



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C08F 292/00 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08F 220/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08F 220/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0089129

(43) 공개일자 2007년08월30일

(21) 출원번호 10-2007-7011011

(22) 출원일자 2007년05월15일

심사청구일자 2007년08월21일

번역문 제출일자 2007년05월15일

(87) 국제공개번호 WO 2006/053640

(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/011740

국제공개일자 2006년05월26일

국제출원일자 2005년11월03일

(30) 우선권주장 10 2004 055 303.3 2004년11월16일 독일(DE)

(71) 출원인 휴 게엠베하
독일 데-64293 다틈슈타트 키르شن알레 45

(72) 발명자 빈클러, 홀게르
독일 64291 다틈스타트 릴리-프링샤임-베크 17
바우에르, 조세프
오스트리아 아-2245 벨름-고에첸도르프 하웁트스트라쎄 24
쉬나이더, 레네
독일 64673 쯔빈겐베르크 칼스트라쎄 6
바이간트, 고린나
독일 64293 다틈스타트 프리드리크스트라쎄 28
하이네, 조아킴
독일 67117 림부르게르호프 쉬베칭거 스트라쎄 20
고에르리체르, 한스
독일 63303 드라이아이크 마이엔펠트스트라쎄 14
스타쉬크, 도로테아
독일 61130 니더라우 본네케르 스트라쎄 22
골디츠, 크리스티안
독일 63628 바트 소덴-살펜스터 하이든스트라쎄 8

(74) 대리인 김영
양영준

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 코어-쉘 입자

(57) 요약

본 발명은 코어 재료와 쉘 재료의 굴절률 간에 차이가 있으며, 코어가 본질적으로 단순분산 크기 분포를 가지는 본질적으로 고체인 코어/쉘 입자에 관한 것이다. 코어는 유동성이 없거나 또는 쉘 재료의 유동 온도 초과의 온도에서 유동성이 되는 재료로 이루어지며, 쉘은 중간층을 통해 코어와 결합하고, 단량체 단위로서 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트 및 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

코어 재료와 쉘 재료의 굴절률 간에 차이가 있으며, 코어는 유동성이 없거나 또는 쉘 재료의 융점 초과 온도에서는 유동성이 되는 재료로 이루어지며, 쉘은 중간층을 통해 코어와 결합하고, 단량체 단위로서 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트 및 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 코어가 본질적으로 고체이며 본질적으로 단순분산 크기 분포를 가지는 코어/쉘 입자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 쉘이 단량체 단위로서, 각각의 경우에 단량체 단위의 중량비를 기준으로,

- (a) 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 25 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 55 중량%의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트,
- (b) 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 25 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60 중량%의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트,
- (c) 0.5 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 코어/쉘 입자.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트가 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트가 n-부틸 아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 코어/쉘 입자.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트가 n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-펜틸 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트가 n-부틸 메타크릴레이트인 것을 특징으로 하는 코어/쉘 입자.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 셀이 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트로부터 제조되는 랜덤 공중합체에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 셀이 적어도 부분적으로 가교된 중간층을 통해 코어 상에 그라프트되는 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 코어가 바람직하게는 가교된 유기 중합체로 이루어지며, 특히 바람직하게는 가교 폴리스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트와 스티렌의 공중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 8.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 코어가 무기 재료, 바람직하게는 금속 또는 반금속 또는 금속 칼코게나이드 또는 금속 프닉타이드, 특히 바람직하게는 이산화규소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 코어/셀 입자가 약 5 nm 내지 약 2000 nm의 범위, 바람직하게는 약 5 내지 20 nm의 범위 또는 100 내지 500 nm의 범위의 평균 입경을 가지는 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 코어:셀 중량비가 2:1 내지 1:5의 범위, 바람직하게는 3:2 내지 1:3의 범위, 특히 바람직하게는 1.2:1 미만의 범위인 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 코어 재료와 셀 재료의 굴절률 간의 차이가 0.001 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 특히 바람직하게는 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 코어/셀 입자.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 코어/셀 입자 및 임의로 보조제 및 첨가제를 포함하는 과립.

청구항 13.

제12항에 있어서, 존재하는 보조제 및 첨가제가 항산화제, UV 안정화제, 살생물제, 가소화제, 필름-형성 보조제, 유동 조절제, 충전제, 용융 보조제, 접착제, 박리제, 도포 보조제, 이형 보조제, 점도 개질제, 예를 들어, 점증제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 과립.

청구항 14.

제12항 또는 제13항에 있어서, 보조제 및 첨가제가 과립의 중량을 기준으로, 40 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 과립.

청구항 15.

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 존재하는 보조제 및 첨가제가 바람직하게는 n 이 2 내지 4, 바람직하게는 2 또는 3의 정수이고, m 이 0 내지 500의 정수인 화학식 $\text{HO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O})_m\text{H}$ 의 화합물을 기재로 하는 필름-형성 보조제 및 필름 개질제로부터 선택되는 1 이상의 화합물이고, 특히 바람직하게는 약 15,000 이하의 분자량 및 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 기의 랜덤 또는 블록-유사 분포를 가지는, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜, 디-, 트리- 및 테트라프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체인 것을 특징으로 하는 과립.

청구항 16.

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 존재하는 보조제 및 첨가제가 UV 조사 및 기후의 영향에 대한 안정화제로부터 선택되는 1 이상의 화합물이고, 바람직하게는 2,4-디히드록시벤조페논의 유도체, 2-시아노-3,3'-디페닐 아크릴레이트의 유도체, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논의 유도체, o-히드록시페닐벤조트리아졸의 유도체, 살리실레이트, o-히드록시페닐-s-트리아진 또는 입체 장애 아민, 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 과립.

청구항 17.

(a) 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따르는 코어/쉘 입자,

(b) 1 이상의 용매 또는 분산매 및

(c) 임의로 분산 조제

를 포함하는 분산액.

청구항 18.

제17항에 있어서, 바람직하게는 수용성, 극성 기 함유 고분자량 유기 화합물, 예컨대 폴리비닐피롤리돈, 비닐 프로피오네이트 또는 아세테이트와 비닐피롤리돈의 공중합체, 아크릴레이트와 아크릴로니트릴의 부분적 비누화 공중합체, 상이한 잔류 아세테이트 함량을 가지는 폴리비닐 알콜, 셀룰로스 에테르, 겔라틴, 블록 공중합체, 개질 전분, 카르복실 및/또는 술포닐 기 함유 저분자량 중합체, 또는 이들 물질의 혼합물이며, 분산액 중 분산 조제의 분율이 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 범위인, 1 이상의 분산 조제를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산액.

청구항 19.

제17항 또는 제18항에 있어서, 바람직하게는 35 중량% 미만, 특히 5 내지 39 mol%의 잔류 아세테이트 함량을 가지는 폴리비닐 알콜, 및/또는 35 중량% 미만, 특히 5 내지 30 중량%의 비닐 에스테르 함량을 가지는 비닐피롤리돈-비닐 프로피오네이트 공중합체인, 1 이상의 보호성 콜로이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산액.

청구항 20.

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 비이온성 또는 이온성 에멀젼화제를 포함하며, 사용되는 에멀젼화제가 바람직하게는 에톡실화 또는 프로폭실화된, 상이한 에톡실화도 또는 프로폭실화도를 갖는 상대적 장쇄 알칸올 또는 알킬페놀 (예를 들어 0 내지 50 mol의 알킬렌 옥사이드와의 부가화합물) 또는 이들의 중화, 황산화, 술폰화 또는 인산화 유도체, 특히 중화 디알킬술포숙신산 에스테르 또는 알킬디페닐 옥사이드 디술포네이트이고, 비이온성 에멀젼화제의 사용, 특히 에톡실화 알킬페놀의 사용이 바람직한 것을 특징으로 하는 분산액.

청구항 21.

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 비이온성 또는 이온성 에멀젼화제 및 1 이상의 보호성 콜로이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산액.

청구항 22.

