

| | | |
|--|--|--|
|  | (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2009-0099564 (43) 공개일자 2009년09월22일 |
| (51) Int. Cl. C08K 5/357 (2006.01) C09B 67/10 (2006.01) C09B 67/48 (2006.01) | (21) 출원번호 10-2009-7014704 (22) 출원일자 2007년12월04일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2009년07월14일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/063208 (87) 국제공개번호 WO 2008/071585 국제공개일자 2008년06월19일 (30) 우선권주장 06126131.9 2006년12월14일 유럽특허청(EPO)(EP) | (71) 출원인 시바 홀딩 인크 스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141 (72) 발명자 모레 마르 프랑스 에프-68128 빌라쥐-뇌프 뒤 드 라 피라미드 8 래트조 니클라우스 스위스 체하-4153 라이나흐 티어슈타이너슈트라쎄 20/11 (74) 대리인 장훈 |

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 로드형의 신규한 C.I. 피그먼트 바이올렛 37

(57) 요약

본 발명은 신규한 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37, 이의 제조 방법 및 고분자량 유기 재료를 착색하기 위한 이의 용도에 관한 것이다. 당해 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37은 길이가 0.5 내지 30 μ m이고, 폭이 0.05 내지 1 μ m, 특히 0.100 내지 0.500 μ m이고, 평균 두께가 0.01 내지 0.200 μ m, 특히 0.03 내지 0.100 μ m이다.

특허청구의 범위

청구항 1

로드(rod)형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37.

청구항 2

길이 0.5 내지 30 μm 이고, 폭이 0.05 내지 1 μm , 특히 0.100 내지 0.500 μm 이고, 평균 두께가 0.01 내지 0.200 μm , 특히 0.03 내지 0.100 μm 인, 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37.

청구항 3

원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 규정된 시간 동안 승온에서 극성 용매 중에 분산 및 부분 용해시키는 것(a)을 포함하고, 여기서, 상기 극성 용매가 N,N,N',N'-테트라메틸우레아, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 및 N-메틸-피롤리돈(NMP)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 승온은 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 상기 용매의 환류 온도를 의미하는, 제1항의 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 용매가 N-메틸-피롤리돈인, 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 안료가 단계(a)에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 내지 환류 온도로 가열되는, 제조 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37 대 용매의 물 비가 1:133 내지 1:33인, 제조 방법.

청구항 7

제3항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37.

청구항 8

제1항, 제2항 또는 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 효과적인 착색량으로 함유하는 고분자량 유기 재료.

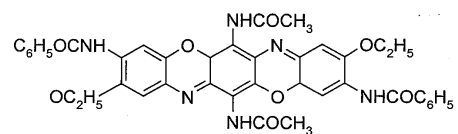
청구항 9

고분자량 유기 재료 속으로 제1항, 제2항 또는 제7항에 따르는 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 효과적인 착색량으로 혼입하는 단계를 포함하는, 고분자량 유기 재료를 착색하는 방법.

청구항 10

제1항, 제2항 또는 제7항 중의 어느 한 항에 따르는 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 포함하는, 위조 방지물(forgery-proof material).

명세서

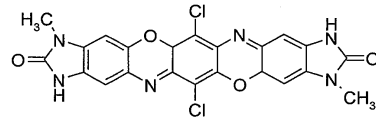


<1> 본 발명은 신규한 로드(rod)형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37, 이의 제조 방법 및 고분자량 유기 재료를 착색(coloring)하기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

<2> 미국 특허 제5,298,076호는, 비표면적 약 2 내지 20 m^2/g 및 평균 입자 크기 0.5 내지 20 μm 의 카바졸 디옥사진 원료(crude) 안료, 즉, C.I. 피그먼트 바이올렛 23을 고분자량 유기 재료 속으로 효과적인 안료착색(pigmenting)량을 혼입하는 단계를 포함하는, 고분자량 유기 재료를 착색하는 방법을 기재한다. 당해 방법은

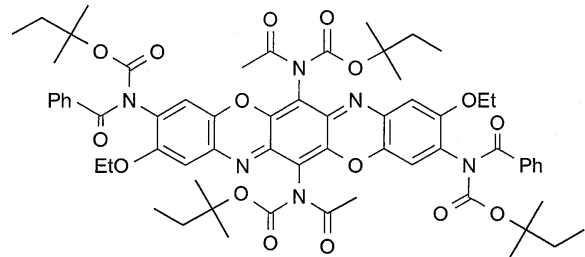
다색 효과(multicolor effect) 및 위장 효과(camouflage effect)를 생성하는 데 특히 유용하며, 차량용 피복물에 사용하기에 특히 유용하다.

- <3> 독일 특허원 제102005008659호는, 진동 요소에 준비되어 있는 적어도 그라인딩 용기 및 당해 그라인딩 용기에 강고하게 체결된 여진기 장치(exciter unit)를 갖는 편심 진동 밀(eccentric oscillating mill)에서 원료(raw) 디옥사진 안료를 밀링하는 단계를 포함하는, 투명한 디옥사진 안료, 예를 들면, C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 제조 방법에 관한 것이다.

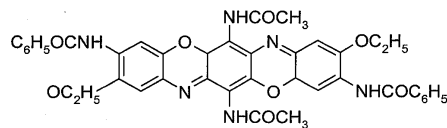


- <4> 유럽 특허 제1199309A1호는 화학식 또는 이의 이성체 또는 토후토머를 갖는 조성물 $C_{22}H_{12}Cl_2N_6O_4$ 의 메틸-치환된 벤즈이미다졸론-융합된 디옥사진 안료의 상 변환을 위한 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 화학식 (1)의 안료를 소정의 유기 용매로 처리하는 단계를 포함한다. 상기 상 변환의 과정에서, 4개의 신규한 결정질 다형체가 형성되는데, 이들은 상 II, IV, V 및 VI이라고 불리며 이들의 X-선 분말 다이어그램에 의해 특징지어진다.

