

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08K 3/04

(45) 공고일자 1991년08월09일
(11) 공고번호 특1991-0005943

(21) 출원번호	특1983-0003877	(65) 공개번호	특1984-0005829
(22) 출원일자	1983년08월19일	(43) 공개일자	1984년11월19일
(30) 우선권주장	4980/82-0 1982년08월20일 스위스(CH)		
(71) 출원인	시바-가이키 에이지 아놀드 세일러, 에른스트 알테르 스위스연방 4002 바솔 클리벵스트라세 141		
(72) 발명자	프리돌린 뵘블러 스위스연방 1723 말리 루트 드 코우찬트 12 아돌프 바이스윌러 독일연방공화국 7842 칸데른 포게센트라세 32		
(74) 대리인	이병호, 김성기		

심사관 : 정순성 (책자공보 제2415호)

(54) 흑연 함유 고분자 유기물질의 염색방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

흑연 함유 고분자 유기물질의 염색방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 새로운 색상의 성형물로 가공될 수 있는 고분자 유기물질을 염색하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은 가공하기 전에 고분자 유기물질에 대해 0.001 내지 3.0중량%의 흑연과 한 종류 이상의 안료 또는 중합체-가용성 염료를 고분자 유기물질에 혼합시킴을 특징으로 한다.

플라스틱을 안료 또는 염료로 염색할 경우에 특정량의 흑연을 첨가하면, 우수한 견뢰성을 갖는, 균질한 고른 광택의 새로운 색상을 수득할 수 있음을 밝혀냈다. 흑연의 첨가는 매우 경제적이고 독물학적으로도 안정하며 조성물의 기후 및 일광에 대한 견뢰성 및 내열성을 손상시키지 않는다. 흑연은 플라스틱 물질내에서 매우 쉽게 분산되며 이들 물질상에서 결코 분해 작용을 일으키지 않는다.

성형물은 특히 사출성형물, 주조물, 프레스 제품(pressed article), 리본(ribbon), 섬유 및 압연 시이트(rolled sheet) 등을 의미한다. 성형물로 가공될 수 있는 고-분자 유기물질은 특히, 열가소성 물질, 듀로플라스트(Duroplast) 또는 단성중합체, 예를 들면 셀룰로오스 에테르, 셀룰로오스 에스테르(예, 에틸셀룰로오스), 폴리아미드, 폴리에테르, 선형 또는 가교결합된 폴리우레탄, 선형 또는 가교결합되거나 불포화된 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리올레핀(예, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리스티렌, 폴리-p-크실렌, 폴리-4-메틸펜텐-1), 폴리술폰, 폴리사이클아미드, 폴리페닐렌 옥사이드, 이오노머(ionomer), 페녹시수지, 또한 폴리비닐할라이드(예, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드 또는-플루오라이드, 폴리테트라 플루오로 에틸렌), 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴중합체, 폴리아크릴레이트, 고무, 실리콘중합체, 페놀 포름알데히드수지, 멜라민 포름알데히드수지, 우레아 포름알데히드수지, 에폭시수지, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 또는 클로로프렌 고무 등일 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 방법에서, 고분자 열가소성 유기물질로서 바람직하게는 특히 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아크릴산에스테르, 폴리아미드, 선형 폴리에스테르, 폴리에테르, 선형 폴리우레탄, 또는 이들의 공중합체를 사용한다.

본 발명에 따른 방법에 중합체-가용성 염료를 사용할 경우, 고분자 유기물질로서 특히 투명한 열가소성물질(예를 들면, 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리카보네이트)을 사용한다.

본 발명에 따른 방법에 적합한 흑연은 천연흑연 및 합성흑연이다. 천연흑연의 경우에 탄소의 백분율은 크게 변할 수 있지만, 그중 바람직한 천연흑연은 탄소 함량이 70%이상인 것들이다. 규산, 알루미늄이나 또는 산화철과 같이 천연흑연 내에 존재하는 불순물들은 염색될 기질의 안정성이나 안료나 염료의 견뢰성에 악영향을 미치지 않는 범위내에서만 허용될 수 있다. 바람직한 흑연은 대체로 높은

탄소함량, 특히 99% 이상의 탄소함량을 갖고 있는 것이므로 합성흑연이 대체로 바람직하다.

흑연입자의 성질에 관해서는, 특히 100 μm 미만의 입자직경을 갖는 결정질 흑연이 바람직하며, 직경이 20 μm 이하이고 두께가 4 μm 이하인 편상이나 박층 형태의 흑연이 특히 바람직하게 사용된다.

