

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶ (45) 공고일자 1999년 12월 01일
C09B 67/22 (11) 등록번호 10-0232328
C09B 67/20 (24) 등록일자 1999년 09월 04일
D06P 1/44

(21) 출원번호	10-1992-0019476	(65) 공개번호	특1993-0008076
(22) 출원일자	1992년 10월 22일	(43) 공개일자	1993년 05월 21일
(30) 우선권주장	P4134933.4 1991년 10월 23일 독일(DE)		
(73) 특허권자	헥스트 악티엔게젤샤프트 게르하르트 알미히 독일 D-6230 프랑크루프트 암 마인 80 피.오.박스 80 03 20 헥스트 악티엔게젤샤프트 줄겐 루트		
(72) 발명자	독일 D-6230 프랑크루프트 암 마인 80 피.오.박스 80 03 20 에르빈 디이츠 독일연방공화국 데-6233 켈크하임(타우누스) 장크트 마테우스스트라세 7 만프레트 우르반 독일연방공화국 데-6200 비스바덴 스타이거발드스트라세 20아		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

심사관 : 이하연

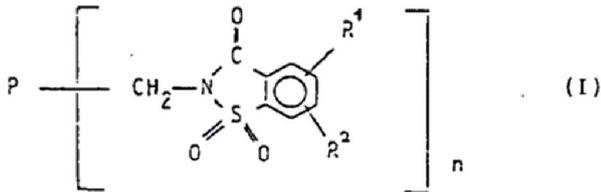
(54) 안료 제제

요약

하기 (a) 및 (b)를 본질적으로 포함하는 안료 제제 및 플라스틱 조성물, 응용물, 방사액, 와니스, 특히 폴리우레탄 기재수성 와니스 또는 저용매 높은 고형물 아크릴 와니스, 코팅 조성물 및 인쇄 잉크, 특히 니트로셀룰로즈 기재 인쇄 잉크 형태의 고분자량 물질을 착색시키기 위한, 이들의 용도.

(a) 아조, 안트라피리미딘, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 플라반트론, 인단트론, 이소인돌리논, 이소비올란트론, 페릴렌, 프탈로시아닌, 피란트론 또는 티오인디고 안료군 또는 상기 언급한 군중 여러 군에 속하는 안료의 혼합물 중에서 선택된 적어도 하나의 안료,

(b) 하기 일반식(I)의 적어도 하나의 분산제



상기식에서, P는 (a)에서 언급한 안료와 독립적으로 아조, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 인단트론, 페릴렌, 프탈로시아닌 또는 티오인디고 안료의 라디칼이고, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시 또는 니트로이고, n은 1 내지 4이고, 사카린 라디칼의 CH₂ 그룹은 P의 방향족 탄소원자에 결합되어 있다.

명세서

[발명의 명칭]

안료 제제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 안료 제제의 기술 분야에 관한 것이며 고분자량 물질을 착색시키기 위한 안료제제의 용도에 관한 것이다.

고분자량 물질에 안료를 분산시키는 것은 특히 안료를 통상적인 코팅 시스템 뿐아니라 신규한 저-용매 고-고형물 및 대단히 극성의 수성 코팅 시스템에 분산시킬 경우 여러 문제를 야기시킬 수 있다. 예를들면, 일부 코팅 시스템에서의 분산은 불완전하게 남을 수 있으며 최적 색 농도를 얻지 못한다. 불완전하게 분산된 응집물 및 거대한 입자들은 추가의 가공을 방해할 수 있으며, 특히 저점도 시스템의 경우에(락커 및 인쇄 잉크) 침전문제를 야기시킬 수 있다. 또한, 분산, 저장 또는 추가의 가공시 응집현상은 시

시스템의 원치않는 레올로지 변형 및 표면 결함을 야기시킬 수 있으며, 적용된 필름의 색 농도 및 광택을 감소시킬 수 있다.

이러한 문제는 공지된 안료 농축물에 의해서는 해결할 수 없었다. 특히 상기 언급한 코팅 시스템내의 분산은 상당한 문제를 일으키고 있다.

US-PS 4,310,359는 코팅 시스템에서 개선된 응집 안정성 및 양호한 레올로지 특성을 갖는 안료 농축물을 개시한다. 상기 공보에 개시된 안료 농축물은 수성 코팅 시스템에서 여러 경우에 불만족스러운 결과를 야기시키며, 이 방법을 특정 안료군에 적용할 수 없었다. 또한, 언급된 화합물들은 여러 구조를 갖는다.

US-PS 4,256,507은 폴탈이미도메틸렌 그룹을 함유하는 안료 분산액 기재 안료 농축물을 개시한다. 상기 안료 농축물들은 많은 경우에 안료 농축물에서 요구되는 색 및 레올로지 특성에 관해 필요조건을 충족시키지 못한다. 언급된 화합물들도 또한 여러 구조를 갖는다.

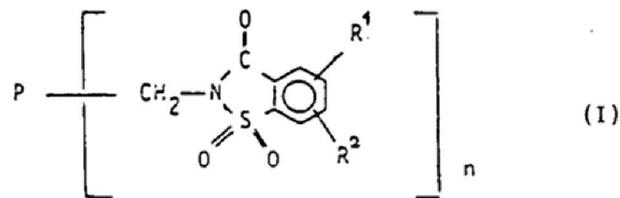
영국 특허 제 1,367,635호는 섬유를 염색시키는데 사용되는, 오르토-설포벤즈이미도메틸렌 그룹을 함유하는 퀴노프탈론 염료를 개시한다. 상기 화합물들은 이들의 높은 용매도로 인해, 안료 분야에서 사용하는 것이 적합하지 못하다.