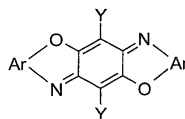
- <5> 국제 공개공보 제WO 9845757호는, 조사(irradiation)에 의해 방사선-민감성 전구체로부터 구조화된 흑색-안료착색된 고분자량 유기 재료에 관한 것이며, 이 재료의 안료착색은 착색된 유기 안료들로 이루어지며, 이들 중 하나 이상은 조사 전에는 잠재형(latent form)으로 있다.



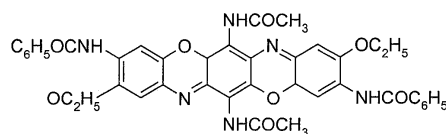
- <6> 국제 공개공보 제WO 9845757호의 실시예 5에는, 화학식 의 화합물, 즉, C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 방사선-민감성 전구체의 합성이 기재되어 있는데, 당해 화합물은 고분자량 유기 재료를 착색하는 데 사용된다. 즉, 당해 전구체를 포함하는 박막은 유리판을 스핀 코팅함으로써 수득된다. 상기 막은 건조되고, 전구체는 UV 광에 의해 C.I. 피그먼트 바이올렛 37로 변환된다.



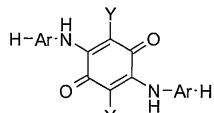
- <7> 미국 특허 제3,472,844호는 화학식 .의 2,6-벤조일아미노-3,7-디에톡시-9,10-디아세틸아미노-트리헨디옥사진의 신규한 적자색 결정형("β-변형태")에 관한 것이다. 이는, 염기 및/또는 물로 이루어진 첨가제의 존재하에 2,5-디아세틸아미노-3,6-디-(2',5'-디에톡시-4'-벤조일아미노)-1,4-벤조퀴논을 니트로벤젠 중에서 150℃를 초과하는 온도에서 장기간 동안 가열하거나, 2,6-벤조일아미노-3,7-디에톡시-9,10-디아세틸아미노-트리헨디옥사진의 "α-변형태"를 니트로벤젠 중에서 160℃를 초과하는 온도에서 장기간 동안 가열함으로써 수득될 수 있다.



- <8> 일본 특허 제56135556호는 화학식 III 의 디옥사진 화합물, 예를 들면, 화학식

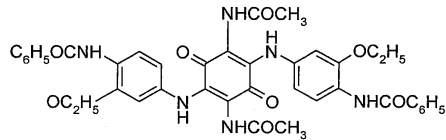


.의 화합물의 제조 방법을 기술하며, 상기 방법은 화학식 I



(여기서, Ar은 (치환된) 방향족 잔기이고, Y는 할로젠, 아실아미노 또는 아크릴옥시이다)의 디이미디 화합물을 극성의 비양성자성 용매 중에서 100 내지 200℃에서 가열하는 것을 포함한다. 상기 디옥사진 화합물을 미분함으로써 수득되는 안료는 종래의 것과 비교했을 때 블리드 저항성(bleed resistance)이 더욱 우수하다.

<9> 실시예 3에 따르면, C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 녹색 결정은, p-톨루엔설포닐 클로라이드의 존재하에 화학식



의 화합물을 키톨린 중에서 150 내지 160℃에서 가열함으로써 수득된다.

<10> 놀랍게도, 입자 크기 0.5 내지 1μm의 등축(isometric) 입자 형태로 존재하는 것으로 알려진 원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37이, 상기 원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 극성 용매 중에서 고온에서 재결정화시킴으로써, 로드형의 "효과(effect)" 안료로 용이하게 효율적으로 변환될 수 있는 것으로 현재 밝혀졌다.

<11> 따라서, 본 발명은 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37에 관한 것이다. 당해 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37은 길이가 0.5 내지 30μm, 특히 1 내지 30μm이고, 폭이 0.05 내지 1μm, 특히 0.100 내지 0.500μm이고, 평균 두께가 0.01 내지 0.200μm, 특히 0.03 내지 0.100μm이다. 예를 들면, 레미션(remission) 및 트랜스미션(transmission)에서의 상이한 색이나 시야각에 따른 상이한 현색(顯色)과 같은, 신규한 색-특성이 C.I. 피그먼트 바이올렛 37에 의해 수득된다. 따라서, 이는, 예를 들면, 보안 분야에서, 효과 안료로서의 사용이 예정되어 있다.

<12> 상기 안료(입자 크기 약 50nm)에 대한 전통적인 응용 분야와는 대조적으로, 본 신규한 안료는 이의 신규하고 매우 큰 결정 치수에만 흥미가 있다.

<13> 추가로, 본 발명은 원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 규정된 시간 동안 승온에서 극성 용매 중에 분산 및 부분 용해하는 단계(a)를 포함하는, 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 제조 방법에 관한 것이다.

<14> 일반적으로, 당해 혼합물의 온도는 20 내지 40℃로 저하시켜 추가의 결정화를 방지한다.

<15> 적용예 1에 예시된 바와 같이 1mm 압연 PVC 시트 내에 혼입되는 경우, 본 발명에 따라 수득할 수 있는 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37은, 트랜스미션시의 색이 보라색이고, 결정 길이에 따라 레미션시의 색이 녹색으로부터 갈색으로 변하고 이어서 흑색으로 변하는 것을 특징으로 한다.