주어진 범위내의 흑연의 양을 변화시킴으로써 최적의 광학효과를 측정할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 고-분자 유기물질에 대해 0.01 내지 1.0중량%의 흑연을 사용하는 것이 바람직하다. 5 μm 미만의 직경을 갖는 흑연입자의 경우에 특히 알맞은 양은 대개 0.5중량% 미만 정도되는 양이다.

흑연 이외에 사용될 수 있는 적절한 안료는 투명하거나 불투명한 무기 및 또는 유기화합물이다. 무기안료의 예로는 금속산화물(예 : 산화티탄과 산화철 등), 황색안티몬(antimony yellow), 크롬산납, 적색몰리브덴(molybdenum red), 청색 울트라마린(ultramarine blue), 청색 코발트(cobalt blue), 청색망간(manganese blue), 녹색 산화크롬(chromium oxide green), 녹색의 수화된 산화크롬(hydrated chrome oxide green), 녹색 코발트(cobalt green), 또한 금속황화물(예, 황화카드뮴, 황화아연, 이 황화아르신(arsenic disulfide), 황화수은, 삼황화안티몬), 카드뮴술포셀레나이드 및 금속분말(예, 아연분말이나 알루미늄분말) 등이 있다.

유기안료의 예로는 아조, 아조메틴, 메틴, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 페리논, 페릴렌, 디옥사진, 티오인디고, 이미노이소인돌린, 이미노이소인돌리논, 퀴나크리논 또는 퀴노프탈론 안료 : 또한 금속 착화합물(예, 아조, 아조메틴, 또는 메틴염료) 등이 있다.

적절한 중합체-가용성 염료의 예로는 특히 바람직하게는 안트라퀴논 계열의 분산염료(예, 히드록시-, 아미노-, 알킬아미노-, 시클로헥실아미노-, 아릴아미노-, 히드록시아미노- 또는 페닐머캅토안트라퀴논) 및, 또한 아조염료의 금속 착화화합물(특히, 모노아조염료의 1 : 2-크롬 또는 코발트 착화합물), 또한 형광염료(예, 쿠마린, 나프탈아미드, 피라졸린, 아크리딘, 크산텐, 티오크산텐, 옥사진, 티아진 또는 벤조티아졸계의 형광염료) 등이 있다.

본 발명에 따른 방법에서, 바람직하게는 흑연 이외에도 한종류 이상의 유기안료나 한종류 이상의 염료를 사용할 수 있으나, 한종류의 유기안료 또는 한종류의 염료만을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직하게는 흑연 이외에 유기안료, 특히 투명한 유기안료를 사용한다.

본 발명에 따른 방법에 있어서, 흑연 이외에 안료 또는 염료가 고분자 유기물질의 양에 대해 0.001 내지 10중량%, 특히 0.01 내지 3중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 조-결정질 흑연을 출발물질로 하여 공지된 방법으로, 예를 들면, 공기분사(air-jet), 샌드밀(sand mill)이나 보울밀(ball mill)내에서 분쇄하여 바람직한 입자상태의 흑연을 수득할 수 있다. 흑연의 비등방성이 층을 분리시키는 그러한 조건하에서, 흑연을 분쇄하는 것이 바람직하다. 따라서 분쇄성분으로서 금속, 유리 또는 자기 보울(porcelain ball), 플라스틱 과립이나 모래입자를 함유하고 있는 분쇄장치내에서 조-결정질 흑연을 습식-분쇄함으로써 편리한 박층-이나 편상-형 흑연 입자들을 수득한다. 이러한 분쇄 성분들은 예를 들면, 용기의 회전, 진동기 또는 교반기에 의하여 움직인다.

본 발명에 따른 방법에 안료, 염료 및/또는 흑연을 사용하기 전에, 이들을 조직 방부제로 처리해 주는 것이 유리하며 분쇄하기 전이나 분쇄하는 동안 또는 분쇄한 후에 흑연을 조직 방부제로 처리해 주는 것이 좋다. 조직 방부제의 사용량은 흑연의 사용량에 대해 0.02 내지 25중량% 정도이다.

