

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09B 67/08

(11) 공개번호 특2002 - 0007190
(43) 공개일자 2002년01월26일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0042248
(22) 출원일자 2001년07월13일

(30) 우선권주장 09/616,356 2000년07월14일 미국(US)

(71) 출원인 클라리언트 인터내셔널 리미티드
데미 얀, 당코 제니아 페.
스위스 체하 - 4132 무텐츠 1 로타우스슈트라쎄 61

(72) 발명자 카울반시탈
스위스체하 - 4105비엘벤켄브룩카커스트라세48
그라시에장 - 크리스토프
프랑스에프 - 68330허닝뤼라브와지에12
바라쉬코프니콜라이엔
미국캘리포니아주94547헤르쿨레스아폴로드라이브#4214
말로이토마스씨
미국캘리포니아주54510베니시아런던드라이브1898

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 미분된 불투명 입자의 제조방법

요약

본 발명은 실질적으로 균일한 입경 및 구형 또는 불규칙한 형태를 갖고 탁월한 분산성 및 우수한 불투명성을 나타내며 아미노포름알데히드 수지를 기제로 하는 착색된 미분 입자, 이를 제조하는 방법 및 상기 입자를 제조하는데 사용되는 신규 안료에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 플라스틱, 고무, 페인트, 종이 피복제 및 인쇄 잉크 분야에서 안료로서 적합하고 높은 표면적을 갖는, 아미노 포름알데히드 수지를 기제로 하는 착색된 미분(finely divided) 불투명 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

우레아 또는 멜라민과 포름알데히드를 반응시켜 수득되는 아미노 수지의 수용액에 황산 같은 경화 촉매를 첨가한 후 교반하면서 수지를 경화시킴으로써 미분된 중합체 입자를 제조하는 방법은 종래로부터 공지되어 왔다[GB 672763, GB 748484, USP 2,851,424]. 그러나, 이들 공지의 방법은, 아미노 - 포름알데히드 수지가 경화 촉매의 존재하에 신속하게 경화되어 불용성 및 불용성이 되기 때문에 많은 결점을 가졌다. 예를 들어, 이들 방법에서는, 균일한 입경을 갖는 미분 수지를 수득하기 위해 엄격하게 조절된 조건하에서 경화 반응을 수행해야 한다. 또한, 착색된 미분 중합체 입자를 제조할 때에는, 종래 방법의 경우 사용될 수 있는 염료의 부류 및 그의 사용시간 같은 몇가지 제한점이 부가되며, 아미노 수지가 수용액 상태인 경우 수용성 염료를 첨가한 후 수지를 경화시켜야만 착색된 미분 경화 수지를 수득할 수 있다.

비교적 최근에, 미분 중합체 입자의 제조방법을 개선시키는 방법이 다수 개시되어 왔다. 한가지 방법은 수용액의 점도를 크게 증가시키고 아미노 - 포름알데히드 수지의 경화를 보다 조절가능하게 하는 수용성 중합체 등의 보호 콜로이드(protective colloid)의 사용을 포함한다[USP 3,981,845]. 이 방법은 $10\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적 및 5μ 미만의 평균 입경을 갖는 고도로 분산된 불용성 및 불용성 우레아 - 포름알데히드 중합체를 제조하는데 이용되었다.

두 번째 방법은 우레아 - 포름알데히드 예비중합체의 수용액이 고전단하에 크실렌 같은 비용매와 혼합될 때 유중수적형 유화액을 형성하는 단계를 포함한다. 이 방법은 0.2 내지 4μ 의 평균 직경 및 $90\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 비표면적을 갖는 입자를 제조하는데 이용되어 왔다. 포타슘 트리폴리포스페이트, 소듐 헥사메타포스페이트 또는 소듐 라우릴설페이트 같은 분산제를 첨가하여 입자가 뭉치지 않도록 하였다.

세 번째 방법은 벤조구아나민 또는 그의 혼합물을 수성 매질중에서 멜라민 및 포름알데히드와 반응시키고, 이 수성 액체를 교반하면서 보호 콜로이드의 수용액에 도입하여 미세유화액(microemulsion)을 제조하고, 상기 유화액에 경화 촉매를 첨가함으로써 가용성 및 가용성 아미노포름알데히드 수지를 제조함을 포함한다[USP 3,945,980, USP 4,069,176].

이들 세가지 방법은 모두 5μ 미만의 평균 입경을 갖는, 가교된 아미노 - 포름알데히드 중합체로 이루어진 주로 타원형의 미소구를 형성시킨다. 실질적으로 균일한 크기를 갖는 중합체 입자의 대략적인 타원형으로 인해, 상기 생성물의 불투명도가 제한된다.

본 발명에서는, 높은 표면적 및 1μ 미만의 평균 입경을 갖는 가교된 아미노 - 포름알데히드 수지의 불규칙한 형태의 입자를 사용하여 고도의 불투명성을 달성한다. 또한, 불투명도는 모니터링될 수 있으며, 계면활성제의 존재에 따라 입자의 형태(구형 또는 불규칙)가 변화될 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에서는 종래 기술의 문제점을 거의 또는 전혀 가지지 않으면서, 아미노 - 포름알데히드 수지를 기제로 하며 높은 표면적 및 낮은 평균 입경을 갖고 고도의 불투명성을 나타내는 미분 입자를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 밝은 색(fluffy bright colored) 분말 형태의 불용성 및 불용성 고체 아미노 - 포름알데히드 축합 중합체의 고도로 분산된 신규 입자를 제공하는데, 상기 생성물은 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 갖고 실질적으로 균일한 크기 및 불규칙한 형태(계면활성제가 사용되지 않은 경우)를 갖는 비구형 미소입자 또는 주로 μ 미만의 크기를 갖는 구형 미소입자(즉, 70% 이하가 0.7μ 미만, 40% 이하가 0.5μ 미만(계면활성제 또는 계면활성제의 혼합물이 사용되는 경우))

로 필수적으로 이루어진다.

