(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09D 7/12
C08K 5/3437
C09B 48/00

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0168060
(24) 등록일자 1998년10월01일

(21) 출원번호 특1991-021048
(22) 출원일자 1991년11월22일
(65) 공개번호 특1992-014894
(43) 공개일자 1992년08월25일

(30) 우선권주장 641,033 1991년01월14일 미국(US)
(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드 월터 클리웨인; 한스-피터 위트린
스위스연방 4057 바젤 클라이벡스트라세 141
(72) 발명자 프리돌린 배블러
미합중국 델라웨어 19707 혹크신 스테닝 드라이브 509
에드워드 이. 제프
미합중국 델라웨어 19810 윌밍튼 크렌쇼우 드라이브 3
(74) 대리인 이태희

심사관 : 유호일

(54) 2,9-디클로로퀴나크리돈으로 착색된 엔지니어링 플라스틱 및 도료

요약

본 발명은 착색된 계에서 안료가 탁월한 열안정성 및 독특한 적색을 나타내는, 비표면적이 30㎡/g 미만인 2,9-디클로로퀴나크리돈을 안료로서 엔지니어링 플라스틱 및 도료에 사용하는 신규한 용도에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

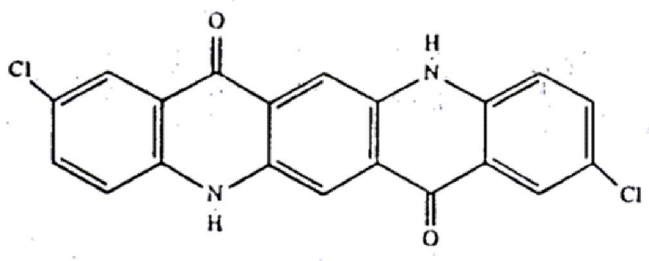
2,9-디클로로퀴나크리돈으로 착색된 엔지니어링 플라스틱 및 도료

[발명의 상세한 설명]

7,14-디옥소-5,7,12,14-테트라히드로퀴놀론-(2,3-b)-아크리돈으로도 일컬어지는 퀴나크리돈은 중요한 안료이다. 입경이 1㎛ 미만인 투명 또는 불투명 퀴나크리돈 안료 형태를 포함하는 퀴나트리돈 및 퀴나트리돈 유도체의 제조법이 다수의 특허 및 간행물에 기재되어 있다.

이 계열의 안료는 특유한 안료 특성을 갖는 하기 일반식의 선형 2,9-디클로로퀴나크리돈을 포함한다:

화학식 1



이들 2,9-디클로로퀴나크리돈은 고온 플라스틱 및 중합체를 착색시키기 위해 사용됨으로써 중요한 용도를 갖는다. 그러나 합성 반응에서 생성되는 조 2,9-디클로로퀴나크리돈은 안료 형태의 생성물을 수득하기 위하여 더 가공되어야 한다. 이렇게 더 가공할 필요가 있는 것은 안료가 착색 요구조건을 충족시키기 위한 유기안료의 입경이 특정 한계 미만, 즉 통상적으로 약 1.0㎛ 미만이라는 사실에 기인한다. 조 생성물은 통상적으로 이러한 요구조건을 충족시키지 않는다.

이러한 가공법은 예를 들어 2,9-디클로로퀴나크리돈의 열안정성 안료형 및 몰디브데이트 오렌지(Molybdate Orange) 50 내지 97중량%와 함께 사용되는 그의 특정 용도를 밝히고 있는 미합중국 특허 4,015,998호에 기재되어 있다. 미합중국 특허 3,157,659호에는 황산의 존재하에서 α, β 및 γ2,9-

디클로로퀴나크리돈을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

뿐만 아니라, 미합중국 특허 4,895,949호에는 주위온도 또는 주위온도 근처에서 알코올 및 염기의 존재하에 출발 퀴나크리돈 물질을 분쇄함으로써 1종 이상의 퀴나크리돈 유도체 및 모퀴나크리돈의 안료 고체 용액을 제조하는 방법이 기재되어 있다.

독일 특허 2753357호에는 예비 분쇄된 2,9-디클로로퀴나크리돈을 계면활성제(들)의 존재하에 85℃의 수성 알칼리 매질과 접촉시킴으로써 이들 안료 형태로 전환시키는 방법이 기재되어 있다.

이들 방법에 의해 특히 고온 플라스틱에서 안료 특성을 부여하는 반면, 생성된 안료의 성능 특성은 특정 용도에 따라 달라진다. 또한, 이를 방법이 통상적으로 다단계 공정을 포함하기 때문에 더욱 간단하고 경제적인 접근법이 요구되고 있다. 다른 요구조건은 가끔 관찰되는 유기 안료의 불충분한 열안정성에 관련된다. 따라서, 개선된 열안정성을 나타내는 유기 안료가 절실히 요구되고 있다.