적절한 조직 방부제로는 예를 들면 스테아르산이나 베헨산(behenic acid)과 같이 12개 이상의 탄소원자를 함유하는 지방산 또는 이의 아마이드, 염 또는 에스테르(예 : 마그네슘스테아레이트, 아연스테아레이트, 알루미늄스테아레이트 또는 마그네슘베헨네이트) 및 또한 4급 암모늄 화합물(예 : 트리(C₁-C₄)-알킬벤질암모늄염) 또한 가스제(예 : 에폭시화 대두유), 왁스(예 : 폴리에틸렌왁스), 수지성 산(예 : 아비에트산, 로진비누, 수소화 또는 이량체화된 클로포늄), C₁₂-C₁₈-파라핀 디술폰산, 알킬페놀, 8개 이상의 탄소원자를 함유하는 알코올, 디올 또는 폴리올 등을 들 수 있다.

본 발명에 따른 방법의 경우, 스테아르산, 스테아릴아민, 수소화된 아비에트산, 에폭시화된 대두유 또는 1,2-디올로 처리된 흑연, 특히 옥탄디올-(1,2)나 도데칸디올-(1,2)로 처리된 흑연을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 방법은 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 흑연과 안료 또는 염료를 개별적으로 첨가하거나 또는 토우너(toner) 또는 용액이나 분산액의 형태로 또는 제제 형태로 고분자 유기물질에 예비혼합할 수도 있다. 또한 본 발명에 따른 방법의 사용목적에 따라 추가의 물질, 예를 들면 광안정화제, 열안정화제, 가스제, 결합제 또는 충전제 등을 첨가할 수도 있다.

본 발명에 따른 방법에 미세 결정질의 편상-또는 박층형 흑연 입자들을 사용하여 실크 직물의 특징과 같은 균일한 광택을 얻는다. 본 발명에 따라 가공처리된 고분자 유기물질에 인공 광원으로부터 광을 직접 조사하거나 또는 햇빛을 조사할 경우에 특히 명주 및 광택이 뚜렷해진다. 빛을 특출하게 확산시키고 산란시키는 이들의 성분으로 인하여, 본 발명에 따라 수득된 광택효과는 그외의 다른 방법으로 수득한 것과 명확히 구별될 수 있다. 이러한 광택효과는 예를 들어 고니오포토미터를 사용하여 측정할 수 있다.

본 발명의 방법에 흑연을 사용하는 것은 경제적이다. 흑연 자체 및 본 발명에 따라 가공된 고-분자 유기물질은 열, 빛 및 기후에 대한 내성이 우수하며, 또한 흑연은 유기물질에 매우 용이하게 혼입될 수 있다. 예를 들어, 압출조작시, 장치의 무시할 만한 마모 및 매우 적은 제동 작용이 일어난다. 가스제 페이스트 및 플라스틱졸(plastisol)에 있어서, 흑연은 이상적인 밀도를 가지므로 연장된 장기간 방치한 후에도 침전되지 않으며, 무엇보다 특히, 균열을 수득할 수 있다.

본 발명의 방법은 성형물, 예를 들어 가정용품, 빌딩, 자동차 및 항공기산업분야에 사용되는 사출-성형되었거나 로울되었거나 압출된 플라스틱 제품을 제조하는데 적합하다.

하기 실시예에서 다른 설명이 없는한 "부"는 중량부를 나타낸다.

[실시예 1]

a) 500용량부의 용량을 갖는 유리-비이드 밑에서, 44 μ m 미만의 평균 입자 크기를 갖는 합성 LONZA

흑연 T-44 13.5부 및 옥탄디올-(1,2) 1.5부를 125부의 물 중에서 교반한다. 이 현탁액에 각각 3.5-44.0mm의 직경을 갖는 유리 볼 400용량부를 가한 다음, 이 혼합물을 외부에서 냉각시킴이 없이 320r.p.m의 교반속도로 9시간 동안 분쇄한다. 이 흑연 현탁액을 유리볼로부터 분리한 다음, 이를 어느 정도까지 연속적으로 세척한 후 여과한다. 이렇게 하여 수득한 프레스 케이크를 물로 세척한 후 진공 건조 챔버내, 70내지 80 $^{\circ}$ C에서 건조시킨다. 이렇게 하여 조직 방부제로서 옥탄디올-(1,2)를 함유하는 회색 흑연 14.0부를 수득하며, 이 흑연은 그 자체의 만족스러운 분산성으로 인하여 분쇄된 후에 플라스틱 혼합물에 쉽게 혼합될 수 있다. 상기 기술된 방법으로 처리한 흑연 분말의 래스터 전자 현미경 사진은 뚜렷한 편상 또는 박층 형태의 입자들을 나타냈다.

