.56%.

<679> 원소 분석: 측정치 : C: 19.10%, H: 2.62%, N: 2.69%: 유기 함량 24.41%에 상응함.

<680> TEM: 평균 직경 d = ~50nm (가시적 코어).

<681> IR은 이미드 밴드에 상응하는 1595, 1654 및 1695cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다.

<682> 실시예 28: 3-아미노 프로필 실란/MPEG-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 2-에틸-헥실-이미도 페틸렌-모노 안하이드라이드



<683>

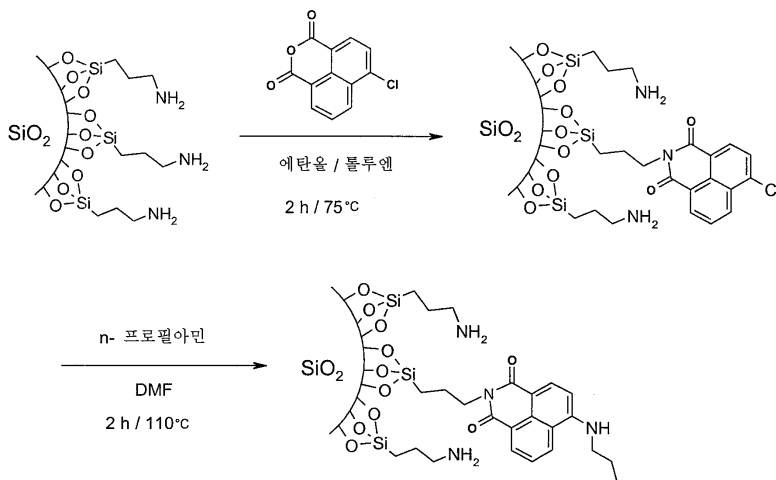
<684> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란/MPEG-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 27과 유사하게 수득 가능함)의 45.2% 현탁액 13.3g을 디메틸아세트아미드(DMA) 30g과 혼합하고, 균질화하며, 에탄올을 회전식 증발기를 사용하여 45℃(75hPa)의 온도에서 제거한다.

<685> 이 용액을 교반하에 디메틸아세트아미드 50g에 용해시킨 2-에틸-헥실-이미도 페틸렌 모노-안하이드라이드 0.4g으로 이루어진 혼합물에 5초내에 가한다. 적색 반응 혼합물을 교반하고, 7시간 동안 140℃의 온도로 가열한다. 현탁액을 실온으로 냉각시키고, 원심분리(4500rpm)하며, 분리된 생성물을 디메틸아세트아미드 160g에 재분산시키고, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 세척하고 원심분리한다. 수득된 겔을 세척하고 크실렌에 재분산시키고 2회 원심분리한다.

<686> 원소 분석: 측정치: C: 19.59%, H: 2.87%, N: 3.54%: 유기 함량 26%에 상응함.

<687> TEM: 평균 직경 d = ~50nm (가시적 코어).

<688> 실시예 29: 3-아미노 프로필 실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 4-프로필아미노-1,8-나프탈산 무수물



<689>

<690> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 나노입자(실시예 1에 따라 수득 가능함)의 26.2% 현탁액 22.9g을 45℃(80hPa)의 온도에서 백색 겔로 되도록 에탄올을 제거한다. 겔을 무수 에탄올에 재분산시킨다.

<691> 이 현탁액을 교반하에 무수 톨루엔 50g과 무수 에탄올 50g의 혼합물 중의 4-클로로-1,8-나프탈산 무수물(제조원; techn., ACROS) 1g의 오렌지색 용액에 가한다. 오렌지색 혼합물을 교반하고, 75℃의 환류 온도로 되도록 2시간 동안 가열한다. 용매를 진공(45℃, 70hPa)에서 증발시키고, 겔을 디메틸포름아미드(DMF) 100g에 재분산시킨다. 그후, n-프로필아민 0.51g을 가하고, 현탁액을 100℃의 온도에서 3시간 동안 교반하고 실온

에서 추가로 16시간 동안 교반한다. 황색 현탁액을 테트라하이드로푸란(THF) 200g과 배합한 다음 n-헥산 200g과 배합한다. 침전된 유색 나노입자를 원심분리(4500rpm)에 의해 분리하고, 크실렌 160g에 재분산시키며, 세척액에 어떠한 부가물도 발견되지 않을 때까지(TCL로 조절함), 세척하고 원심분리한다.