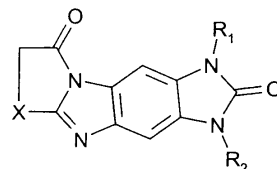
착색된 형태의 상기 미분 입자를 제조하는 방법은 pH 6 내지 9의 수성 매질중에서 우레아 또는 벤조구아나민 및 100 내지 0중량%의 우레아와 0 내지 100중량%의 벤조구아나민으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포름알데히드와 1몰 대 1.3 내지 3몰의 비로 반응시켜 가용성 및 가용성 예비중합체의 수성 액체를 제조하고, 이 합수 예비중합체를 80°C 미만의 비점을 갖고 물과 완전히 혼합되는 유기 용매 중으로 70 내지 30중량% 대 30 내지 70중량%의 비율로 도입한 후, 상기 혼합물을 하나의 형광 염료 또는 몇가지 염료의 혼합물로 염색하고, 고전단하에 70 내지 100°C의 반응 온도에서 염색된 수지-함유 혼합물을 물 92 내지 98.5%, 수용성 중합체 1 내지 3%, 비이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제와 이온성 계면활성제의 혼합물 0 내지 3% 및 산성 경화 촉매 0.5 내지 2.0%로 이루어진 보호 콜로이드의 수용액 중으로 도입한 다음, 현탁액으로부터 경화된 수지를 분리하고, 건조시킨 후, 건조된 경화 수지를 해응집시킴을 포함한다.

본 발명에 따라 다음과 같은 방식으로 염색된 미분 입자를 수득할 수 있다. 6 내지 9, 바람직하게는 7 내지 8.5의 pH 및 적합하게는 50 내지 95°C, 바람직하게는 70 내지 90°C에서 반응 매질로서 물을 사용하여 우레아 또는 벤조구아나민 또는 100 내지 0중량%의 우레아와 0 내지 100중량%의 벤조구아나민의 혼합물을 그의 1몰당 1.3 내지 3몰, 바람직하게는 1.5 내지 2.5몰의 포름알데히드와 반응시켜 가용성 및 가용성 예비중합체의 수용액을 제조한다. 반응시간은 다량의 포름알데히드(약 90%)가 우레아 또는 벤조구아나민과 반응할 기회를 가질 정도로 길지만 예비중합체의 분자량이 수-혼합성 유기 용매와 균질하게 혼합될 수 없을 정도로 높아질 정도로는 길지 않아야 한다. 유기 용매의 전형적인 예는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메탄올 또는 에탄올 같은 지방족 케톤 및 알콜이다. 우레아 또는 벤조구아나민 또는 이들의 혼합물, 및 포름알데히드의 농도는 예비중합체의 농도가 20 내지 35중량%, 바람직하게는 25 내지 30중량%의 최적 범위내에 있도록 선택된다.

적절하게는, 40 내지 60°C에서 예비중합체 70 내지 30중량%와 유기 용매 30 내지 70중량%의 비율로 유기 용매를 예비중합체에 가한다. 예비중합체와 유기 용매 사이의 비는 바람직하게는 형광성 염료가 상기 혼합물중에서 완전히 용해될 수 있도록 선택된다. 수용성 염료가 사용되는 경우, 예비중합체 70 내지 50중량%와 유기 용매 30 내지 50중량%의 비가 권장된다. 유용성(비수용성) 염료가 사용되는 경우, 예비중합체 50 내지 30중량% 및 유기 용매 50 내지 70중량%의 비가 권장된다.

적절하게는, 수용성 염료의 전형적인 대표예는 Basic Yellow 40 같이 구조내에 이온성 기를 함유하는 로다민, 플루오레신(fluoresceine) 및 일부 쿠마린이다. 유용성(비수용성) 염료의 전형적인 대표예는 Blankophor SOL 및 Solvent Yellow 135 같은 쿠마린, 나프탈이미드 및 하기 화학식 1 내지 9의 헤테로환상 화합물 같은 중합체-가용성 비형광성 염료, 또는 형광성 염료 10 내지 90중량%와 하기 화학식 1 내지 9의 염료 90 내지 10중량%의 혼합물이다:

화학식 1



[상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하고, 수소, C₁₋₆ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, (C₆₋₁₀)아릴 - (C₁₋₆)알킬 또는 (C₁₋₆)알킬 - (C₆₋₁₀)아릴이며, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C₁₋₆ 알콕시, C₆₋₁₀ 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있고,

X는  이고,

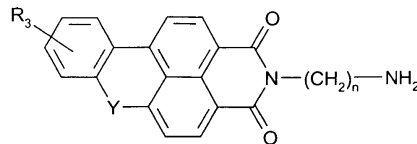
R₃은 수소, 할로젠, -NR₄R₆, R₆ - O 또는 R₆ - S이고,

R₆은 C₁₋₆ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, (C₆₋₁₀)아릴 - (C₁₋₆)알킬 또는 (C₁₋₆)알킬 - (C₆₋₁₀)아릴이고, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C₁₋₆ 알콕시, C₆₋₁₀ 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있으며,

R₄는 수소, C₁₋₆ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, (C₆₋₁₀)아릴 - (C₁₋₆)알킬 또는 (C₁₋₆)알킬 - (C₆₋₁₀)아릴이고, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼의 경우 하이드록실, C₁₋₆ 알콕시, C₆₋₁₀ 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있으며,

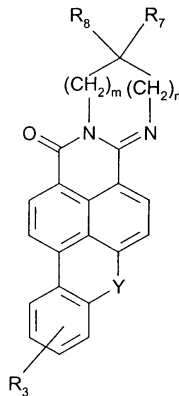
Y는 황, 산소 또는 N - R₄이다]

화학식 2



[상기 식에서, R₃ 및 Y는 상기 정의한 바와 같고, n은 0 내지 12이다]

화학식 3



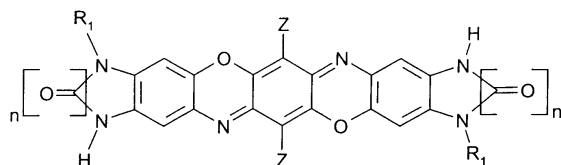
[상기 식에서,

R₃ 및 Y는 상기 정의한 바와 같고,

R₇ 및 R₈은 동일하거나 상이하고, 수소, C₁₋₆ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, (C₆₋₁₀)아릴 - (C₁₋₆)알킬 또는 (C₁₋₆)알킬 - (C₆₋₁₀)아릴이며, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C₁₋₆ 알콕시, C₆₋₁₀ 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있고,

m 및 n은 0 내지 12이다]