놀랍게도, 본 발명 연구자들은 비표면적이 30㎡/g 미만, 바람직하게는 4 내지 25㎡/g, 가장 바람직하게는 4 내지 20㎡/g인 비교적 큰 안료 입경을 갖는 조 2,9-디클로로퀴나크리돈이 고분자량 유기 물질, 즉 엔지니어링 플라스틱에 사용될 때 탁월한 열안정성을 나타낸다는 것을 발견하였다. 이들 안료의 다른 특징은 입경이 작은 2,9-디클로로퀴나크리돈의 알려져 있는 자홍색 색조에 비해 더욱 적색이 짙은 색조이다. 2,9-디클로로퀴나크리돈의 상술한 조 안료형을 고분자량 유기 물질, 특히 고성능 열가소성 플라스틱의 가공공정중에 혼입시킴으로써 이러한 잇점들을 얻는다.

미합중국 특허 2,816,114호 및 동 3,342,823호에 기재되어 있는 것과 같은 잘 알려져 있는 방법에 의해 2,9-디클로로퀴나크리돈을 합성함으로써 열안정성 2,9-디클로로퀴나크리돈을 제조할 수 있다. 이들 방법에서 최후의 합성 단계는 메탄올/염기 계에서 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈을 2,9-디클로로퀴나크리돈으로 산화시키는 것을 포함한다. 다르게는, 물리인산 중에서 2,5-디(p-클로로아닐리노)테레프탈산을 고리화시킨 후 입경을 증대시킴으로써 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈을 수득할 수 있다. 조 생성물을 본 발명의 목적을 위해 바로 사용하거나 또는 상태조절 단계를 거치게 함으로써 보다 적은 표면적을 갖는 안료를 형성시킬 수 있다.

조 2,9-디클로로퀴나크리돈과 극성 용매의 혼합물을 상태조절이 종결될 때까지, 통상적으로는 선정된 조건에 따라 1 내지 24 시간동안 50℃ 이상, 바람직하게는 100 내지 200℃까지 가열하여 조 2,9-디클로로퀴나크리돈을 극성 용매중에 현탁시킴으로써 임의적인 상태조절을 행한다. 대기압하에서 상태조절을 행하는 것이 바람직하지만, 가압하에서 행할 수도 있다.

적합한 극성 용매는 지방족 및 방향족 C_1-내지 C_8-알코올; 헥산디올-1,2 또는 프로필렌 글리콜 같은 지방족 디올; 시클로헥산올 또는 테트라히드로푸르푸릴 알코올 같은 고리형 알코올; 디부틸 숙시네이트 또는 메틸 벤조에이트 같은 에스테르; 디메틸술폭사이드; 테트라메틸술폰; 빙초산; 시클로헥산온 같은 케톤; 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 부톡시에탄올, 디페닐 에테르 또는 아니솔 같은 에테르; 니트로벤젠 같은 방향족 탄화수소; N-메틸포름아미드; N,N,N',N'-테트라메틸우레아, N,N-디메틸 아세트아미드; N,N-디메틸포름아미드 또는 N-메틸프롤리돈을 포함한다. 바람직한 극성 용매는 알코올; 프로필렌 글리콜 같은 지방족 디올; N-메틸프롤리돈; N,N-디메틸포름아미드; 및 디메틸술폭사이드이다.

상태조절을 행하는 동안 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈에 존재하는 물은 공정을 방해하지 않는 양만큼 허용될 수 있다. 극성 용매는 안료 부당 3 내지 20중량부, 바람직하게는 7 내지 14중량부의 양으로 존재한다.

합성 또는 임의적인 상태조절 단계가 종결되면, 여과에 의해 안료를 단리하고 압축 케이크를 용매 및/또는 물로 세척한 후 건조시킨다. 안료는 표면적이 30㎡/g미만, 바람직하게는 4 내지 25㎡/g, 가장 바람직하게는 4 내지 20㎡/g인 α 또는 γ 결정형 또는 α 및/또는 β 및/또는 γ-2,9-디클로로퀴나크리돈 안료의 혼합물, 바람직하게는 γ-2,9-디클로로퀴나크리돈 또는 α 및 γ 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료의 혼합물일 수 있다.

