



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월05일
(11) 등록번호 10-1120937
(24) 등록일자 2012년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 57/00 (2006.01) C09B 67/00 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7009946
(22) 출원일자(국제) 2004년10월04일
심사청구일자 2009년10월05일
(85) 번역문제출일자 2006년05월22일
(65) 공개번호 10-2006-0123181
(43) 공개일자 2006년12월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/052426
(87) 국제공개번호 WO 2005/040284
국제공개일자 2005년05월06일
(30) 우선권주장
01817/03 2003년10월23일 스위스(CH)
(56) 선행기술조사문헌
JP09025428 A
EP0511165 A
EP0181290 A
US4579949 A

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
발크비스트 올로프
스위스 체하-4106 테르빌 슈페히트슈트라쎄 34
렌츠 로만
스위스 체하-4410 리스탈 티어가르텐슈트라쎄 40
(뒤틀면에 계속)
(74) 대리인
이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

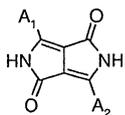
심사관 : 조호정

(54) 발명의 명칭 열안정성 디케토피롤로피롤 안료 혼합물

(57) 요약

본 발명은 숙신산 에스테르를 하나 이상의 화학식 2의 화합물의 존재하에서 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 니트릴과 반응시켜, 화학식 1의 두 가지 이상의 구조적으로 상이한 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물을 제조하는 방법, 유기 물질의 착색 및 화장품에 있어서의 당해 혼합물의 용도 및 신규한 디케토피롤로피롤 안료 혼합물에 관한 것이다.

화학식 1



화학식 2



위의 화학식 1 및 2에서,

A₁ 및 A₂는 각각 서로 독립적으로 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이고,

A는 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이고,

R₃은 수소, 할로젠, 메틸, 메톡시, -CF₃ 또는 -CN이고,

R₄는 선형이거나 C₃ 위쪽으로 임의로 분지된 C₁-C₃₀ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₄ 아르알킬 라디칼이고,

X는 -S-, -O-, -CR₅R₅'-, -COO-, -CONR₅'-, -SO-, SO₂'-, -SO₂NR₅'- 또는 -NR₅'-이고,

R₅ 및 R₅'는 각각 서로 독립적으로 수소, 또는 선형이거나 C₃ 위쪽으로 임의로 분지된 C₁-C₃₀ 알킬, C₆-C₁₀ 아릴 또는 C₆-C₂₄ 아르알킬 라디칼이다.

(72) 발명자

파일러 레온하르트

독일 79589 빈첸 외틀린거블릭크 6

뒤젤리 마티아스

스위스 체하-4053 바젤 팔켄슈타이너슈트라쎄 5

유제프 타이허

영국 타인 앤드 웨어 엔이29 8피디 노쓰 윌즈 화이
트하우스 레인151

데 카이저 게라르두스

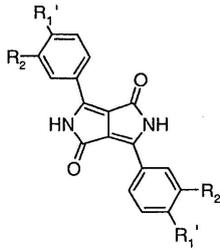
스위스 체하-4125 리헨 슈타인그루벤백 158

특허청구의 범위

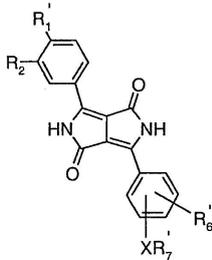
청구항 1

숙신산 에스테르를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 페닐 니트릴과 반응시켜 하나 이상의 화학식 3a의 디케토피롤로피롤 안료 및 하나 이상의 화학식 4a의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물을 제조하는 방법으로서, 당해 방법이 상기 반응을 하나 이상의 화학식 2의 화합물의 존재하에서 수행하고, 화학식 2의 화합물의 양이 니트릴의 총량을 기준으로 하여 1 내지 10mol%임을 포함하는, 혼합물의 제조방법.

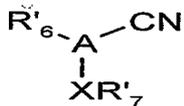
화학식 3a



화학식 4a



화학식 2



위의 화학식 2, 3a 및 4a에서,

두 개의 치환체 R₁'는 각각 서로 독립적으로 수소, 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, -CF₃, 페닐, -S-페닐 또는 -CN이고,

두 개의 치환체 R₂'는 수소, 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, -CF₃ 또는 -CN이고,

R₆'는 수소이고,

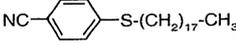
R₇'는 선형 C₁₆-C₂₀ 알킬 라디칼이고,

X는 -S- 또는 -O-이고,

A는 페닐 라디칼이다.

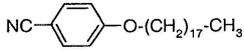
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식  (51)의 화합물(여기서, R₈은 염소, 메틸, 3급 부틸, 페닐 또는 -S-페닐이

다)과 화학식  (52)의 화합물을 숙신산 디에스테르와 반응시키거나, 화학식 51의 두 개의

구조적으로 상이한 화합물로 이루어진 혼합물과 화학식 52의 화합물을 숙신산 디에스테르와 반응시킴을 포함하는, 혼합물의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식  (51)의 화합물(여기서, R8은 메틸이다)과 화학식  (53)의 화합물을 숙신산 디에스테르와 반응시킴을 포함하는, 혼합물의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

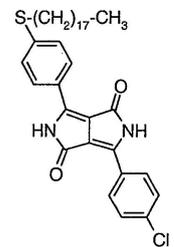
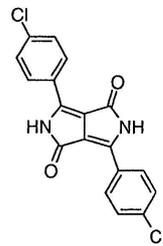
청구항 7

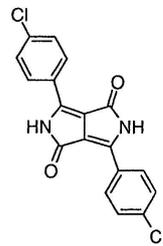
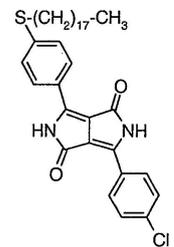
삭제

청구항 8

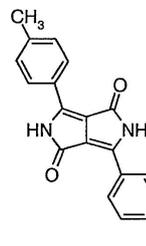
삭제

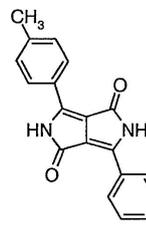
청구항 9

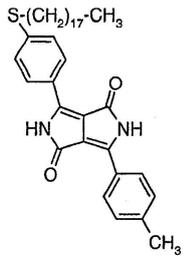


제2항에 따르는 방법으로 수득한, 화학식  의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식  의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물.

청구항 10

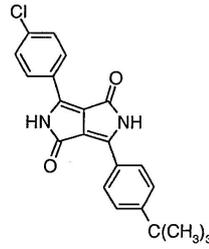


제2항에 따르는 방법으로 수득한, 화학식  의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식



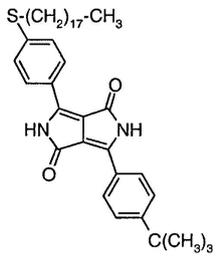
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물.

청구항 11



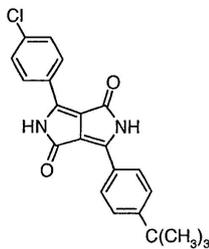
제2항에 따르는 방법으로 수득한, 화학식

의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식



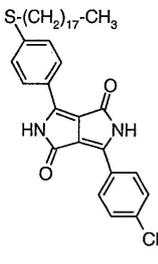
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물.

청구항 12



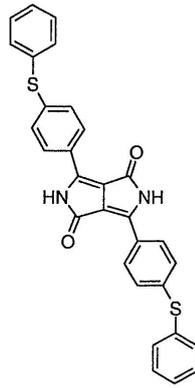
제2항에 따르는 방법으로 수득한, 화학식

의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식



의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물.

청구항 13

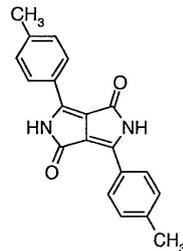


제2항에 따르는 방법으로 수득한, 화학식

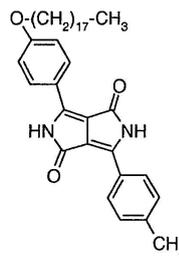


의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물.

청구항 14



제3항에 따르는 방법으로 수득한, 화학식



의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물.

청구항 15

제1항에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 중합체성 착색 입자에 혼입시킴을 포함하는, 중합체성 착색 입자의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

제15항에 따라 제조된 중합체성 착색 입자.

청구항 18

제1항에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 디케토

피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는, 산업용 또는 공업용 표면 피막.

청구항 19

삭제

청구항 20

제1항에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는, 고분자량 중합체 물질을 사용하여 제조된 컬러 필터.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제1항에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 제9항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는, 토너.

명세서

[0001] 본 발명은 열안정성이고 착색에 강한 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 제조방법, 유기 물질의 착색 및 화장품에 있어서의 이의 용도 및 신규한 디케토피롤로피롤 안료 혼합물에 관한 것이다.

[0002] 공지된 안료, 특히 비교적 높은 착색 강도를 특징으로 하는 입자 크기가 비교적 작은 안료는 종종 오늘날의 필요 요건, 특히 예를 들면, 폴리올레핀에서의 이염견뢰도, 내광견뢰도, 내후견뢰도 및 내열견뢰도와 같은 견뢰도 측면에서의 필요 요건을 충분히 만족시키지 못한다. 이는 또한 고도의 투명성 또는 콘트라스트 및 우수한 내열 견뢰도가 요구되는 컬러 필터 분야를 위한 안료에도 적용된다.

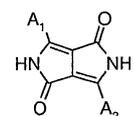
[0003] 본 발명의 문제는, 예를 들면, 부분 결정성 플라스틱에서 매우 우수한 분산성과 우수한 비틀림 거동을 특징으로 하며 간단하고 경제적으로 유리한 제조방법으로 제조할 수 있는, 내열견뢰성이 있고 착색에 강한 투명한 안료를 특히 안료 혼합물의 형태로 이용하는 것이다.

[0004] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 상기한 본 발명의 방법을 사용하여 상기의 유리한 특성을 갖는 안료 혼합물이 수득될 수 있음이 밝혀졌다.

[0005] 따라서, 본 출원은 숙신산 에스테르를 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 니트릴과 반응시킴으로써 화학식 1의 두 가지 이상의 구조적으로 상이한 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이며, 당해 방법은,

상기 반응을 하나 이상의 화학식 2의 화합물의 존재하에서 수행함을 포함한다.

화학식 1



[0006]

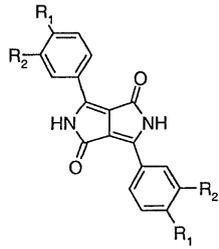
화학식 2



[0007]