<16> 이는, NMP 중의 안료의 체류 시간을 변화시킴으로써(1분 내지 12시간), 신규한 색-특성이 수득되며, 즉, 결정 길이에 따라 레미션시의 색이 녹색으로부터 갈색으로 변하고 이어서 흑색으로 변한다는 것을 의미한다. 모든 경우에, 트랜스미션시의 색은 보라색이다.

<17> 도 1은 본원의 실시예 1에서 수득되고, 트랜스미션시에 보라색이고 레미션시에 녹색인, 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 현미경 사진이다.

<18> 도 2는 본원의 실시예 1에서 수득되고, 트랜스미션시에 보라색이고 레미션시에 갈색인, 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 현미경 사진이다.

<19> 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 신규한 제조 방법은, 원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 승온에서 극성 용매 중에 분산 및 부분 용해시킴으로써 수행된다. 승온은 100℃ 내지 당해 용매의 환류 온도의 온도를 의미하며, 특히 120℃ 내지 당해 용매의 환류 온도이다. 목적하는 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37은 규정된 시간 동안 소정의 수준으로 온도를 유지함으로써 완전히 수득된다(바람직하게는 120℃ 내지 환류 온도 및 1분 내지 12시간). 이후에, 당해 온도를 바람직하게는 0 내지 50℃, 특히 20 내지 40℃로 저하시키며, 이에 따라 추가의 결정화가 억제된다. 이어서, 상기 현탁액은 실온으로 냉각되고, 여과되고, 여액이 물로 세정되고, 안료가 건조된다.

<20> C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 출발 원료는 입자 크기 0.5 내지 1μm의 통상적으로 시판되는 등축 C.I. 피그먼트

바이올렛 37 원료이다.

- <21> 적합한 극성 용매는 N,N,N',N'-테트라메틸우레아, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸포름아미드 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 및 N-메틸-피롤리돈(NMP)이다. N,N-디메틸포름아미드 및 N-메틸-피롤리돈이 바람직하고, N-메틸-피롤리돈이 가장 바람직하다.
- <22> C.I. 피그먼트 바이올렛 37 원료 대 용매의 물 비는 1:270 내지 1:27, 특히 1:133 내지 1:33이다.
- <23> 용매의 양은 용매의 극성, 즉 용매 중에서의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 용해도에 의존한다.
- <24> 용매가 NMP일 경우, NMP는 안료 1중량부당 3 내지 30중량부, 특히 4 내지 20중량부의 양으로 존재한다.
- <25> 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 신규한 제조 방법이, 용매로서의 NMP에 대해 더욱 상세하게 예시되어 있지만 이로 한정되지 않는다.
- <26> NMP 및 C.I. 피그먼트 바이올렛 37 원료의 혼합물이 약 170℃ 내지 NMP의 환류 온도의 온도로 가열되고, 상기 온도에서 1분 내지 12시간 동안 교반된다. 상기 혼합물의 온도를 20 내지 40℃로 저하시켜 추가의 결정화를 억제한다. 이어서, 상기 현탁액이 실온으로 냉각되고, 여과되고, 여액이 물로 세정되어 NMP가 제거되고, 안료가 건조된다.
- <27> NMP 중의 안료의 체류 시간을 변화시킴으로써(1분 내지 12시간), 신규한 색-특성이 수득되며, 즉, 결정 길이에 따라, 레미션시의 색이 녹색으로부터 갈색으로 변하고 이어서 흑색으로 변한다. 모든 경우에, 트랜스미션시의 색은 강력하게 보라색을 유지한다.
- <28> 본 발명의 제조 방법은, 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 간단한 방법으로 재현성 있게 제조할 수 있게 한다. 본 발명의 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37은, 플라스틱, 도료, 인쇄 잉크 등에 혼입되는 경우, 특이적 형상, 색 플롭(flop) 효과 및/또는 레미션/트랜스미션시의 상이한 색을 나타내며 분산이 용이하다.
- <29> 본 발명의 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37은 다수의 목적에 매우 유용하며, 예를 들면, 플라스틱, 유리, 세라믹 제품, 색채(decorative) 화장품 제제, 특히 피복물 및 잉크(보안용 인쇄 잉크를 포함하는 인쇄 잉크를 포함함)를 착색하는 것이다. 산업적으로 통상적인 모든 인쇄 방법이 적합하며, 예를 들면, 스크린 인쇄, 음각 인쇄, 브론즈 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄 및 오프셋 인쇄이다. 단지 하나의 안료를 사용하는 적용 매질의 매트릭스 중에 2가지 색 (보라색/녹색) 또는 (보라색/갈색)을 조합하는 것이 가능하며, 상기 효과는 고유한 것으로 간주된다.
- <30> 이들 적용을 위해, 본 발명의 안료는 또한 투명하고 은폐성인 흰색, 유색 및 흑색 안료들과의 혼합물, 또한 종래의 금속 산화물-피복 운모를 기본으로 하는 통상의 광택(luster) 안료들 및 금속 안료들과 공지된 (고니오크로마틱(goniochromatic)) 광택 안료들과의 혼합물에서 유리하게 사용 가능하다.
- <31> 본 발명에 따르는 안료는 모든 통상적인 목적에 사용될 수 있으며, 예를 들면, 덩어리 상태의 중합체, 표면 피복물(차량 분야를 위한 것들을 포함하는 효과 마감재를 포함한다) 및 인쇄 잉크를 착색하는 데 사용될 수 있으며, 또한, 예를 들면, 화장품 분야에서 사용될 수도 있다. 이러한 응용은 참고 문헌에 공지되어 있다[참조: "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst and K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2nd, completely revised edition, 1995)].
- <32> 본 발명에 따르는 안료 또는 안료 조성물이 사용될 수 있는 안료착색용 고분자량 유기 재료는 천연 또는 합성 기원일 수 있다. 고분자량 유기 재료는 일반적으로 분자량이 약 10^3 내지 10^8 g/mol 또는 그 이상이다. 이들은, 예를 들면, 천연 수지, 건성 오일, 고무 또는 카세인, 또는 이들로부터 유래된 천연 물질, 예를 들면, 염소화 고무, 오일-개질된 알키드 수지, 비스코스, 셀룰로스 에테르 또는 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 아세토부티레이트 또는 니트로셀룰로스일 수 있지만, 특히 완전한 합성 유기 중합체(열경화성 플라스틱 및 열가소성 물질)이며, 중합, 중축합 또는 중첨가에 의해 수득될 수 있다. 중합 수지의 부류로부터는, 특히, 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌; 및 치환된 폴리올레핀, 예를 들면, 비닐 클로라이드의 중합 생성물, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 또는 부타디엔; 및 또한 상기 단량체들의 공중합 생성물, 예를 들면, 특히 ABS 또는 EVA가 언급될 수 있다.
- <33> 중첨가 수지 및 중축합 수지의 시리즈로부터는, 예를 들면, 포름알데히드의 페놀과의 축합 생성물, 이른바 페놀플라스틱; 및 포름알데히드의 우레아, 티오우레아 또는 멜라민과의 축합 생성물, 이른바 아미노플라스틱; 및 포