본 발명의 목적은 고분자량 물질에서 개선된 색 및 레올로지 특성을 갖는, 신규한 유기 안료용 분산제 및 그로부터 간단한 방식으로 제조할 수 있는 안료 제제를 제공하는 것이다. 이제, 본 발명에 의해 통상적인 결합제 시스템 뿐아니라 높은 고형물 또는 물을 기본으로 하는 타입의 현대적인 결합제 시스템에서 탁월한 색 및 레올로지 특성을 갖는 안료 제제가, 하이드록시-메틸사카린 또는 그의 유도체를 유기 안료와 반응시켜 제조할 수 있는 새로운 분산제를 사용하여 유기 안료의 표면을 변형시켜 얻을 수 있음을 밝혀냈다.

본 발명은 본질적으로 하기 (a) 및 (b)로 이루어진 안료 제제에 관한 것이다:

(a) 아조, 안트라피리미딘, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 플라반트론, 인단트론, 이소인돌리논, 이소비올란트론, 페릴렌, 프탈로시아닌, 피란트론 또는 티오인디고 안료군 또는 상기 언급한 군중 여러 군에 속하는 안료의 혼합물중에서 선택된 적어도 하나의 유기 안료,

(b) 하기 일반식(I)의 적어도 하나의 분산제



상기식에서,

P는 (a)에서 언급한 안료와 독립적으로 아조, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 인단트론, 페릴렌, 프탈로시아닌 또는 티오인디고 안료의 라디칼이고,

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시 또는 니트로, 바람직하게는 수소이고,

n은 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3.6이고,

사카린 라디칼의 CH₂ 그룹은 P의 방향족 탄소원자에 결합되어 있다.

각각의 경우, “라디칼”은 모 화합물에서 적어도 하나의 수소원자가 빠진 것을 의미한다.

상기 언급한 유기 안료군들은 예를들면 문헌[W. Herbst, K. Hunger의 Industrielle Organische Pigmente(Industrial Organic Pigments)(1987), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany]으로부터 알 수 있다. 디케토피롤로피롤 안료들은 US-PS 4 579 949에 개시되어 있다.

숫자 n은 라디칼 p의 기본이 되는 안료 화합물을 축합하여 얻은 치환도를 나타낸다. n의 최적 값은 안료의 화학적 구조, 결정성 및 표면 특성 및 적용 매질의 성질에 따라 변하며 각각의 안료/적용 매질 조합에 대해 개별적으로 실험하여 결정해야 한다. n값이 너무 작거나 크면, 최적 안료 특성을 얻을 수 없다. 보통, 분산제는, 평균적으로 사카린 라디칼의 n부분이 안료 라디칼 p의 한 부분에 결합되어 있는 일반식(I) 화합물의 혼합물이다. 그러므로, n은 또한 분수값을 취할 수 있다.

바람직한 안료 제제는 안단트론, 페릴렌, 퀴나크리돈, 프탈로시아닌 또는 페리논 안료 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 안료를 포함하는 제제이다.

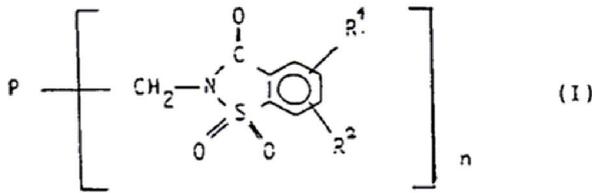
바람직한 안료 제제는 또한 사용된 안료와는 독립적으로, p가 안단트론, 페릴렌, 퀴나크리돈, 프탈로시아닌 또는 페리논 안료의 라디칼인 일반식(I)의 적어도 하나의 분산제를 포함하는 제제이다.

바람직한 안료 제제는 또한 언급한 안료중 하나의 언급한 분산제중 하나로만 본질적으로 이루어진 제제이다.

특히 바람직한 것은 본질적으로 하기 a) 내지 d)로 이루어진 안료 제제이다(이때, 성분들의 비율은 각각의 경우 안료 농축물의 총 중량(100 중량%)을 기준으로 한다):

- a) 상기 언급한 안료 적어도 하나 99.5 내지 70중량%, 바람직하게는 95 내지 80중량%,
- b) 상기 언급한 분산제 적어도 하나 0.5 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%,
- c) 하나 이상의 계면활성제 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0 내지 5중량%,
- d) 통상적인 첨가제 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0 내지 5중량%.

본 발명은 또한 하기 일반식(I)의 분산제에 관한 것이다:



상기식에서,

P는 (a)에서 언급한 안료와 독립적으로 아조, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 인단트론, 페릴렌, 프탈로시아닌 또는 티오인디고 안료의 라디칼이고,

R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시 또는 니트로, 바람직하게는 수소이고,

n은 1 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3.6이고,

사카린 라디칼의 CH₂ 그룹은 P의 방향족 탄소원자에 결합되어 있다.

일반식(I)의 분산제들은 0°C 내지 150°C의 온도에서 축합제의 존재하에 안료를 상응하는 사카린 유도체 및 포름알데하이드, 파라포름알데하이드, 또다른 포름알데하이드-방출화합물, 예를들면 트리옥산, 또는 사카린의 상응하는 N-메틸을 유도체와 축합시키므로써 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다. 바람직한 축합제들은 80 내지 100중량%의 황산, 올레움 또는 다가인산이다. 축합 생성물은 황산 또는 인산 용액을 물 또는 얼음/물에 도입하므로써 침전시키고 여과 및 중성이 될 때까지 세척하므로써 통상적인 방식으로 단리시킨다. 치환도는 원소분석 및 NMR스펙트럼에 의해 측정할 수 있다.

농축된 황산 또는 올레움을 축합 매질로 사용한다면, 설포 그룹을 본 발명에 따른 화합물에 소량 혼입시킬 수 있다.

안료 P의 치환도 n은 직접 얻을 수 있다. 그러나, 또한 일반식(I)의 유도체를 제조하여 추가의 단계에서 최종 치환도 n으로 조절할 수도 있다. 이러한 치환도 n의 조절은 후속 공정단계(미세 분산, 후처리, 습윤 또는 밀링, 최종 혼합물)에서 수행할 수 있다.