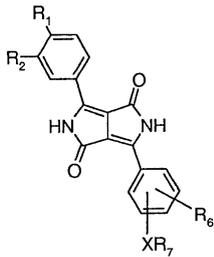
- [0008] 위의 화학식 1 및 2에서,
- [0009] A_1 및 A_2 는 각각 서로 독립적으로 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이고,
- [0010] A 는 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이고,
- [0011] R_3 은 수소, 할로젠, 메틸, 메톡시, $-CF_3$ 또는 $-CN$ 이고,
- [0012] R_4 는 선형이거나 C_3 위쪽으로 임의로 분지된 C_1-C_{30} 알킬, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{24} 아르알킬 라디칼이고,
- [0013] X 는 $-S-$, $-O-$, $-CR_5R_5'$, $-COO-$, $-CONR_5-$, $-SO-$, SO_2- , $-SO_2NR_5-$ 또는 $-NR_5-$ 이고,
- [0014] R_5 및 R_5' 는 각각 서로 독립적으로 수소, 또는 선형이거나 C_3 위쪽으로 임의로 분지된 C_1-C_{30} 알킬, C_6-C_{10} 아릴 또는 C_6-C_{24} 아르알킬 라디칼이다.
- [0015] 화학식 2의 화합물의 양은, 니트릴의 총량을 기준으로 하여, 유리하게는 1 내지 10mol%, 특히 2 내지 6mol%이다.
- [0016] A 는 바람직하게는 방향족 라디칼, 예를 들면, 나프틸 라디칼, 디페닐 라디칼, 또는 특히 페닐 라디칼이다.
- [0017] A_1 은 바람직하게는 방향족 라디칼, 예를 들면, 나프틸 라디칼, 디페닐 라디칼, 또는 특히 페닐 라디칼이다.
- [0018] A_2 는 바람직하게는 방향족 라디칼, 예를 들면, 나프틸 라디칼, 디페닐 라디칼, 또는 특히 페닐 라디칼이다.
- [0019] A , A_1 및 A_2 의 정의에서 나프틸 라디칼은 치환되지 않거나, 각각 서로 독립적으로 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, 페닐, $-CF_3$, $-S$ -페닐 또는 $-SO_2$ -페닐로 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0020] A , A_1 및 A_2 의 정의에서 디페닐 라디칼은 치환되지 않거나, 각각 서로 독립적으로 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, 페닐, $-CF_3$, $-S$ -페닐 또는 $-SO_2$ -페닐로 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0021] A , A_1 및 A_2 의 정의에서 페닐 라디칼은 치환되지 않거나, 각각 서로 독립적으로 할로젠(예: 염소 또는 브롬), C_1-C_4 알킬(예: 메틸, 에틸, n -프로필, 이소프로필, n -부틸, 2급 부틸, 이소부틸 또는 3급 부틸) 또는 C_1-C_4 알콕시(예: 메톡시 또는 에톡시), $-CF_3$, $-CN$, 페닐, $-O$ -아릴(예: 페녹시), $-SO$ -아릴(예: $-SO$ -페닐), $-SO_2$ -아릴(예: $-SO_2$ -페닐) 또는 $-S$ -아릴(예: $-S$ -페닐)로 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0022] A_1 및 A_2 의 정의에서 페닐 라디칼은 바람직하게는, 치환되지 않거나, 각각 서로 독립적으로 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, 페닐, $-CF_3$, $-S$ -페닐 또는 $-SO_2$ -페닐로 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0023] X 는 바람직하게는 $-SO-$, $-O-$, $-SO_2-$ 또는 $-S-$ 이다.
- [0024] X 는 특히 $-SO_2-$, 보다 특히 $-S-$ 이다.
- [0025] R_3 은 바람직하게는 수소이다.
- [0026] 선형이거나 C_3 위쪽으로 임의로 분지된 C_1-C_{30} 알킬로서의 R_4 는 또한, 경우에 따라, 에테르, 아마이드 또는 에스테르 그룹을 함유할 수 있다.
- [0027] 이 경우, 알킬쇄는 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO_2-NH-$, $-CO_2-O-$, $-SO_2-O-$ 또는 $-SO_2-NH-$ 에 의해 1회 이상 차단될 수 있다.
- [0028] R_4 는 바람직하게는 C_8-C_{28} 알킬 라디칼, 특히 선형 $C_{12}-C_{24}$ 알킬 라디칼, 보다 특히 선형 $C_{16}-C_{20}$ 알킬 라디칼, 매우 특히 선형 C_{18} 알킬 라디칼이다.
- [0029] 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태에 의해, 하나 이상의 화학식 3의 디케토피롤로피롤 안료 및 화학식 4와 화학식 5의 구조적으로 상이한 디케토피롤로피롤 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물이 생성된다.

화학식 3



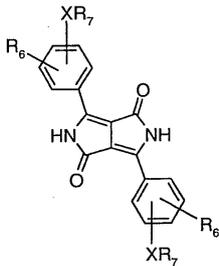
[0030]

화학식 4



[0031]

화학식 5



[0032]

[0033]

[0034]

[0035]

[0036]

[0037]

[0038]

[0039]

[0040]

[0041]

[0042]

[0043]

위의 화학식 3 내지 5에서,

두 개의 치환체 R_1 은 각각 서로 독립적으로 수소, 염소, 브롬, C_1 - C_4 알킬, 메톡시, $-CF_3$, $-CN$, 페닐, $-S$ -아릴 또는 $-SO_2$ -아릴이고,

두 개의 치환체 R_2 는 각각 서로 독립적으로 수소, 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, $-CF_3$ 또는 $-CN$ 이고,

R_6 은 수소, 할로젠, C_1 - C_4 알킬, 메톡시, $-CF_3$ 또는 $-CN$ 이고,

R_7 은 선형이거나 C_3 위쪽으로 임의로 분지된 C_1 - C_{30} 알킬, C_6 - C_{10} 아릴 또는 C_6 - C_{24} 아르알킬 라디칼이고,

X 는 $-S-$, $-O-$, $-CR_5R_5'$, $-COO-$, $-CONR_5-$, $-SO-$, SO_2- , $-SO_2NR_5-$ 또는 $-NR_5-$ 이고,

R_5 및 R_5' 는 각각 서로 독립적으로 수소, 또는 선형이거나 C_3 위쪽으로 임의로 분지된 C_1 - C_{30} 알킬, C_6 - C_{10} 아릴 또는 C_6 - C_{24} 아르알킬 라디칼이다.

R_6 은 바람직하게는 수소이다.

라디칼 XR_7 은 바람직하게는 파라-위치에서 결합된다.

선형이거나 C_3 위쪽으로 임의로 분지된 C_1 - C_{30} 알킬로서의 R_7 은 또한, 경우에 따라, 에테르, 아마이드 또는 에스테르 그룹을 함유할 수 있다.

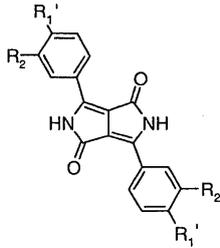
이 경우, 알킬쇄는 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO_2-NH-$, $-CO_2-O-$, $-SO_2-O-$ 또는 $-SO_2-NH-$ 에 의해 1회 이상 차단될 수 있

다.

[0044] R₇은 바람직하게는 C₈-C₂₈ 알킬 라디칼, 특히 선형 C₁₂-C₂₄ 알킬 라디칼, 보다 특히 선형 C₁₆-C₂₀ 알킬 라디칼, 매우 특히 선형 C₁₈ 알킬 라디칼이다.

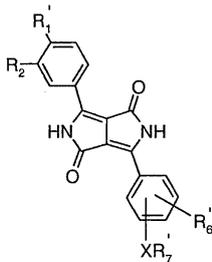
[0045] 본 발명에 따르는 방법의 특히 바람직한 양태에 의해, 하나 이상의 화학식 3a의 디케토피롤로피롤 안료 및 화학식 4a와 화학식 5a의 구조적으로 상이한 디케토피롤로피롤 안료로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물이 생성된다.

화학식 3a



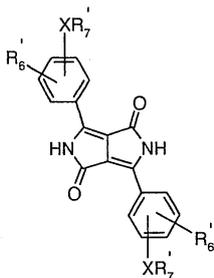
[0046]

화학식 4a



[0047]

화학식 5a



[0048]

[0049] 위의 화학식 3a 내지 5a에서,

[0050] 두 개의 치환체 R₁'는 각각 서로 독립적으로 수소, 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, -CF₃, 페닐, -S-페닐 또는 -CN이고,

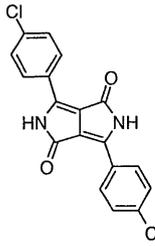
[0051] 두 개의 치환체 R₂는 수소, 염소, 브롬, 메틸, 3급 부틸, 메톡시, -CF₃ 또는 -CN이고,

[0052] R₆'는 수소이고,

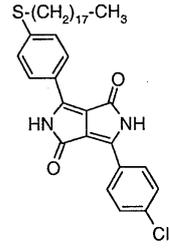
[0053] R₇'는 선형 C₁₆-C₂₀ 알킬 라디칼이다.

[0054] 화학식 3a의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식 4a의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물이 본 발명에서 특히 중요하다.

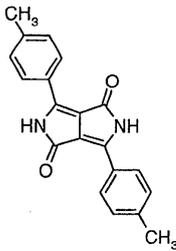
[0055] 본 발명에 따라 제조되는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 중에서,



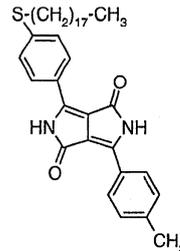
[0056] 화학식 1의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식 2의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 A),



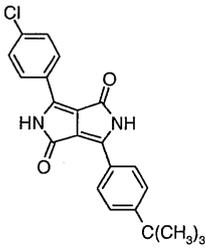
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 A),



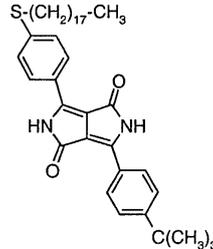
[0057] 화학식 3의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식 4의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 B),



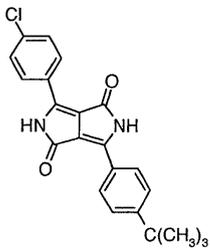
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 B),



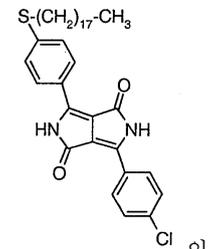
[0058] 화학식 5의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식 6의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 C),



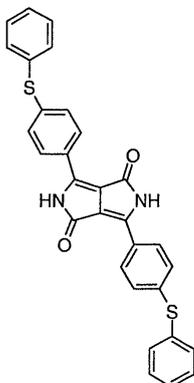
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 C),



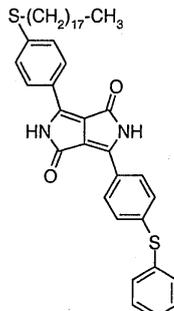
[0059] 화학식 7의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식 8의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 D),



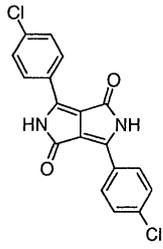
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 D),



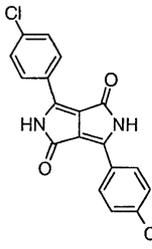
[0060] 화학식 9의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식 10의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 E),



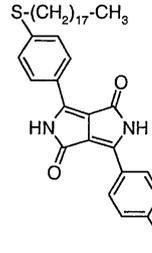
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함하는 혼합물(혼합물 E),



[0061] 화학식 의 디케토피롤로피롤 안료,

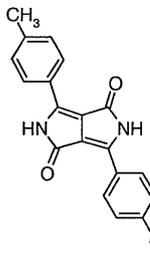


화학식 의 디케토피롤로피롤 안료 및 화학식

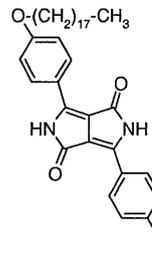


의 디케토피롤로피롤 안료를

포함하는 혼합물(혼합물 F) 및



[0062] 화학식 의 디케토피롤로피롤 안료와 화학식



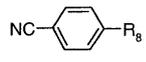
의 디케토피롤로피롤 안료를 포함

하는 혼합물(혼합물 G)이 특히 바람직하다.

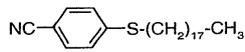
[0063] 혼합물(A), (B), (C), (D), (E), (F) 및 (G)는 신규하며, 본 출원은 이러한 혼합물에 관한 것이기도 하다.

[0064] 하나 이상의 화학식 2의 화합물의 존재하에서 숙신산 에스테르와 하나 이상의 치환되거나 치환되지 않은 방향족 또는 헤테로방향족 니트릴과의 반응은, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제4,720,305호 또는 미국 공개특허공보 제4,579,949호에 기재되어 있는 바와 같이, 승온에서 염기의 존재하에 유기 용매 속에서 디케토피롤로피롤 화합물을 제조하기 위한 일반적으로 공지된 방법에 따라 실시한다.

[0065] 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물(A), (B), (C), (D), (E) 및 (F)의 제조는 일반적으로, 화학식

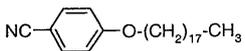


(51)의 화합물(여기서, R₈은 염소, 메틸, 3급 부틸, 페닐 또는 -S-페닐이다)과 화학식



(52)의 화합물로 이루어진 혼합물을 숙신산 디에스테르와 반응시키거나, 화학식 51의 두 개의 구조적으로 상이한 화합물 및 화학식 52의 화합물로 이루어진 혼합물을 숙신산 디에스테르와 반응시킴으로써, 미국 공개특허공보 제4,720,305호에 기재된 방법과 유사하게 실시한다.

[0066] 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물(G)의 제조는 화학식 52의 화합물 대신에 화학식



(53)의 화합물을 사용하여 유사하게 실시한다.

[0067] 또한, 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물(A), (B), (C), (D), (E) 및 (F)의 제조는 제W099/54332호에 기재된 방법과 유사하게 실시할 수도 있다.

