(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0144369
(43) 공개일자 2024년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/62 (2023.01) *A61K 8/02* (2006.01)
A61K 8/24 (2006.01) *A61K 8/25* (2006.01)
A61K 8/26 (2006.01) *A61K 8/58* (2006.01)
C09C 1/64 (2006.01) *C09C 3/00* (2023.01)
C09C 3/06 (2006.01) *C09C 3/12* (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/62 (2023.02)
A61K 8/0241 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7029940
(22) 출원일자(국제) 2023년02월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/052775
(87) 국제공개번호 WO 2023/152073
국제공개일자 2023년08월17일
(30) 우선권주장
22155912.3 2022년02월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
리 방인
일본 도쿄도 메구로쿠 시모메구로 1초메 1-8-1 아르코 타워 5층 메르크 퍼포먼스 머티리얼스 고도가이샤 [일본]
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **표면 처리된 금속 효과 안료, 이의 제조 방법 및 용도**

(57) 요 약

본 발명은, A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 금속 효과 안료에 대한 하나 이상의 유기 커플링제를 포함하는 표면 처리를 거친 금속 효과 안료, 및 이의 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것으로서, 이는, 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 어떠한 영향도 없이 우수한 내습 성능을 나타낸다.

(52) CPC특허분류
A61K 8/24 (2013.01)
A61K 8/25 (2013.01)
A61K 8/26 (2013.01)
C09C 1/627 (2013.01)
C09C 1/642 (2013.01)
C09C 3/006 (2013.01)
C09C 3/063 (2013.01)
C09C 3/12 (2013.01)
C09D 7/62 (2018.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

A) 인산(H_3PO_4),

B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및

C) 하나 이상의 유기 커플링제

로 표면 처리된 금속 효과 안료.

청구항 2

제1항에 있어서,

3개의 유기 커플링제가 사용되는, 금속 효과 안료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기 커플링제가 알킬 실란, 에폭시 실란, (메트)아크릴 실란, 아미노 실란 및 비닐 실란으로부터 선택되는, 금속 효과 안료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

C) 유기 커플링제의 양이 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 탄소 함량으로 계산 시 0.3 - 3.0 중량% 범위인, 금속 효과 안료.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

A) 인산 화합물(H_3PO_4)의 양이 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 P_2O_5로 계산 시 0.01 - 1.0 중량% 범위인, 금속 효과 안료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)의 양이 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 SiO_2로 계산 시 0.1 - 1.5 중량% 범위인, 금속 효과 안료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 효과 안료가, 금속 산화물, 금속 산화물 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 불화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 금속 화합물의 하나 이상의 층으로 코팅된, 얇은 소판형 금속 기재(thin platelet-like metal substrate)를 포함하고;

상기 얇은 소판형 금속 기재는 알루미늄, 티타늄, 금, 은, 철, 스테인리스강, 구리, 아연, 주석, 니켈 및 크롬으로부터 선택된 하나 이상의 유형의 금속 또는 금속 합금으로부터 선택되는, 금속 효과 안료.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 얇은 소판형 금속 기재가, 철, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 주석, 아연, 비스무트, 칼슘, 망간, 세륨, 크롬, 코발트, 규소 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 하나 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 황화물로 코팅된 것인, 금속 효과 안료.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 금속 효과 안료가,

얇은 소판형 금속 기재의 표면을, 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물로 처리하는 단계에 이어서 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속의 하나 이상의 수화된 금속 산화물 층을 졸-겔 방법으로 코팅하는 단계

로부터 수득된 층을 추가로 포함하는, 금속 효과 안료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 금속 효과 안료를 제조하는 방법으로서,

금속 효과 안료를 물 및/또는 하나 이상의 용매에 분산/현탁시키는 단계,

A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 하나 이상의 유기 커플링제를 상기 물 및/또는 상기 용매에 첨가하여 표면 처리를 수행하는 단계, 및

상기 금속 효과 안료를 건조시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 표면 처리가 습식-화학 방법(wet-chemical method) 및/또는 졸-겔 공정으로 수행될 수 있는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 금속 효과 안료를 포함하는 수계 코팅 시스템.

청구항 13

페인트, 코팅된 필름, 자동차 코팅, 산업용 코팅, 안료 제제, 안료 페이스트, 레이더 투과 코팅, 라이다 적용례(lidar application), 페인팅된 물질, 잉크, 프린팅된 물질, 플라스틱, 몰딩, 레이저 마킹 또는 화장품에서의 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 금속 효과 안료의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면 처리된 금속 효과 안료, 제조 방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알루미늄 플레이크 등과 같은 얇은 소판형 금속 기재의 본래의 표면 평활성(original surface smoothness)을 손상시키지 않으면서 높은 부식-방지성(anti-corrosive)과 우수한 분산성을 갖는 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 안료가 잘 알려져 있다(예를 들어 JP, A, 2003-41150). 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 기재 안료의 내식성(corrosion resistance)은 얇은 소판형 금속 기재의 표면을 비-수성 시스템에서 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물(제1층)로 처리한 후, 이후 비-수성 시스템에서 졸-겔 방식으로 그 위에 수화된 금속 산화물(제2층)을 코팅하여 달성된다. 또한, 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료는, 수성 시스템에서 습식 공정 방법에 의해 기재로서 사용된 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 안료의 외부 층 상에 하나 이상의 수화된 금속 산화물 층(제3층 이상)을 코팅하여 수득된다(JP, A, 2003-41150의 단락 [0034]).