안료 제제를 제조할 때, 분산제는 안료 합성시에, 미세 분산 공정시에, 후처리 공정 전 또는 후에 첨가할 수 있다. 미세 분산은 기계적 공정, 예를들면 습윤 또는 건조 밀링으로 수행할 수 있거나 또는 화학적 공정, 예를들면 강산 또는 염기중의 용해 및 침전 또는 배팅(vatting) 및 후속 단계의 재 산화로 수행할 수 있다. 안료 제제는 또한 분산제와 안료를 혼합하므로써 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 안료 제제에 함유된 안료들은 순수한 안료로, 적어도 2개 안료의 혼합물로 또한 적어도 2개 안료의 혼합된 결정으로 존재할 수 있다.

안료 제제내 분산제 함량은 안료의 중량에 대해 유리하게는 0.5 내지 30중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%이다. 분산제를 첨가하므로써 색 및 레올로지 특성을 개선시키는 것은 안료 및 분산제의 화학적 구성, 결정성 및 표면 특성에 따라 변하고 적용 매질의 특성에 따라 변하는 규정된 최적 농도까지만 분산제의 양이 증가함에 따라 증가하며, 각각의 안료/분산제/적용매질 조합에 대해 각가 실험하여 결정할 수 있다.

농도가 높으면 높을수록 또한 특성이 저하된다. 안료 제제에서, 일반식(I)의 분산제들은 제제에 존재하는 안료로부터 유도하거나 또는 상기 언급한 안료군의 상이한 화합물로부터 유도할 수 있다. 어떤 경우에도, 분산제의 첨가는 색 및 레올로지 특성을 개선시킨다. 그러나, 특히 분산제들이 안료 제제의 안료와 상이한 안료로부터 유도될 때 이들은 색상을 변화시킬 수 있어서, 바람직한 태양에서는 a) 및 b)에 상기 언급한 안료들은 각각의 경우 같은 군에 속한다.

본 발명의 안료 제제들은 또한 계면활성제 및 추가의 통상적인 첨가제, 예를들면 수지, 레올로지 첨가제, 보존제 및/또는 방진제를 함유할 수 있다. 예를들면, 문헌[K. Linder, Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, Volume 1, pages 837-917(1964)] 또는 [N. Schönfeld, Grewflächchenaktive Ethylenoxid-Addukte, pages 42-95(1976)]에 개시되어 있다.

본 발명에 따른 안료 제제는 이들의 탁월한 색 및 레올로서 특성, 특히 응집 안정성, 분산성, 레올로지, 광택 및 색 농도가 두드러진다.

본 발명에 따른 안료 제제는 개별적으로 또는 혼합물형태의, 셀룰로즈 에테르 및 에스테르, 예를들면 에틸셀룰로즈, 니트로셀룰로즈, 셀룰로즈 아세테이트 또는 셀룰로즈 부티레이트, 천연 수지 또는 합성 수지, 예를들면, 중합 수지 또는 축합 수지, 예를들면, 아미노 수지, 특히 우레아/- 및 멜라민/포름알데하이드수지, 알키드 수지, 아크릴성 수지, 페놀성 수지, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리

D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼:

δ 7.5-9.3:14 방향족 H ; 4.5-6.0:2 지방족 CH₂; 3.5-3.9:2 CH₃.

[실시예 1a]

US-PS 5,110,931에 따라 제조한 C.I. 적색 안료 179 15g을 일반식(II)의 분산제 0.15g과 함께 기계적으로 혼합하고, 안료 제제를 AM 와니스 및 PUR 와니스에 혼합시키고 시험했다.

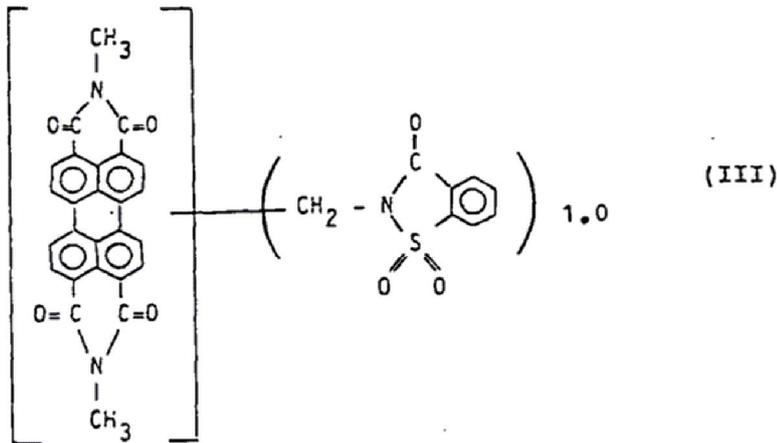
AM 와니스는 높은 은폐력과 색 농도의 코팅을 제공한다. 레올로지는 등급 5였고 광택성은 81이었다. 분산제가 없는 경우, 코팅은 훨씬 더 낮은 색 농도를 가지며, 레올로지는 1 내지 2 등급, 광택성은 35였다.

일반식(II)의 분산제를 US-PS 4,256,507의 실시예 A, 실험 B에 따라 제조한, 치환도 n 2.6을 갖는 N,N'-디메틸페릴렌 카복시미드 및 하이드로시메틸 프탈이미드 기재 분산제로 대체함을 제외하고 상기 과정을 반복하여, 일반식(II)의 분산제로 얻은 것보다 훨씬 더 낮은 색 농도를 갖는 코팅을 얻었다. 레올로지는 등급 5, 및 광택성은 78이었다.

이 실시예의 처음에 기술한 안료 제제를 혼합한 PUR 와니스는 낮은 은폐력과 색 농도의 코팅을 생산했다. 레올로지는 등급 5였으며 점도는 3.0s였다. 분산제를 사용하지 않은 경우, 코팅은 다소 더 낮은 색 농도를 갖는다. 레올로지는 등급 5였으며 점도는 3.5s였다.

일반식(II)의 분산제를 N,N'-디메틸페릴렌 카복시미드 및 하이드로시메틸 프탈이미드를 기본으로 하는 분산제로 대체함을 제외하고 상기 과정을 반복하여 상당히 더 낮은 색 농도의 코팅을 얻었다. 레올로지는 등급 5, 점도는 2.2s였다.