<692> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25℃에서 800℃로 10℃/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 32.73%.

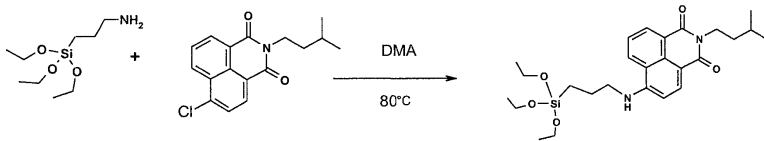
<693> 원소 분석: 측정치: C: 20.15%, H: 3.08%, N: 4.49%; 유기 함량 27.72%에 상응함.

<694> TEM: 평균 직경 d = ~55nm (가시적 코어).

<695> IR은 이미드 결합에 상응하는 1548, 1578 및 1661cm⁻¹에서 밴드를 나타낸다.

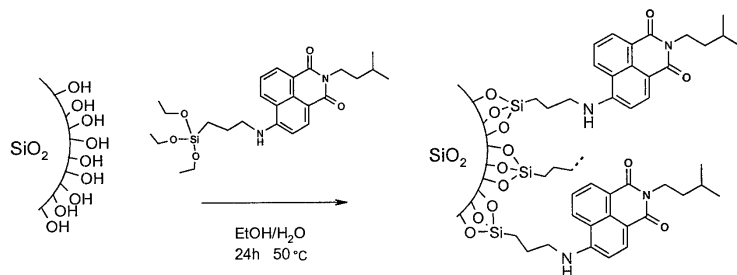
<696> 생성물은 UV광에서 고체상 형광을 나타낸다.

<697> 실시예 30:



<698>

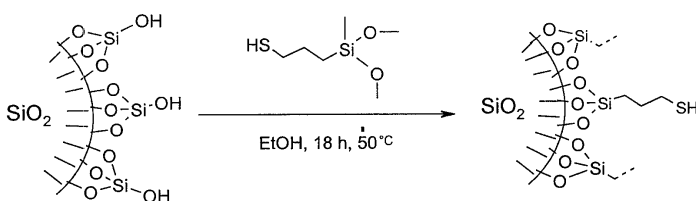
<699> 시판 등급 4-클로로나프탈산 무수물(0.04mol, 제조원; Acros tech. 건조됨) 10.0g을 주위 온도에서 메탄올 50ml에 현탁시킨다. 메탄올 10ml 중의 이소-펜틸아민(0.045mol, 제조원; Fluka purum 98%) 5.3ml의 용액을 적가한다. 반응 혼합물을 65℃로 가열하고 밤새 교반한다. 이어서, 베이지색 현탁액을 여과하고, 메탄올로 세척하며, 80℃에서 밤새 진공 오븐에서 건조시킨다. 원료 4.5g(0.015mol)을 80℃에서 디메틸아세트아미드(제조원; Fluka purum) 10ml에 용해시킨다. 3-아미노프로필트리에톡시실란(0.15mol, 제조원; Fluka purum 97%) 33.2ml를 30분에 걸쳐 가한다. 오렌지색 용액을 주위 온도로 냉각시키고, 추가로 가공한다.