[0068] 유기 용매 중의 니트릴의 전체 농도는 통상적으로 5 내지 0.5mol/l의 범위내에서 선택된다.

[0069] 숙신산 디에스테르에 대한 염기의 몰 비는 일반적으로 숙신산 디에스테르 1mol에 대해 염기 0.1 내지 10mol의 범위이다.

[0070] 선택되는 압력은 바람직하게는 대기압이다.

- [0071] 반응 온도는 통상적으로 60 내지 140℃, 바람직하게는 80 내지 120℃이다.
- [0072] 반응 지속 시간은 통상적으로 선택되는 온도에 따라 선택된다. 이는 일반적으로 30분 내지 20시간이다.
- [0073] 통상의 방법, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제4,783,540호 및 미국 공개특허공보 제4,579,949호에 기재되어 있는 바와 같은 방법을 사용하여, 반응 생성물을 양성화에 의해 후처리한 다음 분리할 수 있다.
- [0074] 유기 용매는, 예를 들면, 극성, 비극성, 양성자성 또는 비양성자성 유기 용매일 수 있다. 구체적으로, 사용될 수 있는 용매의 예에는 에테르, 예를 들면, 테트라하이드로푸란, 디옥산 또는 글리콜 에스테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 또는 방향족 탄화수소, 예를 들면, 벤젠 또는 알킬-, 알콕시- 또는 할로-치환된 벤젠, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 아니솔 또는 클로로벤젠, 디클로로- 또는 트리클로로-벤젠, N,N'-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 또는 방향족 N-헤테로사이클릭 화합물, 예를 들면, 피리딘, 피롤린 또는 퀴놀린, 또는 알콜, 예를 들면, 2급 및 3급 알콜, 예를 들면, 3급 부탄올, 2급 아밀 알콜 또는 3급 아밀 알콜, 및 또한 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜이 포함된다. 언급한 용매는 혼합물 형태로도 사용될 수 있다.
- [0075] 사용될 수 있는 염기에는, 예를 들면, 알칼리 금속, 예를 들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨, 또는 이의 수산화물, 예를 들면, 수산화리튬, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨, 또는 이의 알칼리 금속 아미드, 예를 들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨 아미드, 또는 이의 알칼리 금속 수소화물, 예를 들면, 수소화리튬, 수소화나트륨 또는 수소화칼륨, 또는 이의 알칼리 금속 알콜레이트, 특히 C₄-C₁₀ 알칸의 알콜, 예를 들면, 칼슘, 마그네슘, 리튬, 나트륨 또는 칼륨 3급 부틸레이트, 칼륨 3급 아밀레이트, 칼륨 2-메틸-2-펜틸레이트, 칼륨 3-메틸-3-펜틸레이트 또는 칼륨 3-에틸-3-펜틸레이트가 있다.
- [0076] 숙신산 디에스테르는 대칭 또는 비대칭 디에스테르, 바람직하게는 대칭 디에스테르이다. 숙신산 디알킬 에스테르, 예를 들면, 숙신산 디(C₁-C₁₂ 알킬)에스테르, 바람직하게는 숙신산 디(C₁-C₈ 알킬)에스테르, 특히 숙신산 디(C₁-C₅ 알킬)에스테르, 및 또한 숙신산 디아릴 및 숙신산 모노아릴 모노알킬 에스테르(여기서, 아릴은 치환되지 않거나, 예를 들면, 하나 이상의 할로겐 라디칼, C₁-C₆ 알킬 또는 C₁-C알콕시로 치환될 수 있다)를 사용하는 것이 바람직하다. 아릴은 바람직하게는 페닐이다.
- [0077] 숙신산 디에스테르, 예를 들면, 숙신산 디메틸 에스테르, 디에틸 에스테르, 디프로필 에스테르, 디부틸 에스테르, 디펜틸 에스테르, 디헥실 에스테르, 디옥틸 에스테르, 디이소프로필 에스테르, 디헥틸 에스테르, 디-2급 부틸 에스테르, 디-3급 부틸 에스테르, 디-3급 아밀 에스테르, 디[1,1-디메틸부틸]에스테르, 디[1,1,3,3-테트라메틸부틸]에스테르, 디[1,1-디메틸펜틸]에스테르, 디[1-메틸-1-부틸]에스테르, 디[1,1-디메틸펜틸]에스테르, 디[1-메틸-1-에틸-부틸]에스테르, 디[1,1-디에틸프로필]에스테르, 디페닐 에스테르, 디[4-메틸페닐]에스테르, 디[2-메틸페닐]에스테르, 디[4-클로로페닐]에스테르, 디[2,4-디클로로페닐]에스테르 또는 모노에틸 모노페닐 에스테르가 특별히 바람직하다.
- [0078] 상기한 숙신산 디에스테르는 공지되어 있으며, 몇몇 경우에는 시판되고 있는 화합물이다.
- [0079] 경우에 따라, 레올로지-개선 화합물을 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 및 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물에 첨가할 수 있다.
- [0080] 따라서, 본 발명의 추가의 바람직한 양태는 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 및/또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물과 레올로지-개선 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0081] 안료 혼합물의 양에 대한 사용되는 레올로지-개선 화합물의 양은 일반적으로 0.1 내지 20중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%이다.
- [0082] 레올로지-개선 화합물은 공지되어 있으며, 예를 들면, 디케토피롤로피롤 유도체 또는 디케토피롤로피롤 유도체를 포함하는 조성물, 특히 영국 공개특허공보 제2 238 550호, 미국 공개특허공보 제4,791,204호, 미국 공개특허공보 제4,914,211호, 영국 공개특허공보 제430 875호, 미국 공개특허공보 제5,271,759호, 미국 공개특허공보 제5,785,750호 또는 미국 공개특허공보 제5,786,487호에 기재되어 있는 바와 같은 디케토피롤로피롤설폰산 염, 또는 미국 공개특허공보 제5,334,727호, 미국 공개특허공보 제5,200,528호, 미국 공개특허공보 제5,685,901호, 미국 공개특허공보 제5,342,955호, 미국 공개특허공보 제5,424,452호 또는 미국 공개특허공보 제6,066,202호로부터 공지된 바와 같은 아미노-치환된 디케토피롤로피롤, 또는 미국 공개특허공보 제5,482,547호로부터 공지된 바와 같은 실란-치환된 디케토피롤로피롤이다. 레올로지-개선 화합물은 또한, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제

5,145,524호, 미국 공개특허공보 제5,685,901호 또는 미국 공개특허공보 제5,679,148호로부터 공지된 바와 같은 중합체, 미국 공개특허공보 제5,685,901호에 기재된 바와 같은 킬레이트 착물, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제4,880,472호, 미국 공개특허공보 제4,808,230호, 미국 공개특허공보 제4,889,562호, 미국 공개특허공보 제 5,522,925호 또는 미국 공개특허공보 제5,641,350호로부터 공지된 바와 같은 피막으로서 사용되는 무기 화합물, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제5,827,364호로부터 공지된 바와 같은 퀴나크리돈 유도체 또는 유럽 공개특허공보공보 제1 029 899호에 기재된 바와 같은 페틸렌 첨가제이다.

- [0083] 레올로지-개선 화합물은 통상적으로 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 제조 동안 또는 제조 후에 첨가할 수 있다.
- [0084] 디케토피롤로피롤 안료 혼합물은 일반적으로 통상의 혼합방법에 의해 레올로지-개선 화합물과 접촉시킨다.
- [0085] 또한, 본 발명의 바람직한 양태는 본 발명에 따르는 방법으로 수득 가능한 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 레올로지-개선 화합물과 함께 포함하는 조성물에 관한 것이기도 하다.
- [0086] 경우에 따라, 텍스처 개선제가 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0087] 적합한 텍스처 개선제에는, 예를 들면, 탄소수가 12 이상인 지방산, 예를 들면, 특히 스테아르산 또는 베헨산, 스테아르산 또는 베헨산 아미드, 스테아르산 또는 베헨산의 염, 예를 들면, 마그네슘, 아연 또는 알루미늄 스테아레이트 또는 베헤네이트, 4급 암모늄 화합물, 예를 들면, 특히 트리(C₁-C₄)알킬벤질암모늄 염, 예를 들면, 트리메틸-, 트리에틸-, 트리-n-프로필-, 트리-이소프로필-, 트리-n-부틸-, 트리-2급 부틸- 및 트리-3급 부틸-벤질 암모늄 염, 가스제, 예를 들면, 에폭시화 대두유, 왁스, 예를 들면, 폴리에틸렌 왁스, 수지 산, 예를 들면, 아비에트산, 로진 비누(colophony soap), 수소화 또는 이량체화 로진, (C₁₂-C₁₈)파라핀디설포산, 알킬페놀 및 알콜, 예를 들면, 스테아릴 알콜이 포함된다. 또한, 라우릴 아민 및 스테아릴 아민 뿐만 아니라 지방족 1,2-디올, 예를 들면, 1,2-도데칸디올이 적합하다.
- [0088] 바람직한 텍스처 개선제는 라우릴 아민 및 스테아릴 아민, 지방족 1,2-디올, 스테아르산 및 이의 아미드, 염 및 에스테르, 에폭시화 대두유, 왁스 및 수지 산이다.
- [0089] 이러한 첨가제는 본 발명에 따르는 조성물을 제조하기 전, 제조하는 동안 또는 제조한 후에, 본 발명에 따르는 조성물을 기준으로 하여, 0.05 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%의 양으로 첨가될 수 있다.
- [0090] 본 발명에 따르는 방법으로 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 및 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물은 유기 물질, 특히 저분자량 또는 고분자량 유기 물질을 착색하는 데 사용될 수 있다.
- [0091] 따라서, 본 발명의 추가의 양태는 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따르는 방법으로 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 서로 혼합함으로써 유기 물질을 착색하는 방법에 관한것이다.
- [0092] 경우에 따라, 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 제조에서 수득된 생성물을 분산 형태로 전환시킬 수 있다. 이는 자체 공지된 방법으로 달성할 수 있다. 화합물 및 이의 용도에 따라, 착색제를 토너로서 또는 제제 형태로 사용하는 것이 유리한 것으로 판명되었다.
- [0093] 저분자량 유기 물질은, 예를 들면, 광유, 윤활 그리스 또는 왁스일 수 있다.
- [0094] 분자량(M_n)이 10⁴ 내지 10⁸ g/mol인 고분자량 물질은, 예를 들면, 합성 및/또는 천연 성분, 예를 들면, 천연 수지 또는 건성유, 고무 또는 카제인, 또는 변성 천연 성분, 예를 들면, 염소화 고무, 오일-변성 알키드 수지, 비스코스, 또는 셀룰로즈 에테르 또는 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로즈, 셀룰로즈 아세테이트, 프로피오네이트 또는 부티레이트, 셀룰로즈 아세토부티레이트 및 니트로셀룰로즈, 특히 중합, 예를 들면, 중축합 또는 중부가에 의해 수득될 수 있는 바와 같은 완전 합성 유기 중합체(열경화성 플라스틱 및 열가소성 수지)일 수 있다. 중합체류에는, 예를 들면, 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 치환된 폴리올레핀, 예를 들면, 단량체의 중합 생성물, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르, 불소화 중합 생성물, 예를 들면, 폴리플루오로에틸렌 또는 폴리트리플루오로클로로에틸렌 또는 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 혼합된 중합 생성물 및 상기한 단량체의 공중합 생성물이 포함된다. 중부가 및 중축합 수지 중에서, 예를 들면, 포름알데히드와 페놀과의 축합 생성물, 소위 페노플라스트, 및 포름알데히드와 우레아 또는 티오우레아와의 축합 생성물; 멜라민, 소위 아미노플라스트; 표면피복 수지로서 사용되는, 포화(예를 들면, 알키드 수지) 또는 불포화(예를 들면, 멜라산

수지)된 폴리에스테르; 선형 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 옥사이드 또는 실리콘, 및 실리콘 수지를 사용할 수 있다. 고분자량 유기 물질은 또한 부분 결정성 또는 무정형 플라스틱, 예를 들면, LLDPE(선형 저밀도 폴리에틸렌)일 수 있다.