- a) 분산된 단순분산 코어를 표면 처리하는 단계, 및
 - b) 유기 중합체를 포함하는 셀을 a)의 처리된 코어에 적용시키는 단계
- 에 의한, 제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따르는 분산액의 제조 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 단계 a1)에서 단순분산 코어를 에멀젼 중합에 의해 수득하고, 단계 a2)에서 바람직하게는 셀이 공유 결합될 수 있는 반응 중심을 가지는 가교 중합체 중간층을 바람직하게는 에멀젼 공중합 또는 ATR 중합을 통해 코어에 적용시키는 것을 특징으로 하는, 분산액의 제조 방법.

청구항 24.

제22항 또는 제23항에 있어서, 단계 b)가 바람직하게는 에멀젼 중합 또는 ATR 중합에 의한 그라프트화인 것을 특징으로 하는, 분산액의 제조 방법.

청구항 25.

제22항 또는 제23항에 있어서, 셀의 중합 전에 셀을 결합시킬 수 있는 전처리를 무기 코어에 행하는 것을 특징으로 하는, 분산액의 제조 방법.

청구항 26.

제22항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따라 수득된 분산액을 건조 배합시키는 것을 특징으로 하는, 코어/셀 입자를 포함하는 과립의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 코어/쉘 입자를 포함하는 과립 또는 분산액, 및 코어/쉘 입자 및 과립 또는 분산액 또는 코어/쉘 입자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

특허 출원 WO 03/25035는 쉘이 매트릭스를 형성하고 코어가 본질적으로 고체이며 본질적으로 단순분산 크기 분포를 가지는, 코어/쉘 입자로 본질적으로 이루어지는 성형물을 개시하는데, 이때 쉘은 바람직하게는 중간층을 통해 코어에 강하게 결합한다. 이때 코어 재료 및 쉘 재료의 굴절률은 상이하여, 상기 광학 작용, 바람직하게는 단백광을 야기시킨다. WO 03/25035에 따르는 바람직한 실시태양에서, 코어/쉘 입자의 코어는 가교 폴리스터렌으로 이루어지고 쉘은 폴리아크릴레이트, 바람직하게는 폴리에틸 아크릴레이트, 폴리부틸 아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트 및/또는 이들의 공중합체로 이루어진다.

특허 출원 DE 10204338에 따르면, 조영재, 예컨대 안료가 이러한 코어/쉘 입자의 성형물에 추가적으로 도입될 수 있다. 혼입된 조영재는 상기 성형물에서 관찰되는 색체 효과 중 명도, 대비 및 심도를 증가시키는 작용을 한다.

그럼에도 불구하고, 최적화된 광학 성질을 가지는 광 재료를 위한 코어/쉘 입자의 요구가 존재한다. 또한, 공지된 코어/쉘 입자는 중합체 산업에서 통상의 방법에 의한 대규모 산업적 처리의 적합성에 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 대규모 산업적 처리 방법에 의해 제조될 수 있고/있거나 최적화된 광학 성질을 가질 수 있는 코어/쉘 입자를 제공하는 것이다.

따라서 본 발명은 첫째로 코어 재료와 쉘 재료의 굴절률 간에 차이가 있으며, 코어는 유동성이 없거나 또는 쉘 재료의 용접초과 온도에서는 유동성이 되는 재료로 이루어지며, 쉘은 중간층을 통해 코어와 결합하고, 단량체 단위로서 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트 및 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트를 포함하는 공중합체로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 코어가 본질적으로 고체이며 본질적으로 단순분산 크기 분포를 가지는 코어/쉘 입자에 관한 것이다.

본 발명은 나아가 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자 및 임의로 보조제 및 첨가제를 포함하는 과립, 및 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자 및 1 이상의 용매 또는 분산매 및 임의로 분산 조제를 포함하는 분산액, 및 상응하는 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 변형예에서, 코어/쉘 입자의 쉘은 단량체 단위로서, 각각의 경우에 단량체 단위의 중량비를 기준으로, 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 25 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 55 중량%의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트, 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 25 내지 70 중량%, 특히 바람직하게는 35 내지 60 중량%의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트 및 0.5 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 메틸 메타크릴레이트를 포함한다.

이때 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트는 n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, sec-부틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-펜틸 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트는 n-부틸 아크릴레이트인 것이 특히 바람직하다.

1 이상의 C_4-C_8 -알킬 또는 -알킬아릴 메타크릴레이트는 바람직하게는 n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, sec-부틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-펜틸 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 1 이상의 C_4-C_8 -알킬 아크릴레이트가 n-부틸 메타크릴레이트이다.

본 발명에 따르면, 쉘은 바람직하게는 n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트로부터 제조되는 랜덤 공중합체로부터 형성되는 것이 매우 특히 바람직하다.

특히, 본 발명에 따르는 본원의 코어/쉘 입자는 하기의 이점을 가진다.

- 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자의 분산액은 전단-안정성이다. 분산액은 펌핑을 통해 이송될 수 있다. 바람직하지 않은 응집은 발생하지 않는다.
- 입자는 거의 냄새가 없다 (odour-neutral). 자극성 냄새를 풍기는 경향이 있는 에틸 아크릴레이트-함유 쉘을 가지는 코어/쉘 입자와 비교하여, 이에 따른 잔류 단량체로부터의 생성물의 착물 정제는 제조에서 필요하지 않다. 실제로, 잔류 단량체의 후개시(post-initiation) 및 중합에 의한 에틸 아크릴레이트 잔류 단량체의 제거는 에틸 아크릴레이트-함유 코어/쉘 입자의 처리 특성에 유의한 손상을 초래하게 된다. 이러한 손상은 본 발명에 따르는 입자를 통해 방지될 수 있다.
- 또한, 본 발명에 따르는 입자로부터 제조된 성형물은 색체 효과 중 증가된 명도를 나타낸다.
- 본 발명에 따라 제조될 수 있는 성형물의 기계적 하중-보유능은 선행 문헌과 비교하여 개선된다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 중간층은 가교 중합체 또는 적어도 부분적 가교 중합체의 층이다. 이 때 중간층의 가교는 예를 들어 UV 조사에 의해 유도되는 유리 라디칼을 통해, 또는 바람직하게는 이관능성 또는 올리고관능성 단량체를 통해 발생할 수 있다. 이러한 실시태양에서 바람직한 중간층은 0.01 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 0.25 내지 10 중량%의 이관능성 또는 올리고관능성 단량체를 포함한다. 바람직한 이관능성 또는 올리고관능성 단량체는 특히, 이소프렌 및 알릴 메타크릴레이트 (ALMA)이다. 이러한 가교 중합체 또는 적어도 부분적 가교 중합체의 중간층은 바람직하게는 10 내지 20 nm 범위의 두께를 가진다. 중간층이 더 두꺼워진다면, 층의 굴절률은 코어의 굴절률 또는 쉘의 굴절률 중 어느 하나에 상응하도록 선택된다.

상기 기술한 바와 같이, 가교성 단량체를 함유하는 공중합체를 중간층으로 사용하는 경우, 당업자는 상응하는 공중합성 단량체를 적합하게 선택하는데 있어서 아무런 문제가 없을 것이 확실할 것이다. 예를 들어, 상응하는 공중합성 단량체는 소위 Q-e-기법 (거대분자 화학 분야의 교재 참조)으로부터 선택될 수 있다. 따라서 바람직하게는 메틸 메타크릴레이트 및 메틸 아크릴레이트와 같은 단량체가 ALMA와 중합될 수 있다.

또한, 본 발명의 바람직한 실시태양에서는, 쉘 중합체가 코어의 상응하는 관능화물을 통해 코어 상에 직접 그라프트된다. 코어의 표면 관능화물은 본 발명에 따른 중간층을 형성한다. 이때 표면 관능화물의 유형은 주로 코어의 재료에 따른다. 예를 들어, 이산화규소 표면은 반응성 말단 기, 예컨대 에폭시드 관능기 또는 자유 이중 결합을 상응하게 가지는 실란으로 적합하게 개질될 수 있다. 예를 들어 금속 산화물에 대한 다른 표면 관능화물은 상응하는 관능기를 갖는 유기 측쇄를 각각 함유하는 티타네이트 또는 유기알루미늄 화합물일 수 있다. 중합체 코어의 경우에, 예를 들어 방향족 고리에 관능화된 스티렌, 예컨대 브로모스티렌이 표면 개질을 위해 사용될 수 있다. 이때 쉘 중합체의 그라프트는 이러한 관능화물을 통해 달성될 수 있다. 특히, 중간층은 또한 이온성 상호작용 또는 착물 결합을 통해 쉘을 코어로 접착시키는 작용을 할 수 있다.