화학식 4



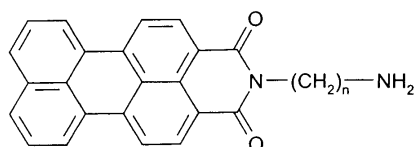
[상기 식에서,

각각의 R₁ 은 독립적으로 상기 정의한 바와 같은 의미를 가지며,

Z는 수소 또는 할로젠이고,

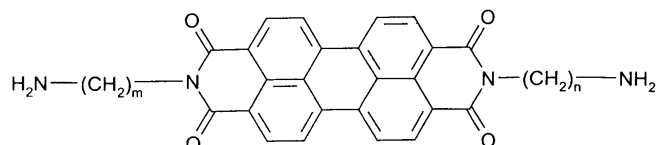
n은 1 또는 2이다]

화학식 5



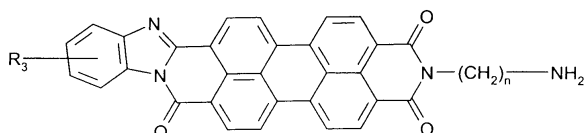
[상기 식에서, n은 0 내지 12이다]

화학식 6



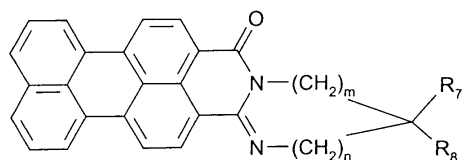
[상기 식에서, m 및 n은 0 내지 12이다]

화학식 7



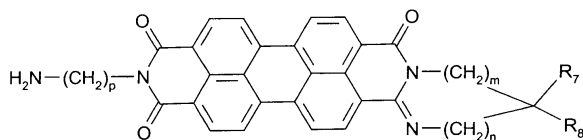
[상기 식에서, R₃ 은 상기 정의된 바와 같고, n은 0 내지 12이다]

화학식 8



[상기 식에서, R₇ 및 R₈ 은 상기 정의된 바와 같고, m 및 n은 0 내지 12이다]

화학식 9

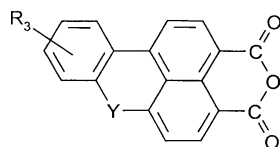


[상기 식에서, R₇ 및 R₈ 은 상기 정의된 바와 같고, m, n 및 p는 0 내지 12이다]

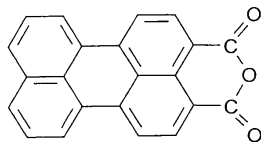
상기 화학식 1 내지 9의 염료중 일부는 신규 화합물이며, 공지의 방법에 따라 제조될 수 있다. 더욱 구체적으로, n이 0 또는 2가 아닌 화학식 2의 염료, 화학식 3 및 5의 모든 염료, m 및 n이 0, 2 또는 6이 아닌 화학식 6의 염료, m 및 n이 1이 아닌 화학식 8의 염료, 화학식 7 및 9의 모든 염료는 신규하다. 이들의 제조방법은 다음과 같다.

하기 화학식 10 내지 12의 상응하는 디카복실산 또는 테트라카복실산 무수물을 하기 화학식 13 또는 14의 상응하는 알킬렌 디아민과 축합시키고, 임의적으로는 하기 화학식 15의 적절한 페닐렌 디아민과 추가로 반응시킨다:

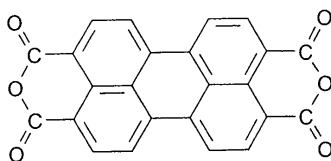
화학식 10



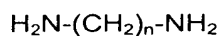
화학식 11



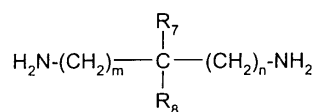
화학식 12



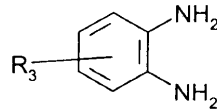
화학식 13



화학식 14



화학식 15



개별적인 반응 조건은 예컨대 하기 제조 실시예 A 내지 F에서와 같이 선택될 수 있다.

적절하게는, 0.2 내지 1%, 바람직하게는 0.4 내지 0.7%의 수용성 중합체 농도를 갖도록 수중 보호 콜로이드 용액을 별도로 제조한다. 이러한 화합물 부류의 전형적인 대표예는 하이드록시에틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스의 나트륨염, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 폴리비닐 알콜 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 수용성 중합체와 공중합체이다. 보호 콜로이드는 예비중합체 100중량부당 5 내지 30중량부, 바람직하게는 12 내지 20중량부의 양으로 사용된다.

70 내지 100°C에서 산성 경화 촉매를 함유하면서 계면활성제를 함유하지 않거나, 또는 비이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제와 이온성 계면활성제의 혼합물 및 산성 경화 촉매를 함유하는 보호 콜로이드의 수용액에 예비중합체-유기 용매 혼합물을 고전단하에 서서히 첨가함으로써, 염색된 가용성 및 가용성 예비중합체를 불용성 및 불용성의 경화된 수지로 변형시킨다. 적절한 비이온성 계면활성제는 Solspense 41090[제네카 스페셜티즈(ZENECA Specialties)로부터 구입가능한 인산화 알콕실화 중합체], Surfinol CT - 111[에어 프로덕트 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드(Air Product & Chemicals, Inc.)로부터 구입가능한 2,4,7,9 - 테트라메틸 - 5 - 데신 - 4,7 - 디올] 및 Triton CF - 10[유니온 카바이드(Union Carbide)로부터 구입가능한 알킬아릴폴리에테르]이다. 비이온성 계면활성제와 이온성 계면활성제의 혼합물의 예는 전술한 비이온성 계면활성제 2 내지 3중량부와 포타슘 트리폴리포스페이트, 소듐 라우릴 설페이트 또는 Surfinol CT - 131(에어 프로덕트 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 제품) 1 내지 2중량부의 조성물이다. 이들 계면활성제는 예비중합체 100중량부당 5 내지 15중량부, 바람직하게는 8 내지 12중량부의 양으로 효과적으로 사용된다. 적절한 경화 촉매는 염산, 황산 및 인산, 설폰산(예: 벤젠설폰산, 톨루엔설폰산 및 도데실벤젠설폰산) 같은 무기산; 또는 프탈산, 벤조산, 옥살산 및 설파산 같은 유기산이다. 이들 산은 예비중합체 100중량부당 0.1 내지 5중량부, 바람직하게는 약 1 내지 2중량부의 양으로 효과적으로 사용된다. 예비중합체-유기 용매 혼합물의 첨가속도 및 보호 콜로이드 용액의 온도범위는, 바람직하게는 상기 혼합물로부터 저비점 용매가 신속하고도 완벽하게 증발될 수 있도록 선택된다. 아세톤(비점: 56°C) 또는 메탄올(비점: 65°C)을 사용하는 경우, 70 내지 85°C의 온도 범위가 권장할만하다. 메틸에틸케톤(비점: 79°C) 또는 에탄올(비점: 78°C)을 사용하는 경우, 85 내지 100°C의 온도 범위가 권장된다. 보호 콜로이드 용액의 온도가 증가됨에 따라 또한 계면활성제의 농도가 감소됨에 따라, 생성되는 미립자의 형태가 구형으로부터 불규칙적인 것으로 변하는 경향이 있다. 불용성 및 불용성의 경화된 수지의 수성 현탁액을 제조하는데 있어서는, 호모믹서(Homomixer)를 사용하여 계속 교반하면서 70 내지 100°C의 온도를 1시간 이상동안, 바람직하게는 2 내지 4시간동안 유지시킬 필요가 있다. 예비중합체의 경화가 1시간 미만의 단시간에 또는 교반되지 않으면서 수행되는 경우, 가용성 및 가용성 수지의 부분적인 또는 전반적인 응집이 일어나 미분된 입자 외에 큰 입자 또는 덩어리가 형성된다.