- [0095] "부분 결정성 플라스틱"이란 고화시 작은 결정성 핵 또는 응집체(예를 들면, 스페룰라이트(spherulite) 또는 콰드라이트(quadrite))를 형성하는 플라스틱을 의미하는 것으로 이해되며, 핵형성제(예를 들면, 유기 안료)의 존재하에서만 이를 수행하는 물질을 포함한다.
- [0096] 플라스틱은 분자량(M_w)이 10^4 내지 10^8 g/mol, 바람직하게는 10^5 내지 10^7 g/mol인 열가소성 고분자량 유기 물질일 수 있다. 플라스틱이 부분 결정성인 경우, 이의 결정화도(X_c)는 통상적으로 10 내지 99.9%, 특히 40 내지 99%, 보다 특히 80 내지 99%이다. 바람직한 부분 결정성 플라스틱은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 스티렌 및/또는 디비닐벤젠의 단독중합체, 블록 또는 랜덤 공중합체 및 삼원공중합체, 특히 α -올레핀, 예를 들면, HDPE(고밀도 폴리에틸렌), LDPE(저밀도 폴리에틸렌), 폴리프로필렌 및 폴리스티렌 뿐만 아니라 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 열가소성 이오노머이다. 특히 바람직한 부분 결정성 플라스틱은 폴리올레핀, 특히 고밀도 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이다. 부분 결정성 플라스틱은 또한 통상적인 양의 첨가제, 예를 들면, 안정화제, 형광 증백제, 충전제 및/또는 윤활제를 임의로 포함할 수 있다.
- [0097] 상기한 고분자량 화합물은 플라스틱 매스, 용융물 또는 스피닝 용액의 형태로 개별적으로 존재하거나 혼합물로 존재할 수 있다. 또한, 이들은 단량체 형태이거나, 표면 피막 또는 인쇄 잉크용 필름 형성제 또는 결합체로서 용해된 형태로 중합된 상태, 예를 들면, 비등 아마인유, 니트로셀룰로즈, 알키드 수지, 멜라민 수지 및 우레아-포름알데히드 수지 또는 아크릴 수지일 수 있다.
- [0098] 또한, 본 발명은 인쇄 공정에서의 인쇄 잉크, 플렉소 인쇄, 스크린 인쇄, 포장 인쇄, 보안 색 인쇄, 음각 인쇄 또는 오프셋 인쇄용 잉크 제조, 인쇄의 예비단계 및 직물 날염용 잉크 제조 또는 사무용 또는 가정용이나 그래픽 용도, 예를 들면, 종이 제품, 볼 펜, 펠트-팁 펜, 섬유-팁 펜, 판지, 목재, (목재)스테인, 금속, 스탬프 패드용 잉크 또는 충격 인쇄 공정용 잉크(충격 인쇄 잉크 리본 사용)의 제조,
- [0099] 산업용 또는 공업용 표면 피막, 텍스타일 장식 및 공업 라벨링용 표면 피막, 코일 도료 또는 분체 도료용 표면 피막 또는 자동차 피니쉬용 표면 피막, 하이 솔리드(로우 솔벤트) 수성 또는 금속 페인트용 표면 피막 또는 수성 페인트를 위한 착색 제형용 표면 피막, 광유, 윤활 그리스 또는 왁스용 표면 피막의 제조,
- [0100] 피막, 섬유, 플레이트 또는 성형 기관을 위한 착색 플라스틱의 제조,
- [0101] 디지털 인쇄, 열 왁스 전사 인쇄, 잉크젯 인쇄 또는 열전사 인쇄를 위한 비-충격 인쇄 물질의 제조 및
- [0102] 중합체성 착색 입자, 토너, 건조 카피 토너, 액상 카피 토너 또는 전자사진용 토너의 제조에 있어서의, 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 용도에 관한 것이다.
- [0103] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 잉크에 관한 것이기도 하다.
- [0104] 잉크, 특히 잉크젯 인쇄용 잉크를 제조하는 방법은 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제5,106,412호에 기재되어 있다.
- [0105] 잉크는, 예를 들면, 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 중합체성 분산제와 블렌딩시켜 제조할 수 있다.
- [0106] 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물과 중합체성 분산제를 일반적으로 공지된 블렌딩방법(예를 들면, 교반 또는 혼합)에 따라 수행하는 것이 바람직하며, 강력 혼합기[예를 들면, 상품명 울트라-투락스(Ultra-Turrax[®])]를 사용하는 것이 특히 권장된다.
- [0107] 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 중합체성 분산제와 블렌딩하는 경우, 유기 용매, 특히 수-혼화성 유기 극성, 양성자성 또는 비양성자성 용매, 예를 들면, 알콜 또는 케톤을 사용하는 것이 유리하다.
- [0108] 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 대 잉크의 중량비는, 잉크의 총 중량을 기준으로 하여, 유리하게는 0.0001 내지 75중량%, 특히 0.001 내지 50중량%

범위에서 선택된다.

- [0109] 따라서, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 함께 블렌딩시킴을 포함하는, 잉크의 제조방법에 관한 것이기도 하다.
- [0110] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 착색제에 관한 것이다.
- [0111] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 함께 블렌딩시킴을 포함하는, 착색제의 제조방법에 관한 것이다.
- [0112] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 착색된 플라스틱 또는 중합체성 착색 입자에 관한 것이기도 하다.
- [0113] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 함께 블렌딩시킴을 포함하는, 착색된 플라스틱 또는 중합체성 착색 입자, 특히 내부착색된 플라스틱의 제조방법에 관한 것이다.
- [0114] 고분자량 유기 물질을 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물로 착색시키는 것은, 예를 들면, 이러한 착색제를 임의로 마스터배치 형태로 하여 롤 밀이나 혼합 또는 분쇄 장치를 사용하여 기관에 혼합시킴으로써 수행되며, 그 결과 착색제가 고분자량 물질에 용해되거나 고분자량 물질내에 고르게 분포된다. 이어서, 혼합된 착색제를 포함하는 고분자량 유기 물질을 자체 공지된 방법, 예를 들면, 칼렌더링, 압축 성형, 압출, 스프레드 피복, 방사, 캐스팅 또는 사출 성형에 의해 가공하며, 이로써 착색된 물질이 이의 최종 형태를 획득하게 된다. 착색제의 혼합은 실제 가공 단계 직전에, 예를 들면, 본 발명에 따르는 분말상 착색제와 동시에 과립상 고분자량 유기 물질 및 임의로 부가 성분, 예를 들면, 첨가제를 압출기의 흡입대(intake zone)로 직접적 연속 공급함으로써 실시할 수도 있으며, 압출기의 흡입대에서 가공 직전에 혼합이 이루어진다. 그러나, 일반적으로, 착색제를 미리 고분자량 유기 물질에 혼합하는 것이 보다 균일한 결과를 달성할 수 있기 때문에 바람직할 수 있다. 비-강성 성형물을 제조하거나 취성을 감소시키기 위해, 성형하기 전에 소위 가소제를 고분자량 화합물에 혼입하는 것이 종종 바람직하다. 가소제로서는, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르가 사용될 수 있다. 본 발명에 따르는 방법에서, 가소제는 착색제를 혼입하기 전 또는 혼입한 후에 중합체에 혼입할 수 있다. 또한, 상이한 색조를 성취하기 위해서는, 고분자량 유기 물질에, 본 발명에 따르는 안료 혼합물 또는 안료 조성물 이외에, 백색, 유색 또는 흑색 안료와 같은 구성분을 목적하는 양으로 첨가할 수 있다.
- [0115] 따라서, 본 발명의 추가의 양태는 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 플라스틱과 함께 사출성형법으로 성형함으로써, 착색된, 특히 내부착색된 플라스틱, 특히 부분 결정성 플라스틱을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0116] 사출성형 제형의 구성분은 사출성형기에 공급하기 전에 예비혼합하거나, 개별적으로 동시에 공급할 수 있다. 또한, 두 가지 이상의 성분 및, 경우에 따라, 첨가제를 예비혼합한 다음, 혼합물을 개별적으로 사용되거나 예비혼합될 수 있는 다른 성분과 함께 사출성형기에 공급하는 것도 가능하다.
- [0117] 본 발명에 따르는 방법의 특정 양태는 마스터배치에서 실시하는 것에 관한 것이다.
- [0118] 마스터배치에서, 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 농도는, 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물과 플라스틱의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5 내지 70중량%이다.
- [0119] 표면 피막 및 인쇄 잉크를 착색시키기 위해, 고분자량 유기 물질과 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을, 임의로 첨가제, 예를 들면, 충전제, 염료, 안료, 건조제 또는 가소제와 함께, 동일한 유기 용매 또는 용매 혼합물에 고르게 분산시키거나 용해시킨다. 개별 성분들을 별도로 분산 또는 용해시키거나, 이들 중의 다수를 함께 분산 또는 용해시킨 다음, 모든 성분을 배합하는 과정을 사용하는 것도 가능하다. 가공은 통상적인 방법, 예를 들면, 분무, 필름 피복 또는 다수의 인쇄 방법 중의 하나에 따라 실시하며, 표면 피막 또는 인쇄 잉크를, 경우에 따라 미리 건조시킨 후에, 열 또는 조사

에 의해 경화시키는 것이 유리하다. 착색시키고자 하는 고분자량 물질이 표면 피막인 경우, 이는 통상의 표면 피막 또는 전문 표면 피막, 예를 들면, 자동차 피니쉬일 수 있다.

- [0120] 열가소성 플라스틱, 특히 섬유 형태의 열가소성 플라스틱 뿐만 아니라 인쇄 잉크를 착색시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 따라 착색시키기에 적합한 바람직한 고분자량 유기 물질은 유전율이 2.5 이상인 매우 일반적인 중합체, 특히 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리스티렌(PS), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 및 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS)이다. 특히 바람직한 것은 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리스티렌 및 PMMA이다. 보다 특히 바람직한 것은 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 PMMA, 특히 테레프탈산의 중축합에 의해 제조될 수 있는 방향족 폴리에스테르, 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBTP)이다.
- [0121] 저분자량 유기 물질, 예를 들면, 광유, 윤활 그리스 및 왁스를 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 사용하여 착색시키는 것도 특별히 바람직하다.
- [0122] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 비-충격 인쇄 물질에 관한 것이다.
- [0123] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 함께 블렌딩시킴을 포함하는, 비-충격 인쇄 물질의 제조방법에 관한 것이다.
- [0124] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 토너에 관한 것이다.
- [0125] 또한, 본 발명은 고분자량 유기 물질과 착색학적 유효량의 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 함께 블렌딩시킴을 포함하는, 토너의 제조방법에 관한 것이다.
- [0126] 본 발명에 따르는 방법의 특정 양태에서, 토너, 페인트, 잉크 또는 착색된 플라스틱은 토너, 페인트, 잉크 또는 착색된 플라스틱의 마스터배치를 롤 밀이나 혼합 또는 분쇄 장치 속에서 가공함으로써 제조된다.
- [0127] 또한, 본 발명은 투명 기관에 착색된 본 발명에 따르는 착색된 고분자량 중합체 물질을 착색 매질로서 사용함을 포함하여, 착색 매질을 사용하여 방사선의 일부의 선택적 흡수에 의해 가시광선 범의 스펙트럼을 개질시키는 방법에 관한 것이기도 하다.
- [0128] 따라서, 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 고분자량 중합체 물질을 사용하여 제조된 컬러 필터에 관한 것이기도 하다.
- [0129] 적색, 청색 및 녹색 안료를 적절한 기관, 예를 들면, 무정형 구조에 순차적으로 적용하여 컬러 필터를 제조하는 것은 영국 공개특허공보 제2 182 165호에 기재되어 있다. 컬러 필터는, 예를 들면, 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 포함하는 잉크, 특히 인쇄 잉크를 사용하여 피복시킬 수 있거나, 예를 들면, 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물을 화학, 열 또는 광분해에 의해 구조화 가능한 고분자량 물질과 혼합하여 제조할 수 있다. 나머지 제조과정은, 예를 들면, 유럽 특허공보 제654 711호와 유사하게, 기관, 예를 들면, LCD에 적용한 다음 광구조화 및 현상시켜 실시할 수 있다. 컬러 필터의 제조방법이 기재되어 있는 추가의 문헌은 미국 공개특허공보 제5,624,467호이다.
- [0130] 본 발명에 따르는 컬러 필터는, 특히 투명성, 투과도 및 열안정성 측면에서 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이 또는 전기발광 디스플레이(이는 예를 들면, 능동(트위스티드 네마틱) 또는 수동(수퍼-트위스티드 네마틱) 강유전성 디스플레이, 발광 다이오드일 수 있다)에서 탁월한 결과를 나타내면서 사용될 수 있다.
- [0131] 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 착색학적 유효량이란, 본 발명에서는, 착색시키고자 하는 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.0001 내지 99.99중량%, 바람직하게는 0.001 내지 50중량%, 특히 0.01 내지 50중량%를 의미한다.
- [0132] 특히, 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물은, 예를 들면, 열가소성 또는 열경화성 플라스틱 물질, 섬유, 표면 피막 또는 인쇄 잉크에서,

선명한 색상, 높은 착색 강도, 높은 포화도 및 매우 높은 투명도, 이염, 마찰, 일광 및 기후에 대한 우수한 견뢰도, 매우 양호한 열안정성 및 우수한 광택을 특징으로 하는 것으로 밝혀졌다.