코어/쉘 입자의 코어는 유동성이 없거나 또는 쉘 재료의 용점 초과 온도에서는 유동성이 되는 재료로 이루어진다. 이는 상응하는 높은 유리 전이 온도 (T_g)를 가지는 중합체 재료, 바람직하게는 가교 중합체의 사용을 통해, 또는 무기 코어 재료의 사용을 통해 달성될 수 있다.

본 발명의 바람직한 변형예에서, 코어는 무기 재료, 바람직하게는 금속 또는 반금속 또는 금속 칼코게나이드 또는 금속 프닉타이드로 이루어진다. 본 발명의 목적에 있어, 용어 칼코게나이드는 주기율표의 16족의 원소가 음전기성 결합 파트너인 화합물을 지칭하며, 용어 프닉타이드는 주기율표의 15족의 원소가 음전기성 결합 파트너인 화합물을 지칭한다.

바람직한 코어는 금속 칼코게나이드, 바람직하게는 금속 산화물, 또는 금속 프닉타이드, 바람직하게는 질화물 또는 인화물로 이루어진다. 이들 용어의 의미에 있어서, 용어 금속은 반대이온에 비해 양전기성 파트너가 될 수 있는 모든 원소, 예컨대 제1 및 제2 주족의 아족, 또는 주족 금속으로부터의 고전적 금속, 나아가 제3 주족으로부터의 모든 원소, 뿐 아니라 규소, 게르마늄, 주석, 납, 인, 비소, 안티몬 및 비스무쓰를 의미하는 것으로 지칭된다. 바람직한 금속 칼코게나이드 및 금속 프닉타이드는 특히, 이산화 규소, 산화 알루미늄, 질화 갈륨, 질화 봉소, 질화 알루미늄, 질화 규소 및 질화 인을 포함한다.

본 발명의 변형예에서, 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자의 제조에 사용되는 출발 재료는 바람직하게는 예를 들어, US 4,911,903에 기술된 방법에 따라 수득될 수 있는 이산화규소의 단순분산 코어를 포함한다. 이 때 코어는 우선 1차 입자의

졸이 생성되고, 그 후 생성된 SiO_2 입자가 테트라알콕시실란의 제어된 연속 계량 첨가에 의해 원하는 입도로 전환되는, 수성/암모니아성 매질에서의 테트라알콕시실란의 가수 중축합에 의해 제조된다. 이러한 방법으로 5% 표준 편차로 0.05 내지 10 μm 의 평균 입경을 가지는 단순분산 SiO_2 코어를 제조할 수 있다.

나아가 바람직한 출발 재료는 가시 영역에서 비흡착성인 (반)금속 또는 금속 산화물, 예를 들어, TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , SnO_2 또는 Al_2O_3 로 코팅된 SiO_2 코어이다. 금속 산화물로 코팅된 SiO_2 코어의 제조에 대해서는 예를 들어, US 5,846,310, DE 198 42 134 및 DE 199 29 109에 더욱 상세하게 기술되어 있다.

사용될 수 있는 또다른 출발 재료는 비흡착성 금속 산화물, 예컨대 TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , SnO_2 또는 Al_2O_3 , 또는 금속-산화물 혼합물의 단순분산 코어를 포함한다. 이들의 제조는 예를 들어, EP 0 644 914에 기술되어 있다. 나아가, 단순분산 SiO_2 코어의 제조에 대해 EP 0 216 278에 기술된 방법은 다른 산화물에 쉽게 응용되어 동일한 결과를 나타낼 수 있다. 테트라에톡시실란, 테트라부톡시티타늄, 테트라프로포시지르코늄 또는 이들의 혼합물을 항온기를 사용하여 30 내지 40°C에 정확하게 설정되어 있는 온도에서, 알콜, 물 및 암모니아의 혼합물에 일 부분으로서 격렬하게 혼합하면서 첨가하고, 생성된 혼합물을 추가 20초 동안 격렬하게 교반시, 나노미터 범위의 단순분산 코어의 혼탁액이 형성된다. 1 내지 2 시간의 후반응 시간 후에, 코어를 통상적인 방식, 예를 들어 원심분리에 의해 분리시키고, 세정 및 건조시킨다.

나아가 본 발명에 따른 코어/쉘 입자의 제조에 적합한 출발 재료는 또한 입자, 예를 들어 금속 산화물을 포함하는 입자를 함유하는 중합체의 단순분산 코어이다. 이러한 유형의 재료는 예를 들어, 마이크로 캡스 엔트빅클링스 (micro caps Entwicklungs) 및 로스톡크의 베르트립스 게엠베하 (Vertriebs GmbH in Rostock)로부터 입수 가능하다. 폴리에스테르, 폴리아미드 및 천연 및 개질된 탄화수소 기재의 마이크로캡슐화물이 고객의 구체적인 요구사항에 따라 제조된다.

나아가 유기 재료, 예를 들어 실란으로 코팅된 금속 산화물의 단순분산 코어를 사용할 수 있다. 단순분산 코어를 알콜에 분산시키고 통상적 유기알콕시실란으로 개질시킨다. 구형 산화물 입자의 실란화 또한 DE 43 16 814에 기술되어 있다. 이때 실란은 바람직하게는 상술한 중간층을 형성한다.

성형물의 제조를 위한 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자의 의도된 용도에 있어서, 쉘 재료가 필름으로 형성될 수 있는 것, 즉 코어/쉘 입자의 코어가 적어도 규칙적 배열을 가지는 도메인을 형성할 수 있는 정도로 간단한 조치를 통해 연화, 점탄성 가소화 또는 액화될 수 있는 것이 중요하다. 코어/쉘 입자의 쉘의 필름 형성에 의해 형성되는 매트릭스에서 규칙적으로 배열된 코어는 회절 격자를 형성하는데, 이는 간섭 현상을 야기시켜 매우 흥미로운 색채 효과를 발생시킨다.

하지만, 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자의 코어의 본 발명과 관련된 특성의 필요에 따른 변화 가능성의 측면에서는, 1 이상의 중합체 및/또는 공중합체 (코어 중합체)를 포함하거나 또는 이러한 유형의 중합체로 이루어진 코어가 종종 유리하다.

따라서, 본 발명의 변형 예에서, 코어는 특히 바람직하게는 유기 단독중합체 또는 공중합체, 바람직하게는 가교된 유기 단독중합체 또는 공중합체로 이루어진다.

코어는 바람직하게는 단일 중합체 또는 공중합체를 포함한다. 본 발명에 따르면 코어가 가교 폴리스티렌 또는 메틸 메타크릴레이트와 스티렌의 공중합체로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

코어 재료로서의 중합체 물질의 사용에 있어, 당업자는 이들의 관련 특성, 예를 들어, 이들의 조성, 입도, 기계적 데이터, 굴절률, 유리 전이 온도, 융점 및 코어:쉘 중량비를 자유롭게 결정하며, 이에 따라 코어/쉘 입자의 도포 특성 또한 자유롭게 결정하는데, 이 또한 결국 이로부터 제조되는 성형물의 특성에 영향을 미친다.

코어 재료에 존재할 수 있거나 이를 이루는 중합체 및/또는 공중합체는 코어 재료에 대해 상술한 것과 일치하는 고분자량 화합물이다. 중합성 불포화 단량체의 중합체 및 공중합체와 2개 이상의 반응성 기, 예를 들어, 고분자량 지방족, 지방족/방향족 또는 완전 방향족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리우레아 및 폴리우레탄을 함유하는 단량체의 중축합물 및 공중축합물, 나아가 아미노 및 페놀성 수지, 예를 들어, 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름알데히드 및 페놀-포름알데히드 축합물이 적합하다.