계면활성제가 존재하지 않거나 저농도(예비중합체 100부당 8중량부 미만)의 계면활성제가 사용되는 경우에는, 현탁액으로부터 분리한 다음 60 내지 150°C에서 약 2 내지 10시간동안 가열하면서 수지를 건조시킨 다음 응집체를 핀밀(pin mill) 또는 제트밀(jet mill)에 의해 분쇄시킴으로써 미분된 경화 수지를 수득한다. 충분한 농도의 계면활성제가 사용되는 경우에는, 여과에 의해 두가지 주요 생성물 분획을 수득할 수 있다:

1. 상기 물질의 70 내지 80% 이하는 마이크론 미만의 크기를 갖는 입자(70% 이하는 0.7 μ 미만이고, 40% 이하는 0.5 μ 미만임)의 안정한 수성 현탁액이다. 추가 처리 후, 이 현탁액을 잉크-젯 잉크를 비롯한 광범위한 용도에 사용할 수 있다.
2. 상기 물질의 20 내지 30% 이하는 현탁액으로부터 분리한 후 계면활성제가 존재하지 않는 경우에 수득된 물질의 경우와 동일한 절차에 따라 처리함으로써 건조 분말로서 수득될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 수득된 생성 수지는 안료로서 사용되는 경우 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성 및 내용매성을 나타낸다. 따라서, 사용되는 염료의 선명성(vividness) 및 착색력(staining power)이 효과적으로 나타날 수 있으며, 본 발명의 미분된 경화 수지는 매우 광범위한 용도에 효과적으로 사용될 수 있다.

하기 실시예에는 본 발명을 더욱 자세히 예시하고자 하는 것이다. 달리 언급되지 않는 한, 본 실시예에 사용되는 부 및 백분율은 중량 대 중량 기준이다.

실시예 1

교반기, 환류 응축기 및 열전쌍이 장착된 4-구 플라스크에 벤조구아나민 150부, 파라포름알데히드(포름알데히드 함량 95%) 50부 및 물 120부를 넣었다. 탄산나트륨의 10% 수용액으로 혼합물의 pH를 8.5로 조정하였다. 이 혼합물을 교반하면서, 온도를 90°C로 높이고 5시간동안 반응시켜 가용성 및 가용성의 벤조구아나민-포름알데히드 예비중합체의 수성 액체를 수득하였다. 이렇게 수득된 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온시킨 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다. 이 생성물을 40 내지 50°C에서 형광성 염료인 Solvent Yellow 135 3.0부와 혼합하였다.

별도로, 물 400부에 아크릴아미드/소듐 아크릴레이트 공중합체[사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc.)에서 생산하는 CYANAMER 370] 3.0부를 용해시킴으로써 보호 콜로이드 수용액을 제조하였다. 이 수용액의 온도를 80°C로 높인 후, 옥살산 2.5부를 첨가하고, 혼합물을 고속 교반기로 7000rpm에서 교반하였다. 보호 콜로이드의 이 수용액을 교반하는 동안, 상기 예비중합체의 아세톤 용액을 1시간내에 보호 콜로이드 용액 내로 서서히 도입하여, 밝은 황색 현탁액을 수득하였다. 이어, 이 현탁액을 강력하게 교반하면서 80°C에서 2시간동안 유지시켰다.

수득된 생성물을 여과에 의해 현탁액으로부터 분리하고, 여과 케이크를 100°C에서 건조시킨 후 150°C에서 3시간동안 가열하여, 미분된 경화 수지의 응집체 130부를 수득하였다. 제트밀에 의해 해응집시킨 후, 수득된 생성물을 주사 전자 현미경으로 검사하였다. 입자들은 분리되어 존재하였고, 실질적으로 균일한 크기에 불규칙한 형상을 갖는 것으로 밝혀졌다. 미분된 경화 수지는 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성 및 내용매성을 나타내었다. 브루노어, 에멧 및 텔러 방법(Brunauer, Emmet and Teller Method)(이후, BET 방법으로 칭함)에 의해 측정된 입자의 비표면적은 110m²/g이었다.

실시예 2

교반기, 환류 응축기 및 열전쌍이 장착된 4-구 플라스크에 우레아 50부, 포르말린(포름알데히드 함량 37%) 100부 및 물 110부를 넣었다. 탄산나트륨의 10% 수용액을 사용하여 혼합물의 pH를 7.5로 조정하였다. 이 혼합물을 교반하면서, 그의 온도를 70°C로 높이고 3시간동안 반응을 수행하여, 가용성 및 가용성의 우레아-포름알데히드 예비중합체의 수성 액체를 수득하였다. 이렇게 수득된 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온시킨 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다. 이 생성물을 40 내지 50°C에서 형광성 염료인 Basic Yellow 40 2.0부와 혼합하였다.

별도로, 물 400부에 하이드록시에틸셀룰로즈[헤르쿨레스 인코포레이티드 (Hercules Inc.)에서 생산하는 NATROSO L 250MR] 1.7부를 용해시킴으로써 보호 콜로이드 수용액을 제조하였다. 이 수용액의 온도를 80°C로 높인 후, 설파산 1.5부를 첨가하고, 이 혼합물을 고속 교반기로 7000rpm에서 교반하였다.