- [0133] 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물은 또한 향장학적 제제 또는 조성물에도 사용될 수 있다. 사용되는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물의 양은 향장학적 제제 또는 조성물의 성질에 따라 좌우될 것이다. 통상적으로, 향장학적 제제 또는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 0.0001 내지 50중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25중량%가 사용될 것이다.
- [0134] 또한, 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 이외에, 향장학적 제제 또는 조성물에서 통상적으로 사용되는 기타의 안료, 고니오크로매틱 안료(goniochromatic pigment) 및/또는 염료를 사용하는 것도 통상적이다. 이러한 무기 또는 유기 안료 및/또는 염료는, 향장학적 제제 또는 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 0 내지 25중량%, 바람직하게는 2 내지 15중량%의 양으로 사용된다. 이러한 무기 안료의 예에는 티탄, 지르코늄 또는 세륨 산화물 및 아연, 철 또는 크롬 산화물 또는 철(III) 블루(ferric blue)가 포함될 수 있다. 바람직한 유기 안료는, 예를 들면, 산 염료의 갈슘, 바륨, 지르코늄 또는 알루미늄 염이다.
- [0135] 경우에 따라, 안료를 표면 개질된 안료, 예를 들면, 퍼플루오로알킬 포스페이트, 메틸폴리실록산, 메틸 하이드로젠 폴리실록산 또는 키토산에 의해 개질된 안료의 형태로 사용할 수 있다. 적절한 개질된 안료가, 예를 들면, 문헌[참조; B. G. Hays, Am. Inkmaker, (June, 1984) 28, (Oct., 1986) 13 and (Nov. 1990) 28]에 기재되어 있다. 또한, 안료는 미국 공개특허공보 제4,783,540호 및 미국 공개특허공보 제4,810,304호에 기재되어 있는 바와 같이 고용체 형태로 사용될 수도 있다.
- [0136] 이러한 임의로 개질된 안료는 안료 제제의 형태로 유리하게 사용되며, 여기서 안료는 이미 분산된 형태로 존재한다. 적합한 제제가, 예를 들면, 문헌[참조; W. Herbst, K. Hunger: Industrielle organische Pigmente, VCH Verlagsgesellschaft 1995, pages 92 ff]에 기재되어 있다.
- [0137] 따라서, 본 발명의 추가의 양태는, 총 중량을 기준으로 하여,
- [0138] 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물(a) 0.0001 내지 20중량%와
- [0139] 향장학적으로 적합한 담체 물질(b) 80 내지 99.9999중량%를 포함하는, 향장학적 제제 또는 조성물에 관한 것이다.
- [0140] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물에 적합한 담체 물질은 이러한 제형에서 사용되는 통상적인 물질이다.
- [0141] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물은, 예를 들면, 스틱, 연고, 크림, 에멀전, 현탁액, 분산액, 분말 또는 용액 형태일 수 있다. 이러한 향장학적 제제 또는 조성물은, 예를 들면, 립스틱, 마스크라 제제, 블러셔, 아이섀도, 파운데이션, 아이라이너, 파우더 또는 매니큐어이다.
- [0142] 제제가 스틱 형태, 예를 들면, 립스틱, 아이섀도, 블러셔 또는 파운데이션인 경우, 이러한 제제의 상당 부분은 지방 성분으로 이루어지며, 이러한 지방 성분은 하나 이상의 왁스, 예를 들면, 오조케라이트(ozokerite), 라놀린, 라놀린 알콜, 수소화 라놀린, 아세틸화 라놀린, 라놀린 왁스, 밀랍, 칸텔릴라 왁스, 미세결정성 왁스, 카노바 왁스, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 코코아 버터, 라놀린 지방산, 바셀린, 모노-, 디- 또는 트리-글리세라이드 또는 25°C에서 고체인 이의 지방산 에스테르, 실리콘 왁스, 예를 들면, 메틸옥타데칸-옥시폴리실록산 및 폴리(디메틸실록시)스테아르옥시실록산, 스테아르산 모노에탄올아민, 콜로판 및 이의 유도체, 예를 들면, 글리콜 아비에테이트 및 글리세롤 아비에테이트, 25°C에서 고체인 수소화 오일, 당 글리세라이드 및 갈슘, 마그네슘, 지르코늄 및 알루미늄의 올레에이트, 미리스테이트, 라놀레이트, 스테아레이트 및 디하이드록시스테아레이트로 이루어질 수 있다.
- [0143] 지방 성분은 또한 하나 이상의 왁스와 하나 이상의 오일과의 혼합물로 이루어질 수 있으며, 이 경우, 예를 들면, 파라핀유, 퓨어셀린유(purcelline oil), 퍼하이드로스크왈렌, 스위트 아몬드유, 아보카도유, 칼로필룸유, 파마자유, 참기름, 호호바유, 비점이 310 내지 410°C인 광유, 실리콘유, 예를 들면, 디메틸폴리실록산, 리놀레일 알콜, 리놀레닐 알콜, 올레일 알콜, 곡물유(cereal grain oil), 예를 들면, 맥아유, 알콜 및 폴리알콜(예를 들면, 글리콜 및 글리세롤)의 이소프로필 라놀레이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸

미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 헥사데실 스테아레이트, 부틸 스테아레이트, 데실 올레레이트, 아세틸 글리세라이드, 옥타노에이트 및 데카노에이트, 알콜 및 폴리알콜의 리시놀레에이트, 예를 들면, 세틸 알콜, 이소스테아릴 알콜, 이소세틸 라놀레이트, 이소프로필 아디페이트, 헥실 라우레이트 및 옥틸 도데칸올이 적합하다.

- [0144] 스틱 형태의 이러한 제제 중의 지방 성분은, 제제의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 99.91중량% 이하를 차지할 수 있다.
- [0145] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물은 추가의 구성분, 예를 들면, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 모노알칸올아미드, 비착색된 중합체성 무기 또는 유기 충전제, 방부제, UV 필터 또는 화장품에 통상적으로 사용되는 기타의 보조제 및 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0146] 이들은, 예를 들면, 천연 또는 합성 또는 부분 합성 디- 또는 트리-글리세라이드, 광유, 실리콘유, 왁스, 지방 알콜, 게르베 알콜(guerbet alcohol) 또는 이의 에스테르, 일광 차단 필터(sun-protection filter)를 포함한 친유성 향장학적 활성 성분 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0147] 피부용 화장품에 적합한 친유성 향장학적 활성 성분, 활성 성분 조성물 또는 활성 성분 추출물은 피부 또는 국소 용도를 위해 승인된 성분 또는 이의 혼합물이다.
- [0148] 예를 들면, 다음의 성분들을 언급할 수 있다:
- [0149] - 피부 표면 및 모발의 세정 작용을 갖는 활성 성분: 이들은 피부를 세정하는 역할을 하는 모든 성분, 예를 들면, 오일, 비누, 합성 세제 및 고체 성분을 포함한다;
- [0150] - 탈취 및 발한-억제 작용을 갖는 활성 성분: 이들은 알루미늄 염 또는 아연 염을 기본으로 하는 발한방지제, 살균성 또는 제균성 탈취 성분, 예를 들면, 트리클로산, 헥사클로펜, 알콜 및 양이온 성분, 예를 들면, 4급 암모늄 염을 포함하는 탈취제 및 냄새 흡수제, 예를 들면, 그릴로신(Grillocin[®])(아연 리시놀레에이트와 각종 첨가제와의 배합물) 또는 트리에틸 시트레이트(임의로, 항산화제, 예를 들면, 부틸 하이드록시톨루엔과 배합) 또는 이온 교환 수지;
- [0151] - 일광을 차단하는 활성 성분(UV 필터): 적합한 활성 성분은 일광으로부터 UV 방사선을 흡수하여 이를 열로 전환시킬 수 있는 필터 성분(썬스크린)이며, 목적하는 작용에 따라, 다음의 일광 차단제가 바람직하다: 피부 변색(sunburn)을 유발하는 약 280 내지 315nm 범위의 고에너지 UV 방사선을 선택적으로 흡수하고 보다 높은 파장 범위, 예를 들면, 315 내지 400nm(UV-A 범위)의 파장을 투과하는 일광 차단제(UV-B 흡수제) 뿐만 아니라 315 내지 400nm의 UV-A 범위의 장파장 방사선만을 흡수하는 일광 차단제(UV-A 흡수제);
- [0152] 적합한 일광 차단제는, 예를 들면, p-아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 벤조페논 유도체, 디벤조일메탄 유도체, 디페닐 아크릴레이트 유도체, 벤조푸란 유도체, 하나 이상의 유기 규소 라디칼을 포함하는 중합체성 UV 흡수제, 신남산 유도체, 캄포르 유도체, 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 페닐벤즈이미다졸 설펜산 및 이의 염, 멘틸 안트라닐레이트, 벤조트리아졸 유도체 및/또는 산화알루미늄- 또는 이산화규소-피복된 TiO₂, 산화아연 및 운석으로부터 선택된 무기 미세안료로부터의 유기 UV 흡수제이다;
- [0153] - 곤충을 방지하는 활성 성분(방충제)은 곤충이 피부에 닿아서 활동하게 되는 것을 방지하는 제제이다; 이들은 곤충을 몰아내고 서서히 증발한다; 가장 빈번하게 사용되는 방충제는 디에틸 톨루아미드(DEET)이다; 기타의 통상적인 방충제는, 예를 들면, 문헌[참조; W. Raab and U. Kindl, "Pflegekosmetik", Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991, page 161]에서 찾아볼 수 있다;
- [0154] - 화학적 및 기계적 영향으로부터 보호하기 위한 활성 성분: 이들은 피부와 외부 유해 성분 사이에 장벽을 형성하는 모든 물질, 예를 들면, 파라핀유, 실리콘유, 식물유, PCL 제품 및 수용액으로부터 보호하기 위한 라놀린, 필름 형성제, 예를 들면, 나트륨 알기네이트, 트리에탄올아민 알기네이트, 유기 용매의 작용으로부터 보호하기 위한 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 셀룰로즈 에테르, 또는 심각한 기계적 응력으로부터 피부를 보호하기 위한 "윤활제"로서의 광유, 식물유 또는 실리콘유를 기본으로 하는 성분을 포함한다;
- [0155] - 보습 성분: 다음의 성분들이, 예를 들면, 수분-조절제(보습제)로서 사용된다: 나트륨 락테이트, 우레아, 알콜, 소르비톨, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 콜라겐, 엘라스틴 및 하이알루론산;
- [0156] - 각질화방지 효과(keratoplastic effect)를 갖는 활성 성분: 벤조일 퍼옥사이드, 레티노산, 콜로이드성 황 및 레조르신올;