안료를 개선시키기 위한 다른 임의적인 처리는 조직 개선제인 스테아르산 또는 베헨산 같은 C_{12} 이상의 지방산, 그의 아미드, 에스테르 또는 염; 라우릴아민, 스테아릴아민, 지방족 1,2-디올, 에폭시드화 대두유, 왁스, 수지산 또는 수지산염을 혼입시키는 것을 포함한다. 이들 첨가제는 안료를 기준으로 하여 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%의 양으로 혼입될 수 있다.

입경이 큰 안료는 고분자량 유기 물질을 착색시키는데 매우 적합하다. 자홍색을 나타내며 표면적이 30㎡/g 이상이고 입경이 작은 2,9-디클로로퀴나크리돈의 알려진 γ-결정 개질체와 비교하여, 본 발명에 따라 제조된 안료의 γ-결정 개질체는 착색된 최종 계에서 더욱 호감이 가는 적색조를 가지며 탁월한 열안정성을 나타낸다.

본 발명에 따른 열안정성 안료형은 바람직하게는 고전단력에 의해 캘린더링, 주조 및 성형된 제품 등으로 가공되는 고분자량 유기 물질을 착색시키는데 적합하다.

본 발명에 따른 신규한 열안정성 안료형은 착색되는 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여 0.01 내지 30중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%의 양으로 사용될 수 있다.

예컨대 로울 밀을 포함하는 고전단력 기술 또는 혼합 또는 분쇄 장치를 이용하여 본 발명에 따른 신규한 열안정성 안료형을 필요한 경우 마스터 뱃치의 형태로 고분자량 유기 물질 중으로 혼합함으로써 이들 기재를 이들 신규한 열안정성 안료형으로 착색시킨다. 가공하기 전의 안료와 유기 물질의 조합체는 신규한 예비 혼합물로 보여진다. 캘린더링, 압착, 압출, 솔질, 주조 또는 사출 성형으로 알려진 방법에 의해, 착색된 물질을 목적으로 하는 최종 형태로 만든다. 성형된 제품이란, 예컨대 성형 및 주조된 섬유 리본 및 압연 쉬트를 의미한다.

본 발명에 따라 착색될 수 있는 열가소성, 열경화성 플라스틱 또는 탄성중합체는 예를 들어 셀룰로오스

에테르; 에틸 셀룰로오스 같은 셀룰로오스 에스테르; 선형 또는 가교된 폴리우레탄; 선형, 가교 또는 불포화 폴리에스테르; 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 또는 폴리-4-메틸펜트-1-엔 같은 폴리올레핀; 폴리스티렌; 폴리술폰; 폴리아미드; 폴리시클로아미드; 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리페닐렌 옥사이드 같은 폴리에테르 케톤; 및 폴리-p-크실일렌, 폴리비닐 클로라이드 같은 폴리비닐 할라이드; 폴리비닐리덴 클로라이드 또는 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴 중합체, 폴리아크릴레이트, 폴리메타아크릴레이트, 고무, 실리콘 중합체, 페놀/포름알데히드 수지, 멜라민/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지, 에폭시 수지, 스티렌 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 클로로프렌 고무를 포함하며, 이들은 단독 또는 혼합물 형태이다.

성형 공정 전에 고분자량 화합물 중으로 가소화제를 혼입시킴으로써 비경질 성형품을 제조할 수 있거나 또는 중합체 파쇄를 감소시킬 수 있다. 적합한 가소화제는 예컨대 인산, 프탈산 또는 세바스산의 에스테르를 포함한다. 본 발명의 열안정성 안료를 혼입하기 전 또는 후에, 가소화제를 중합체 중으로 혼입시킬 수 있다.

안료가 고온에서 부분적으로 용해됨으로써 착색부가 UV광에 노출될 때 형광을 발생시키기 때문에 많은 유기 안료가 고성능 열가소성 플라스틱에 사용될 때 불충분한 열안정성을 나타내는 반면, 본 발명에 따라 제조된 2,9-디클로로퀴나크리돈을 함유하는 착색부는 실질적으로 형광을 발생시키지 않으며 결과적으로 탁월한 열안정성을 나타낸다. 그러므로 승온에 노출시킴으로 인해 발생되는 탈색 또는 변색 등이 실질적으로 없어진다.

본 발명에 따른 신규한 안료형을 다른 유기 및/또는 무기 안료 및/또는 중합체 가용성 염료와 혼합해서 사용함으로써 명백히 순수하고 고채도로 유용한 신규 색조를 얻을 수 있다. 뿐만 아니라, 높은 불투명성, 채도 및 탁월한 내광견뢰도 및 내후견뢰도의 균질한 착색물을 제공하는 유기 매트릭스 중으로 안료를 용이하게 혼입시킬 수 있다.