실시예 1에서와 동일하게 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 이렇게 수득된 생성물은 실시예 1에서 수득된 수지의 경우에서와 같이 매우 탁월한 불투명성(BET 방법에 의해 측정된 입자의 비표면적은 120m²/g임) 및 분산성을 나타내었다.

실시예 3

교반기, 환류 응축기 및 열전쌍이 장착된 4 - 구 플라스크에 우레아 40.5부, 벤조구아나민 29.6부, 포르말린(포름알데히드 함량 37%) 100부 및 물 110부를 넣었다. 탄산나트륨의 10% 수용액으로 혼합물의 pH를 7.5로 조정하였다. 이 혼합물을 교반하면서, 온도를 75°C로 높이고 4시간동안 반응시켜, 가용성 및 가용성의 우레아 - 벤조구아나민 - 포름알데히드 예비중합체의 수성 액체를 수득하였다. 이렇게 수득된 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온시킨 메탄올 100부와 신속하게 혼합하였다. 이 생성물을 40 내지 50°C에서 형광 염료인 Basic Yellow 40 1.62부, Basonyl Red 485 0.39부 및 Basonyl Red 560 0.21부의 수용액(탄산나트륨의 10% 수용액으로 pH를 7.5로 미리 조정함) 30부와 혼합하였다.

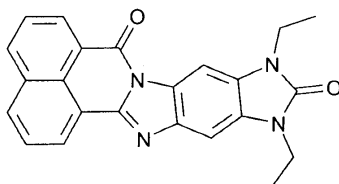
별도로, 물 400부에 아크릴아미드/소듐 아크릴레이트 공중합체(사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드에서 생산하는 CYANAMER P - 21) 8.0부, Solspers 41090(제네카 스페셜티즈에서 생산하는 인산화 알콕실화 중합체) 8.0부 및 SURFINOL CT - 131(에어 프로덕트 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드에서 생산) 4.0부를 용해시킴으로써 보호 콜로이드 수용액을 제조하였다. 이 수용액의 온도를 80°C로 높인 후, 옥살산 2.5부를 첨가하고, 혼합물을 고속 교반기로 700 0rpm에서 교반하였다. 보호 콜로이드의 이 수용액을 교반하는 동안, 상기 예비중합체의 메탄올 용액을 1시간내에 보호 콜로이드 용액 내로 서서히 도입하여, 밝은 적색 현탁액을 수득하였다. 이어, 이 현탁액을 강력하게 교반하면서 80°C에서 2시간동안 유지시켰다.

와트만(Whatman) 여과지 #4를 통해 여과함으로써 대부분 구형인 입자의 안정한 현탁액으로부터 미분된 경화 수지를 분리하고 실시예 1에서와 동일한 방식으로 처리하였다. 미분된 경화 수지는 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성 및 내용매성을 나타내었다. 입자의 비표면적은 107m²/g이었다. 안정한 현탁액은 마이크론 미만의 크기를 갖는(즉, 70% 이하는 0.7 μ 미만이고, 40% 이하는 0.5 μ 미만임) 주로 구형의 입자로 구성되었다.

실시예 4

교반기, 환류 응축기 및 열전쌍이 장착된 4 - 구 플라스크에 벤조구아나민 150부, 파라포름알데히드(포름알데히드 함량 95%) 50부 및 물 120부를 넣었다. 탄산나트륨의 10% 수용액으로 혼합물의 pH를 8.5로 조정하였다. 이 혼합물을 교반하면서, 온도를 90°C로 높이고 5시간동안 반응시켜 가용성 및 가용성의 벤조구아나민 - 포름알데히드 예비중합체의 수성 액체를 수득하였다. 이 생성물을 85 내지 90°C에서 15분동안 하기 화학식 16의 염료 2.0부 및 Solvent Yellow 135 2.0부와 혼합하였다:

화학식 16



이렇게 수득된 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온시킨 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다.

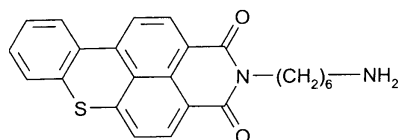
별도로, 물 400부에 하이드록시에틸셀룰로오스(헤르쿨레스 인코포레이티드에서 생산하는 NATROSOL 250MR) 1.7부를 용해시킴으로써 보호 콜로이드 수용액을 제조하였다. 이 수용액의 온도를 80°C로 높인 후, 옥살산 1.5부를 첨가하고, 혼합물을 고속 교반기로 2000rpm에서 교반하였다.

실시예 1에서와 동일한 방식으로 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 이렇게 수득된 생성물은 실시예 1에서 수득된 수지의 경우에서와 마찬가지로 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 광견뢰도, 내열성 및 내용매성을 나타내었다. 수득된 안료의 광견뢰도는 Solvent Yellow 135 2.0부와 예비중합체 100부를 함유하는 공지의 황색 안료에 비해 탁월하였다. 104시간동안 페이드 - 오 - 미터(fade - o - meter)에서 조사한 후 형광 강도 유지값은 96 및 45%였다. BET 방법으로 측정한 입자의 비표면적은 118m²/g이었다.

실시예 5

실시예 4에서와 동일하게 수행하여 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 하기 화학식 17의 염료 4부와 혼합하였다:

화학식 17



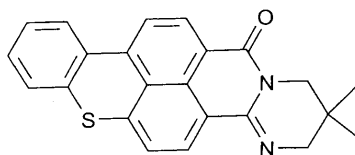
이렇게 수득된 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온시킨 메탄올 100부와 신속하게 혼합하였다.

별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 동일한 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같은 방식으로 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득된 수지의 경우에서와 같이, 안료로서 사용할 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 6

실시예 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 하기 화학식 18의 염료 2부와 혼합하였다:

화학식 18



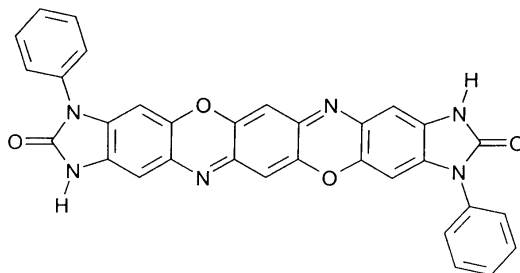
이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다.