<700>

<701> 상기한 바와 같이 실란화된 나프탈이미드 1.5g을 80% 에탄올 중의 나노크기의 실리카 입자(루독스 TMA) 3g의 현탁액에 가하고, 격렬한 교반하에 50℃의 온도에서 24시간 동안 가열한다. 반응을 완료하고 실온으로 냉각시킨 후, 에틸 아세테이트를 가하여 형광 실리카 나노입자를 침전시킨다. 현탁액을 2000rpm에서 원심분리하고, 상청액이 완전히 탈색할 때까지 에틸 아세테이트로 세척하고, 잔류물을 감압(70hPa)하에 60℃의 온도에서 오븐 속에서 24시간 동안 건조시킨다. 형광 분말을 PVC-호일 도포에서 확인한 결과, 강한 형광을 나타내고 이동은 없으며 투명도가 높았다. TEM에 의한 입자 크기는 ~65nm인 것으로 나타났다. 형광 개질된 실리카 나노입자의 유기 함량을 TGA로 확인한 결과, 중량 손실이 8.3%였다.

<702> 실시예 31: 3-머캅토프로필메틸실란 개질된 실리카 나노입자



<703>

<704> 루독스 TMA(제조원; Helm AG, 물 중의 34% 나노실리카 분산액) 510g을 에탄올 2490g과 혼합한다. 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란(제조원; ABCR Gelest) 188g을 상기 균질 혼합물에 가한다. 첨가한 후, 혼합물을 18시간 동안 50℃로 가열한다. 이어서, 회전식 증발기 속에서 에탄올과 물을 증발시킴으로써, 상기 혼합물의 용적을 약

1 l로 감소시킨다. n-헥산 총 1 l를 첨가하고, 혼합물을 격렬하게 진탕시키며, 분리 편벨에서 2상을 분리하여 미반응 3-머캅토프로필메틸실란을 제거한다. 수성/에탄올성 하부 상을 회전식 증발기 속에서 진공에서 농축시켜 습윤 페이스트를 수득한 다음, 에탄올 1.5 l에 재현탁시킨다. 고체 함량이 19.4중량%인 용액 총 1508g이 수득된다.

<705> 분석:

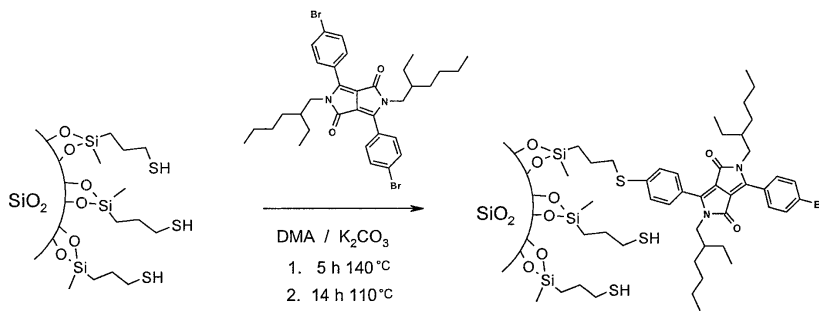
<706> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 600°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 14.4중량%.

<707> 원소 분석: 측정치: S: 5.04중량%: 14.2중량%의 유기물 함량에 상응하며, TGA 값에 비교적 양호하게 일치함.

<708> 투과 전자 현미경(TEM): 각각의 나노입자에 대하여 35 내지 40nm의 평균 직경이 수득됨.

<709> 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d=38nm.

<710> 실시예 32: 3-머캅토프로필-메틸-실란 개질된 실리카 나노입자와 반응된 1,4-디옥소-2,5-디-2-에틸헥실-3,6-비스(4-브로모페닐)피롤로[3,4-c]피롤(DPP)



<711>

<712> 3-머캅토프로필-메틸실란 개질된 나노입자(실시예 31에 따라 수득 가능함)의 12.5% 에탄올성 현탁액 35.7g을 디메틸아세트아미드 10g과 혼합하고, 에탄올을 45°C(70hPa)의 온도에서 회전식 증발기 속에서 증발시킨다.