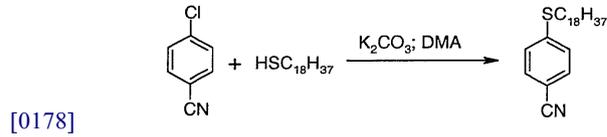
- [0157] - 트리클로산 또는 4급 암모늄 화합물과 같은 항미생물제;
- [0158] - 피부에 적용하기에 적합한 오일상 또는 오일-가용성 비타민 또는 비타민 유도체: 예를 들면, 비타민 A(유리산 또는 이의 유도체 형태의 레티놀), 판텐올, 판토텐산, 엽산 및 이들의 배합물, 비타민 E(토코페롤), 비타민 F, 필수 지방산 또는 니아신아미드(니코틴산 아미드);
- [0159] - 비타민계 태반 추출물: 특히 비타민 A, C, E, B₂₁, B₁₂, 엽산 및 비오틴, 아미노산 및 효소 뿐만 아니라 미량 원소인 마그네슘, 규소, 인, 칼슘, 망간, 철 또는 구리의 화합물을 포함하는 활성 성분 조성물;
- [0160] - 스킨 리페어 착물: 비피더스 그룹의 박테리아의 불활성되고 봉쇄된 배양액으로부터 수득 가능하다;
- [0161] - 식물 및 식물 추출물: 예를 들면, 아르니카, 알로에, 송라류(beard lichen), 아이비, 췌기풀(stinging nettle), 인삼, 해나, 카밀레, 금잔화, 로즈마리, 셀비어, 속새(horsetail) 또는 타임;
- [0162] - 동물 추출물: 예를 들면, 로얄 젤리, 프로폴리스, 단백질 또는 흥선 추출물;
- [0163] - 피부에 적용하기에 적합한 향장학적 오일: 미글리올(Miglyol) 812 유형의 중성유, 살구씨유(apricot kernel), 아보카도유, 바바수유(babassu oil), 면실유, 보라지유(borage oil), 영경퀴유, 낙화생유, 감마-오리자놀, 로브힙 종자유(rosehip seed oil), 대마유, 헤이즐릿유, 까치밥나무종자유(blackcurrant-seed oil), 호호바유, 버찌씨유, 연어유, 아마인유, 옥수수 종자유, 마카다미아 너트유(macadamia nut oil), 아몬드유, 달맞이꽃 종자유, 밍크유, 올리브유, 피칸 너트유, 복숭아씨유, 피스타치오 너트유, 채종유(rape oil), 벼 종자유(rice-seed oil), 피마자유, 잇꽃유, 참기름, 대두유, 해바라기유, 티트리 오일(tea tree oil), 포도씨유 또는 맥아유.
- [0164] 스틱 형태의 제제는 바람직하게는 무수 상태이지만, 특정 경우에 다수는 소정량의 물을 포함하며, 일반적으로 물의 양은 향장학적 제제의 총 중량을 기준으로 하여 40중량%를 초과하지 않는다.
- [0165] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물이 반고형 생성물 형태인 경우, 즉 연고 또는 크림 형태인 경우에도 마찬가지로 무수 또는 수성일 수 있다. 이러한 제제 및 조성물은, 예를 들면, 마스카라, 아이라이너, 파운데이션, 블러셔, 아이섀도 또는 눈 주위 씨클 컨실러이다.
- [0166] 이러한 연고 또는 크림이 수성인 경우, 이들은 특히, 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 이외에 지방 상 1 내지 98.8중량%, 수성 상 1 내지 98.8중량% 및 유화제 0.2 내지 30중량%를 포함하는 유중수형 또는 수중유형 에멀전이다.
- [0167] 이러한 연고 및 크림은 또한 추가의 통상적인 첨가제, 예를 들면, 향료, 향산화제, 방부제, 겔형성제, UV 필터, 착색제, 안료, 진주박, 비착색 중합체 뿐만 아니라 무기 또는 유기 충전제를 포함할 수 있다.
- [0168] 제제가 분말 형태인 경우, 이들은 실질적으로 무기질 또는 무기 또는 유기 충전제, 예를 들면, 톨컴(talcum), 카올린, 전분, 폴리에틸렌 분말 또는 폴리아미드 분말 뿐만 아니라 보조제, 예를 들면, 결합제, 착색제 등으로 이루어진다.
- [0169] 이러한 제제도 마찬가지로 화장품에서 통상적으로 사용되는 각종 보조제, 예를 들면, 향료, 산화방지제, 방부제 등을 포함할 수 있다.
- [0170] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물이 매니큐어인 경우, 이들은 실질적으로 용매 시스템 중의 용매 형태의 천연 또는 합성 중합체 및 니트로셀룰로스로 이루어질 수 있으며, 여기서 용액은 기타의 보조제, 예를 들면, 진주박을 포함할 수 있다.
- [0171] 이러한 양태에서, 착색 중합체는 약 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다.
- [0172] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물은 또한 모발을 염색하는 데에도 사용될 수 있으며, 이 경우 화장품 산업에서 통상적으로 사용되는 기재 성분과 본 발명에 따라 제조된 하나 이상의 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물로 이루어진 샴푸, 크림 또는 겔 형태로 사용된다.
- [0173] 본 발명에 따르는 향장학적 제제 및 조성물은 통상의 방법으로, 예를 들면, 성분들을 함께 혼합 또는 교반하고, 임의로 혼합물이 용융되도록 혼합함으로써 제조한다.
- [0174] 향장학적 제제 및 조성물에 적합한 제형이, 예를 들면, 제W0-A-00/33795호, 제9면 내지 제20면에 기재되어 있다. 상기 문헌에 기재된 17개의 제형 예도 본 발명에 따라 제조된 디케토피롤로피롤 안료 혼합물 또는 본 발

명에 따르는 디케토피롤로피롤 안료 혼합물에 적합하며, 상기 문헌에 제시된 디케토피롤리피롤(DPP) 안료 대신에 후자가 동일한 농도로 사용된다.

[0175] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 달리 언급하지 않는 한, 부는 중량부이고, %는 중량%이다. 온도는 섭씨로 나타낸다. 중량부와 용적부와의 관계는 g과 cm³와의 관계와 동일하다.

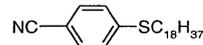
[0176] 실시예 1:

[0177] 하기 반응식에 따른 옥타데실-티오-벤조니트릴의 제조



[0179] 온도계, 기계적 교반기, 적하 깔때기 및 환류 응축기가 장착된 750ml 5구 실펀화 플라스크 속에서 불활성 대기 하에 반응을 실시한다. 1-옥타데칸티올 100.00g(0.35mol, 1.0당량)을 30℃에서 디메틸아세트아미드(DMA) 200ml에 용해시키고, 25분에 걸쳐 디메틸아세트아미드 200ml 중의 p-클로로벤조니트릴 48.18g(0.35mol, 1.0당량)과 미분된 탄산칼슘 67.72g(0.49mol, 1.4당량)의 백색 현탁액에 가한다. 이어서, 반응 혼합물을 135℃로 가열하여 이 온도에서 4시간 동안 교반한다. 이어서, 온도를 80℃로 낮추고, 반응 혼합물을 16시간 동안 교반하여 반응을 완료시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 물 1600.0g에 붓는다. 1시간에 걸쳐 석출된 백색 결정성 고

체를 여과하여 70℃, 200mbar에서 건조시킨다. 화학식

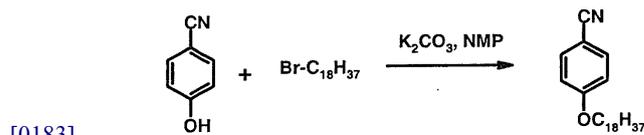


(52)의 화합물 122.6g(이론치의 90.4%)이 수득된다.

[0180] 화학식 (52)의 화합물은 또한 문헌[참조; S. Karlsson, A. Hallberg and S. Gronowitz, J. Organomet. Chem. 1992, 430, 1, 53-60]에 공개된 방법과 유사하게 또는 문헌[참조; W. H. Roark, B. D. Roth, A. Holmes, B. K. Trivedi, K. A. Kieft, A. D. Essenburg, B. R. Krause and R. L. Stanfield, J. Med. Chem. 1993, 36, 1662-1668]에 공개된 방법과 유사하게 또는 문헌[참조; D. A. Shirley and W. H. Reedy, J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73,4885-4886]에 공개된 방법과 유사하게 4-머캅토벤조니트릴을 출발 물질로 하여 제조할 수도 있다.

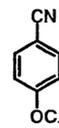
[0181] 실시예 1B :

[0182] 하기 반응식에 따른 4-옥타데실옥시벤조니트릴의 제조



[0184] 750ml 실펀화 플라스크 속에서, 4-하이드록시벤조니트릴 30.0g(0.252mol), 1-브로모옥타데칸 84.0g(0.252mol) 및 미분된 탄산칼슘 48.7g(0.353mol)을 질소 대기하에 N-메틸피롤리돈(NMP) 200ml에 도입하여 교반하면서 120℃에서 가열한다. 15시간 동안 교반한 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 물 2L에 부으며, 이때 밝은 베이지색

고체가 석출되는데, 이를 여과하여 물로 세척한다. 60℃, 150mbar에서 건조시킨 후, 화학식

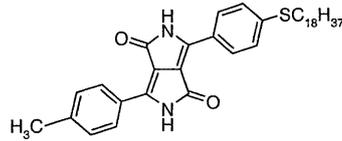


(53)의 무색 결정성 고체 90.8g(이론치의 97%)이 수득된다.

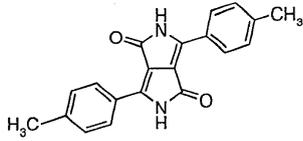
[0185] 실시예 2:

[0186]

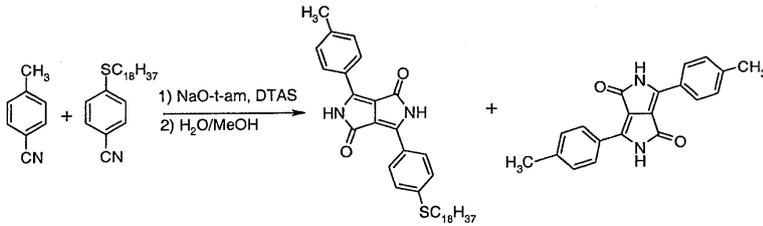
하기 반응식에 따른, 화학식



(100)의 안료와 화학식



(101)의 안료를 포함하는 혼합물의 제조



[0187]

[0188]

온도계, 기계적 교반기, 적하 깔때기 및 환류 응축기가 장착된 750ml 5구 설봉화 플라스크 속에서 불활성 대기 하에 반응을 실시한다. 양성자화 및 컨디셔닝 단계는 온도계, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 장착된 2.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 실시한다.

[0189]

나트륨 24.8g(1.08mol, 4.0당량)을 112℃에서 3급 아밀 알콜 400ml와 촉매량의 Fe(III)Cl₃의 용액에 가한다. 나트륨을 112℃에서 40분에 걸쳐 용해시키면, 나트륨 3급 아밀레이트와 H₂가 형성된다. 이어서, 생성된 용액에 p-톨루이트릴 62.0g(0.53mol, 1.96당량) 및 p-옥타데실티오벤조니트릴 4.2g(0.01mol, 0.04당량)을 가한 다음, 105℃에서 5시간에 걸쳐 숙신산 디-3급 아밀 에스테르 92.2g(0.31mol, 1.15당량)을 가한다. 반응 혼합물을 105℃에서 추가로 2시간 동안 교반하여 밤색 실온으로 냉각시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 물 450ml와 메탄올 450ml의 용액에 (실온에서) 15분에 걸쳐 가한다. 생성된 혼합물을 32℃로 가열하여 이 온도에서 4.5시간 동안 교반한다. 적색 침전물을 여과하여 메탄올 500ml와 물 500ml로 세척하고 80℃, 200mbar에서 건조시킨다. 화학식(100)의 안료와 화학식(101)의 안료를 포함하는 적색 혼합물 75.2g(이론치의 약 87%)이 수득된다.

[0190]

실시예 2B:

[0191]

나트륨 24.83g(1.08mol), FeCl₃ 스파툴라 팁 및 3급 아밀 알콜 400ml의 혼합물을 750ml 설봉화 플라스크 속에서 질소 대기하에 환류시킨다. 생성된 투명 용액에 4-톨루이트릴 59.47g(0.508mol)과 4-옥타데실티오벤조니트릴 12.56g(0.0324mol)을 교반하면서 가한다. 이어서, 숙신산 디-3급 아밀 에스테르 97.7ml(0.311mol)를 5시간에 걸쳐 가한다. 첨가를 완료한 후, 생성된 짙은 적색 현탁액을 환류하에 추가로 2시간 동안 교반한 다음, 실온으로 냉각시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 45분에 걸쳐 물/얼음 450g과 메탄올 450ml와의 혼합물에 가하며, 이 동안 온도는 20℃ 이상으로 승온되지 않으며, 이어서 83℃에서 4.5시간 동안 환류하에 교반하여 반응을 완료시킨다. 이러한 방법으로 수득된 안료 조성물을 여과하고 메탄올과 물로 세척한다. 진공하에 80℃에서 밤새 건조시켜, 화학식(100)의 안료와 화학식(101)의 안료를 포함하는 안료 혼합물 77.7g(이론치의 82.5%)을 수득하며, 이는 PVC에서 투명한 적색을 나타낸다.