코어 재료로서 역시 적합한 에폭시 수지의 제조에 있어, 예를 들어 비스페놀 A 또는 다른 비스페놀, 레소르시놀, 히드로퀴논, 헥산디올 또는 다른 방향족 또는 지방족 디올 또는 폴리올, 또는 폐놀-포름알데히드 축합물, 또는 이들 서로의 혼합물과, 에파클로로히드린 또는 다른 디에폭시드 또는 폴리에폭시드의 반응에 의해 수득되는 에폭시드 사전중합체는 보통 직접 또는 용액에서 추가로 축합가능한 화합물과 혼합되어 경화될 수 있다.

본 발명의 바람직한 변형예에서, 코어 재료의 중합체는 유리하게는 가교 (공)중합체인데, 이는 이들이 높은 온도에서만 유리 전이를 나타내기 때문이다. 이러한 가교 중합체는 중합 또는 중축합 또는 공중합 또는 공중축합 동안 이미 가교될 수 있거나 또는 실제 (공)중합 또는 (공)중축합 후에 별도의 처리 단계에서 후가교될 수 있다.

코어/쉘 입자의 성형물로의 전환능에 있어, 코어:쉘 중량비가 2:1 내지 1:5의 범위, 바람직하게는 3:2 내지 1:3의 범위, 특히 바람직하게는 1:2:1 미만의 범위인 것이 유리하다. 본 발명의 구체적 실시태양에서, 코어:쉘 중량비가 1:1 미만이고, 이 때 쉘 분율의 통상적 상한은 2:3의 코어:쉘 중량비인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에 따르는 코어/쉘 입자는 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 나아가 본 발명은 입자를 수득하는 바람직한 방법에 관한 것이다. 이는 a) 단순분산 코어를 표면 처리하는 단계, 및 b) 유기 중합체를 포함하는 쉘을 처리된 코어에 적용시키는 단계에 의한, 코어/쉘 입자의 분산액의 제조 방법이다.

제조 변형예에서, 단순분산 코어는 단계 a)에서 에멀젼 중합에 의해 수득된다.

본 발명의 바람직한 변형예에서, 바람직하게는 쉘이 공유 결합될 수 있는 반응 중심을 가지는 가교 중합체 중간층이 바람직하게는 단계 b)에서 에멀젼 중합 또는 ATR 중합을 통해 코어에 적용된다. 이 때 ATR 중합은 예를 들어, 문헌 [K. Matyjaszewski, Practical Atom Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84]에 기술된 바와 같은 원자 전이 라디칼 중합을 의미한다. ATRP를 사용하는 무기 재료의 캡슐화는 예를 들어, 문헌 [T. Werne, T. E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497-7505] 및 WO 00/11043에 기술되어 있다. 상기 방법의 수행 및 에멀젼 중합의 수행 모두 중합체 제조 분야의 당업자에게 친숙하며, 예를 들어 상술한 참고 문헌에 기술되어 있다.

이에 따라, 단계 a1)에서 단순 분산 코어를 에멀젼 중합에 의해 수득하고, 단계 a2)에서 바람직하게는 쉘이 공유 결합될 수 있는 반응 중심을 가지는 가교 중합체 중간층을 바람직하게는 에멀젼 중합 또는 ATR 중합을 통해 코어에 적용시키는 분산액의 제조방법이 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 변형예이다.

중합 또는 공중합이 수행될 수 있는 액체 반응매는 중합 과정, 특히 에멀젼 중합 과정에서 보통 사용되는 용매, 분산매 또는 희석제로 이루어진다. 이 때 코어 입자 및 쉘 전구체의 균질화에 사용되는 에멀젼화제가 충분한 효율을 나타낼 수 있도록 선택이 행해진다. 본 발명에 따른 방법을 수행하는데 적합한 액체 반응매는 수성매, 특히 물이다.

예를 들어, 열적으로 또는 광화학적으로 분해하여, 유리 라디칼을 형성하고, 이로 인해 중합이 개시되는 중합 개시제가 중합의 개시에 적합하다. 이 때 바람직한 열적 활성화 중합 개시제는 20 내지 180°C, 특히 20 내지 80°C에서 분해되는 것들이다. 특히 바람직한 중합 개시제로는 과산화물, 예컨대 디벤조일 과산화물, 디-tert-부틸 과산화물, 퍼에스테르, 퍼카르보네이트, 퍼케탈, 히드로과산화물 뿐 아니라, 무기 과산화물, 예컨대 H_2O_2 , 퍼옥소솔푸르산 및 퍼옥소디솔푸르산의 염, 아조 화합물, 알킬보론 화합물, 및 균형 분해되는 탄화수소가 있다. 중합 재료의 요구에 따라 중합성 성분으로 기준으로, 0.01 내지 15 중량%의 양으로 사용되는 개시제 및/또는 광개시제는 개별적으로 사용될 수 있거나, 또는 유리한 상승 작용을 일으키기 위해 서로 조합하여 사용될 수 있다. 또한 산화환원계, 예를 들어, 저원자가 황 화합물과 조합된 퍼옥소디솔푸르산 및 퍼옥소솔푸르산의 염, 특히 소듐 디티오나이트와 조합된 암모늄 퍼옥소디솔페이트가 사용된다.

중축합 생성물의 제조에 상응하는 방법 또한 기술되어 있다. 이에 따라, 중축합 생성물의 제조를 위한 출발 물질을 비활성 액체에 분산시키고, 응축시켜 바람직하게는 저분자량 반응 생성물, 예컨대 물 또는 - 예를 들어 폴리에스테르 또는 폴리아미드의 제조에 디(저급 알킬) 디카르복실레이트를 사용시에는 - 저급 알칸올을 제거할 수 있다.

다중첨가 생성물은 유사하게 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 반응성 기, 예를 들어, 에폭시드, 시아네이트, 이소시아네이트 또는 이소티오시아네이트 기를 함유하는 화합물과 상보적인 반응성 기를 가지는 화합물을 반응시켜 수득된다. 이에

따라, 이소시아네이트를 예를 들어, 알콜과 반응시켜 우레탄을 얻고, 아민과 반응시켜 우레아 유도체를 얻으며, 반면 에폭시드를 상기의 상보적인 기와 반응시켜 각각 히드록시에테르 및 히드록실아민을 얻는다. 중축합과 마찬가지로, 다중첨가 반응 또한 비활성 용매 또는 분산매에서 수행하는 것이 유리할 수 있다.

방향족, 지방족 또는 혼합 방향족/지방족 중합체, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리에폭시드 또는 나아가 용액 중합체를 분산매, 예를 들어, 물, 알콜, 테트라하이드로푸란 또는 탄화수소에 분산 또는 에멀젼화시키고 (2차 분산액), 이러한 미세한 분포에서 후응축, 가교 및 경화시키는 것 또한 가능하다.

이러한 중합, 중축합 또는 다중첨가 과정에 요구되는 안정성 분산액은 일반적으로 용매 또는 분산매 이외에 분산 조제를 사용하여 제조된다.

사용되는 바람직한 분산 조제에는 수용성, 극성기 함유 고분자량 유기 화합물, 예컨대 폴리비닐피롤리돈, 비닐 프로피오네이트 또는 아세테이트와 비닐피롤리돈의 공중합체, 아크릴레이트와 아크릴로니트릴의 부분적 비누화 공중합체, 상이한 잔류 아세테이트 함량을 가지는 폴리비닐 알콜, 셀룰로스 에테르, 갤라틴, 블록 공중합체, 개질 전분, 카르복실 및/또는 술포닐 기 함유 저분자량 중합체, 또는 이들 물질의 혼합물이 있는데, 분산액 중 분산 조제의 분율은 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%의 범위, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 범위이다.