화된 표면-피복 수지(예를 들면, 알키드 수지) 또는 불포화된 표면-피복 수지(예를 들면, 말레에이트 수지)로서 사용되는 폴리에스테르; 또한 선형 폴리에스테르 및 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 실리콘이 언급될 수 있다.

- <34> 상기 고분자량 화합물은, 플라스틱 덩어리 또는 용융물의 형태로, 단독으로 또는 혼합물로 존재할 수 있다. 이들은 또한, 예를 들면, 보일드 린시드 오일, 니트로셀룰로스, 알키드 수지, 멜라민 수지 및 우레아-포름알데히드 수지 또는 아크릴 수지와 같은, 표면 피복물 또는 인쇄 잉크를 위한 필름 형성제 또는 결합제로서, 용해된 상태로, 이들의 단량체 형태로 또는 중합된 상태로 존재할 수도 있다.
- <35> 의도하는 목적에 따라, 토너로서 또는 제제 형태에서, 본 발명에 따르는 안료 또는 안료 조성물을 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되어 왔다. 컨디셔닝 방법 또는 의도하는 적용에 따라, 컨디셔닝 공정 전 또는 후에, 당해 안료에 소정량의 텍스처-개선제를 첨가하는 것이 유리할 수 있으며, 단, 이는 고분자량 유기 재료, 특히 폴리에틸렌을 착색하기 위한 당해 (효과) 안료의 사용에는 부작용이 없다. 적합한 제제는, 특히, 탄소수 18 이상의 지방산이며, 예를 들면, 스테아르산 또는 베헨산, 또는 이들의 아마이드 또는 금속 염, 특히 마그네슘 염이며, 또한 가소제, 왁스, 수지산, 예를 들면, 아비에트산, 로진 비누, 알킬페놀 또는 지방족 알코올, 예를 들면, 스테아일 알코올, 또는 탄소수 8 내지 22의 지방족 1,2-디하이드록시 화합물, 예를 들면, 1,2-도데칸디올, 및 개질된 콜로포늄 말레에이트 수지 또는 푸마르산 콜로포늄 수지이다. 텍스처-개선제는, 최종 생성물을 기준으로 바람직하게는 0.1 내지 30중량%, 특히 2 내지 15중량%의 양으로 첨가된다.
- <36> 본 발명에 따르는 안료는 착색 대상 고분자량 유기 재료에 착색에 효과적인 임의의 양으로 첨가될 수 있다. 고분자량 유기 재료, 및 당해 고분자량 유기 재료를 기준으로 하여 0.01 내지 80중량%, 바람직하게는 0.1 내지 30 중량%의 본 발명에 따르는 안료를 포함하는 안료착색된 물질 조성물이 유리하다. 1 내지 20중량%, 특히 약 10 중량%의 농도가 실제 흔히 사용될 수 있다. 일반적으로 고농도, 예를 들면, 30중량%를 초과하는 농도가, 안료 함량이 비교적 낮은 안료착색된 재료를 생성하기 위한 착색제(colorant)로서 사용될 수 있는 농축물("마스터배치")의 형태이며, 본 발명에 따르는 안료는 통상적인 배합물에서 이례적으로 낮은 점도를 가지므로 이들은 여전히 잘 가공될 수 있다.
- <37> 유기 재료를 안료착색시키기 위해, 본 발명에 따르는 안료가 단독으로 사용될 수 있다. 그러나 또한, 각종 색조 또는 색 효과를 달성하기 위해, 본 발명에 따르는 (효과) 안료 외에도, 고분자량 유기 물질에, 목적하는 임의의 양의 기타 색-부여 성분, 예를 들면, 흰색, 유색, 흑색 또는 효과 안료를 첨가할 수 있다. 유색 안료가 본 발명에 따르는 (효과) 안료와의 혼합물에 사용되는 경우, 총량은, 고분자량 유기 재료를 기준으로 하여 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이다. 본 발명에 따르는 안료에 의한 고분자량 유기 물질의 안료착색은, 예를 들면, 롤 밀이나 혼합 또는 그라인딩 장치를 사용하여, 이러한 안료(적절한 경우, 마스터배치 형태)를 기재와 혼합함으로써 수행된다. 이어서, 안료착색된 재료가, 그 자체로 공지된 방법, 예를 들면, 캘린더링, 압축 성형, 압출, 피복, 주입 또는 사출 성형을 사용하여 목적하는 최종 형태로 제조된다. 플라스틱 산업에서 통상적인 임의의 첨가제, 예를 들면, 가소제, 충전제 또는 안정제가, 안료를 혼합하기 전 또는 후에 통상적인 양으로 당해 중합체에 첨가될 수 있다. 특히, 비-강성 성형품을 생성시키거나, 이들의 취성을 감소시키기 위해, 성형 전에, 당해 고분자량 화합물에 가소제, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산을 첨가하는 것이 바람직하다.
- <38> 표면 피복물 및 인쇄 잉크를 안료착색시키기 위해, 고분자량 재료 및 본 발명에 따르는 안료가, 적절한 경우, 통상의 첨가제, 예를 들면, 충전제, 다른 안료, 건조제(siccative) 또는 가소제와 함께, 동일한 유기 용매 또는 용매 혼합물 중에 미세하게 분산 또는 용해되며, 개개의 성분들이 개별적으로 분산 또는 용해되거나 다수의 성분들이 함께 용해 또는 분산되고, 이후에야 모든 성분들이 합쳐지는 것이 가능하다.
- <39> 본 발명에 따르는 안료를 착색 대상 고분자량 유기 재료 중에 분산시키는 단계, 및 본 발명에 따르는 안료를 가공하는 단계는, 바람직하게는 오로지 비교적 약한 전단력이 발생하는 조건으로 수행되며, 따라서 당해 효과 안료는 더 작은 부분으로 분해되지 않는다.
- <40> 예를 들면, 플라스틱, 표면 피복물 또는 인쇄 잉크, 특히 표면 피복물 또는 인쇄 잉크, 더욱 특히 표면 피복물에서 수득되는 착색물은 우수한 특성에 의해, 특히 매우 높은 채도, 현저한 견뢰도 특성, 각 의존성 색 변화(플롭), 및 플라스틱에서 사용되는 경우, 레미션 및 트랜스미션의 상이한 색에 의해 구별된다.
- <41> 안료착색 대상 고분자량 재료가 표면 피복물인 경우, 이는 특히 특수 표면 피복물, 매우 특히는 차량용 마감재이다.
- <42> 본 발명에 따르는 안료는, 이의 복사 불가능한 광학 효과로 인해, 종이 및 플라스틱으로부터의 위조 방지물(forgery-proof material)의 제조에 유리하게 사용된다.