가공하는 동안 적절한 전단력을 받는 높은 불투명성이 요구되는 도료 조성물도 이들 안료를 사용하여 배합할 수 있다. 그 예로는 비교적 고온에서 방응성인 통상적인 결합제, 예컨대 아크릴, 알키드, 에폭시, 페놀, 멜라민, 우레아, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 블록된 이소시아네이트, 벤조구아나민 또는 셀룰로오스 에스테르 수지 또는 이들의 조합체로 이루어진 그룹으로부터 선정된 것을 함유하는 열경화성 도료, 공기 건조 또는 물리적 건조 도료 또는 가교 화학 반응성 도료, 특히 아황산 가스 표백 마무리제가 있다. 자동차 산업에 통상적으로 사용되는 도료, 특히 아크릴/멜라민 수지, 알키드/멜라민 수지 또는 열가소성 아크릴 또는 열경화성 아크릴 수지 계, 및 수성 도료 계에 이 안료를 사용할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명의 실시태양을 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예에서 모든 부는 달리 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[실시예1A]

2,9-디클로로퀴나크리돈의 제조 :

m-클로로아닐린 대신 p-클로로아닐린을 사용한 것을 제외하고는 미합중국 특허 2,821,529호의 실시예 II에 기재되어 있는 방법에 따라 화합물 2,9-디클로로퀴나크리돈을 제조한다. 그 실시예에 기재되어 있는 일반적인 방법에 의해 디히드로 화합물을 산화시킨다. 즉, 2,9-디클로로-6,13-디히드로퀴나크리돈 240g, 메탄올 960g 및 물 420g 중 수산화칼륨 480g의 용액을 교반기 및 환류 응축기가 설치된 용기에 넣는다. 50 내지 60℃에서 45분간 교반한 다음, m-니트로벤젠술폰산나트륨 180g 및 물 180g을 첨가한다. 산화가 종결될 때까지 혼합물을 환류하에 가열하고 단리된 시료는 약 0.1 내지 5㎛의 평균 안료 입경을 나타낸다. 그후, 물 250g 첨가하고 여과에 의해 고형분을 분리한 후 안료에서 알칼리가 모두 제거될 때까지 물로 세척한다. 압축 케이크를 80℃의 오븐에서 건조시켜 BET법에 의해 결정된 비표면적이 18㎡/g인 상태조절된 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료 228g을 수득한다. X-선 회절 패턴에 의해 α 및 γ 2,9-디클로로퀴나크리돈의 혼합물임을 확인한다.

0.5중량%의 안료 농도에서 압출 기술에 의해 고밀도 폴리에틸렌 중으로 혼입시키는 경우 안료는 탁월한 견뢰도와 함께 적색을 부여한다.

[실시예1B]

온도계, 교반기 및 응축기가 장치된 2리터들이 플라스크에 70℃까지 가열한 폴리인산 200g을 넣는다. 그 다음, 2,5-디-(p-클로로아닐리노)-테레프탈산 40g을 첨가하고 혼합물을 145 내지 150℃까지 가열하며 이 온도에서 2시간동안 유지시킨다. 130℃에서 물 34.9g을 혼합물 중으로 서서히 떨어뜨리고 145 내지 150℃에서 2시간동안 더 유지시킨다. 140℃의 혼합물과 함께 물 350ml를 30분에 걸쳐 첨가하고 혼합물을 90 내지 95℃에서 30분동안 더 유지시킨다. 반응 슬러리를 여과하고 압축 케이크를 물 400ml에 재슬러리화한 다음 50% 수산화나트륨 수용액을 첨가함으로써 pH를 12.0까지 조정한다. 90℃에서 안료 현탁액을 30분간 교환하고 여과한다. 압축 케이크를 염기가 제거될 때까지 물로 세척하고 건조시켜 28.5㎡/g의 비표면적을 나타내는 2,9-디클로로퀴나크리돈 35.62g을 수득한다.

고밀도 폴리에틸렌 중으로 혼입하는 경우 안료는 탁월한 내광, 내열 및 내후 견뢰도를 나타낸다.

[실시예2]

온도계, 교반기 및 응축기가 설치된 1리터들이 플라스크에 N-메틸피롤리돈 400ml 및 조 2,9-디클로로퀴나크리돈 450g을 넣는다. 현탁액을 160℃까지 가열하고 이 온도에서 8시간동안 교반한다. 안료 현탁액을 40℃까지 냉각시키고 여과한다. 압축 케이크를 메탄올 및 물로 세척한 다음 100℃에서 건조시켜 9.8㎡/g의 비표면적(공지의 BET법에 의해 측정)을 갖는 상태조절된 2,9-디클로로퀴나크리돈 444g을 수득한다.