특히 바람직한 보호성 콜로이드에는 35 mol% 미만, 특히 5 내지 39 mol%의 잔류 아세테이트 함량을 가지는 폴리비닐 알콜, 및/또는 35 중량% 미만, 특히 5 내지 30 중량%의 비닐 에스테르 함량을 가지는 비닐피롤리돈-비닐 프로피오네이트 공중합체가 있다.

비이온성 또는 이온성 에멀젼화제, 바람직하게는 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 바람직한 에멀젼화제에는 에톡실화 또는 프로폭실화된, 상이한 에톡실화도 또는 프로폭실화도를 갖는 상대적 장쇄 알칸올 또는 알킬페놀 (예를 들어 0 내지 50 mol 의 알킬렌 옥사이드와의 부가화합물) 또는 이들의 중화, 황산화, 술폰화 또는 인산화 유도체가 있다. 또한, 중화 디알킬су포숙신산 에스테르 또는 알킬디페닐 옥사이드 디술포네이트가 특히 적합하며, 이때 비이온성 에멀젼화제의 사용, 특히 에톡실화 알킬페놀의 사용이 바람직하다. 이들의 예로써, 상품명 트리톤(Triton)TM (도우 케미칼 (Dow Chemicals)) 하에 입수 가능한 옥틸페놀 에톡실레이트를 들 수 있다.

이들의 에멀젼화제와 상술한 보호성 콜로이드의 조합이 특히 유리한데, 이는 특히 미분된 분산액이 이들을 통해 수득되기 때문이다. 따라서 1 이상의 비이온성 또는 이온성 에멀젼화제 및 1 이상의 보호성 콜로이드를 포함하는 분산액이 본 발명에 따를 때 특히 바람직하다.

단순분산 중합체 입자의 특별한 제조 방법 또한 문헌 (예를 들어 [R.C. Backus, R.C. Williams, J. Appl. Physics 19, p. 1186 (1948)])에 이미 기술되어 있고 특히 코어의 제조에 사용되는 것이 유리할 수 있다. 이때 상술한 입도가 관찰되는지를 확인하는 것만이 단지 필요하다. 또 다른 목적은 중합체의 가능한 가장 큰 균일성이다. 특히 입도는 적합한 에멀젼화제 및/또는 보호성 콜로이드의 선택 또는 상기 화합물의 상응하는 양을 통해 결정될 수 있다.

공지된 방식의 중합도, 및 - 유형 및 분율의 관점에서 - 이들의 제조에 사용되는 단량체의 선택에 영향을 미치는, 반응 조건, 예컨대 온도, 압력, 반응 지속시간 및 적합한 촉매제의 사용의 설정을 통해, 필요한 중합체의 원하는 특성의 조합이 구체적으로 설정될 수 있다. 예를 들어, 입도는 개시제의 선택 및 양, 그리고 반응 온도와 같은 기타 파라미터를 통해 결정될 수 있다. 이들 파라미터의 상응하는 설정은 중합체 분야의 당업자에게는 전혀 어려움이 없다.

특히 무기 코어의 사용에 있어, 셀의 중합 전에 셀을 결합시킬 수 있는 전처리가 상기 코어에 행해지는 것 또한 바람직할 수 있다. 이는 보통 무기 재료의 매우 광범위한 다양성에 대한 문헌으로부터 공지된 바와 같은, 입자 표면의 화학적 관능화로 이루어질 수 있다. 이는 특히 바람직하게는 반응성 사슬 말단으로서, 셀 중합체를 그라프트시킬 수 있는 화학적 관능기의 표면에의 적용을 수반할 수 있다. 이때 예로써 열적 이중 결합, 에폭시 관능성 및 중축합성 기를 특히 언급할 수 있다. 히드록실을 보유하는 표면의 중합체로의 관능화는 예를 들어, EP-A-337 144에 개시되어 있다. 입자 표면을 개질시키는 또 다른 방법은 당업자에게 주지되어 있으며, 예를 들어, 다양한 교재, 예컨대 [Unger, K.K., Porous Silica, Elsevier Scientific Publishing Company (1979)]에 기술되어 있다.

본 발명은 나아가 분산액을 건조 배합시키는 것인, 코어/셀 입자를 포함하는 과립의 제조 방법에 관한 것이다.

이때 건조는 통상적인 방법, 예를 들어, 분무 건조, 유동층 건조 또는 동결 건조를 통해 수행될 수 있다.

이 때 본 발명에 따르는 과립은, 기술적으로 유리하게는, 보조제 및 첨가제를 포함할 수 있다. 이들은 도포 및 처리시에 바람직하거나 또는 필요한 도포 데이터 또는 특성을 최적으로 설정하는데 기여할 수 있다. 이러한 유형의 보조제 및/또는 첨가제의 예에는 항산화제, UV 안정화제, 살생물제, 가소화제, 필름-형성 보조제, 유동 조절제, 충전제, 용융 보조제, 접착제, 박리제, 도포 보조제, 이형 보조제 및 점도 개질제, 예를 들어 증점제가 있다.

특히 n 이 2 내지 4, 바람직하게는 2 또는 3의 정수이고, m 이 0 내지 500의 정수인 화학식 $\text{HO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O})_m\text{H}$ 의 화합물을 기재로 하는 필름-형성 보조제 및 필름 개질제를 첨가하는 것이 추천된다. 정수 n 은 사슬 내에서 다양할 수 있으며, 다양한 사슬원이 랜덤 또는 블록적 분포로 혼입될 수 있다. 이러한 유형의 보조제의 예로는 약 15,000 이하의 분자량 및 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 기의 랜덤 또는 블록-유사 분포를 가지는, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디-, 트리- 및 테트라에틸렌 글리콜, 디-, 트리- 및 테트라프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체가 있다.

바람직하게는, 예를 들어, 제형의 개방 시간 (open time), 즉 이를 기관, 왁스 또는 속건성 접착제에 도포하는데 이용가능한 시간을 연장시키는 유기 또는 무기 용매, 분산매 또는 희석제 또한 첨가제로서 가능하다.

바람직하게는, UV 조사 및 기후의 영향에 대한 안정화제가 또한 과립에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 2,4-디히드록시벤조페논의 유도체, 2-시아노-3,3'-디페닐 아크릴레이트의 유도체, 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논의 유도체, o-히드록시페닐벤조트리아졸의 유도체, 살리실산 에스테르, o-히드록시페닐-s-트리아진 또는 입체 장애 아민이 이러한 목적에 적합하다. 이러한 물질들 또한 개별적으로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.

보조제 및/또는 첨가제의 전체 양은 과립 중량의 40 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 따라서, 과립은 60 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상의 코어/쉘 입자로 이루어진다.

본 발명은 나아가 코어/쉘 입자 또는 상기 기술한 과립으로부터 수득가능한 광학 작용을 가지는 성형물, 및 성형물의 제조를 위한 이러한 유형의 코어/쉘 입자 또는 과립의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 목적에 있어, 용어 광학 작용은 가시 광 파장 영역에서의 양쪽의 작용 모두, 및 나아가 예를 들어, UV 또는 적외선 영역에서의 작용들을 의미하는 것으로 지칭된다. 이러한 유형의 작용을 일반적으로 광 작용 (photonic effect)으로 지칭하는 것이 최근의 관례이다. 상기 모든 작용은 본 발명의 목적에 있어서의 광학 작용이며, 이 때, 바람직한 실시태양에서 는, 작용은 가시 영역에서 단백광이다. 용어의 통상적인 정의에 있어, 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자로부터 수득가능한 성형물은 광 결정이다 (문헌 [Nachrichten aus der Chemie; 49(9) September 2001; pp. 1018 - 1025] 참고).

본 발명에 따르는 성형물의 제조의 바람직한 변형예에서, 단계 a)의 온도는 코어/쉘 입자의 쉘의 유리 전이 온도의 적어도 40°C, 바람직하게는 적어도 60°C 초과이다. 이러한 온도 범위에서의 쉘의 유동성은 성형물의 경제적 제조의 요구를 특정 정도로 충족시킴이 경험적으로 밝혀졌다.