- <43> 종이로 제조된 위조 방지물은, 예를 들면, 은행권, 수표, 납세필 인지, 우표, 기차 및 비행기 티켓, 복권, 상품권, 출입국 카드, 서식 및 주식과 같은 중요한 문서를 의미하는 것으로 받아들여진다. 플라스틱으로 제조된 위조 방지물은, 예를 들면, 체크 카드, 신용 카드, 전화 카드 및 신분증을 의미하는 것으로 받아들여진다. 최적의 광학 효과를 얻기 위해, 로드형으로 성형된 안료가 잘 배향되는 것, 즉, 각각의 매체의 표면에 가능한 한 평행하게 정렬되는 것이 가공 과정에서 확보되어야 한다. 안료 입자들의 이러한 평행 배향은 플로우 공정(flow process)으로부터 최상으로 수행되며, 일반적으로 플라스틱 가공, 페인팅, 피복 및 인쇄의 공지된 모든 방법에서 달성된다.
- <44> 본 발명에 따르는 안료는 또한 입술 또는 피부의 메이크업 및 모발 또는 손톱의 염색에 적합하다.
- <45> 따라서, 본 발명은 또한, 화장품 제제 또는 제형의 총량을 기준으로 하여, 0.0001 내지 90중량%의 본 발명에 따르는 안료 및 10 내지 99.9999중량%의 화장용으로 적합한 담체 재료를 포함하는 화장품 제제 또는 제형에 관한 것이다.
- <46> 이러한 화장품 제제 또는 제형은, 예를 들면, 립스틱, 블러셔, 파운데이션, 네일 바니시 및 헤어 샴푸이다.
- <47> 이들 안료는 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 추가로, 본 발명에 따르는 안료는 다른 안료 및/또는 착색제와 함께, 예를 들면, 상기 기재된 바와 같은, 또는 화장품 제제에서 공지된 바와 같은 조합물로 사용할 수 있다. 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은, 바람직하게는 본 발명에 따르는 안료를, 당해 제제의 총량을 기준으로 하여 0.005 내지 50중량%의 양으로 함유한다.
- <48> 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형에 적합한 담체 재료에는 이러한 조성물에 사용되는 통상의 재료가 포함된다.
- <49> 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은, 예를 들면, 스틱, 연고, 크림, 에멀전, 현탁제, 분산제, 분말 또는 용액제의 형태일 수 있다. 이들은, 예를 들면, 립스틱, 마스크라 제제, 블러셔, 아이섀도우, 파운데이션, 아이 라이너, 파우더 또는 네일 바니시이다.
- <50> 이들 제제가 스틱 형태, 예를 들면, 립스틱, 아이섀도우, 블러셔 또는 파운데이션인 경우, 이들 제제는 상당 부분의 지방 성분으로 이루어지며, 이는 하나 이상의 왁스로 이루어질 수 있으며, 예를 들면, 오조케라이트, 라놀린, 라놀린 알코올, 수소화 라놀린, 아세틸화 라놀린, 라놀린 왁스, 밀랍, 칸텔릴라 왁스, 미세결정질 왁스, 카나우바 왁스, 세틸 알코올, 스테아릴 알코올, 코코아 버터, 라놀린 지방산, 페트롤레이텀, 바셀린(petroleum jelly), 모노글리세라이드, 디글리세라이드, 트리글리세라이드, 또는 25℃에서 고체인 이들의 지방 에스테르; 실리콘 왁스, 예를 들면, 메틸옥타데칸-옥시폴리실록산 및 폴리(디메틸실록시)-스테아록시실록산, 스테아르산 모노에탄올아민, 콜로판 및 이들의 유도체(예를 들면, 글리콜 아비에테이트 및 글리세롤 아비에테이트); 25℃에서 고체인 수소화 오일, 당(sugar) 글리세라이드; 및 칼슘, 마그네슘, 지르코늄 및 알루미늄의 올레에이트, 미리스트에이트, 라놀레이트, 스테아레이트 및 디하이드록시스테아레이트이다.
- <51> 지방 성분은 또한 하나 이상의 왁스 및 하나 이상의 오일의 혼합물로 이루어질 수도 있으며, 이 경우, 예를 들면, 파라핀 오일, 퍼셀린 오일, 퍼하이드로스쿠아렌, 스위트 아몬드 오일, 아보카도 오일, 칼로필룸 오일, 캐스터 오일, 참기름, 호호바 오일, 비점 약 310 내지 410℃의 미네랄 오일, 실리콘 오일, 예를 들면, 디메틸폴리실록산, 리놀레일 알코올, 리놀레닐 알코올, 올레일 알코올, 곡물 오일, 예를 들면, 맥아 오일, 이소프로필 라놀레이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸 미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 헥사데실 스테아레이트, 부틸 스테아레이트, 데실 올레에이트, 아세틸 글리세라이드, 알코올 및 폴리알코올, 예를 들면, 글리콜 및 글리세롤의 옥타노에이트 및 데카노에이트, 알코올 및 폴리알코올, 예를 들면, 세틸 알코올, 이소스테아릴 알코올의 리시놀레에이트, 이소세틸 라놀레이트, 이소프로필 아디페이트, 헥실 라우레이트 및 옥틸 도데칸올이 적합하다.
- <52> 스틱 형태의 이러한 제제 중의 지방 성분은 일반적으로 당해 제제의 총량의 최대 99.91중량%까지 구성할 수 있다.
- <53> 추가로, 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 추가의 성분을 포함할 수 있으며, 예를 들면, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 모노알칸올아미드, 비-착색된 중합체성, 무기 또는 유기 충전제, 보존제, UV 필터 또는 화장품에서 통상적인 기타 보조제 및 첨가제, 예를 들면, 천연 또는 합성 또는 부분 합성 디글리세라이드 또는 트리글리세라이드, 미네랄 오일, 실리콘 오일, 왁스, 지방 알코올, 게르베(Guerbet) 알코올 또는 이의 에스테르, 친유성 기능성 화장품 활성 성분(자외선 차단 필터를 포함함) 또는 이들 물질의 혼합물이다.