별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 옥살산 - 하이드록시에틸셀룰로즈 용액으로 처리한 후 아세톤중 예비중합체 - 화학식 18의 염료 용액의 황색이 오렌지색으로 변하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 7

실시에 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 하기 화학식 19의 염료 4.0부 및 광학 증백제 Blankophor SOL 2.0부와 혼합하였다:

화학식 19



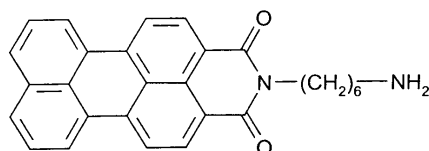
이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다.

별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 8

실시에 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 하기 화학식 20의 염료 2.0부 및 Solvent Yellow 135 2.0부와 혼합하였다:

화학식 20



이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 메탄올 100부와 신속하게 혼합하였다.

별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 9

실시에 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 m이 2이고 n이 2인 화학식 6의 염료 2.0부 및 Solvent Yellow 135 2.0부와 혼합하였다. 이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 메탄올 100부와 신속하게 혼합하였다.

별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 10

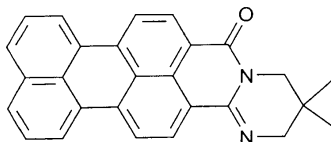
실시예 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 R_3 이 H이고 n이 2인 화학식 7의 염료 2.0부 및 Solvent Yellow 135 2.0부와 혼합하였다. 이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 메탄올 100부와 신속하게 혼합하였다.

별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 11

실시예 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 하기 화학식 21의 염료 2.0부 및 Blankophor SOL 2.0부와 혼합하였다:

화학식 21



이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다.

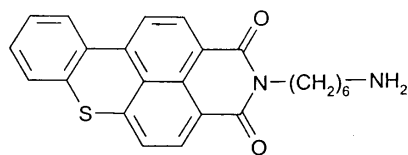
별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 옥살산 - 하이드록시에틸셀룰로즈 용액으로 처리한 후 아세톤중 예비중합체 - 화학식 21의 염료 용액의 황색은 오렌지색으로 변하였다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

실시예 12

실시예 4에서와 동일한 방식으로 예비중합체 200부를 제조하고, 이를 85 내지 90°C에서 15분동안 R_7 및 R_8 이 CH_3 이고 m 및 n이 1이고 p가 2인 화학식 9의 염료 2.0부 및 Blankophor SOL 2.0부와 혼합하였다. 이렇게 수득한 예비중합체를 50°C로 냉각시키고, 역시 50°C로 가온한 아세톤 100부와 신속하게 혼합하였다.

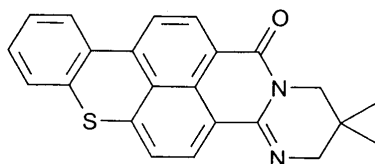
별도로, 물 400부, 하이드록시에틸셀룰로즈 1.7부 및 옥살산 1.5부를 함유하는 보호 콜로이드 수용액을 실시예 4에서와 같은 방식으로 제조하였다. 실시예 1에서와 같이 하여 미분된 경화 수지를 제조 및 처리하였다. 옥살산 - 하이드록시에틸셀룰로즈 용액으로 처리한 후 아세톤중 예비중합체 - 화학식 9의 염료 용액의 황색은 오렌지색으로 되었다. 수득된 생성물은, 실시예 1에서 수득한 수지의 경우에서와 마찬가지로, 안료로서 사용될 때 매우 탁월한 불투명성, 분산성, 내열성, 광견뢰도 및 내용매성을 나타내었다.

제조 실시예 A



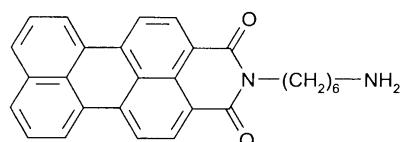
질소 대기하에 80°C에서 헥사메틸렌디아민 57부를 용융시켰다. 이 온도에서 3시간에 걸쳐 벤조[k,l] - 티오크산텐 - 3, 4 - 디카복실산 무수물 10부를 첨가하였다. 다 첨가한 후, 생성된 형광성 현탁액을 80°C에서 2시간동안 교반하였다. 이어, 물 250부를 이 온도에서 도입하고, 반응 혼합물을 1시간동안 교반하였다. 이어, 혼합물을 온수(80°C) 250부에 첨가하였다. 최종 현탁액을 이 온도에서 여과하고, 온수(80°C)로 세척한 다음 건조시켰다. 최종 착색제 12부를 오렌지색 분말로써 수득하였다.

제조 실시예 B



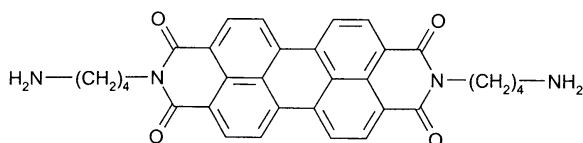
25°C에서 벤조[k,l] - 티오크산텐 - 3,4 - 디카복실산 무수물 10부를 디메틸포름아미드 40부에 현탁시켰다. 질소 대기하에 이 온도에서 p - 톨루엔설폰산 무수물 0.1부 및 1,3 - 디아미노 - 2,2 - 디메틸프로판 14부를 첨가하였다. 반응 혼합물을 130°C로 가열하고 이 온도에서 질소 대기하에 8시간동안 교반한 다음 25°C로 냉각시켰다. 생성된 형광 오렌지색 현탁액을 25°C에서 여과하고 메탄올로 세척한 후 건조시켰다. 이렇게 하여 밝은 형광 오렌지색 분말 12부를 수득하였다.

제조 실시예 C



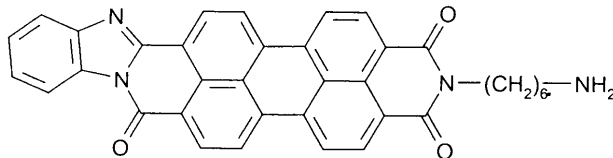
질소 대기하에 80°C에서 헥사메틸렌디아민 45부를 용융시켰다. 이 온도에서 3시간동안에 걸쳐 페릴렌 디카복실산 무수물 10부를 첨가하였다. 다 첨가한 후, 생성된 현탁액을 80°C에서 2시간동안 교반하였다. 이어, 물 200부를 이 온도에서 도입하고 반응 혼합물을 1시간동안 교반하였다. 이어, 혼합물을 온수(80°C) 200부에 첨가하였다. 최종 적색 현탁액을 이 온도에서 여과하고 온수(80°C)로 세척한 다음 건조시켰다. 이렇게 하여 적색 분말 13부를 수득하였다.