[실시예 2]



6% 올레움 300g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 N,N'-디메틸페릴렌테트라카복시미드 20.9g(0.05mmol)을 25°C의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 파라포름알데하이드(포름알데하이드 0.2mol에 상응함)와 사카린 36.6g(0.2mol)의 혼합물을 첨가하고, 혼합물을 100°C로 가열하고 상기 온도에서 4시간 더 교반했다. 용액을 25°C로 냉각시키고, 차가운 물 2000g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척했다. 여과기 잔류물을 물 250ml와 함께 교반시키고, 33% 수산화 나트륨 용액 2.25g을 사용하여 pH 9로 만들었고, 1시간 더 교반하고, 흡입 여과시키고, 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 비치환된 N,N'-디메틸페릴렌테트라카복시미드 약 50%를 여전히 함유하는 일반식(II)의 분산제 25.8g을 수득했다.

원소분석:(일반식(III)의 화합물과 비치환된 출발 물질의 1:1 혼합물에 대한 계산)

계산치 : C 69.8% H 3.2% N 6.8% S 3.1%

실측치 : C 68.4% H 2.9% N 6.6% S 2.9%

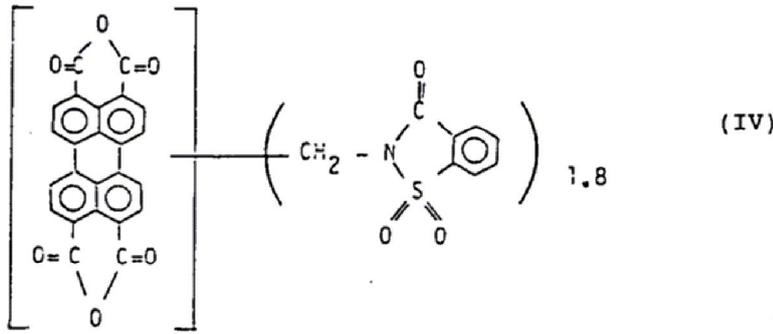
D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

δ 7.6-9.3:19 방향족 H ; 4.5-5.8:1 지방족 CH₂.

[실시예 2a]

US-PS 5,110,931에 따라 제조한 C.I. 적색 안료 179 15g을 일반식(III)의 분산제 0.15g과 함께 기계적으로 혼합하고, 안료 제제를 AM 와니스 혼합시키고 시험했다. 높은 은폐력과 색 농도의 코팅을 수득했다. 레올로지는 등급 4 내지 5였고 점도는 3.53s였고, 광택성은 74였다. 분산제가 없는 경우, 코팅은 훨씬 더 낮은 색 농도를 가지며, 레올로지는 1 내지 2 등급, 점도는 4.3s였고 광택성은 35였다.

[실시예 3]



6% 올레움 300g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 페릴렌테트라카복실산 이무수물 19.6g(0.5mmol)을 25℃의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 하이드록시메틸사카린 42.6g(0.2mol)을 첨가하고, 혼합물을 100℃로 가열하고 상기 온도에서 4시간 더 교반했다. 용액을 25℃로 냉각시키고, 차가운 물 2000g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 일반식(IV)의 분산제 37.4g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 62.0% H 2.3% N 3.4% S 7.8%

실측치 : C 60.9% H 2.6% N 3.4% S 7.2%

D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

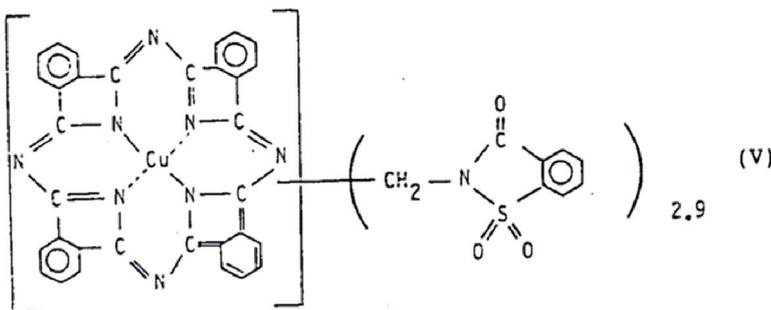
δ 7.6-9.2:약 13 방향족 H ; 5.0-6.1:약 1.8 지방족 CH₂.

[실시예 3a]

탈이온수 1050ml을 교반 용기에 처음 도입하고, 이어서 US-PS 4 650 879에 따라 제조한 페릴렌테트라카복실산 이무수물 50g 및 일반식(IV)의 분산제 0.5g(이들은 모두 습윤 압착 덩어리 형태이다)을 교반하면서 도입했다. 혼합물을 0 내지 5℃의 온도로 냉각시키고 40% 모노메틸아민 용액 104g을 상기 온도에서 적가했고, 0 내지 5℃에서 15분간 교반했다. 무수 염화 칼슘 28.5g 및 물 94.5ml의 용액을 15분간 0 내지 5℃에서 적가하고, 상기 온도에서 1시간동안 계속 교반했다. 혼합물을 이어서 80℃로 가열하고 약 80℃에서 1시간동안 교반했다. 염화 디스테아릴디메틸암모늄 2.7g 및 물 117ml의 현탁액을 이어서 적가하고, 혼합물을 80℃에서 1시간 더 교반했다. 50℃로 냉각시키고, 98%포름산을 적가하므로써 pH를 7 내지 7.5로 만들고 50℃에서 30분 더 교반하고 흡입여과시키고, 염화물이 없을 때까지 생성물을 물로 세척하고 건조시킨다.

이로부터 적색 안료 179를 기본으로 하는 안료 제제 54.2g을 수득했는데, 이 제제를 TSA 와니스에 혼입 시킬 때 높은 색 농도의 투명한 코팅이 생산되었다. 반응 후, 분산제는 n이 1.8임을 제외하고 일반식(II)를 갖는다.