<713> 이들 혼합물에 1,4-디옥소-2,5-디-2-에틸헥실-3,6-비스(4-브로모페닐)피롤로[3,4-c]피롤 74mg과 탄산칼륨 67mg을 실온에서 교반하에 가한다. 오렌지색 현탁액을 교반하고 5시간 동안 140°C의 온도로 가열하고 110°C에서 추가로 11시간 동안 가열한다.

<714> 오렌지색 현탁액을 원심분리(4500rpm)하고, 수득된 겔을 크실렌 40g에 재분산시켜 세척하고, 원심분리하며, 세척액에서 출발 물질이 발견되지 않을 때까지(TLC로 조절함) 3회 재분산시킨다. 오렌지-적색 겔을 분리하여 진공에서 건조시킨다.

<715> 자기 온도계 측정 분석 (TGA; 가열 속도: 25°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 9.45%.

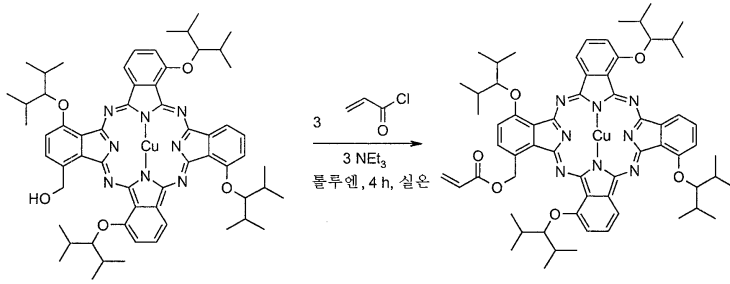
<716> 원소 분석: C: 6.08%, H: 1.24%, S: 3.38%, N: 0.3% 미만, Br: 0.3% 미만, 11%의 유기물 함량에 상응함.

<717> TEM: 평균 직경 d= ~45nm (가시적 코어).

<718> 생성물은 1% PVC-호일에서 강한 형광을 나타내며, 이동을 나타내지 않는다.