- <54> 피부 화장품에 적합한 친유성 기능성 화장품 활성 성분, 활성 성분 조성물 또는 활성 성분 추출물은 피부 적용 또는 국소 적용이 승인된 성분 또는 성분들의 혼합물이다. 하기가 예로서 언급될 수 있다:
- <55> - 피부 표면 및 모발에 대해 클린징 작용을 갖는 활성 성분; 이들에는 피부를 클린징하는 작용을 하는 모든 물질이 포함되며, 예를 들면, 오일, 비누, 합성 세제 및 고형 물질이다.
- <56> - 방취 및 발한-억제 작용을 갖는 활성 성분: 이들에는 알루미늄 염 또는 아연 염계 발한억제제, 살균성 또는 정균성 방취 물질, 예를 들면, 트리클로산, 헥사클로로펜, 알코올 및 양이온성 물질, 예를 들면, 4급 암모늄 염을 포함하는 방취제, 및 악취 흡수제, 예를 들면, ®Grilloclin(리시놀산 아연과 각종 첨가제의 조합) 또는 트리 에틸 시트레이트(선택적으로, 향산화제(예를 들면, 부틸 하이드록시톨루엔)와 조합하여) 또는 이온-교환 수지가 포함된다.
- <57> - 태양광에 대해 보호하기 위해 제공하는 활성 성분(UV 필터): 적합한 활성 성분은 태양광으로부터 UV 방사선을 흡수하고, 이것을 열로 변환할 수 있는 필터 물질(선스크린)이며; 목적하는 작용에 따라, 약 280 내지 315nm 범위의 선번(sunburn)을 일으키는 고에너지 UV 방사선을 선택적으로 흡수하고(UV-B 흡수제), 보다 장파장 범위, 예를 들면, 315 내지 400nm의 파장 범위(UV-A 범위)를 투과시키는 광-차단제, 및 315 내지 400nm의 UV-A 범위의 보다 장파장의 방사선만을 흡수하는 광-차단제(UV-A 흡수제)와 같은 광-차단제가 바람직하며; 적합한 광-차단제는, 예를 들면, p-아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 벤조페논 유도체, 디벤조일메탄 유도체, 디페닐 아크릴레이트 유도체, 벤조푸란 유도체, 하나 이상의 유기규소 라디칼을 포함하는 중합체성 UV 흡수제, 신남산 유도체, 캄페 유도체, 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 페닐-벤즈이미다졸설폰산 및 이들의 염, 멘틸 안트라닐레이트, 벤조트리아졸 유도체의 부류로부터의 유기 UV 흡수제, 및/또는 산화알루미늄 또는 이산화규소-피복 TiO₂, 산화아연 또는 운모로부터 선택되는 무기 마이크로안료이다;
- <58> - 벌레에 대한 활성 성분(방충제)은 벌레가 피부에 닿아 거기서 활성화되는 되는 것을 방지하려는 제제이고, 이들은 벌레를 쫓아내고 서서히 증발되며, 가장 빈번하게 사용되는 방충제는 디에틸 톨루아미드(DEET)이며, 기타 통상의 방충제를, 예를 들면, 문헌[참조:W. Raab and U. Kindl, "Pflegekosmetik", Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991]의 161 페이지에서 찾을 수 있을 것이다;
- <59> - 화학적 및 기계적 영향에 대하여 보호하기 위한 활성 성분: 피부와 외부 유해 물질 사이에 차단막을 형성하는 모든 물질이 포함되며, 예를 들면, 파라핀 오일, 실리콘 오일, 식물 오일, PCL 제품 또는 수성 용액에 대하여 보호하기 위한 라놀린, 필름-형성제, 예를 들면, 알긴산 나트륨, 트리에탄올아민 알기네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알코올 또는 유기 용매의 효과에 대하여 보호하기 위한 셀룰로스 에테르, 또는 피부에 대한 심각한 기계적 스트레스에 대하여 보호하기 위한 "윤활제"로서 미네랄 오일, 식물 오일 또는 실리콘 오일을 기재로 한 물질;
- <60> - 보습 물질: 락트산 나트륨, 우레아, 알코올, 소르비톨, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 콜라겐, 엘라스틴 및 히알루론산이, 예를 들면, 습기-제어제(보습제)로서 사용된다;
- <61> - 케라토플라스틱 효과를 갖는 활성 성분: 벤조일 퍼옥사이드, 레티논산, 콜로이드 황 및 레조르시놀;
- <62> - 향생제, 예를 들면, 트리클로산 또는 4급 암모늄 화합물;
- <63> - 피부에 적용될 수 있는 유성 또는 오일 가용성 비타민 또는 비타민 유도체: 예를 들면, 비타민 A(유리 산 또는 이의 유도체 형태의 레티놀), 판테놀, 판토텐산, 엽산 및 이들의 조합, 비타민 E(토코페롤), 비타민 F; 필수 지방산; 또는 니아신아미드(니코틴산 아미드);
- <64> - 비타민계 태반 추출물: 특히 비타민 A, C, E, B1, B2, B6, B12, 엽산 및 비오틴, 아미노산 및 효소를 포함하는 활성 성분 조성물, 및 혼적 원소 마그네슘, 규소, 인, 칼슘, 망가니즈, 철 또는 구리의 화합물;
- <65> - 피부 수복 복합체: 비피더스 집단의 박테리아의 불활성화되고 봉고된 배양으로부터 수득 가능하다;
- <66> - 식물 및 식물 추출물: 예를 들면, 아르니카, 알로에, 송라(beard lichen), 담쟁이, 췌기풀, 인삼, 헤너, 카밀레, 마리골드, 로즈메리, 샬비어, 쇠뜨기 또는 백리향;
- <67> - 동물 추출물: 예를 들면, 로열 젤리, 프로폴리스, 단백질 또는 효선 추출물;
- <68> - 피부에 적용될 수 있는 화장용 오일: Miglyol 812 타입의 천연 오일, 살구씨유, 아보카도유, 바바수 오일, 코코넛유, 보라지 오일(borage oil), 엉겅퀴 오일, 땅콩유, 감마-오리자놀, 로즈힙-씨드 오일, 헴프 오일, 헤이즐