본 발명에 따르는 성형물을 제조하는 또다른 바람직한 방법 변형예에 있어, 유동성 코어/쉘 입자는 b)로부터의 기계적 힘의 작용하에 쉘이 더이상 유동성이 아닌 온도까지 냉각된다.

본 발명의 목적에 있어, 기계적 힘의 작용은 중합체의 통상적인 가공 단계에서 일어나는 힘의 작용일 수 있다. 본 발명의 바람직한 변형예에서, 기계적 힘의 작용은

- 일축 가압을 통해 또는
- 사출 성형 작업 동안의 힘의 작용 또는
- 전이 성형물 작업 동안의 힘의 작용,
- (공)압출 동안의 힘의 작용 또는
- 캘린더링 작업 동안의 힘의 작용 또는

- 발포 작업 동안의 힘의 작용

중 어느 하나를 통해 발생한다.

힘의 작용이 일축 가압을 통해 발생하는 경우, 본 발명에 따르는 성형물은 바람직하게는 필름이다. 본 발명에 따르는 필름은 바람직하게는 캘린더링, 필름 발포 또는 편평 필름 압출을 통해서도 또한 제조될 수 있다. 기계적 힘의 작용 하에 중합체를 가공시키는 다양한 방법은 당업자에게 주지되어 있으며, 예를 들어, 표준 교재 [Adolf Franck, "Kunststoff-Kompendium" [Plastics Compendium]; Vogel-Verlag; 1996]에 나타나 있다.

성형물이 사출 성형을 통해 제조되는 경우, 금형이 이에 존재하는 성형물과 함께 냉각된 후에 이형을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 산업적으로 수행되는 경우, 이때에는 큰 냉각 채널 단면을 가지는 금형을 사용하는 것이 유리한데, 이는 냉각이 보다 단시간에 일어날 수 있기 때문이다. 금형의 냉각은 본 발명에 따르는 색체 효과를 상당히 더욱 강하게 하는 것으로 밝혀졌다. 격자를 형성하는 코어/쉘 입자의 더나은 배열은 이러한 균일 냉각 과정 동안 일어나는 것으로 여겨진다. 이때 금형을 가열시킨 후 사출 작업을 하는 것이 특히 유리하다.

본 발명에 따르는 광학 작용 또는 광 작용을 달성하기 위해서, 코어/쉘 입자는 약 5 nm 내지 약 2000 nm 범위의 평균 입경을 가지는 것이 바람직하다. 이때 코어/쉘 입자는 약 5 내지 20 nm, 바람직하게는 5 내지 10 nm 범위의 평균 입경을 가지는 것이 특히 바람직할 수 있다. 이러한 경우에, 코어는 "양자 점"으로 공지될 수 있는데; 이들은 문헌에 공지되어 있는 해당 작용을 나타낸다. 가시 광의 영역에서 색체 효과를 달성하기 위해서는, 코어/쉘 입자는 약 50 내지 500 nm 범위의 평균 입경을 가지는 것이 특히 유리하다. 100 내지 500 nm 범위의 입자를 사용하는 것이 특히 바람직한데, 이는 (상기 광 구조에서 달성될 수 있는 굴절률 차이에 따르는) 상기 크기 범위의 입자에 있어, 가시 광의 다양한 광장의 반사가 서로 상당히 상이하여, 가시 영역의 광학 작용에 특히 중요한 단백광이 매우 다양한 색체에서 특히 현저한 정도로 발생하기 때문이다. 하지만, 본 발명의 변형예에서는 상기 바람직한 입도의 배수를 사용하는 것이 또한 바람직한데, 이 경우 보다 높은 차수에 상응하는 반사 및 이에 따른 넓은 색체 활성을 나타낸다.

관찰되는 작용의 강도에 결정적인 또 다른 인자는 코어 재료와 쉘 재료의 굴절률 차이이다. 본 발명에 따르는 성형물은 바람직하게는 0.001 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 특히 바람직하게는 0.1 이상의 코어 재료와 쉘 재료의 굴절률 차이를 가진다.

본 발명의 특정 실시태양에서, 추가 나노입자가 코어/쉘 입자의 코어 이외에 성형물의 매트릭스 상에 혼입된다. 이들 입자의 입도는 이들이 코어의 구 충전재의 공동과 일치하여 코어의 배열에 거의 변화를 야기시키지 않도록 하는 방식으로 선택된다. 첫째로 상응하는 재료 및/또는 입도의 특정 선택을 통해, 성형물의 광학 작용을 개질시키는 것, 예를 들어 이들의 강도를 증가시키는 것이 가능하다. 둘째로, 적합한 "양자 점"의 혼입을 통해 매트릭스를 상응하게 관능화시키는 것이 가능하다. 바람직한 재료는 무기 나노입자, 특히 금속의 나노입자 또는 II-VI 또는 II-IV 반도체의 나노입자 또는 재료의 자성/전기적(전자) 특성에 영향을 미치는 재료의 나노입자이다. 바람직한 나노입자의 예로는 귀금속, 예컨대 은, 금 및 백금, 반도체 또는 절연체, 예컨대 아연 칼코게나이드 및 카드뮴 칼코게나이드, 산화물, 예컨대 해마타이트, 마그네타이트 또는 페로브스카이트, 또는 금속 프닉타이드, 예를 들어 질화 갈륨, 또는 이들 재료의 혼합상(mixed phase)이 있다.

본 발명에 따르는 성형물에서 코어/쉘 입자의 균일 방향을 생성하는 정확한 메카니즘은 지금까지 공지되어 있지 않았다. 하지만, 힘의 작용이 광범위한 질서의 형성에 필수적이라는 것을 발견하였다. 처리 조건 하에서의 쉘 재료의 탄성이 배치 과정에 결정적이라고 여겨진다. 쉘 중합체의 사슬 말단은 일반적으로 코일 형상을 채택하려고 한다. 2개 입자가 너무 근접하면, 코일은 모델 개념에 따라 압축되고 반발력이 발생한다. 상이한 입자의 쉘-중합체 사슬 또한 서로 상호작용하므로, 2개 입자가 서로 떨어져 이동하면, 중합체 사슬은 모델에 따라 연신한다. 쉘-중합체 사슬이 코일 형상을 다시 채택하려고 하기 때문에, 입자들을 다시 서로 더 가깝게하는 당기는 힘이 발생한다. 모델 개념에 따라, 성형물에서의 입자의 광범위한 질서는 이러한 힘의 상호작용에 의해 야기된다.

본 발명은 나아가 안료 제조를 위한 본 발명에 따르는 성형물 또는 본 발명에 따르는 코어/쉘 입자의 용도에 관한 것이다. 이러한 방법으로 수득가능한 안료는 특히 페인트, 코팅물, 인쇄 잉크, 플라스틱, 세라믹, 유리 및 화장 제제에의 사용에 적합하다. 이러한 목적을 위해, 이들은 또한 산업적으로 입수가능한 안료, 예를 들어 무기 및 유기 흡수 안료, 금속-작용 안료 및 LC 안료와 혼합되어 사용될 수 있다. 본 발명에 따르는 입자는 나아가 안료 조성물의 제조 및 건식 제형, 예를 들어, 과립의 제조에도 또한 적합하다. 이러한 유형의 안료 입자는 바람직하게는 5 μm 내지 5 mm의 평균 입도를 가지는 플레이크 형 (flake-form) 구조를 가진다.

안료는 우선 예를 들어, 임의로 경화될 수 있는 코어/쉘 입자로부터 필름을 생성함으로써 제조될 수 있다. 그 후 필름을 절단 또는 파쇄를 통한 적합한 방식에서 분쇄시키고, 바람직하게는 그 후 연마시켜 적합한 크기의 안료를 얻는다. 이러한 작업은 예를 들어, 연속 벨트 공정으로 수행될 수 있다.

이때 본 발명에 따르는 안료는 표면 코팅물, 분말 코팅물, 페인트, 인쇄 잉크, 플라스틱 및 화장 제제, 예를 들어, 립스틱, 매니큐어, 화장 스틱 (cosmetic stick), 콤팩트 파우더 (compact powder), 화장품, 샴푸 및 루즈 파우더 및 젤 (loose powder and gel)을 착색시ки는데 사용될 수 있다.