b) 63.0부의 폴리비닐 클로라이드 LONZAVYL E 722 (LONZA AG), 3.0부의 REOPLAST 39 (CIBA-GEIGY

AG), 1.5부의 IRAGASTABBC-26 (CIBA-GEIGY AG), 0.5부의 IRGASTAB CH-300(CIBA-GEIGY AG), 32.0부의 디옥틸프탈레이트, 실시예 1a에 따라 처리된 0.25부의 흑연 및 0.25부의 C.I.Pigment BLAU(청색) 15 : 3, 제74160호를 비이커에 넣고 교반봉을 사용하여 손으로 잘 혼합한다. 이 혼합물을 두 개의 로울러가 있는 실험실용 혼합 로울 상에서 160 $^{\circ}$ C의 온도, 25r.p.m의 회전 속도 및 1 : 1.2의 마찰비로 8분간 연속제거, 회수 및 사입을 반복하여 압연시켜서 약 0.4mm 두께의 연질 PVC 시이트를 형성한다. 이렇게 하여 열, 빛 및 이동에 대해 우수한 견뢰도를 갖는 균일한 실크 광택의 진한 청색으로 염색된 연질 PVC 시이트를 수득한다.

c) 고니오포토티미터 TYP GP₂(ZEISS)에 의한 광택 효과 측정 :

조명각 : 60 $^{\circ}$

조명규경(aperture) : 1 $^{\circ}$

스케일감도 : 0.25 μ A

측정오차 : \pm 0.3 μ A

시이트두께 : 0.4mm(세로 방향으로 광택 표면 측정)

측정결과

측정 각도	측정 구경	실시예 1b의 시이트(μ A)
63 $^{\circ}$	2"	7.2
64 $^{\circ}$	2"	4.4
65 $^{\circ}$	2"	3.1

[실시예 2]

a) C.I.Pigment Blau 15 : 3 제74160호 대신에 C.I.Pigment Rot(적색) 221을 사용하는 것을 제외하곤 실시예 1b에서 기술한 것과 유사한 방법에 따라 수행하여 균일하게 좋은 특성을 가지며 고른 실크-광택이 있는 진하게 착색된 붉은 보라색 시이트를 수득한다.

b) 실시예 1c에서 기술한 방법으로 광택 효과를 측정한 결과, 다음과 같은 수치를 얻었다.

측정 각도	측정 구경	실시예 2a의 시이트(μ A)
63 $^{\circ}$	2"	6.8
64 $^{\circ}$	2"	4.5
65 $^{\circ}$	2"	3.1

[실시예 3]

a) C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 C.I.Pigment Gelb 128(황색)을 사용함을 제외하고는, 실시예 1b에서 기술한 바와 같은 유사한 방법을 수행하여 열, 빛과 기후에 대해 매우 양호한 견뢰도를 갖는 불투명하고 고른 실크-광택이 있는 녹색으로 염색된 시이트를 수득한다.

b) 실시예 1c에서 기술한 방법으로 광택 효과를 측정한 결과, 다음과 같은 수치를 얻었다. 하

측정 각도	측정 구경	실시예 3a의 시이트(μ A)
63 $^{\circ}$	2"	7.8
64 $^{\circ}$	2"	5.4
65 $^{\circ}$	2"	4.2

[실시예 4]

C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 이소인돌리는 안료인 C.I.Pigment Gelb 110(황색)을 사용하여 실시예 1b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 빛, 열, 기후 및 이동에 대해 우수한 견뢰성을 갖는 고른 실크-광택의 진하게 염색된 연녹색의 연질 PVC시이트를 수득한다.

[실시예 5]

a) 1.5부의 옥탄디올-(1,2) 대신에 0.5부의 스테아르산을 사용함을 제외하고는, 실시예 1a에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 상기와 유사한 양호한 특성을 갖는 처리된 LONZA 흑연 13부를 수득한다.

b) C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 디옥사진 안료인 C.I.Pigment Violett 37(보라색)을 사용하고 실시예 1a에 따라 처리한 흑연 대신에 실시예 5a에 따라 처리한 흑연을 사용함을 제외하고는 실시예 1b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 고른 실크-광택이 있는 보라색의 연질 PVC시이트를 수득한다.

[실시예 6]

C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 α -Cu-프탈로시아닌 안료인 C.I.Pigment Blau 15(청색)을 사용함을 제외하고는 실시예 5b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 열, 빛 및 이동에 대해 우수한 견뢰도를 나타내며 고른 실크-광택이 있는 청색 염료를 수득한다.