[실시예 4]



96% 황산 400g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 구리 프탈로시아닌 28.7g(0.05mmol)을 25℃의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 하이드록시메틸사카린 42.6g(0.2mol)을 첨가하고, 혼합물을 50 내지 55℃로 가열하고 상기 온도에서 5시간 더 교반했다. 용액을 25℃로 냉각시키고, 차가운 물 2000g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척한다. 여과기 잔류물을 물 1000ml와 함께 교반시키고, 33% 수산화나트륨 용액 1.24g을 사용하여 pH 11로 만들었고, 1시간 더 교반하고, 흡입 여과시키고, 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 일반식(V)의 분산제 57.0g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 58.1% H 2.7% N 13.4% S 8.1%

실측치 : C 58.1% H 3.3% N 13.9% S 7.2%

[실시예 4a]

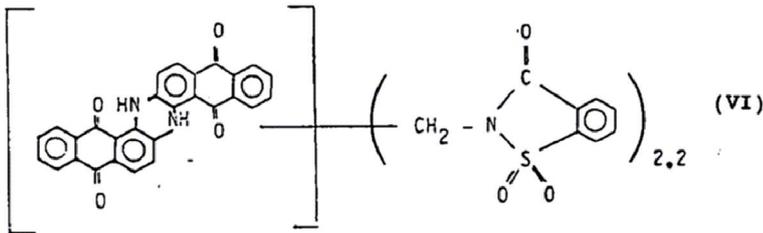
1ℓ 자기 용기에 β-상의 구리 프탈로시아닌 조(組) 안료 35g, 일반식(V)의 분산제 10.6g, 물 165ml 및 직경 2mm의 석영 비드 1200g을 충전시키고, 이어서 혼합물을 진동 밑에서 15시간 동안 밀링했다. 이어서 스크리닝에 의해 규암 구슬을 밀베이스로부터 제거하여 밀베이스를 흡입여과시키고 건조시켜 안료 제제 36.4g을 얻었다. 이 제제를 AM, TSA 및 PUR 와니스에 혼입시켜 높은 색 농도의 코팅을 얻었다. 분산제를 사용하지 않을 때, 코팅은 훨씬 더 낮은 색 농도를 갖는다. 분산제가 있거나 없거나 레올로지 및 점도는 동일했다.

[실시예 4b]

85% 이소부탄올 75g, US-PS 4 253 839에 따라 제조한, C.I. 보라색 안료 23으로 이루어진 미분 밀베이스 50g(합성으로부터 얻은 염 22% 함유), 압착 덩어리로 일반식(IV)의 분산제 2.5g 및 98% 포름산 2.5g을 교반 용기에 연속해서 도입하고, 혼합물을 25℃에서 22시간동안 교반했다. 상기 시간동안, 또다른 85% 이소부탄올 100g을 적가했다. 이어서 물 300ml를 가하고 혼합물을 5시간동안 가열 비등시켰다. 이어서 이소부탄올을 증류시켜내고, 잔류물을 흡입여과시키고, 중성이 될 때까지 세척하여 건조시켰다.

상기로부터 안료 제제 40.4g을 수득하고, 이를 염화 폴리비닐에 혼입시켜 높은 색 농도의 투명한 색을 얻었다.

[실시예 5]



3% 올레움 100g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 인단트론 10g(0.02mmol)을 25℃의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 하이드록시메틸사카린 19.3g(0.09mol)을 첨가하고, 혼합물을 60℃로 가열하고 상기 온도에서 4시간 더 교반했다. 용액을 25℃로 냉각시키고, 차가운 물 500g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척했다. 여과기 잔류물을 물 250ml와 함께 교반시키고, 33% 수산화나트륨 용액 2.0g을 사용하여 pH 9로 만들었고, 1시간 더 교반하고, 흡입 여과시키고, 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 일반식(VI)의 분산제 20.6g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 62.6% H 2.9% N 7.1% S 8.1%

실측치 : C 61.0% H 2.9% N 6.2% S 8.6%

D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

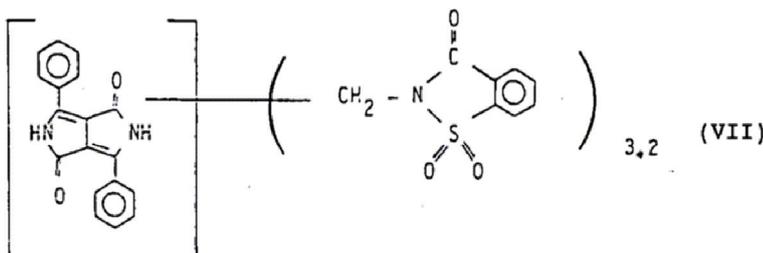
δ 7.5-9.0:약 18 방향족 H ; 5.0:약 2 지방족 CH₂.

하이드록시메틸사카린 대신에 동몰량의 4-클로로하이드록시메틸사카린을 사용하여 상기 과정을 반복한 결과 유사한 특성을 갖는 분산제를 얻었다.

[실시예 5a]

직경 10mm의 스틸 볼 3200g을 1.4ℓ 볼링밀에 도입하고 황산으로부터 재결정한 조 안단트론 안료 27g 및 일반식(VI)의 분산제 3g을 가하고, 이어서 혼합물을 24시간동안 롤링했다. 회전 속도는 한계 회전 속도의 70%였다. 이어서 스크리닝에 의해 밀베이스를 분쇄 매질로부터 분리시키고, 85% 이소부탄올 40g에 도입하고, 25℃에서 혼합물을 24시간동안 교반했다. 물 150ml 및 98%의 포름산 5g을 가하고, 혼합물을 5시간 동안 가열비등시켰고, 이소부탄올을 증류시켰다. 이어서 생성물을 흡입 여과시키고, 중성이 될 때까지 물로 세척하고 건조시켜 안료 제제를 수득하고, TSA 와니스에 혼입시킬 때 높은 색 농도의 투명한 코팅을 얻었다.