제조 실시예 D



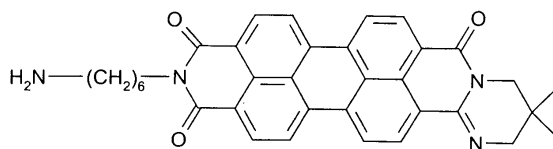
질소 대기하에 100°C에서 테트라메틸렌디아민 35부를 용융시켰다. 이 온도에서 3시간동안 걸쳐 페릴렌 테트라카복실산 이무수물 10부를 첨가하였다. 생성된 적색 현탁액을 100°C에서 6시간동안 교반하였다. 물중 5% 수산화칼륨 용액 100부를 이 온도에서 도입하고, 반응 혼합물을 30분동안 교반하였다. 이어, 현탁액을 80°C에서 여과하고 온수(80°C)로 세척한 다음 건조시켰다. 이렇게 하여 적색 분말 12부를 수득하였다.

제조 실시예 E



페릴렌 테트라카복실산 이무수물 10부와 수산화칼륨 5.7부를 물 150부에 현탁시켰다. 적색 현탁액을 100°C로 가열하고 이 온도에서 1시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 80°C로 냉각시키고 pH가 7로 될 때까지 염산을 첨가하였다. 이어, 현탁액을 80°C에서 30분동안 교반하고 25°C로 냉각시킨 후 물로 세척하고 건조시켰다. 생성된 적색 분말 10부를 o-페닐렌디아민 4부, 아세트산아연 3부 및 키톨린 1부에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 200°C로 가열하고 이 온도에서 2시간동안 교반하였다. 25°C로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과하고 메탄올로 세척한 다음 물로 세척하였다. 물 100부에 먼저 현탁시킨 생성된 적색 분말 10부에 염산을 첨가하여 pH를 1로 만들었다. 반응 혼합물을 100°C에서 30분간 교반하고 여과한 후 물로 세척하였다. 질소 대기하에 100°C에서 압축케이크 10부를 3시간동안 걸쳐 용융된 헥사메틸렌디아민 20부에 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 4시간동안 교반하고 온수 200부중에 침전시켰다. 반응 혼합물을 80°C에서 여과하고 온수로 세척한 다음 건조시켜, 적색 분말 10부를 수득하였다.

제조 실시예 F



페릴렌 테트라카복실산 이무수물 10부 및 수산화칼륨 5.7부를 물 150부에 현탁시켰다. 적색 현탁액을 100°C로 가열하고 이 온도에서 1시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 80°C로 냉각시킨 다음 pH가 7로 될 때까지 염산을 첨가하였다. 이어, 현탁액을 80°C에서 30분간 교반하고 25°C로 냉각한 다음, 물로 세척하고 건조시켰다. 적색 분말 10부를 물 15부 및 1,3-디아미노-2,2-디메틸프로판 4부에 현탁시켰다. 반응 혼합물을 환류하에 2시간동안 가열하였다. 25°C로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과하고 물로 세척하였다. 먼저 물 100부에 현탁된 생성된 적색 압축케이크 10부에 염산을 첨가하여 pH를 1로 만들었다. 반응 혼합물을 100°C에서 30분간 교반하고 여과하고 물로 세척하였다. 100°C에서 질소 대기하에 압축케이크 10부를 3시간에 걸쳐 용융된 헥사메틸렌디아민 20부에 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 4시간동안 교반하고 온수 200부중에 침전시켰다. 반응 혼합물을 80°C에서 여과하고 온수로 세척한 다음 건조시켜, 적색 분말 12부를 수득하였다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 아미노 - 포름알데히드 수지를 기제로 하며 높은 표면적 및 낮은 평균 입경을 갖고 고도의 불투명성을 나타내는 미분 입자를 수득할 수 있으며, 이 입자는 플라스틱, 고무, 페인트, 종이 피복제 및 인쇄 잉크 분야에서 안료로서 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

pH 6 내지 9의 수성 매질 중에서, 우레아, 벤조구아나민 및 우레아 100 내지 0중량%와 벤조구아나민 0 내지 100중량%의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 포름알데히드와 1몰 대 1.3 내지 3몰의 비로 반응시켜, 가용성 및 가용성 예비중합체의 수성 액체를 제조하는 단계;

비점이 80°C 미만이고 물과 완전히 혼합될 수 있는 유기 용매와 함수 예비중합체를 유기 용매 30 내지 70중량% 대 예비중합체 70 내지 30중량%의 비로 혼합하고, 이 혼합물을 하나의 형광성 염료 또는 몇가지 염료의 혼합물로 염색시키는 단계;

70 내지 100°C의 반응 온도에서, 물 92 내지 98.5%, 수용성 중합체 1 내지 3%, 비이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제와 이온성 계면활성제의 혼합물 0 내지 3% 및 산성 경화 촉매 0.5 내지 2.0%로 이루어진 보호 콜로이드의 수용액 중으로 염색된 수지 - 함유 혼합물을 도입하는 단계; 및

현탁액으로부터 경화된 수지를 분리한 후 건조시키고, 건조된 경화 수지를 해응집시키는 단계를 조합하여 포함하는, 염색된 미분 입자를 제조하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

형광성 염료가 수용성 또는 유용성(비수용성)인 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

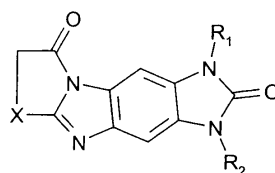
쿠마린 또는 나프탈이미드와 중합체 - 가용성 비형광성 염료의 혼합물을 사용하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

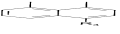
중합체 - 가용성 비형광성 염료가 하기 화학식 1 내지 9중 하나의 구조를 갖는 방법:

화학식 1



[상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하고, 수소, C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴 - (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬 - (C_{6-10}) 아릴이며, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있고,

X 는  ,  ,  이고,

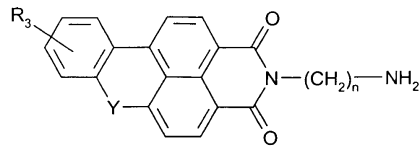
R_3 은 수소, 할로젠, $-NR_4R_6$, $R_6 - O$ 또는 $R_6 - S$ 이고,

R_6 은 C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴 - (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬 - (C_{6-10}) 아릴이고, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있으며,

R_4 는 수소, C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴 - (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬 - (C_{6-10}) 아릴이고, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼의 경우 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있으며,