[실시예 7]

C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 염소 처리된 Cu-프탈로시아닌 안료인 C.I.Pigment Grün7(녹색)을 사용함을 제외하고는 실시예 5b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 실크-광택이 있는 짙은 녹색으로 진하게 착색된 연질 PVC 시이트를 수득한다. 이 염료의 빛, 열 및 이동에 대한 신뢰도는 우수하다.

[실시예 8]

0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 0.5부의 불투명한 무기 안료 Cadmopur Gelb GS (BAYER) (황색)을 사용함을 제외하고는 실시예 5b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 고른 실크-광택이 있으며 고-채도의 진한 녹색으로 염색된 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 9]

a) 옥탄디올-(1,2) 대신에 미분된, 수소 처리된 아비에트산을 사용함을 제외하고는 실시예 1a에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 상기와 유사하게 양호한 특성을 갖는 처리된 LONZA 흑연을 수득한다.

b) 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 황색 디아조-응축 안료인 C.I.Pigment Gelb 94(황색) 1.0부를 사용하고 실시예 1a에 의하여 처리한 흑연 대신에 실시예 9a에 의하여 처리한 LONZA 흑연을 사용함을 제외하고는 실시예 1b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 열과 빛 및 이동에 대해 우수한 견뢰도를 가지고 있는 녹색으로 진하게 착색된 실크 광택이 있는 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 10]

0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 0.1부의 안트라퀴논 안료인 C.I.Pigment Rot 177(적색)을 사용하고 처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.1부를 사용함을 제외하고는 실시예 9b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 열과 빛과 이동에 대해 우수한 견뢰도를 가지고 있으며 고른 실크-광택이 있는 진하게 착색된 붉은 보라색의 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 11]

처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.5부를 사용하여 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 1.0부의 안트라퀴노이드 안료인 C.I.Pigment Rot 177(적색)을 사용함을 제외하고는 실시예 9b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 실크 광택이 있으며 진하게 착색된 보라색의 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 12]

처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.1부를 사용하고 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 0.25부의 인디고 안료인 C.I.Pigment Rot 88(적색)을 사용함을 제외하고는 실시예 9b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 고른 실크-광택이 있으며 보라색이 나타나는 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 13]

처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.2부를 사용하여 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 0.2부의 적색 페릴렌테트라카복실산 디이미드 안료인 C.I.Pigment Rot 149(적색)을 사용함을 제외하고는 실시예 9b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 열과 빛과 이동에 대해 우수한 견뢰성이 있으며 고른 실크-광택이 있는 적갈색의 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 14]

92.0부의 비닐 수지 Vinnol H65D

(Wacker, Munich)

- 8.0부의 비닐 공중합체 Vestolit HIS 7587 (HUELS)
- 1.5부의 가소제 Reoplast 39 (CIBA-GEIGY AG)
- 1.4부의 안정화제 IRGASTAB BC-10 "
- 1.4부의 안정화제 IRGASTAB BC-29 "
- 0.7부의 보조 안정화제 IRGASTAB CH-300 (CIBA-GEIGY AG)
- 0.4부의 윤활제 IRGAWAX 370 "
- 0.2부의 윤활제 IRGAWAX 360 "

0.25부의 광 안정화제 TINUTIN 320 "

로 이루어진 혼합물을 유동 혼합기(Papenmeier K.G.Detmold) 내에서 1400revs/분의 속도로 5분동안 교반한다.

헨스셀 혼합기(Henschelwerke G.M.B.H. Kassel) 내에서 상기 제조된 경질의 PVC 혼합물 1.5부, 쉽게 분산될 수 있는 페릴렌테트라카복실산-디안하이드라이드 안료 0.05부 및 실시예 9a에 따라 처리된 LONZA 흑연 0.025부를 실온에서 약 3분 동안 약 2000r.p.m.의 속도로 혼합한다. 이러한 방법으로 착색된 경질의 PVC 혼합물을 마찰비가 1 : 1.2인 25r.p.m.의 속도로 190℃에서 6분간 혼합물 상에서 압연시킨 다음 두께가 약 1mm 정도로 되도록 뷔클프레스(Burkle press) 상의 크롬 판으로 된 강철 시이트 사이에 넣고 6분간 190℃에서 압축시킨다. 이렇게 하여 빛과 기후에 대해 우수한 견뢰도를 가지고 있으며 고른실크-광택이 있는 적갈색으로 착색된 성형물을 수득한다.