0.5% 안료 농도에서 성형 기술에 의해 안료를 폴리카르보네이트 중으로 혼입시키는 경우 탁월한 열안정성을 나타낸다.

전술한 열안정성 2,9-디클로로퀴나크리돈의 X-선 회절 패턴을 필름상에 기록하여 결정면간 간격(d값) 및 이중 여입사각을 측정한다. Guinier Camera(Enraf Nonius FR 522®) 및 Cu-K-α-1-선(파장 : 1.54050Å)을 사용하여 전송 기록을 행한다. 분말 회절 파일로부터 취한 d값과 함께 보정 물질로서 석영을 사용한다.

육안으로 추정한 상대 선 강도와 함께 최다 반사선의 d값 및 화합 이중 여입사각을 하기 표에 기재하여 생성물이 2,9-디클로로퀴나크리돈의 γ 형임을 보여준다.

[표 1]

결정면간 간격		이중 여입사각
d 값(Å)	강도	°2θ
16.9	강	5.2
5.84	매우 강	15.2
5.38	강	16.2
4.62	중	19.2
3.88	중	22.9
3.82	매우 강	23.3
3.65	중	24.4
3.35	중	26.6
3.23	중	27.6
3.20	매우강	22.9
3.08	강	29.0
2.91	매우강	30.7
2.29	강	39.4
2.22	약	39.6
2.23	중	40.4
1.83	중	49.8
1.81	중	50.3
1.61	약	57.0
1.60	중	57.6

[실시예3]

온도계, 교반기 및 응축기가 장치된 1리터들이 플라스크에 N,N-디메틸포름아미드 400ml 및 조2,9-디클로로퀴나크리돈 400g을 넣는다. 환류할 때까지 현탁액을 가열하고 환류온도에서 7.5시간동안 교반한다. 안료 현탁액을 40℃까지 냉각시키고 여과한다. 압축 케이크를 메탄올 및 물로 세척하고 100℃에서 건조시켜 상태조절된 2,9-디클로로퀴나크리돈 396g을 수득한다. 안료는 9.7㎡/g의 비표면적을 가지며 실시예1 및 2에서와 같이 고성능 플라스틱 중으로 혼입하는 경우 탁월한 열안정성을 나타낸다.

[실시예4]

용매로서 아니솔을 사용하고 170℃에서 7시간 동안 계속 교반하여 실시예3의 공정을 반복함으로써 유사한 목적하는 특성으로 갖는 2,9-디클로로퀴나크리돈을 수득할 수 있다.

[실시예5]

용매로서 프로필렌 글리콜을 사용하고 170 내지 175℃에서 6시간동안 계속 교반하여 실시예3의 공정을 반복함으로써 동등하게 양호한 견뢰도를 갖는 2,9-디클로로퀴나크리돈을 수득할 수 있다.

[실시예6]

용매로서 3차아밀 알코올을 사용하고 오토클레이브에서 가압하에 145 내지 155℃에서 8시간동안 계속 교반하여 실시예3의 공정을 반복함으로써 동등하게 양호한 견뢰도를 갖는 2,9-디클로로퀴나크리돈을 수득할 수 있다.

[실시예7]

폴리비닐클로라이드 63.0g, 에폭시드화 대두유 3.0g, 바륨/카드뮴 열안정화제 2.0g, 디옥틸 프탈레이트 32.0g 및 실시예1에 따라 제조한 2,9-디클로로퀴나크리돈 1.0g을 유리 비이커에서 교반 막대를 사용하여 함께 혼합한다.

160℃, 로울러 속도 25rpm 및 연속적인 접기, 제거 및 공급에 의한 1:1.2의 마찰율을 나타내는 2로울 실험실용 밑에서 8분동안 압연하므로써 혼합물을 두께 0.4㎜의 연질 PVC 쉬트로 제조한다. 생성된 연질 PVC 쉬트는 열, 광 및 이동에 대한 견뢰도가 탁월한 강한 적색조로 착색되어 있다.

[실시예8]

BANBURY 혼합기에서, 실시예3에서 수득한 2,9-디클로로퀴나크리돈 5g, CHIMASORB 944 LD(장애 아민 광안정화제) 2.5g, TINUVIN 328(벤조트리아졸 UV 흡수제) 1.0g, IRGANOX 1010(장애 페놀 산화방지제) 1.0g 및 IRGAFOS 168(포스파이트 가공안정화제) 1.0g(이들 첨가제 모두는 CIBA-GEIGY Corp. 제품임)을 175 내지 200rpm의 속도로 약 3분간의 총 체류기간동안 고밀도 폴리에틸렌 1000g과 함께 혼합한다. 유출되는 착색된 수지를 따뜻할 동안 잘게 절단한 다음 제립기를 통해 공급한다. 생성된 과립을 각각 205℃, 260℃ 및 315℃에서 체류시간 5분 및 1회 주기 30초로 BATTENFELD 1000 사출 성형기 상에서 성형시킨다.