넛 오일, 까치밥나무 오일, 호호바 오일, 체리-스톤 오일, 연어유, 아미인 오일, 옥수수 오일, 마카다미아넛 오일, 아몬드유, 달맞이꽃 오일, 밍크 오일, 올리브유, 피칸넛 오일, 복숭아씨 오일, 피스타치오넛 오일, 평지 오일, 라이스-시드 오일, 캐스터 오일, 잇꽃 오일, 참기름, 대두유, 해바라기유, 티트리 오일, 포도씨유 또는 맥아유.

- <69> 스틱형 제제는 바람직하게는 무수물이지만, 특정 경우, 소정량의 물을 포함할 수 있지만, 일반적으로는 화장품 제제의 총량을 기준으로 하여 40중량%를 초과하지 않는다.
- <70> 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 반-고체 제품의 형태인 경우, 이는 연고 또는 크림 형태를 말하는 것이며, 이들은 마찬가지로 무수물 또는 수성일 수 있다. 이러한 제제 및 제형은, 예를 들면, 마스카라, 아이라이너, 파운데이션, 블러셔, 아이섀도우 또는 눈 밑 환(ring under eye)을 치료하기 위한 조성물이다.
- <71> 한편, 이러한 연고 또는 크림이 수성물인 경우, 이들은 특히 유중수형 또는 수중유형 에멀전이며, 이들 에멀전은, 안료와는 별도로, 1 내지 98.8중량%의 지방상, 1 내지 98.8중량%의 수성상 및 0.2 내지 30중량%의 유화제를 포함한다.
- <72> 이러한 연고 및 크림은 또한 추가의 통상의 첨가제를 포함할 수도 있으며, 예를 들면, 향료(perfume), 향산화제, 보존제, 젤 형성제, UV 필터, 착색제, 안료, 진주광택제, 비-착색된 중합체 및 무기 또는 유기 충전제이다.
- <73> 이들 제제가 분말 형태인 경우, 이들은 실질적으로 미네랄 또는 무기 또는 유기 충전제로 이루어지며, 예를 들면, 활석, 카올린, 전분, 폴리에틸렌 분말 또는 폴리아미드 분말 및 보조제, 예를 들면, 결합제, 착색제 등이다.
- <74> 이러한 제제는 마찬가지로, 화장품에서 통상적으로 사용되는 각종 보조제를 포함할 수 있으며, 예를 들면, 방향제, 황산화제, 보존제 등이다.
- <75> 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 네일 바니시일 경우, 이들은 본질적으로 니트로셀룰로스 및 용매계 내용액 형태의 천연 또는 합성 중합체로 이루어지며, 당해 용액은 기타 보조제, 예를 들면, 진주광택제를 포함하는 것이 가능하다.
- <76> 당해 양태에서, 착색된 중합체는 약 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다.
- <77> 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 또한 모발을 염색하는 데 사용될 수도 있으며, 이 경우에, 이들은 화장품 산업에서 통상적으로 사용되는 베이스 물질 및 본 발명에 따르는 안료로 이루어진 샴푸, 크림 또는 젤 형태로 사용된다.
- <78> 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 통상의 방법으로, 예를 들면, 당해 성분들을 함께 혼합 또는 교반함으로써 제조되며, 이때, 선택적으로 가열하여 이들 혼합물을 용융시킨다.
- <79> 본 발명의 각종 특징 및 측면이 하기 실시예에서 추가로 예시된다. 이들 실시예는 당해 기술분야의 숙련자에게 본 발명의 범위 내에서 조작하는 방법을 보여주기 위해 제시되지만, 이들은 본 발명의 범위에 대한 제한으로서 제공되는 것은 아니며, 이러한 범위는 단지 청구항에 규정된다. 달리 지시되지 않는 한, 하기 실시예에서 및 이외의 명세서 및 청구항에서, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 온도는 섭씨 온도이며, 압력은 대기압이거나 대기압에 가깝다.