[0003] 효과 안료가 많은 다양한 적용 매질(예: 페인트 및 코팅 등)에 사용되는 경우, 매우 다른 요건이 충족되어야 한다. 기본적으로, 효과 안료는 주변의 적용 매질과 상용성(compatible)이 있을 뿐만 아니라 일부 경우에는 장기간 동안 충분히 안정적이어야 한다. 실외 적용례용 표면 코팅층은 종종 극한의 기후 조건에 적용되고, 장기간에 걸쳐 물과 빛에 집중적으로 노출되어 종종 물질의 에이징을 초래한다.

[0004] 이산화티타늄, 산화철 또는 기타 금속 산화물 층을 갖는 효과 안료는 때때로 물 또는 빛과 같은 외부 영향의 작용으로 인해 그 특성에 상당한 변화를 나타낸다. 이는 변색, 취성(embrittlement) 및 기계적, 화학적 안정성 감소로 인해 분명해진다.

[0005] 이러한 문제를 회피하기 위해, 적용 특성을 개선할 목적으로 효과 안료를 후처리하는 것이 제안되었다. 후처리에는 종종 중합체, 다양한 금속 산화물/수산화물 및/또는 실란으로 효과 안료를 코팅하는 것이 포함된다. 예를 들어, WO 99/57204는, 표면 코팅에서 우수한 배향 및 분포를 나타내는 효과 안료의 제조를 위한 반응성 표면 개질제의 사용을 기재하고 있고, WO 94/01498은 서로의 상부에 적용된 금속 산화물의 3개의 층의 사용을 기재하고 있다. WO 98/13426, DE 103 48 174 및 US 4,544,415에는 금속 산화물과 단량체, 올리고머 및 중합체 커플링제를 포함하는 층을 갖는 안료가 기재되어 있다. 예를 들어, 자동차 페인트로서 적용하는데 필요한 내광성, 내수성, 및 내후성에 대한 처리(예를 들어 JP A, 63-130673, JP, A, 01-292067 등에 따름), 예를 들어, 페인팅 및 인쇄 분야에서 요구되는 높은 평면 배향 특성(리핑(leafing))을 위한 처리(예를 들어 JP, A, 2001-106937, JP, A, 11-347084에 따름), 수계 페인트 또는 잉크용 수계 처리(예: JP, A, 8-283604에 따름), 분산성 개선을 위한 규소(silicon) 처리, 및 화장품 분야의 적용례를 위한 소수성 및 소유성 특성 개선을 위한 수소폴리실록산 처리, 수지로 사용 시 웰드-라인(weld-line) 방지를 위한 표면 처리(예를 들어, JP, A, 03-100068 및 JP, A, 03-93862에 따름), 및 분산성을 개선하기 위한 다양한 처리를 수행할 수 있다. 그러나, 최신 기술에 따른 효과 안료는 광안정성 및/또는 적용 매질과의 상용성 측면에서 불리하다. 더욱이, 상기의 추가적인 표면 처리 중 어느 것도 금속 효과 안료의 내습성 성능을 크게 향상시키지 못한다. 즉, 표면 처리가 없거나 표면 처리가 불충분한 금속 효과 안료는 시간이 지남에 따라 외관 품질이 감소되고 커스터머(customer) 수계 시스템의 내습성에 대해 불안정하다.

[0006] 따라서, 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 어떠한 영향도 주지 않으면서 내습 성능이 향상된 금속 효과 안료 및 이러한 금속 효과 안료의 간단한 제조에 대한 요구가 계속되고 있다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 어떠한 영향도 주지 않으면서 실외 사용에 중요한 우수한 내습 성능을 달성할 수 있는 표면 처리된 금속 효과 안료를 제공하는 것이다.

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 연구한 결과, A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 하나 이상의 유기 커플링제로써 금속 효과 안료의 기재에 대해 표면 처리를 수행하는 것은 놀랍게도 금속 효과 안료의 내습 성능을 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 또한, 본 발명은 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 영향을 주지 않는 표면 처리를 통해 금속 효과 안료를 안정화할 수 있는 가능성을 제공한다.

발명의 내용

[0009] 따라서, 본 발명은 A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의 유기 커플링제로 표면 처리된 금속 효과 안료에 관한 것이다. 매우 바람직한 실시양태에서, 3개의 유기 커플링제가 사용된다.