비교 목적으로, 67㎡/g의 비표면적을 갖는 시판중인 작은 입경의 2,9-디클로로퀴나크리돈 안료(MONSTRAL Magenta RT-235-D, CIBA-GENGY Corp. 제품)를 전술한 바와 유사한 방식으로 고밀도 폴리에틸렌 중으로 혼입시킨다.

D-65 발광체, C.I.E. 실험실용 자 및 거울 성분이 포함된 10등급 관측기가 있는 색 분광광도계를 사용하여 205℃에서 칩의 L, A, B 색공간 값을 측정한다. 또한, 205℃에서 성형된 칩과 대비하여 260℃ 및 315℃에서 성형된 칩의 총 색차값(DELTA E)을 측정하다. 값은 하기 표에 도시되어 있다.

[표 2]

안 료	205℃의 칩			205℃에서 성형된 칩과 대비한 Delta E	
	L	A	B	260°C	315°C
입경이 큰 2,9-디클로로-QA (실시예 3에서 수득함)	36.8	38.9	12.3	1.1	1.3
MONASTRAL Magenta RT-235-D	30.6	26.5	4.6	1.1	4.9

L, A, B 색공간 값은 입경이 작은 시판되는 제품과 비교하여 입경이 큰 안료의 색상이 실질적으로 변화하는 것을 나타내는 반면, 본 발명에 따라 제조된 입경이 큰 안료의 우수한 열안정성은 Delta E 값으로서 나타난다.

[실시예9]

입구가 넓은 1갤런들이 플라스틱 용기에 폴리카르보네이트(LEXAN, General Electric 제품) 1000g, IRGAFOS 168 1.0g, TINUVIN 329 3.0g 및 IRGANOX 1076 1.0g(모든 첨가제는 CIBA-GEIGY Corp. 제품임) 및 실시예2에 따라 수득한 2,9-디클로로퀴나크리돈 2.5g을 넣는다. 혼합물을 페인트 혼합기 상에서 3분간 흔들고 160℃의 진공 오븐에서 5시간동안 건조시킨 다음 BATTENFELD 1000 사출 성형기 상에서 성형시킨다. 체류시간은 5분이다. 260℃ 및 315℃에서 주기는 30초이다. 비교 목적을 위하여, 입경이 작은 시판중인 2,9-디클로로퀴나크리돈 MONASTRAL Magenta RT-235-D를 유사한 방식으로 폴리카르보네이트 중으로 혼입시키고 260℃에서 칩의 L, A, B 색공간 값, 및 260℃에서와 대비하여 315℃에서 성형된 칩의 총 색차 값(DELTA E)을 측정한다.

[표 3]

안 료	205℃의 칩			260℃에서 성형된 칩과 대비한 Delta E
	L	A	B	315°C
입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈 (실시예 2에서 수득함)	38.1	34.9	10.8	1.1
MONASTRAL Magenta RT-235-D	32.8	21.1	4.4	4.2

본 발명에 따라 제조한 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈은 (시판중인 안료와 비교하여) 색조에서 변화를 나타내고 극성의 엔지니어링 플라스틱 폴리카르보네이트 중으로 혼입하는 경우 탁월한 열안정성을 나타낸다.

[실시예10]

폴리에틸렌 테레프탈레이트 100g 및 실시예 1 내지 6중의 어느 하나에 따라 수득한 안료 0.1g의 혼합물을 로울러 기어 베드상의 유리병에서 15분간 배합시킬 수 있다. 실험실용 압출기에서 혼합물을 리본으로 압출하면 내광 및 내열 견뢰도가 탁월한, 균일하고 강한 적색으로 착색된 리본을 제조하게 된다.

[실시예11]

APILON 52-651 폴리우레탄(API spc Mussolente, Italy)을 사용하여 실시예 10에서 설명한 공정을 반복함으로써 내광 견뢰도가 탁월한, 강한 적색조로 착색된 폴리우레탄 리본을 수득할 수 있다.

[실시예12]

ULTRANYL KR 4510 폴리페닐렌 에테르/폴리아미드 배합물(BASF)을 사용하여 실시예10의 공정을 반복함으로써 탁월한 견뢰도의 균일하고 강한 적색을 갖는 리본을 수득할 수 있다.