<719> 실시예 33: Cu-프탈로시아닌 염료 및 글리시딜에테르(1:5 몰 비) 개질된 나노입자

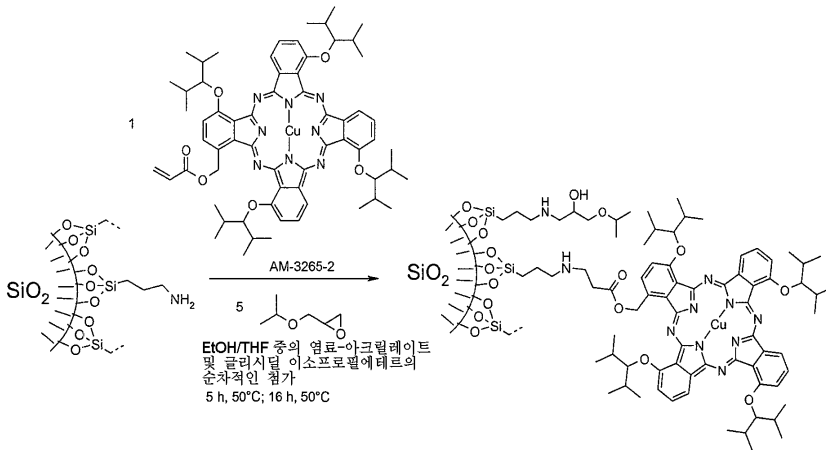
<720> a) 아크릴레이트 그룹을 갖는 Cu-프탈로시아닌 염료의 합성



<721>

<722> 부가물로서 상기 반응식에 제공되어 있는 Cu-프탈로시아닌 염료(국제 공개공보 제WO 2002/083796호, 실시예 1 및 2에 기재된 합성) 5.31g(5mmol)을 톨루엔 125ml에 용해시킨다. NEt_3 1.51g(15mmol)에 이어 아크릴로일클로라이드 1.36g(15mmol)을 가하고, 혼합물을 주위 온도에서 4시간 동안 교반한다. 반응은 약간 발열성이다. 박층 크로마토그래피(헥산/EtOAc 4:1)에 의해 어떠한 출발 물질도 잔류하지 않는 것을 확인한 후에, 반응 혼합물을 2% NH_4OH 100ml 및 포화 NaCl 용액 100ml로 세척한다. 유기 상을 Na_2SO_4 로 건조시키고, 여과하며, 용매를 로타랩에서 증발시키고, 잔류물을 50°C에서 밤새 진공 건조시킨다. 수율: 5.58g(정량적). 상자성체 Cu^{2+} 로 인해 ^1H-NMR 이 불가능하므로, MS: $m/e=1115.5 (M^+)$ 에 의해 구조를 확인한다.

<723> b) Cu-프탈로시아닌 염료 및 글리시딜에테르(1:5 몰 비) 개질된 실리카 나노입자의 합성, 염료 함량: 38%, 실리카 함량: 36%.



<724>

<725> 실시예 1에 따라 수득 가능한 에탄올성 분산액(총 아민 함량: 1.08mmol; 유기 셀: 26.6%; 에탄올 중의 26.2중량%) 0.864g을 50°C에서 5시간 동안 THF 5ml 중의 실시예 33a에 따라 수득 가능한 Cu-프탈로시아닌 염료 206mg(0.18mmol)의 용액과 혼합하고 교반한다. 박층 크로마토그래피(톨루엔/THF 4:1)에 의해 어떠한 출발 생성물도 잔류하지 않는 것을 확인한 후에, 글리시딜 이소프로필에테르 105mg(0.9mmol)을 가하여 반응 혼합물을 50°C에서 16시간 동안 교반한다. 용매를 로타랩에서 증발시키고, 잔류물을 50°C에서 밤새 진공에서 건조시킨다. 녹색 분말이 수득된다. 수율: 458mg.

<726> 분석:

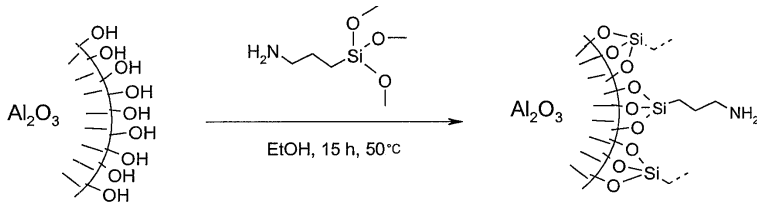
<727> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50°C에서 800°C로 10°C/min): 중량 손실: 전체 유기 물질에 상응하는 64.3%. 염료 함량: 38.4%.

<728> BuOAc에 재분산된, 분말의 동적 광산란(DLS): 평균 직경 $d=68.4nm$ (단정).

<729> 순수한 및 아크릴레이트 개질된 염료(실시예 33a에서 부가물로서 사용된 Cu-프탈로시아닌 및 실시예 33a에 따라 수득된 아크릴레이트 개질된 Cu-프탈로시아닌 염료 참조)와 나노입자 결합 염료(실시예 33b에 따라 수득된 Cu-프탈로시아닌 염료 참조)의 열 안정성을 비교한 결과, 나노입자 결합 염료의 열 안정성이 확실히 우수한 것으로 나타났다.

<730> 폴리카보네이트 10g와 실시예 33b에 따라 수득된 Cu-프탈로시아닌 염료 100mg을 CH₂Cl₂ 40g에 용해시켜 두께가 30 μ m인 폴리카보네이트 필름을 제조하고, 이의 UV-VIS-NIR 스펙트럼을 측정한다. 실시예 33a에서 부가물로서 사용된 Cu-프탈로시아닌 염료와 비교한 결과, 최대 흡수 파장이 약간 감소한다.