[실시예 15]

a)스테아르산 대신에 스테아릴아민을 사용함을 제외하고는 실시예 5a에서 기술한 방법과 유사한 방법으로 수행하여, 유사한 좋은 특성을 가지고 있는 처리된 LONZA흑연을 수득한다.

b)0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 무기 안료인 Moly Orangr AA3 (CIBA-GEIGY AG)을 사용하고 실시예 1a에 의하여 처리된 0.25부의 LONZA 흑연 대신에 실시예 15a에 의하여 처리된 0.2부의 LOZA 흑연을 사용함을 제외하고는 실시예 1b에 기술한 바와 유사한 방법으로 수행하여, 고른 실크-광택이 있는 적갈색으로 염색된 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 16]

처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.2부를 사용하고 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 무기

산화철 안료인 Bayferrox 3910 (BAYER) 1.0부를 사용함을 제외하고는 실시예 15b에서 기술한 바와 유사한 방법을 수행하여, 실크-광택이 있으며 회색이 도는 녹색으로 염색된 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 17]

처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.2부를 사용하고 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 0.5부의 오렌지색 페리논 안료인 C.I.Pigment Orange 43을 사용함을 제외하고는 실시예 15b에서 기술한 바와 유사한 방법을 수행하여 열과 빛과 이동에 대해 우수한 견뢰도를 가지고 있는 고른 실크-광택이 있는 갈색으로 염색된 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 18]

처리된 LONZA 흑연 0.25부 대신에 0.2부를 사용하고 0.25부의 C.I.Pigment Blau 15 : 3 대신에 γ-퀴나크리돈 안료인 0.5부의 C.I.Pigment Violet 19를 사용함을 제외하고는 실시예 15b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 우수한 견뢰도를 가지고 있으며 고른 실크-광택이 있는 보라색의 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 19]

C.I.Pigment Violet 19 etIs에 디클로로퀴나크리돈 안료인 C.I.Pigment Rot 209(적색)를 사용함을 제외하고는 실시예 18에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 우수한 견뢰도를 가지고 있으며 고른 실크-광택이 있는 보라색의 연질 PVC 시이트를 수득한다.

[실시예 20]

C.I.Pigment Violet 19 대신에 디사조-응축 안료인 C.I.Pigment Rot 166(적색)을 사용함을 제외하

고는 실시예 18에서 기술한 것과 유사한 방법을 사용하여 고른 실크-광택이 있으며 불투명한 갈색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 21]

0.5부의 C.I.Pigment Rot 166대신에 1.0부를 사용함을 제외하고는 실시예 20에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 우수한 견뢰도를 가지고 있으며 고른 실크-광택이 있는 적갈색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 22]

C.I.Pigment Rot 166대신에 황색의 퀴노프탈론 안료인 C.I.Pigment Gelb 138(황색)을 사용함을 제외하고는 실시예 21에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 우수한 견뢰도를 가지며 고른 실크-광택이 있는 매우 불투명한 녹색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 23]

C.I.Pigment Rot 166대신에 적색 2B 토우너인 C.I.Pigment Rot 48 : 4 제15865 : 4호를 사용함을 제외하고는 실시예 21에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 실크-광택이 있으며 진한 적색으로 불투명하게 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 24]

C.I.Pigment Rot 166대신에 C.I.Pigment Gelb 13 제21100호인 황색의 다이어리라이드 안료(diarylide pigment)를 사용함을 제외하고는 실시예 21에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 실크-광택이 있으며 불투명한 녹색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 25]

0

옥탄-디올-(1,2)를 함유하고 있는 처리된 LONZA 흑연 대신에 KS 2.5 형태인 100% LONZA 흑연을 사용함을 제외하고는 실시예 30에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 유사한 특성을 가지고 있으며, 연녹색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 26]

0

0

0.25부의 LONZA 흑연 KS 2.5 대신에 0.5부의 LONZA 흑연 T-10 을 사용함을 제외하고는 실시예 25에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여 유사한 특성을 가지고 있으며 연녹색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 27]

0

0

LONZA 흑연 T-10 대신에 천연 흑연인 'Silberpudergraphit' GHL 1701 (Georg H.Luh)을 사용함을 제외하고는 실시예 26에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 유사한 특성을 가지고 있으며 연녹색으로 염색된 연질 PVC를 시이트를 수득한다.