[실시예13]

DEGALAN G7 폴리메틸메타아크릴레이트 과립(BAYER)을 사용하여 실시예10의 공정을 반복함으로써 탁월한 견뢰도의 강한 적색조를 나타내는 리본을 수득할 수 있다.

[실시예14]

기재로서 CYCOLAC T-1000 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌과립(GENERAL ELECTRIC)을 사용하여 실시예8의 공정을 반복함으로써 탁월한 내열 및 내광 견뢰도를 나타내는, 적색으로 착색된 칩을 수득할 수 있다.

[실시예15]

기재로서 MOPLEN S50G 폴리프로필렌 과립(MONTEDISON)을 사용하여 실시예8의 공정을 반복함으로써 탁월한 내열 및 내광 견뢰도를 나타내는, 적색으로 착색된 칩을 수득할 수 있다.

[실시예16]

VESTAMID 폴리아미드 과립(HUELS)을 사용하여 실시예8의 공정을 반복함으로써 탁월한 내열 및 내광 견뢰도를 나타내는, 적색으로 착색된 칩을 수득할 수 있다.

[실시예17]

실시예2에 따라 제조한 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈 6g을 하기 조성의 혼합물 20g 중으로 교반할 수 있다: 방향족 탄화수소의 혼합물(SOLVESSE 150-ESSO)50g, 부틸아세테이트 15g, 케톡심을 기재로 하는 전착제 5g, 메틸이소부틸 케톤 25g 및 실리콘유(SOLVESSO 150중 1%)5g. 완전히 분산되면, 아크릴 수지(3:1 크실렌/부탄올 중 51%)(BAYCRYL L 530-BASF) 48.3g 및 멜라민수지(MAPRENAL TTX-HOECHST, 부탄올중 55%)23.7g을 첨가하고 전단력 하에 수평비이드 밑에서 뱃치를 잠시 균질화시킨 다음 생성된 도료 조성물을 금속 쉬트상에 분무하고 130℃에서 30분간 굽는다. 이렇게 수득한 최종 생성물은 탁월한 견뢰도의 적색조를 나타내며, 에나멜은 양호한 유동성 및 탁월한 안료 분산성을 그 특징으로 한다.

[실시예18]

볼 밀에서 하기 성분을 96시간동안 완전히 분쇄시킬 수 있다:

25.2g 폴리에스테르 수지, SOLVESSO 150중 60%, (DYNAPOL H700-DYNAMIT NOBEL)

2.7g 멜라민 수지, 부탄올중 55%. (MAPRENAL MF650-HOECHST)

15.5g 셀룰로오스 아세토부티레이트(크실렌/부틸 아세테이트 1:2 중 25%

1.1g 광물유/카르복실레이트 계 촉매(IRGASOL TZ6-CIBA-CEIGY AG)

23.3g 부틸 아세테이트

11.6g 크실렌

11.6g SOLVESSO 150(ESSO)

9.6g 실시예2에 따라 수득한 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈

부틸 아세테이트/크실렌/SOLVESSO 150의 혼합물(전술한 것과 동일한 비율)을 사용하여 DIN 4에 따른 점도가 약 18초(20℃)로 될 때까지 안료 분산액을 희석시킨 다음 금속 쉬트상에 분무하고 약 40℃에서 2분간 공기에 노출시킴으로써 수득한 피복을 하기와 같이 구성된 착색되지 않은 투명 상도로 더 피복할 수 있다:

53.3g 아크릴 수지, 크실렌중 60% (VIACRYL VC 373-VIANORA)

27.3g 멜라민 수지, 부탄올중 55%, (MAPRENAL MF 590-HOECHST)

1.0g SILICONE OIL 1-크실렌중 1%(BAYER)

1.0g 벤조트리아졸 유도체(TINUVIN 900-CIBA-GEIGY AG)

5.4g 크실렌

4.0g SOLVESSO 150(ESSO)

3.0g 에틸렌 글리콜 아세테이트

40℃에서 30분간 공기에 노출시킨 다음 135℃에서 30분간 구우면 탁월한 견뢰도를 갖는 적색 피복을 수득하게 된다.

[실시예19]

본 실시예는 고형분 함량이 높은 에나멜 중으로 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈을 혼입하는 것을 설명한다.

[안료 분산액 배합]

0.5파인트들이 깡통에, 실시예3에 따라 제조한 안료 24g을 넣은 다음 아크릴 수지 68.6g 및 크실렌 57.5g을 넣는다. 임펠러 교반기를 사용하여 혼합물을 적절하게 흔든다. 분산액은 결합제에 대한 안료의 비가 0.5인 경우 안료 16% 및 고형분 48%를 함유한다.