<731> 실시예 34: 3-아미노프로필실란 개질된 알루미늄 나노입자



<732>

<733> 알루미늄 나노입자(제조원: Nyacol Corp., Nyacol A120 DW, 물 중의 22% 나노알루미늄 분산액) 150g을 에탄올 250ml와 혼합한다. 3-아미노프로필트리메톡시실란 27g을 상기 균질 혼합물에 적가한다. 첨가한 후, 혼합물을 15시간 동안 50 $^{\circ}$ C로 가열한다. 이어서, 회전식 증발기에서 EtOH/H₂O를 증발시켜 상기 혼합물의 용적을 약 1 ℓ 로 감소시킨다. 수득된 고체를 에탄올에 재분산시켜 11.4중량%의 불투명한 분산액을 수득한다.

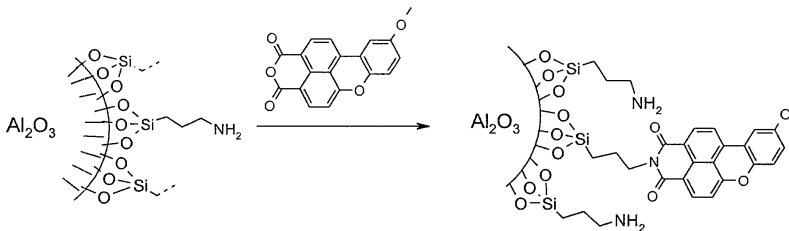
<734> 분석:

<735> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50 $^{\circ}$ C에서 800 $^{\circ}$ C로 10 $^{\circ}$ C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 27.9중량%.

<736> 원소 분석: 측정치: N: 4.16중량%; 17.3중량%의 유기물 함량에 상응함. TGA와 원소 분석 결과 간의 차이는 무기 매트릭스로부터의 물 손실 및 열 처리 동안 표면에서의 축합 공정으로부터 발생한 물 때문이다.

<737> 동적 광산란(DLS): 평균 직경 d= 164nm.

<738> 실시예 35: 3-아미노프로필실란 개질된 알루미늄 나노입자와 반응된 6-메톡시벤조크산텐



<739>

<740> 에탄올 중의 3-아미노프로필실란 개질된 알루미늄 나노입자(실시예 34에 따라 수득 가능한)의 11.4중량% 분산액 88.6g을 디메틸포름아미드(DMF) 30g과 혼합하여 균질화시키고, 45 $^{\circ}$ C(80hPa)에서 회전식 증발기로 에탄올을 제거한다.

<741> 상기 분산액에 총 212mg의 6-메톡시벤조크산텐을 자기 교반하에 가한다. 황색-오렌지색 반응 혼합물을 교반하고 15시간 동안 110 $^{\circ}$ C의 온도로 가열한다. 실온으로 냉각시킨 후, 총 150ml의 THF와 150ml의 n-헥산을 오렌지색 분산액에 가한다. 그후, 개질된 입자를 침전시키고, 원심분리(3000rpm)를 통해 분리한다. 이어서, 입자를 THF 100ml에 재분산시키고, n-헥산 100ml를 가하여 다시 침전시키며, 원심분리에 의해 분리한다. 이 과정으로 2회 세척한 후, 입자-비함유 용매 상은 무색이며, 박층 크로마토그래피(톨루엔/에틸 아세테이트 = 10:1) 결과 어떠한 유리 염료로 발견되지 않는다. 일정 중량으로 되도록 건조시킨 후, 황색-오렌지색 미분말 87.2g이 수득된다. 이것은 366nm UV-광 방사선하에서 강한 형광을 나타낸다.

<742> 분석:

<743> 자기 온도계 측정 분석(TGA; 가열 속도: 50 $^{\circ}$ C에서 800 $^{\circ}$ C로 10 $^{\circ}$ C/min): 중량 손실: 유기 물질에 상응하는 35.1중량%.

<744> 원소 분석: 측정치: C: 13.55중량%, H: 3.36중량%, O: 13.76중량%, N: 4.07중량%; 34.7중량%의 유기물 함량에 상응하며, TGA 값에 비교적 양호하게 일치함.

<745> TEM: 평균 직경 d=70nm.