착색되는 용품계에서 안료의 농도는 일반적으로 계의 전체 고체 함량을 기준으로, 0.1 내지 70 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 50 중량%, 특히 1.0 및 20 중량%이다. 이는 일반적으로 구체적인 용품에 따른다. 플라스틱은 보통 플라스틱 조성물을 기준으로, 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 25 중량%, 특히 0.1 내지 7 중량% 양의 본 발명에 따르는 안료를 포함한다. 코팅물 분야에 있어, 안료 혼합물은 코팅물 분산액을 기준으로, 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 양으로 사용된다. 결합제 계열의 착색에서, 예를 들어 그라비어 인쇄, 오프셋 (offset) 인쇄 또는 스크린 인쇄를 위한 페인트 및 인쇄 잉크에 있어서, 또는 예를 들어 매우 착색된 페이스트, 과립, 펠렛, 등의 형태의 인쇄 잉크의 전구체로서, 구형 착색제, 예를 들어, TiO_2 , 카본 블랙, 산화 크로뮴, 산화 철, 및 유기 "착색 안료"와의 안료 혼합물이 특히 적합한 것으로 증명되었다. 안료는 일반적으로 2-35 중량%, 바람직하게는 5-25 중량%, 특히 8-20 중량%의 양으로 인쇄 잉크에 혼입된다. 오프셋 인쇄 잉크는 40 중량% 이하 또는 그 이상의 양의 안료를 포함할 수 있다. 예를 들어 과립, 펠렛, 브리켓 (briquet), 등의 형태의 인쇄 잉크의 전구체는 결합제 및 첨가제 이외에 95 중량% 이하의 본 발명에 따르는 안료를 포함한다. 이에 따라 본 발명은 또한 본 발명에 따르는 안료를 포함하는 제형에 관한 것이다.

하기 실시예는 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위한 것이며 이로 제한되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1: 코어/쉘 입자의 분산액 제조

중량 [g]		비고
	출발 혼합물	
11.1	1,4-부탄디올 디아크릴레이트 (BDDA)	
99.4	스티렌	
1.38	소듐 디슬파이트	40 ml의 탈이온 H_2O 중
4.2	도데실 술페이트 소듐 염 (NaDS)	텍사폰(Texapon)™ K12, 15% 용액/27.95 g 만큼 첨가
6060	탈이온수	
	개시제 1	
10.36	소듐 퍼옥소디슬파이트 100%	20.8% 용액/49.8 ml
1.41	소듐 디슬파이트 100%	3.4% 용액/41.5 ml
		15 분 동안 교반
	용액 1	
221.7	1,4-부탄디올 디아크릴레이트 (BDDA)	95 분에 용액 1 첨가
2011.3	스티렌	
4.25	수산화 칼륨	
10.3	도데실 술페이트 소듐 염 (NaDS)	텍사폰™ K12, 15% 용액/68.75 g 만큼 첨가
2945	탈이온수	후교반 시간 10 분
	개시제 2	
2.66	소듐 퍼옥소디슬파이트	6.3% 용액/42.2 ml
		후교반 시간 10 분
	용액 2	

41.4	알릴 메타크릴레이트 (AMA)	20 분에 용액 2 첨가
372.8	메틸 메타크릴레이트 (MMA)	
2.1	도데실 술페이트 소듐 염 (NaDS)	텍사폰™ K12, 15% 용액/13.78 g 만큼 첨가
538	탈이온수	후교반 시간 20 분
	용액 3	
374.8	메틸 메타크릴레이트 (MMA)	133 분에 걸쳐 용액 3 첨가
1761.79	부틸 아크릴레이트 (n-BA)	
1611.8	부틸 메타크릴레이트 (n-BMA)	
10.3	도데실 술페이트 소듐 염 (NaDS)	텍사폰™ K12, 15% 용액/68.4 g 만큼 첨가
9.3	트리톤™ X405 (70%)	15% 용액/ 43.4 g 만큼 첨가
3633	탈이온수	후교반 시간 30 분
	후안정화	
279 g	트리톤™ X405 (70%)	195 g의 순수 트리톤™ X405에 상응함

트리톤™ X405는 평균 개수 35의 에틸렌 옥사이드 반복 단위를 가지는 옥틸페놀 에톡실레이트이다 (다우 케미칼 컴파니의 상품).

과정 설명:

재킷형 반응기와 연결된 수조를 75°C로 가열시켰다. 6060 g의 탈이온수 및 27.95 g의 텍사폰™ K12 (15%)를 임펠러 (impeller) 교반기가 장착된 201 재킷형 반응기로 도입시키고, 반응기를 질소로 풀러싱하였다. 11.1 g의 BDDA 및 99.4 g의 스티렌을 출발 혼합물로 추가적으로 첨가하였다.

그 후 반응기를 교반하면서 가열시켰다. 1.38 g의 NaHS를 약 32°C에서 40 ml의 탈이온수에 용해시키고 출발 혼합물에 첨가하였다. 이 작업 동안, 반응기를 질소로 다시 풀러싱하였다. 55°C 내지 58°C에서, 49.8 ml의 NaPS (20.8%) 및 41.5 ml의 NaHS (3.4%)를 반응기에 주입하고, 반응을 개시하였다. 15 분 후, 221.7 g의 BDDA, 2011.3 g의 스티렌, 68.75 g의 텍사폰™ K12 (15%), 4.25 g의 수산화 칼륨 및 2945 ml의 탈이온수 (N_2 로 풀러싱함)로 이루어진 단량체 에멀젼을 막 펌프를 통해 95 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 계량 첨가가 끝난 후, 혼합물을 추가 10 분 동안 교반시켰다.

그 후 42.2 ml의 NaPS (6.3%)를 첨가하였다. 10 분 후, 372.8 g의 MMA, 41.4 g의 AMA, 13.78 g의 텍사폰™ K12 (15%) 및 538 g의 탈이온수로 이루어진 제2 단량체 혼합물을 막 펌프를 통해 20 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 계량 첨가 후, 혼합물을 추가 20 분 동안 교반시켰다.

후교반 시간이 끝난 후, 제3 단량체 혼합물을 막 펌프를 통해 135 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 제3 단량체 혼합물은 1761.79 g의 n-BA, 374.8 g의 MMA, 1611.8 g의 n-BMA, 68.4 g의 텍사폰™ K12 (15%), 43.4 g의 트리톤™ X405 (15%) 및 3633 g의 탈이온수로 이루어졌다.

모든 3개 단량체 혼합물을 첨가하는 동안의 처리 온도는 75°C였다.

계량 첨가가 끝난 후, 혼합물을 추가 30 분 동안 교반시키고 RT로 천천히 냉각시켰다. 냉각 동안, 분산액을 5%의 트리톤™ X405 (고체 함량 기준, 즉 195 g의 트리톤™ X405, 즉 279 g의 70% 트리톤™ X405 용액)로 천천히 재안정화시켰다.

분산액을 40°C 미만에서 나일론 거즈를 통해 여과시켰다.

생성된 입자는 10 중량%의 MMA, 47 중량%의 n-BA 및 43 중량%의 n-BMA의 셀 중합체 조성을 가졌다. 서로 다양한 중량비의 셀 중합체 성분을 갖는 코어/셀 입자를 단량체 분율을 변화시킴으로써 유사하게 수득할 수 있었다.

실시예 2: 코어/셀 입자의 과립 제조

실시예 1의 3 kg의 코어/쉘 입자를 절단 밀 (라피드 (Rapid), 모델: 1528)에서 빙냉시키면서 분쇄시킨 후, 단일 스크류 압출기 (플라스티-코더 (Plasti-Corder); 브라벤더 (Brabender); 스크류 직경 19 mm, 1-정공 다이 (3 mm))에서 배합시켰다. 냉각 과정 후, 배합물을 A 90-5 과립기 (오토매틱 (Automatik))에서 과립화시켰다.