[실시예 6]



100% 황산 150g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 디케토피롤로피롤 7.2g(0.03mmol)을 25℃의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 하이드록시메틸사카린 21.3g(0.1mol)을 첨가하고, 혼합물을 50℃로 가열하고 상기 온도에서 5시간 더 교반했다. 용액을 25℃로 냉각시키고, 차가운 물 1500g에 붓고, 생성

물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 일반식(VII)의 분산제 22.6g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 57.4% H 3.1% N 8.0% S 11.2%

실측치 : C 55.9% H 3.2% N 8.1% S 10.9%

D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

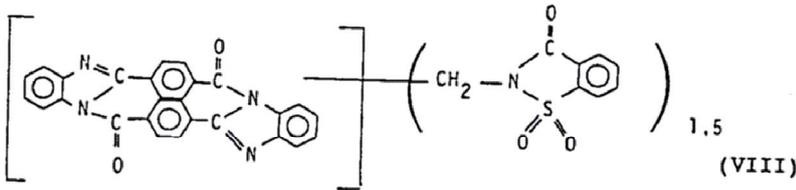
δ 7.5-8.6: 약 19의 방향족 H ; 4.6-6.2: 약 3 CH₂.

하이드록시메틸사카린 대신에 동몰량의 4-메톡시-7-니트로하이드록시메틸사카린을 사용하여 상기 과정을 반복한 결과 유사한 특성을 갖는 분산제를 얻었다.

[실시예 6a]

C.I. 적색 안료 254 9.75g을 일반식(VII)의 분산제 0.25g과 기계적으로 혼합하고 안료 제제를 AM 와니스에 혼합하여 시험했다. 높은 색 농도의 코팅을 수득했다. 레올로지는 5등급이었고, 광택성은 75였다.

[실시예 7]



100% 황산 250g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 C.I. 오렌지색 안료 43 20.6g(0.05mmol)을 25℃의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 하이드록시메틸사카린 42.6g(0.2mol)을 첨가하고, 혼합물을 105℃로 가열하고 상기 온도에서 5시간 더 교반했다. 용액을 25℃로 냉각시키고, 차가운 물 2000g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척했다. 여과기 잔류물을 물 250ml와 함께 교반시키고, 33% 수산화나트륨 용액 7.5g을 사용하여 pH 13.6으로 만들었고, 1시간 더 교반하고, 흡입 여과시키고, 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 일반식(VIII)의 분산제 35.6g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 64.7% H 2.8% N 10.9% S 6.8%

실측치 : C 63.3% H 2.9% N 11.1% S 6.9%

D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

δ 7.5-9.2: 약 16.5의 방향족 H ; 5.0-5.4: 지방족 H.

하이드록시메틸사카린 대신에 동몰량의 5-메틸하이드록시메틸사카린을 사용하여 상기 과정을 반복한 결과 유사한 특성을 갖는 분산제를 얻었다.

[실시예 7a]

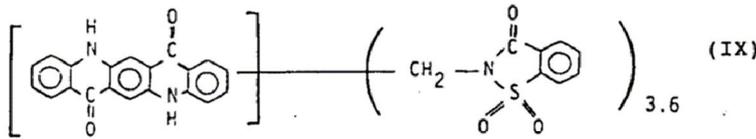
C.I. 오렌지색 안료 43 9.5g을 일반식(VIII)의 분산제 0.5g과 함께 기계적으로 혼합하고, 안료 제제를 AM 와니스 및 PUR 와니스에 혼합시키고 시험했다. AM 와니스는 높은 색 농도와 탁월한 교차 코팅 견뢰도를 갖는 투명한 코팅을 제공한다. 레올로지는 등급 5였고, 광택성은 83이었다. 분산제가 없는 경우, 코팅은 상당히 더 높은 은폐력을 가지며, 색이 더 옅고, 더 낮은 색 농도를 갖는다. 레올로지는 1등급, 광택성은 25였다. PUR 와니스는 높은 색 농도의 투명한 코팅을 부여했다. 레올로지는 5등급이었으며 광택성은 80이었다. 분산제가 없는 경우, 코팅은 상당히 더 높은 은폐력을 가지며 색이 더 옅었으며 보다 더 낮은 색 농도를 갖는다. 레올로지는 1 내지 2등급, 광택성은 42였다.

일반식(VIII)의 분산제를 US-PS 3,973,981(실시예 1, 제조에 5)에 따라 제조한, 염기성 그룹을 함유하는 하이드록시메틸알로 지방산 아마이드 및 아민인 C.I. 오렌지색 안료 43 기재 분산제로 대체함을 제외하고 상기 과정을 반복하여, 일반식(VIII)의 분산제로 얻은 것보다 훨씬 더 어둡고 더 불투명한 코팅을 얻었다. 레올로지는 등급 4 내지 5, 및 광택성은 46이었다.

[실시예 7b]

습윤 압착 덩어리 형태의 조 4,10-디브로모안탄트론 안료 76g을 물 130ml과 함께 교반했다. 일반식(VIII)의 분산제 4g 및 98% 포름산 5g을 현탁액에 가하고, 혼합물을 15분 더 교반했다. 이어서 상기 현탁액을, 직경 1mm의 규암 비드 1160g을 미리 채운 펄 밀(pearl mill)에 붓고, 혼합물을 2시간동안 분당 2800 회전수의 회전속도로 밀링했다. 이어서, 상기 밀베이스를 스크리닝에 의해 제거하고 규암 비드를 물로 회구했다. 현탁액을 흡입여과시키고, 물로 세척했다. 이어서 여과 덩어리를 현탁액의 총량이 960g이 되도록 하는 물의 양과 교반했다. 이어서 100% n-부탄올 240g을 첨가하고, 혼합물을 3시간동안 가열비등시켰다. n-부탄올을 증류시켜내고, 생성물을 50℃에서 흡입여과시키고, 물로 세척하고 80℃에서 건조시켜 안료 제제 79.3g을 수득했다. AM 와니스에 혼합하여 시험한 후, 높은 색 농도의 코팅을 수득했다. 레올로지는 4 내지 5의 등급이었으며 광택성은 70이었다. 분산제를 안료 제제에서 사용하지 않는 경우, 상당히 더 낮은 색 농도의 코팅을 얻었다. 레올로지는 1등급이었으며 광택성은 64였다.