[실시예 28]

0

a) 1.5부의 옥탄디올-(1,2) 대신에 0.9부의 REOPLAST 39 (CIBA-GEIGY AG)를 사용함을 제외하고는 실시예 1a에서 기술한 것과 유사한 방법으로 실시하여 유사한 양호한 특성을 가지고 있는 처리된 LONZA 흑연을 수득한다.

b) 실시예 28a에 의하여 처리된 0.5부의 LONZA 흑연, 0.5부의 이소인돌리돈 안료인, C.I.Pigment

Gelb 110(황색), 1.0부의 산화 방지제인 IRGANOX 1010 (CIBA-GEIGY AG) 및 1000부의 폴리에틸렌-HD

과립인 VESTOLEN A6016 (Huls)으로 이루어진 혼합물을 로울링 장치상의 유리병 중에서 15분간 예비 혼합한다. 이 혼합물을 단일-축의 압축기에 두 번 통과시켜서 압출시켜 얻은 과립을 사출-성형기(Allround Aarburg 200)상, 220°C에서 사출 성형시켜 판(plate)을 형성한 후에 180°C로 5분간 압축시킨다. 이 압축판은 우수한 견뢰도를 가지고 있으며 실크-광택이 있는 진한 녹색을 나타낸다.

[실시예 29]

C.I.Pigment Gelb 110대신에 안트라퀴노이드 안료인 C.I.Pigment Rot 177을 사용함을 제외하고는 실시예 28b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행하여, 실크-광택이 있는 보라색이며 동일한 좋은 특성을 가지고 있는 압축판을 수득한다.

[실시예 30]

0

0

1000부의 VESTOLEN A6016 대신에 1000부의 폴리스티렌 과립인 폴리스티롤 165H (BASF)를 사용하고 흑연 0.5부 대신에 0.25부를 사용하고 C.I.Pigment Gelb 110대신에 구리 프탈로시아닌-테트라술포산-93-메톡시프로필)-아미드를 사용함을 제외하고는 실시예 28b에서 기술한 것과 유사한 방법을 수행

하여 실크-광택이 있는 진한 청색을 나타내며 우수한 견뢰도를 갖는 성형물을 수득한다.

[실시예 31]

실시예 28a 따라 처리된 0.25부의 LONZA 흑연, 0.5부의 구리 프탈로시아닌-테트라술폰산-(3-메톡시프로필)-아미드, 산화 방지제인 IRGANOX 1010 (CIBA-GEIGY AG) 1.0부 및 1000부의 폴리카본산염인

MACROLON 3000W (BAYER)으로 이루어진 혼합물을 로울링 장치상의 유리병 중에서 15분간 예비 혼합시킨 후에 단일-축의 압출기에 한번 통과시켜 압출한 다음, 과립화시킨다. 이렇게 하여 수득한 과립을 사출 성형기로 290℃에서 5분동안 사출 성형시켜서 두께가 1.5mm인 성형판을 형성한다. 이 압축판은 우수한 견뢰도를 갖는 실크-광택이 있는 청색을 나타낸다.

[실시예 32]

구리 프탈로시아닌-테트라술폰산-(3-메톡시프로필)-아미드 대신에 이소인돌린은 안료인 C.I.Pigment Gelb 110을 사용하여 실시예 31에서 기술한 바와 같이 실시하여, 우수한 견뢰도를 갖고 있으며 실크-광택이 있는 진한 녹색의 압축판을 수득한다.

[실시예 33]

구리 프탈로시아닌-테트라술폰산-(3-메톡시프로필)-아미드 대신에 안트라퀴노이드 안료인 C.I.Pigment Red 17을 사용하고 흑연 0.25부 대신에 0.5부를 사용하여 실시예 31에서 기술한 바와 같이 실시한 결과, 실크-광택이 있는 흑갈색을 나타내며 우수한 견뢰도를 갖는 성형물을 수득한다.

[실시예 34]

MACROLON 3000W 대신에 폴리아미드 과립인 VESTAMID (Huls)를 사용하여 실시예 31에서 기술한 바와 같이 실시하여, 유사한 양호한 특성을 갖는 염색된 폴리아미드 성형물을 수득한다.

[실시예 35]

VESTOLEN A6016 대신에 폴리프로필렌 과립인 MOPLEN S50G (Montedison)을 사용하여 실시예 28b에서 기술한 바와 같이 실시한 결과, 유사한 좋은 특성을 가지고 있는 염색된 폴리프로필렌 성형물을 수득한다.