[촉매 및 안정화제 용액 제조]

임펠러 교반기가 장치된 1갤런들이 항아리에 에틸 아세테이트 855g, UV-정선용액 2039g 및 아민 용액(크실렌, 메탄올, 부탄올 중 N-프로필아민)33g을 넣는다. 메탄올 47.0g과 도데실 벤젠술폰산 156g의 혼합물을 첨가하고 생성된 용액을 20분간 교반한다.

[페인트 배합]

전술한 안료 분산액 33.4g, 아크릴 수지 38.2g, 멜라민 수지 27.0g 및 촉매와 안정화제 용액 28.9g을 혼합하고 No. 4 FORD 컵을 사용한 분무 점도가 13 내지 17초로 될 때까지 크실렌으로 희석시킨다. 초벌칠한 알루미늄 페널상에 페인트(매스톤)를 분무하고 주위온도의 공기에서 10분간 노출시킨 다음 130℃에서 30분간 굽는다.

이렇게 수득한 적색으로 착색된 피복은 내후성이 탁월하다. 이것을 시판되고 있는 입경이 작은 γ-2,9-디클로로퀴나크리돈(MONASTRAL Magenta RT-235-D)을 안료로서 사용하여 유사한 방식으로 제조한 피복과 비교하였다. 색상은 D65 발광체, C.I.E. 실험실용 자 및 거울 성분을 포함하는 10등급 관측기를 사용하여 분광광도계에서 수득한 하기 기계적인 색 판독치를 그 특징으로 하며; L, A, B 색공간 값으로 표시된다.

	L	A	B
입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈을 함유하는 피복	34.8	32.1	15.3
시판중인 2,9-디클로로퀴나크리돈을 함유하는 피복	29.0	21.8	4.5

상기 데이타는 자동차 도료 게에서 시판중인 2,9-디클로로퀴나크리돈과 대조되는, 본 발명에 따라 제조한 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈의 색조차를 나타낸다.

즉, 본 발명은 입경이 큰 2,9-디클로로퀴나크리돈에 신규한 용도를 제공한다. 하기 특허청구범위에 의해 정의되는 본 발명의 영역을 벗어나지 않으면서 비율, 공정 및 물질에 변화를 가할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

비표면적이 30㎡/g 미만인 2,9-디클로로퀴나크리돈 착색 유효량을 엔지니어링 플라스틱 또는 도료에 혼입시키는 것을 포함하는, 엔지니어링 플라스틱 기재 및 도료를 착색시키는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기와 같이 혼입시키는 동안 상기 엔지니어링 플라스틱 또는 도료에 기계적인 전단력을 가하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 비표면적이 4 내지 25㎡/g인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 조 2,9-디클로로퀴나크리돈을 사용하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 또는 도료에 혼입하기 전에 승온에서 상기 2,9-디클로로퀴나크리돈을 극성 용매로 처리하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱이 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리아미드, 폴리시클로아미드, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리에테르 케톤, 폴리비닐 할라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴 및 메타아크릴 중합체, 고무, 실리콘 중합체, 페놀/포름알데히드 수지, 멜라민/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지, 에폭시 수지 및 디엔 고무 및 이들의 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선정되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 2,9-디클로로퀴나크리돈이 0.1 내지 30중량%의 농도로 존재하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 도료의 수지 성분이 아크릴, 알키드, 에폭시, 페놀, 멜라민, 우레아, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 블록된 이소시아네이트, 벤조구아나민 및 셀룰로오스 에스테르 수지, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선정되는 방법.

청구항 9

고분자량 유기 물질 및 비표면적이 30㎡/g 미만인 2,9-디클로로퀴나크리돈 0.1 내지 30중량%를 포함하는 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 비표면적이 4 내지 25㎡/g인 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 조2,9-디클로로퀴나크리돈을 사용한 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱 또는 도료에 혼입하기 전에 승온에서 상기 2,9-디클로로퀴나크리돈을 극성 용매로 처리한 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 엔지니어링 플라스틱이 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리술폰, 폴리아미드, 폴리시클로아미드, 폴리이미드, 폴리에테르, 폴리에테르 케톤, 폴리비닐 할라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴 및 메타아크릴 중합체, 고무, 실리콘 중합체, 페놀/포름알데히드 수지, 멜라민/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지, 에폭시 수지 및 디엔 고무 및 이들의 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선정된 조성물.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 도료의 성분이 아크릴, 알키드, 에폭시, 페놀, 멜라민, 우레아, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 블록된 이소시아네이트, 벤조구아나민 및 셀룰로오스 에스테르 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선정된 조성물.