[실시예 8]



폴리인산(P₂O₅ 82 내지 84%) 350g을 교반용기에 먼저 도입하고, 125℃로 가열했다. 2,5-디아닐리노테레프탈산17.46g(0.05mol)을 상기 온도에서 1시간동안 도입했다. 125℃에서 1시간동안 교반했다. 이어서 혼합물을 80℃로 냉각하고, 하이드록시메틸사카린 42.6g(0.2mol)을 30분간 상기 온도에서 도입했다. 이어서 혼합물을 120℃로 가열하고 상기 온도에서 4시간 더 교반했다. 반응이 끝난 후, 용액을 차가운 물 2000g에 붓고, 1시간 동안 계속 교반하고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척하고 건조시켜 일반식(IX)의 분산제 50.7g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 57.6% H 3.0% N 7.7% S 11.3%

실측치 : C 56.8% H 3.0% N 7.5% S 10.2%

D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

δ 7.4-9.6:약 20 방향족 H ; 4.9-5.8: 약 7 지방족 H.

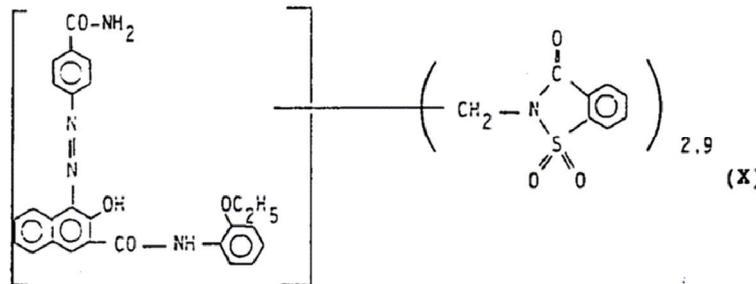
하이드록시메틸사카린 대신에 동몰량의 4,7-디클로로하이드록시메틸사카린을 사용하여 상기 과정을 반복한 결과 유사한 특성을 갖는 분산제를 얻었다.

[실시예 8a]

습윤 압착 덩어리 형태의 조 2,9-디메틸퀴나크리돈 안료 49g을 100% 이소부탄올 270g과 함께 교반했다. 습윤 압착 덩어리 형태의 일반식(IX)의 분산제 4.4g을 현탁액에 가하고, 33% 수산화나트륨 용액 6.6g을 적가했다. 이어서 혼합물을 125℃로 오토클래브에서 가열하고 상기 온도에서 3시간동안 교반했다. 이어서 90℃로 냉각시키고, 이소부탄올을 증류시켜냈다. 50℃로 냉각시킨 후, 안료 제제를 상기 온도에서 흡입여과시키고, 중성이 될 때까지 물로 세척하고 80℃에서 건조시키고, 안료 제제 46.2g을 얻었다. PUR 와니스에 혼입시키고, 시험한 후, 높은 색 농도의 투명한 코팅을 수득했다. 레올로지는 4등급이었다. 분산제를 사용하지 않은 경우, 코팅은 더 높은 은폐력과 더 낮은 색 농도를 갖는다. 레올로지는 등급 4였다.

일반식(IX)의 분산제를 US-PS 4,310,359의 제조실시예 1에 따라 제조한, 퀴나크리돈 설폰아미드 기재 분산제로 대체함을 제외하고 상기 과정을 반복하여, 훨씬 더 낮은 색 농도를 갖는 코팅을 얻었다. AM 와니스에 혼입시킬 때, 높은 색 농도의 코팅을 얻었다. 분산제를 사용하지 않은 경우 코팅은 약간 더 낮은 색 농도를 갖는다.

[실시예 9]



폴리인산(P₂O₅ 82 내지 84%) 150g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 이어서 C.I. 적색 안료 170 5.7g(0.01mol)을 80℃의 온도에서 도입하여 용해시켰다. 이어서 하이드록시메틸사카린 10.7g(0.05mol)을 첨가하고, 혼합물을 95℃ 내지 100℃로 가열하고 상기 온도에서 4시간 더 교반했다. 용액을 차가운 물 1000g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척하고 80℃에서 건조시켜 일반식(X)의 분산제 12.8g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 57.9% H 3.6% N 9.5% S 9.7%

실측치 : C 56.7% H 3.6% N 8.3% S 8.0%

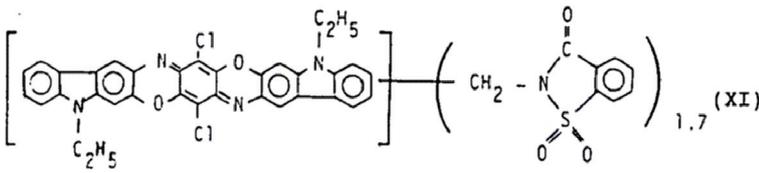
D₂SO₄중의 ¹H NMR 스펙트럼(ppm):

δ 7.4-9.2:약 22의 방향족 H ; 4.7-6.0: 약 6H.

[실시예 9a]

C.I. 적색 안료 170 9.5g을 일반식(IX)의 분산제 0.5g과 함께 기계적으로 혼합하고, 안료 제제를 AM 와 니스에 혼합시키고 시험했다. 높은 색 농도의 코팅을 얻었다. 레올로지는 등급 4였고 광택성은 77이었다. 분산제가 없는 경우, 코팅은 훨씬 더 옅은 색을 가지며, 레올로지는 2등급, 광택성은 75였다.