[실시예 36]

실시예 28a에 따라 처리된 LONZA 흑연 0.25부, 0.5부의 C.I.Solvent Orange 60, 1.0부의 산화 방지

제인 IRGANOX 1010 및 1000부의 폴리 카보네이트 과립인 MACROLON 3000W (BAYER)로 이루어진 혼합물을 로울링 장치상의 유리병 중에서 15분간 예비 혼합한다. 이 혼합물을 단일-축 압출기에 한번 통과시켜 압출한 다음 과립으로 만든다. 이렇게 하여 수득한 염색된 과립을 사출 성형기로 290℃에서 5분 동안 사출 성형시켜서 두께가 1.5mm인 성형판을 형성한다. 이판은 우수한 견뢰도를 가지며 실크-광택이 있는 갈색을 나타낸다.

[실시예 37]

C.I.Solvent Orange 60 대신에 퀴노프탈론 염료인 C.I.Dispersion-Gelb 54를 사용하여 실시예 36에서와 같이 실시한 결과 실크-광택이 있는 녹색을 나타내며 양호한 견뢰도를 갖는 성형판을 수득한다.

[실시예 38]

C.I.Solvent Orange 60 대신에 안트라퀴논 염료인 C.I.Dispersions Violet31을 사용하여 실시예 36에서와 같이 실시한 결과, 실크-광택이 있는 진한-보라색을 나타내며 우수한 견뢰도를 갖는 성형판을 수득한다.

[실시예 39]

C.I.Solvent Orange 60 대신에 형광 티옥산텐 염료인 C.I.Solvent Orange 63을 사용하여 실시예 36에서와 같이 실시하여, 빛나는 실크-광택이 있으며 옐로우색을 나타내는 성형물을 수득한다.

[실시예 40]

C.I.Solvent Orange 63 대신에 형광 쿠마린 염료인 C.I.Solvent Gelb 160(황색)을 사용하여 실시예 39에서와 같이 수행하여 빛나는 연녹색의 실크-광택이 나는 성형물을 수득한다.

[실시예 41]

0.05부의 C.I.Solvent Orange 63 대신에 0.03부의 형광 티오인디고 염료를 사용하여 실시예 39에 기술한 바와 같은 방법을 수행하여 빛나는, 보라색의 실크-광택이 있는 성형물을 수득한다.

[실시예 42]

실시예 9a에 의하여 처리된 LONZA 흑연 대신에 KS2.5형태의 100% LONZA 흑연을 사용하여 실시예 12에서 기술한 바와 유사한 방법을 실시하여, 유사한 특성을 갖는 보라색으로 염색된 시이트를 수득한

다.

[실시에 43]

실시에 15a에 의하여 처리된 LONZA 흑연 대신에 KS2.5형태의 100% LONZA 흑연을 사용하여 실시예 18에서 기술한 바와 유사한 방법을 수행하여 유사한 특성을 갖는 보라색 시이트를 수득한다.

[실시에 44]

실시에 15a에 의하여 처리된 LONZA 흑연 대신에 KS2.5형태의 100% LONZA 흑연을 사용하여 실시예 24에서 기술한 바와 같은 방법을 수행하여 상기와 유사한 특성을 갖는 녹색으로 염색된 시이트를 수득한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

성형물로 가공할 수 있는 고분자 유기물질을 새로운 색상으로 염색하는 방법에 있어서, 가공 전에 고분자 유기물질에 대해 0.001 내지 3.0중량%의 흑연 및 한 종류 이상의 안료 또는 중합체-가용성 염료를 고분자 유기물질에 혼입시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 고분자 유기물질이 열가소성 물질임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 고분자 유기물질을 폴리비닐클로라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 선형 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 선형 폴리우레탄, 또는 이들의 공중합체 중에서 선택함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 흑연의 탄소 함량이 99%이상임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 흑연이 20 μ m 이하의 직경과 4 μ m 이하의 두께를 갖는 편상-또는 박층-형태로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 흑연의 양이 고분자 유기물질에 대해 0.01 내지 1.0중량%임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 안료가 유기안료임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 안료가 투명한 유기안료임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 염료가 안트라퀴논 염료이거나 아조 염료의 금속 착체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 안료 또는 염료가 고분자 유기물질에 대해 0.001 내지 10.0중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 스테아르산, 스테아릴아민, 수소화된 아비에트산, 에폭시화된 대두유 또는 1,2-디올로 처리된 흑연을 사용함을 특징으로 하는 방법.