[0192]

실시예 2C 내지 2E:

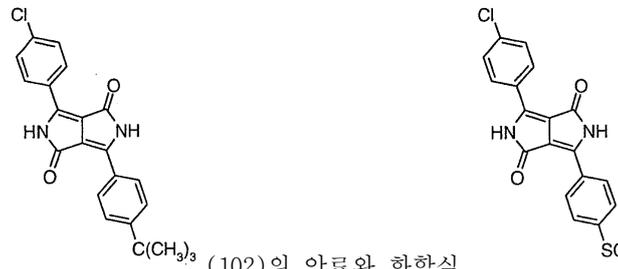
[0193]

실시예 2C 내지 2E는 4-옥타데실티오벤조니트릴을 하기 표에 제시된 니트릴로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1A와 유사한 방법으로 제조한다.

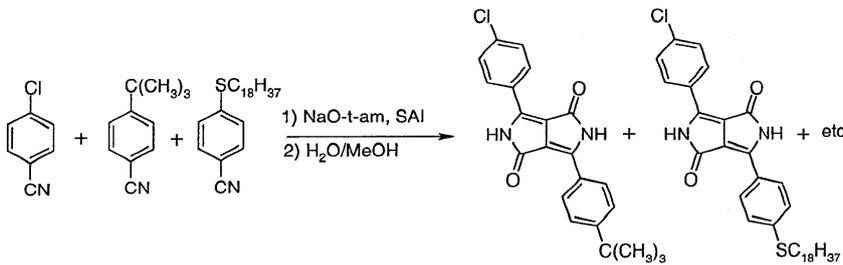
[0194]

실시예	니트릴	수율	PVC에서의 색상
2C	4-데실티오벤조니트릴	이론치의 82%	투명한 적색
2D	4-데실옥시벤조니트릴	이론치의 82%	투명한 적색
2E	4-옥타데실옥시벤조니트릴	이론치의 81%	투명한 적색

[0195] 실시예 3:



[0196] 하기 반응식에 따른, 화학식 (102)의 안료와 화학식 (103)의 안료를 포함하는 혼합물의 제조



[0197]

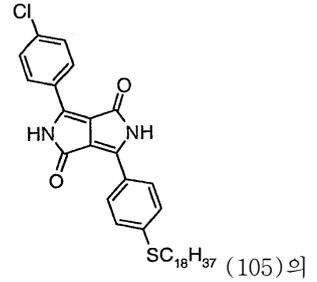
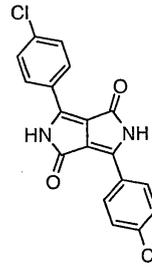
[0198] 온도계, 기계적 교반기, 적하 깔때기 및 환류 응축기가 장착된 1.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 불활성 대기하에 반응을 실시한다. 양성자화 및 컨디셔닝 단계는 온도계, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 장착된 2.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 실시한다.

[0199] 나트륨 24.8g(1.08mol, 4.0당량)을 112°C에서 3급 아밀 알콜 170ml와 촉매량의 Fe(III)Cl₃의 용액에 가한다. 나트륨을 112°C에서 40분에 걸쳐 용해시키면, 나트륨 3급 아밀레이트와 H₂가 형성된다. 이어서, 생성된 용액에 p-(3급 부틸)벤조니트릴 34.46g(0.22mol, 0.8당량)을 가한다. 이어서, p-클로로벤조니트릴 44.64g(0.32mol, 1.2당량), p-옥타데실티오벤조니트릴 8.4g(0.02mol, 0.08당량) 및 숙신산 디이소프로필 에스테르 59.12g(0.30mol)을 60°C에서 3급 아밀 알콜 100ml에 용해시키고 3.3시간에 걸쳐 반응 혼합물에 가한다. 첨가한 지 1시간내에는 내부 온도가 105°C로 유지되지만, 이후 95°C로 낮아진다. 추가로 숙신산 디이소프로필 에스테르 10.95g(0.05mol, 0.2당량)을 1시간에 걸쳐 가하고 반응 혼합물을 95°C에서 추가로 1시간 동안 교반하여 밤새 실온으로 냉각시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 물 1062g과 메탄올 213g의 용액에 (실온에서) 20분에 걸쳐 가한다. 생성된 혼합물을 76°C로 가열하여 이 온도에서 4시간 동안 교반한다. 이어서, 질은 적색 침전물을 여과하여 메탄올 5L와 물 5L로 세척하고 80°C, 200mbar에서 건조시킨다. 화학식(102)의 안료와 화학식(103)의 안료를 포함하는 혼합물 81.5g(이론치의 약 80%)이 수득된다.

[0200] 실시예 4:

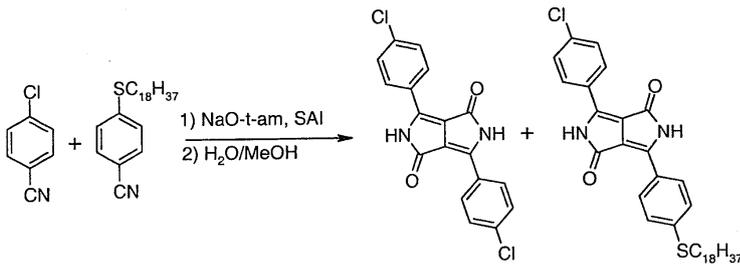
[0201] 나트륨 22.94g(0.998mol)과 3급 아밀 알콜 199.6g과의 혼합물을 110 내지 115°C의 온도에서 밤새 환류시킨다. 생성된 투명 용액을 105°C에서 교반하고, 이 용액에 p-클로로벤조니트릴 66.21g(0.481mol), p-옥타데실벤조니트릴 12.01g(0.031mol) 및 3급 아밀 알콜 121.93g에 용해시킨 숙신산 디이소프로필 에스테르 64.22g(0.317mol)의 혼합물을 3시간에 걸쳐 적가한다; 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물을 4시간 동안 교반한다.

[0202] 이어서, 반응 혼합물을 23°C로 냉각시키고, 25 내지 30°C에서 물 422ml와 메탄올 422ml와의 혼합물에 붓는다; 이어서, 이를 78°C로 가열하고(환류), 이 온도에서 6시간 동안 유지시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 형성된 현탁액을 여과하여 메탄올 1.5L와 물 2L로 세척하고 80°C에서 진공하에 밤새 건조시킨다.



[0203] PVC에 대해 투명한 적색을 부여하는 화학식 (104)의 안료와 화학식 안료를 포함하는 적색 혼합물 66g(이론치의 70%)이 수득된다.

[0204] 실시예 4B:

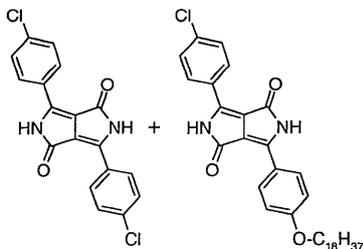


[0205]

[0206] 온도계, 기계적 교반기, 적하 깔때기 및 환류 응축기가 장착된 1.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 불활성 대기하에 반응을 실시한다. 양성자화 및 컨디셔닝 단계는 온도계, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 장착된 2.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 실시한다.

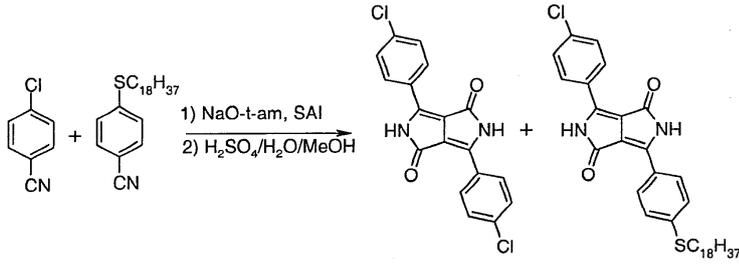
[0207] 나트륨 22.96g(1.0mol)을 112℃에서 3급 아밀 알콜 200g과 촉매량의 Fe(III)Cl₃의 용액에 가한다. 나트륨을 112℃에서 60분에 걸쳐 용해시키면, 나트륨 3급 아밀레이트와 H₂가 형성된다. 이어서, p-클로로벤조니트릴 66.21g(0.48mol), p-옥타데실티오벤조니트릴 5.95g(0.016mol) 및 숙신산 디이소프로필 에스테르(SAI) 48.16g(0.238mol)을 90℃에서 3급 아밀 알콜 121g에 용해시키고 2시간에 걸쳐 반응 혼합물에 가한다. 첨가한지 1시간내에는 내부 온도가 112℃로 유지되지만, 이후 85℃로 낮아진다. 추가로 SAI 16.06g(0.08mol)을 3시간에 걸쳐 가하고 반응 혼합물을 85℃에서 추가로 4시간 동안 교반하여 실온으로 냉각시킨다. 이어서, 반응 혼합물을 실온에서 20분에 걸쳐 물 552ml와 메탄올 522ml의 용액에 옮긴다. 생성된 혼합물을 50℃로 가열하여 이 온도에서 4시간 동안 교반한다. 이어서, 질은 적색 침전물을 여과하여 메탄올과 물 각각 8L로 세척하고 건조 캐비닛 속에서 80℃, 200mbar에서 건조시킨다. 화학식(103)의 안료와 화학식(104)의 안료를 포함하는 적색 혼합물 88.3g(이론치의 96%)이 수득되며, 이는 PVC에서 투명한 적색을 나타낸다.

[0208] 실시예 4C는 p-클로로벤조니트릴 및 SAI는 첨가하지 않고서 옥타데실옥시벤조니트릴을 나트륨 3급 아밀레이트에 직접 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조한다.



[0209]

[0210] 실시예 4D:

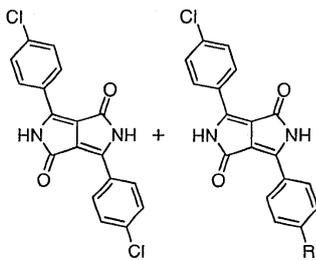


[0211]

[0212] 온도계, 기계적 교반기, 적하 깔때기 및 환류 응축기가 장착된 1.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 불활성 대기하에 반응을 실시한다. 양성자화 및 컨디셔닝 단계는 온도계, 기계적 교반기 및 환류 응축기가 장착된 2.5L 5구 설봉화 플라스크 속에서 불활성 대기하에 반응을 실시한다.

[0213] 나트륨 44.5g(1.9mol)을 115℃에서 3급 아밀 알콜 348g과 촉매량의 Fe(III)Cl₃의 용액에 가한다. 나트륨을 115℃에서 40분에 걸쳐 용해시키면, 나트륨 3급 아밀레이트와 H₂가 형성된다. 이어서, p-클로로벤조니트릴 137.6g(1.0mol), p-옥타데실티오벤조니트릴 12.3g(32mmol) 및 숙신산 디이소프로필 에스테르(SAI) 94.2g(0.46mol)을 60℃에서 3급 아밀 알콜 220g에 용해시키고 2시간에 걸쳐 반응 혼합물에 가한다. 첨가한지 1시간내에는 내부 온도가 115℃로 유지되지만, 이후 85℃로 서서히 낮아진다. 추가로 SAI 31.0g(0.15mol)을 3시간에 걸쳐 가한다. 이어서, 추가로 3시간에 걸쳐 이소프로판올과 3급 아밀 알콜의 공비 혼합물 160g을 85℃에서 감압(350mbar)하에 증류 제거한다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 0℃에서 2.5시간에 걸쳐 얼음 349g, 메탄올 170g 및 60% 황산 163g의 혼합물에 가한다. 첨가하는 동안, MeOH 231g과 얼음 총 1440g을 소량씩 나누어 가한다. 생성된 혼합물을 0℃에서 5시간 동안 교반한다. 짙은 적색 침전물을 여과하여 메탄올과 물 각각 5L로 세척하고 건조 캐비닛 속에서 80℃, 200mbar에서 건조시킨다. 화학식(103)의 안료와 화학식(104)의 안료를 포함하는 적색 혼합물 170g(88%)이 수득되며, 이는 PVC에서 투명한 적색을 나타낸다.