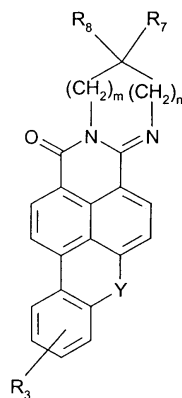
Y 는 황, 산소 또는 $N - R_4$ 이다]

화학식 2



[상기 식에서, R_3 및 Y 는 상기 정의한 바와 같고, n 은 0 내지 12이다]

화학식 3



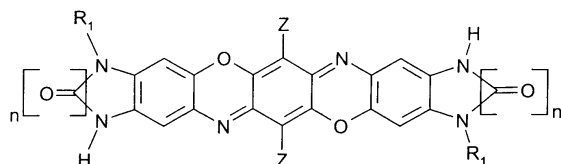
[상기 식에서,

R_3 및 Y 는 상기 정의한 바와 같고,

R_7 및 R_8 은 동일하거나 상이하고, 수소, C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴 - (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬 - (C_{6-10}) 아릴이며, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로젠에 의해 치환될 수 있고,

m 및 n 은 0 내지 12이다]

화학식 4



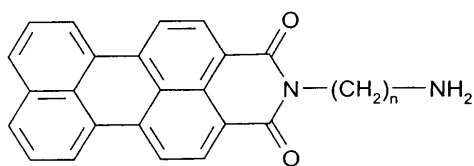
[상기 식에서,

각각의 R_1 은 독립적으로 상기 정의한 바와 같은 의미를 가지며,

Z 는 수소 또는 할로젠이고,

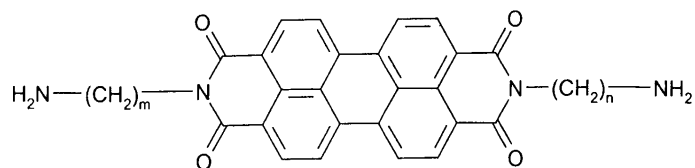
n 은 1 또는 2이다]

화학식 5



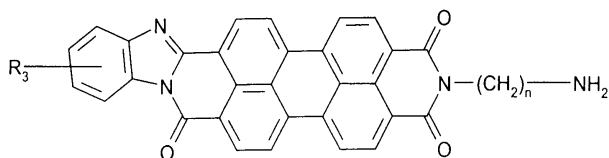
[상기 식에서, n 은 0 내지 12이다]

화학식 6



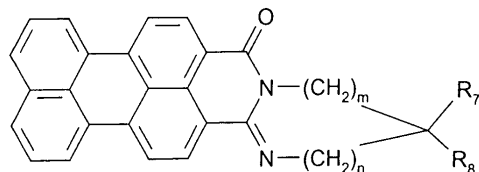
[상기 식에서, m 및 n 은 0 내지 12이다]

화학식 7



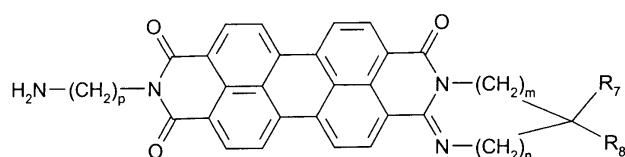
[상기 식에서, R_3 은 상기 정의된 바와 같고, n 은 0 내지 12이다]

화학식 8



[상기 식에서, R_7 및 R_8 은 상기 정의된 바와 같고, m 및 n 은 0 내지 12이다]

화학식 9



[상기 식에서, R_7 및 R_8 은 상기 정의된 바와 같고, m , n 및 p 는 0 내지 12이다].

청구항 5.

제 1 항의 방법에 의해 제조된, 실질적으로 균일한 입경, 불규칙한 형상, 탁월한 분산성 및 불투명성을 갖는 염색된 미분 경화 수지.

청구항 6.

제 2 항의 방법에 의해 제조된, 실질적으로 균일한 입경, 불규칙한 형상, 탁월한 분산성 및 불투명성을 갖는 염색된 미분 경화 수지.

청구항 7.

제 3 항의 방법에 의해 제조된, 실질적으로 균일한 입경, 불규칙한 형상, 탁월한 분산성 및 불투명성을 갖는 염색된 미분 경화 수지.

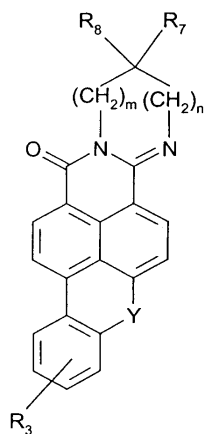
청구항 8.

제 4 항의 방법에 의해 제조된, 실질적으로 균일한 입경, 불규칙한 형상, 탁월한 분산성 및 불투명성을 갖는 염색된 미분 경화 수지.

청구항 9.

하기 화학식 3의 화합물:

화학식 3



상기 식에서,

R_3 은 수소, 할로겐, $-NR_4R_6$, R_6-O 또는 R_6-S 이고,

R_6 은 C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴- (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬- (C_{6-10}) 아릴이고, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로겐에 의해 치환될 수 있으며,

R_4 는 수소, C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴- (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬- (C_{6-10}) 아릴이고, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼의 경우 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로겐에 의해 치환될 수 있으며,

Y 는 황, 산소 또는 $N-R_4$ 이고,

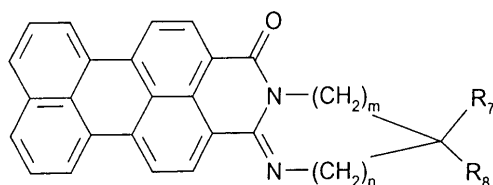
R_7 및 R_8 은 동일하거나 상이하고, 수소, C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴- (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬- (C_{6-10}) 아릴이며, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로겐에 의해 치환될 수 있고,

m 및 n 은 0 내지 12이다.

청구항 10.

하기 화학식 8의 화합물:

화학식 8



상기 식에서,

R_7 및 R_8 은 동일하거나 상이하고, 수소, C_{1-6} 알킬, C_{6-10} 아릴, (C_{6-10}) 아릴- (C_{1-6}) 알킬 또는 (C_{1-6}) 알킬- (C_{6-10}) 아릴이며, 상기 알킬 및/또는 아릴 라디칼은 하이드록실, C_{1-6} 알콕시, C_{6-10} 아릴옥시 또는 할로겐에 의해 치환될 수 있고,

m 및 n 은 0 내지 12이나, 단 m 과 n 은 1이 아니다.