실시예

- <80> 1.0중량%의 로드형의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 함유하는 압축 PVC 판(1mm 두께)을 사용하여, DIN 53 775 파트 7에 따라, 색조 값 h 및 채도 C* 및 또한 은폐력(hiding power) $\Delta E^*_{-S/W}$ 를 측정하기 위한 분석 시료를 제조한다.
- <81> 레미션/트랜스미션시의 모든 색 측정은 Minolta CM 3610d 분광광도계(d/8 지오메트리, 이에는 광택, 광원 D65, 관측자 10°가 포함된다) 및 B&W Leneta 카드를 사용하여 수행된다. 모든 "각-의존" 측정은 Datacolor FX 10 및 B&W Leneta 카드를 사용하여 수행된다.
- <82> [실시예 1]
- <83> 실온에서 100ml의 N-메틸-피롤리돈(NMP) 중에 10g의 원료 C.I. 피그먼트 바이올렛 37을 분산시킨다. 이어서,

상기 혼합물을 오일 배치를 사용하여 최대 190℃까지 가열하고, 이 온도를 15분간 유지한다. 상기 반응물을 30℃로 냉각하고, 새로 형성된 결정을 여과에 의해 분리한다. 안료 중에 남아 있는 NMP는, 100ml의 물을 사용하여 필터-케이크를 세정함으로써 제거한다. 이어서, 안료를 60℃에서 진공 오븐 중에서 건조시킨다.

<84> 워름-캘린더링(warm-calendering)(160℃)(적용예 1 참조)에 의해 1% 건조 분말을 99% PVC 중에 분산시킴으로써, 녹색이 레미션시에 관찰되고, 트랜스미션시에 상기 효과는 보라색이다.

<85> 고온에서의 안료의 체류 시간을 변화시킴으로써, 다른 색이 관찰된다

| 체류 시간 | 레미션시의 색 | 트랜스미션시의 색 |
|-------|---------|-----------|
| 1분 | 담록색 | 보라색 |
| 15분 | 암록색 | 보라색 |
| 3시간 | 갈색 | 보라색 |
| 12시간 | 흑색 | 보라색 |

<87> [적용예 1]

<88> 0.35mm 압연 PVC 시트의 색 측정:

<89> - 프리믹스:

<90> 0.4g의 안료를 14.0g의 베이스 혼합물과 30분 동안 혼합하고, 이어서, 26.0g의 폴리비닐 클로라이드(PVC)(EVIPOL® SH 7020)(EVC GmbH)와 함께 서서히 교반한다. 상기 기재 혼합물은 가소제(12.9g Palatinol® 10P(디-2-프로필헥틸프탈레이트)(BASF), 0.6g의 Drapex® 39(에폭시화 대두유)(Witco Vinyl Additives GmbH) 및 0.5g의 Mark BZ 561(Crompton Vinyl Additives GmbH)로 이루어진다.

<91> - 압연 시트의 제조:

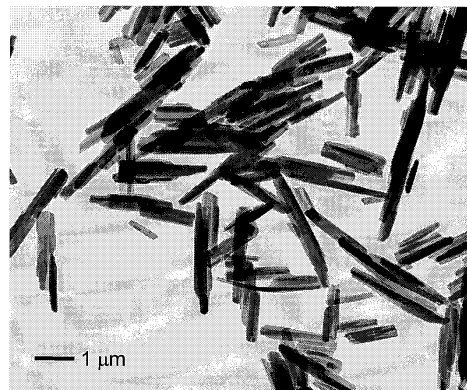
<92> 상기 수득한 PVC 및 안료/기재 혼합물의 혼합물을 하기에 따라 롤 온도 160℃(각각의 롤)에서 2-롤 밀(CoIMn 모델, D-85560 Ebersberg)에서 압연한다.

<93> a) 6분간 열간-압연(압연된 시트는 매분 회전시켰다, 롤 넓 0.35mm)

도면

도면1

본원의 실시예 1에서 수득되고, 트랜스미션시에 보라색이고 레미션시에 녹색인, 로드 형태의 C.I. 피그먼트 바이올렛 37의 현미경 사진



도면2

본원의 실시예 1에서 수득되고, 트랜스미션시에
보라색이고 레미션시에 갈색인, 로드 형태의 C.I. 피그먼트
바이올렛 37의 현미경 사진