실시예 3a: 코어/쉘 입자로부터의 필름의 제조

실시예 2의 2 g의 과립을 콜린 (Collin) 300P 프레스에서 압력 없이 120°C의 온도로 가열시키고 30 bar의 압력에서 압착시켜 필름을 얻었다. 실온으로 냉각시킨 후, 압력을 다시 감소시켰다.

실시예 3b: 코어/쉘 입자로부터의 필름의 제조

실시예 2의 25 g의 과립을 카세트 냉각 시스템 (Dr. 콜린 (Collin) GmbH; 모델: 300E)이 장착된 프레스에서 압력 없이 150°C의 온도로 가열시키고 250 bar의 압력에서 압착시켜 필름을 얻었다. 실온으로 냉각시킨 후, 8 분 후 압력을 다시 감소시켰다.

실시예 4: 사출 성형에 의한 성형물의 제조

0.2 중량%의 박리제 (세리두스트 (Ceridust)[®] 3615; 클라리언트 (Clariant))를 실시예 2의 과립과 혼합시켰다. 추가로 혼합물을 클록너 페로마틱 (Kloeckner Ferromatik) 75 FX 75-2F 사출 성형기를 사용하여 처리하고, 과립을 금형에 주입하였고, 80°C, 900 bar 및 190°C의 배럴 온도에서 둔 후, 금형을 냉각시키고 30°C의 금형 온도에서 이형시켜, 시야각에 따르는 광학 작용을 가지는 성형물을 얻었다.

실시예 5: 편평 필름 (테이프)의 제조

실시예 2의 과립을 단일 스크류 압출기 (고트페르트 (Goettfert); 모델: 엑스트루시오미터 (Extrusiometer); 스크류 직경 20 mm; L/D 25), 두께-조정성 필름 금형 (폭 135 mm) 및 가열성 평활화 스탠드 (stack) (라이스트리츠 (Leistritz); 를 직경 15 mm; 를 폭 350 mm)으로 이루어진 편평 필름기에서 처리하였다. 폭 125 mm 및 두께 1mm를 갖는 필름 테이프를 수득하였다.

비교 실시예 A: 부틸 아크릴레이트 쉘을 갖는 코어/쉘 입자의 제조

217 g의 물, 0.4 g의 부탄디올 디아크릴레이트 (머크, 불안정), 3.6 g의 스티렌 (巴斯프 (BASF), 불안정) 및 80 mg의 소듐 도데실술페이트 (SDS; 머크)로 이루어진, 4°C로 유지된 출발 혼합물을, 75°C로 사전가열되고, 프로펠러 교반기, 아르곤 보호성-기체 유입구 및 환류 냉각기가 장착되어 있는 교반 탱크 반응기로 도입시키고, 격렬하게 교반하면서 분산시켰다. 도입 직후, 5 g의 물에 각각 용해된 50 mg의 소듐 디티오나이트 (머크), 250 mg의 암모늄 페옥소디술페이트 (머크) 및 추가 50 mg의 소듐 디티오나이트 (머크)의 직접 연속 첨가를 통해 반응을 개시하였다. 10 분 후, 6.6 g의 부탄디올 디아크릴레이트 (머크, 불안정), 59.4 g의 스티렌 (巴斯프, 불안정), 0.3 g의 SDS, 0.1 g의 KOH 및 90 g의 물을 포함하는 단량체에 멀전을 210 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 반응기 함유물을 30 분 동안 추가 첨가없이 교반시켰다. 그 후 3 g의 알릴 메타크릴레이트 (머크, 불안정), 27 g의 메틸 메타크릴레이트 (巴斯프, 불안정), 0.15 g의 SDS (머크) 및 40 g의 물을 포함하는 제2 단량체에 멀전을 90 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 그 후, 반응기 함유물을 30 분 동안 추가 첨가없이 교반시켰다. 그 후 130 g의 부틸 아크릴레이트 (머크, 불안정), 139 g의 물 및 0.33 g의 SDS (머크)을 포함하는 단량체에 멀전을 180 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 단량체의 반응이 사실상 끝나면, 그 후 혼합물을 추가 60 분 동안 교반시켰다. 그 후 코어/쉘 입자를 1 l의 메탄올 중에서 침전시키고, 1 l의 희석수를 첨가하고, 입자를 흡입으로 여과시키고, 건조시킨 후, 추가로 실시예 2 내지 5에 기술된 바와 같이 처리하였다.

비교 실시예 B: 에틸 아크릴레이트-부틸 아크릴레이트 쉘을 갖는 코어/쉘 입자의 제조

217 g의 물, 0.4 g의 부탄디올 디아크릴레이트 (머크, 불안정), 3.6 g의 스티렌 (巴斯프, 불안정) 및 60 mg의 소듐 도데실술페이트 (SDS; 머크)로 이루어진, 4°C로 유지된 출발 혼합물을, 75°C로 사전가열되고, 프로펠러 교반기, 아르곤 보호성-기체 유입구 및 환류 냉각기가 장착되어 있는 교반 탱크 반응기로 도입시키고, 격렬하게 교반하면서 분산시켰다. 도입 직후, 5 g의 물에 각각 용해된 50 mg의 소듐 디티오나이트 (머크), 300 mg의 암모늄 페옥소디술페이트 (머크) 및 추가 50 mg의 소듐 디티오나이트 (머크)의 직접 연속 첨가를 통해 반응을 개시하였다. 10 분 후, 8.1 g의 부탄디올 디아크릴레이트

(머크, 불안정), 72.9 g의 스티렌(巴斯프, 불안정), 0.375 g의 SDS, 0.1 g의 KOH 및 110 g의 물을 포함하는 단량체 에멀젼을 150 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 반응기 함유물을 30 분 동안 추가 첨가없이 교반시켰다. 그 후 1.5 g의 알릴 메타크릴레이트(머크, 불안정), 13.5 g의 메틸 메타크릴레이트(巴斯프, 불안정), 0.075 g의 SDS(머크) 및 20 g의 물을 포함하는 제2 단량체 에멀젼을 45 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 그 후 반응기 함유물을 30 분 동안 추가 첨가없이 교반시켰다. 그 후 5 g의 물에 용해된 50 mg의 APS를 첨가하였다. 그 후 59.4 g의 에틸 아크릴레이트(머크, 불안정), 59.4 g의 부틸 아크릴레이트, 1.2 g의 아크릴산, 120 g의 물 및 0.33 g의 SDS(머크)을 포함하는 단량체 에멀젼을 240 분에 걸쳐 연속으로 계량 첨가하였다. 단량체의 반응이 사실상 끝나면, 그 후 혼합물을 추가 60 분 동안 교반시켰다. 그 후 코어/쉘 입자를 1:1의 메탄올 중에서 침전시키고, 1:1의 희석수를 첨가하고, 입자를 흡입으로 여과시키고, 건조시킨 후, 추가로 실시예 2 내지 5에 기술된 바와 같이 처리하였다.

실시예 6: 인장 및 신장 실험

인장 실험에서, 표준화된 시험 표본을 2개의 클램프 조 사이에서 고정시키고 연신시켰는데: 시험 표본의 평행 구역의 길이는 약 20 mm; 측정 구역의 길이는 25 mm; 신장 측정 평균은 고정된 가로 길이가 30 mm; 시험 속도는 20 mm/분; 최대 (haed) 측정 힘은 1000 N; 예비 (preliminary) 힘은 0.05 MPa이였다. 작용하는 힘은 시험 표본의 가장 적은 단면적에 기초하였고 인장 응력으로 원용하였다.

쉘 구조	인장 강도/ MPa	탄성 계수/ MPa	신장/%	항복 응력/MPa	파단시 신장/%
53.5% n-BMA, 36.5% n-BA, 10% MMA	4.00	24	57.6	3.77	174
43% n-BMA, 47% n-BA, 10% MMA	2.00	12	38.0	2.00	449
비교 실시예 90% EA 10% MMA	0.70	~ 2	50.6	0.68	648

본 발명에 따르는 입자는 보다 높은 탄성 계수를 가지며 보다 높은 항복 응력에서만 변형함을 알 수 있었다.