[실시예 10]



폴리인산(P₂O₅ 82 내지 84%) 1200g을 교반된 용기에 처음 도입하고, 80℃로 가열하고 염이 없는 C.I. 보라색 안료 23 22.1g을 상기 온도에서 1/2시간 동안 가했다. 이어서 하이드록시메틸사카린 32.0을 첨가하고, 혼합물을 120℃로 가열하고 상기 온도에서 5시간 더 교반했다. 용액을 차가운 물 3000g에 붓고, 생성물을 흡입여과시키고 중성이 될 때까지 세척했다. 여과기 잔류물을 1% 수산화 나트륨 용액 750g과 함께 교반시키고, 흡입 여과시키고, 중성이 될 때까지 물로 세척하고 건조시켜 일반식(XI)의 분산제 34.5g을 수득했다.

원소분석:

계산치 : C 62.1% H 3.3% N 8.7% Cl 7.7% S 5.9%

실측치 : C 59.0% H 4.0% N 8.0% Cl 16.9% S 4.7%

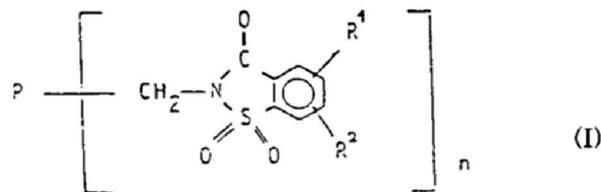
[실시예 10a]

85% 이소부탄올 75g, US-PS 4 253 839에 따라 제조한, C.I. 보라색 안료 23으로 이루어진 미분 밀베이스 50g(합성으로부터 얻은 염 22% 함유), 일반식(XI)의 분산제 0.5g, 50% 알킬페놀 폴리글리콜 에테르 설페이트 2.5g 및 98% 포름산 2.5g을 교반용기에 연속해서 도입하고, 혼합물을 25℃에서 20시간동안 교반했다. 상기 시간동안, 또다른 85% 이소부탄올 75g을 적가했다. 이어서 물 300ml을 가하고 혼합물을 5시간 동안 가열 비등시켰다. 이어서 이소부탄올을 증류시켜내고, 안료 제제를 흡입여과시키고, 중성이 될 때까지 세척하여 건조시켜, 안료 제제 37.9g을 수득하고, 이들 니트로셀룰로즈 기재 인쇄 잉크에 혼합시켜 높은 색농도 및 광택성의 투명한 인쇄물을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

본질적으로 하기 (a) 및 (b)를 포함하는 안료 제제; (a) 아조, 안트라피리미딘, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 플라반트론, 인단트론, 이소인돌리논, 이소비올란트론, 페릴렌, 프탈로시아닌, 피란트론 또는 티오인디고 안료로 이루어진 군, 또는 상기 언급한 군중 여러 군에 속하는 안료의 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 안료, (b) 하기 일반식(I)의 하나 이상의 분산제



상기식에서, P는 (a)에서 언급한 안료와 독립적으로 아조, 안탄트론, 퀴나크리돈, 페리논, 디케토피롤로피롤, 디옥사진, 인단트론, 페릴렌, 프탈로시아닌 또는 티오인디고 안료의 라디칼이고, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 할로겐, C₁-C₄-알킬, C₁-C₄-알콕시 또는 니트로이고, n은 1 내지 40이고, 사카린 라디칼의 CH₂ 그룹은 P의 방향족 탄소원자에 결합되어 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, n이 1 내지 3.6인 안료 제제.

청구항 3

제1항에 있어서, 하기 (a) 내지 (d)로 본질적으로 이루어진 안료제제; a) 언급한 하나 이상의 안료 99.5 내지 70 중량% b) 언급한 하나 이상의 분산제 0.5 내지 30 중량% c) 하나 이상의 계면활성제 0 내지 10 중량% d) 추가의 통상적인 첨가제 0 내지 10 중량%(이때, 상기 성분들의 비율은 각각의 경우 안료 제제의 총중량을 기본으로 한다).

청구항 4

제1항에 있어서, 하기 (a) 내지 (d)로 본질적으로 이루어진 안료제제; a) 언급한 하나 이상의 안료 95 내지 80 중량% b) 언급한 하나 이상의 분산제 5 내지 20 중량% c) 하나 이상의 계면활성제 0 내지 5 중

량% d) 추가의 통상적인 첨가제 0 내지 5 중량%(이때, 상기 성분들의 비율은 각각의 경우 안료 제제의 총중량을 기본으로 한다).

청구항 5

제1항에 있어서, 하나의 안료와 하나의 분산제로만 본질적으로 이루어진 안료 제제.

청구항 6

제1항에 있어서, 분산제의 라디칼 P의 기본이 되는 안료와 사용된 안료가 모두 동일한 군에 속하는 안료 제제.

청구항 7

제1항에 정의된 일반식(1)의 분산제.

청구항 8

제7항에 있어서, R¹ 및 R²가 각각 수소인 분산제.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, n이 1 내지 3.6인 분산제.

청구항 10

라디칼 P의 기본이 되는 유기 안료를 축합체의 존재하에, 0℃ 내지 150℃의 온도에서 상응하는 사카린 유도체 및 포름알데하이드 또는 포름알데하이드-방출 화합물로 또는 사카린의 상응하는 N-메틸을 유도체로 축합시킴을 포함하는 제7항에 청구된 분산제의 제조방법.

청구항 11

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 및 제6항중 어느 한 항에 있어서, 고분자량 물질을 착색시키기 위해 사용되는 안료 제제.

청구항 12

제11항에 있어서, 고분자량 물질이 플라스틱 조성물, 용융물, 방사액, 와니스, 코팅 조성물 또는 인쇄 잉크 형태인 안료 제제.

청구항 13

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 및 제6항중 어느 한 항에 있어서, 대단히 극성이 높고 수성인 폴리우레탄 기재 와니스 또는 저용매 높은 고형물 함량의 아크릴계 와니스를 착색시키기 위해 사용되는 안료 제제.

청구항 14

제1항, 제2항, 제3항, 제4항, 제5항, 및 제6항중 어느 한 항에 있어서, 니트로셀룰로즈 기재 인쇄 잉크를 착색시키기 위해 사용되는 안료 제제.

청구항 15

제10항에 있어서, 축합제가 황산 또는 다가 인산인 방법.