[0214] 4-옥타데실티오벤조니트릴 대신에 적절하게 치환된 벤조니트릴(하기 표로부터의 실시예 4E 내지 4G)을 사용하여, 추가의 안료를 유사한 방법으로 제시된 수율로 합성한다. 실시예 4H 및 4J는 치환된 벤조니트릴을 나트륨 3급 아밀레이트에 직접 도입하고 4-클로로벤조니트릴 및 SAI는 첨가하지 않는다는 것을 제외하고는 유사한 방법으로 제조한다.

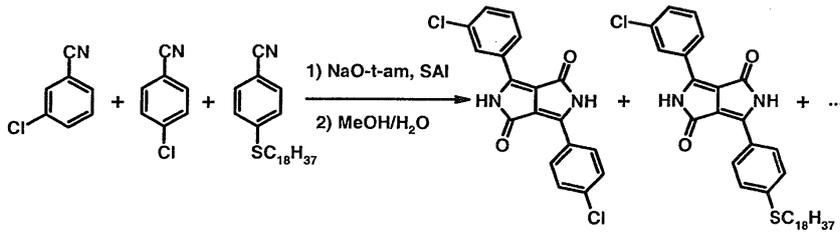


[0215]

[0216]

실시예	R	수율
4E	-O-C ₁₀ H ₂₁	82%
4F	-S-C ₁₀ H ₂₁	87%
4G	-O-C ₁₈ H ₃₇	88%
4H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	90%
4J	-(OCH ₂) ₃ OCH ₃	83%

[0217] 실시예 5

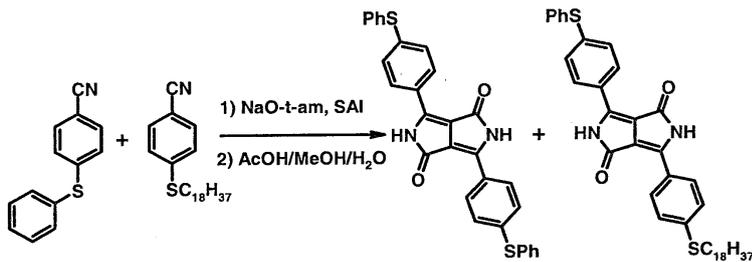


[0218]

[0219]

작은 단편으로 절단된 나트륨 38.8g(1.68mol)과 FeCl₃ 스파툴라 팁을 1L 설펜화 플라스크 속에서 3급 아밀 알콜 375ml에 도입하여 환류하에 가열한다(욕 온도 130℃). 이어서, 생성된 투명 용액에 3급 아밀 알콜 225ml 중의 3-클로로벤조니트릴 72.3g(0.53mol), 4-클로로벤조니트릴 31.0g(0.23mol), 4-옥타데실티오벤조니트릴 14.2g(0.038mol) 및 숙신산 디이소프로필 에스테르 92.9ml(0.45mol)의 용액을 가열된 적하 깔때기를 통해 3시간에 걸쳐 가하며, 이때 욕 온도는 초기에 95℃로 설정한다. 첨가를 완료한 후, 추가로 SAI 15.5ml(0.075mol)를 30분에 걸쳐 가한다. 이어서, 반응 혼합물을 50℃로 냉각시키고, 실온에서 30분에 걸쳐 메탄올 375ml와 물 1125ml와의 혼합물로 옮긴다. 첨가를 완료한 후, 밤새 교반하여 반응을 완료시킨다. 오렌지색 현탁액을 여과하여 메탄올로 세척한 다음 물로 세척한다. 건조 캐비닛 속에서 80℃, 200mbar에서 밤새 건조시킨 후, PVC에서 투명하고 착색이 강한 오렌지색을 나타내는 안료 136.9g(이론치의 91%)이 수득된다.

[0220] 실시예 6:

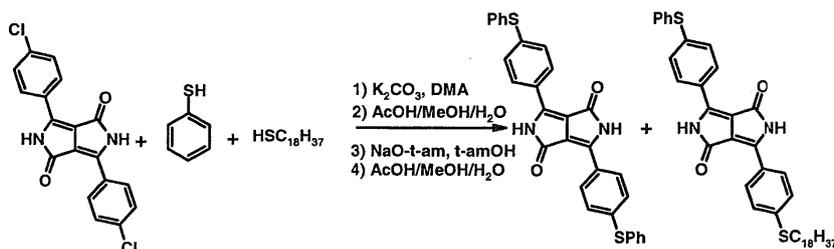


[0221]

[0222]

작은 단편으로 절단된 나트륨 25.9g(1.13mol)과 FeCl₃ 스파툴라 팁을 1L 설펜화 플라스크 속에서 3급 아밀 알콜 250ml에 도입하여 환류하에 가열한다(욕 온도 130℃). 이어서, 생성된 투명 용액에 3급 아밀 알콜 100ml 중의 4-페닐티오벤조니트릴 107.2g(0.50mol), 4-옥타데실티오벤조니트릴 2.1g(0.005mol) 및 숙신산 디이소프로필 에스테르(SAI) 73.43g(0.36mol)의 용액을 가열된 적하 깔때기(90℃)를 통해 3시간에 걸쳐 가한다. 첨가를 완료한 후, 추가로 1.5시간 동안 환류하에 교반을 실시한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 0℃에서 30분에 걸쳐 펌프를 사용하여 물/얼음 1000ml, 메탄올 200ml 및 빙초산 90g의 혼합물로 옮긴다. 첨가를 완료한 후, 0 내지 10℃에서 밤새 교반하여 반응을 완료시킨다. 이어서, 적색 현탁액을 여과하여 메탄올로 세척한 다음 물로 세척한다. 건조 캐비닛 속에서 70℃, 200mbar에서 밤새 건조시킨 후, PVC에서 투명하고 착색이 강한 적색을 나타내는 안료 106.3g(이론치의 87%)이 수득된다.

[0223] 실시예 6B:



[0224]

[0225]

C.I. 피그먼트 레드 254의 시판 형태 107.2g(0.30mol)과 미분된 무수 탄산칼륨 97.4g(0.71mol)을 2.5L 설펜화

플라스크 속에서 N,N-디메틸포름아미드(DMA) 1L에 도입하여 70℃에서 질소 대기하에 격렬하게 교반한다. 이어서, 티오페놀 65.8g(0.585mol)과 1-옥타데실티올 4.52g(0.015mol)의 혼합물을 적하 깔때기를 통해 적가한다. 이어서, 혼합물을 130℃에서 2.5시간 동안 교반한 다음 110℃에서 밤새 교반하여 반응을 완료시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 빙초산 45g 메탄올 2.25L 및 물 450ml의 혼합물에 서서히 가하여 첨가를 완료한 후 2시간 동안 교반한다. 적색 침전물을 여과한 다음 메탄올과 물로 연속해서 세척한다. 건조 캐비닛 속에서 80℃, 200mbar에서 건조시킨 후, 조약한 입자 크기의 적색 조 안료 149.1g(이론치의 98.6%)이 수득된다.

[0226] 입자 형태를 최적화하기 위해, 이러한 조 안료의 일부를 다음의 과정에 따라 반응시킨다:

[0227] 작은 단편으로 절단된 나트륨 5.0g(0.22mol)과 FeCl₃ 스파툴라 틱을 750ml 설펜화 플라스크 속에서 3급 아밀 알콜 200ml에 도입하여 질소 대기하에 환류 가열한다(욕 온도 130℃). 이어서, 생성된 투명 용액에 상기한 조 안료 25.2g(약 0.05mol)을 교반하면서 소량씩 나누어 가한다. 첨가를 완료한 후, 추가로 2시간 동안 환류하에 교반을 실시한다. 이어서, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 0℃에서 30분에 걸쳐 펌프를 사용하여 물/얼음 500ml, 메탄올 100ml 및 빙초산 18g(0.3mol)의 혼합물로 옮긴다. 첨가를 완료한 후, 0 내지 10℃에서 밤새 교반하여 반응을 완료시킨다. 이어서, 적색 현탁액을 여과하여 메탄올로 세척한 다음 물로 세척한다. 건조 캐비닛 속에서 70℃, 200mbar에서 밤새 건조시킨 후, PVC에서 투명하고 착색이 강한 적색을 나타내는 안료 24.0g(이론치의 95.2%)이 수득된다.

[0228] 향장학적 제형 1 : 파우더 파운데이션

[0229]

번호	성분	양[%]
상 A		
1	활석	48.20
2	운모 및 메티콘 (토시키 세리사이트(Toshiki Sericite) OS-61D)	34.00
3	실시에 2에 따라 제조된 안료 혼합물	5.00
4	카올린	6.00
5	아연 스테아레이트	3.00
6	메틸 파라벤	0.20
7	프로필 파라벤	0.10
상 B		
8	디카프릴릴 말레에이트	3.00
9	PEG-400 디소스테아레이트	0.50

[0230] 상 A를 고전단 혼합기에 넣어, 색이 완전히 퍼질 때까지 혼합한다. 상 B의 모든 성분들을 함께 넣어, 상 B가 완전히 균질화될 때까지 혼합한다. 상 B를 고도로 혼합하면서 상 A에 분무한다.

[0231] 합한 상을 고전단 혼합기에 의해 완전히 균질화되도록 혼합한다.

[0232] 탁월한 사용 특성과 내광견뢰도가 뛰어난 짙은 밝은 적색을 갖는 파우더 파운데이션이 수득된다.

[0233] 향장학적 제형 2: 립스틱 제형

[0234]

번호	성분	양[%]
1	피마자유 LISP	15.00
2	실시에 2에 따라 제조된 안료 혼합물	1.40
3	FD&C 블루 1 B3016 알루미늄 레이크	0.25
4	FD&C 옐로우 5 B3014 알루미늄 레이크	0.20
5	TiO ₂ 안료	3.00
6	코스메틱 옐로우 C33-8073	1.00
7	적색 산화철 3080	3.20

8	피마자유 LISP	31.40
9	백색 밀납	2.00
10	피포르말렌 400	4.00
11	카마우바 왁스(camauba wax)	2.00
12	칸델릴라 왁스	5.00
13	카르릴산/카프르산 트리글리세라이드	8.00
14	옥틸 메톡시신나메이트	7.50
15	라놀린유	2.00
16	스테아릴 알콜	2.00
17	호호바유	6.00
18	시어 버터(shea butter)	2.00
19	세틸 팔미테이트	3.00
20	프로필 파라벤	0.20
21	토코페릴 아세테이트	0.10
22	립스틱 향	0.75

[0235] 성분 8 내지 21을, 상이 균일해질 때까지 75 내지 80℃의 온도에서 혼합한다. 성분 1 내지 7을 함께 혼합하여 볼 밀 또는 3롤 밀에서 분쇄한다. 이어서, 성분 1 내지 7을 성분 8 내지 21의 혼합물에 가한다. 혼합물을 75 내지 80℃의 온도에서 혼합한다. 이어서, 성분 22를 가하고, 혼합물을 약 70℃의 온도에서 혼합한다.

[0236] 이러한 방법으로, 사용 특성이 탁월한 립스틱이 수득된다.

[0237] 향장학적 제형 3: 매니큐어

[0238]

번호	성분	양[%]
1	나트륨 셀레나이트	0.01
2	에틸 아세테이트	20.00
3	이소부틸 아세테이트	26.99
4	이소프로필 알콜	2.00
5	톨루엔	20.00
6	니트로셀룰로즈	17.00
7	사카로즈 아세테이트 이소부티레이트	8.00
8	디부틸 프탈레이트	3.80
9	1,3-부틸렌 글리콜	0.20
10	실시예 2에 따라 제조된 안료 혼합물	1.00
11	스테아릴알코올 헥토라이트	1.00

[0239] 매우 우수한 사용 특성과 뛰어난 광택을 갖는 적색 매니큐어가 수득된다. 매니큐어를 바르고 3일 동안 기다렸다가 매니큐어를 지운 후에도, 손톱에 얼룩이 전혀 남지 않는 것으로 나타났다.