[0010] 본 발명은 또한 3개 이상의 유기 커플링제가 사용되는 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0011] 본 발명은 또한, 상기 유기 커플링제가 알킬 실란, 에폭시 실란, (메트)아크릴 실란, 아미노 실란 및 비닐 실란으로부터 선택되는, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0012] 본 발명은 또한, C) 유기 커플링제의 양이 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 탄소 함량으로 계산 시 0.3 - 3.0 중량% 범위인, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0013] 본 발명은 또한, A) 인산 화합물(H_3PO_4)의 양이 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 P_2O_5로 계산 시 0.01 - 1.0 중량% 범위인, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0014] 본 발명은 또한, B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)의 양이 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 SiO_2로

계산 시 0.1 - 1.5 중량% 범위인, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 또한, 금속 효과 안료가, 금속 산화물, 금속 산화물 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 불화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 금속 화합물의 하나 이상의 층으로 코팅된, 얇은 소판형 금속 기재(thin platelet-like metal substrate)를 포함하고, 상기 얇은 소판형 금속 기재는 알루미늄, 티타늄, 금, 은, 철, 스테인리스강, 구리, 아연, 주석, 니켈 및 크롬으로부터 선택된 하나 이상의 유형의 금속 또는 금속 합금으로부터 선택되는, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0016] 본 발명은 또한, 얇은 소판형 금속 기재가, 철, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 주석, 아연, 비스무트, 칼슘, 망간, 세륨, 크롬, 코발트, 규소 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 하나 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 황화물로 코팅된 것인, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다. 매우 바람직한 실시양태에서, 얇은 소판형 금속 기재는 Fe_2O_3 및 TiO_2로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물로 코팅된다.

[0017] 본 발명은 또한, 상기 금속 효과 안료가, 얇은 소판형 금속 기재의 표면을, 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물로 처리하는 단계에 이어서 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속의 하나 이상의 수화된 금속 산화물 층을 졸-겔 방법으로 코팅하는 단계로부터 수득된 층을 추가로 포함하는, 전술된 금속 효과 안료에 관한 것이다.

[0018] 본 발명은 또한 하기 단계를 포함하는, 전술된 금속 효과 안료를 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0019] 금속 효과 안료를 물 및/또는 하나 이상의 용매에 분산/현탁시키는 단계,

[0020] A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 하나 이상의 유기 커플링제를 상기 물 및/또는 상기 용매에 첨가하여 표면 처리를 수행하는 단계, 및

[0021] 상기 금속 효과 안료를 건조시키는 단계.

[0022] 본 발명은 또한, 상기 표면 처리가 습식-화학 방법 및/또는 졸-겔 공정으로 수행될 수 있는, 전술된 금속 효과 안료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0023] 본 발명은 또한, 전술된 금속 효과 안료를 포함하는 수계 코팅 시스템에 관한 것이다.

[0024] 본 발명은 또한, 페인트, 코팅된 필름, 자동차 코팅, 산업용 코팅, 안료 제제, 안료 페이스트, 레이더 투과 코팅, 라이다 적용례(lidar application), 페인팅된 물질, 잉크, 프린팅된 물질, 플라스틱, 몰딩, 레이저 마킹 또는 화장품에서의 전술된 금속 효과 안료의 용도에 관한 것이다.

[0025] 본 발명의 금속 효과 안료는, 금속 산화물, 금속 산화물 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 불화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 금속 화합물의 하나 이상의 층으로 코팅된, 얇은 소판형 금속 기재를 포함한다. 금속 효과 안료를 기반으로, A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 하나 이상의 유기 커플링제를 포함하는 표면 처리가 수행된다.

[0026] 표면 처리된 금속 효과 안료는, 표면 처리가 없는 경우 또는 표면 처리가 불충분한 경우, 즉 예컨대 유기 커플링제만으로 표면 처리된 경우에 비해 우수한 내습 성능 및 적용 매질과의 상용성을 나타낸다. 또한, 본 발명은 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 영향을 주지 않는 금속 효과 안료를 안정화할 수 있는 가능성을 제공한다.

[0027] 또한, 소위 습식 공정(wet-process) 방법을 이용하여 표면 처리를 할 수 있으므로, 절차가 단순하고, 조작이 용이하며, 제조 비용도 낮아진다.

[0028] 이하, 본 발명을 제조 방법과 함께 더욱 상세하게 설명한다.

[0029] 본 발명에 사용되는 얇은 소판형 금속 기재는 알루미늄, 티타늄, 금, 은, 철, 스테인리스강, 구리, 아연, 주석, 니켈 및 크롬으로부터 선택된 하나 이상의 유형의 금속 또는 금속 합금으로부터 선택될 수 있다. 얇은 소판형 금속 기재의 상부 상에, 금속 산화물, 금속 산화물 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 불화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 금속 화합물의 하나 이상의 층이 코팅될 수 있다. 예를 들어, 얇은 소판형 금속 기재는 철, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄, 주석, 아연, 비스무트, 칼슘, 망간, 세륨, 크롬, 코발트, 규소 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속의 하나 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 황화물로 코팅될 수 있다.

[0030] 본 발명에 사용되는 고 부식-방지성 소판형 금속 기재는 비-수성 시스템에서 부식-방지 처리에 의해 형성된 층을 갖는다. 전술된 고 부식-방지성 소판형 금속 기재의 코어로서의 소판형 금속 기재는 금속 및 금속 합금을 포함한다.

[0031] 본 발명에서 사용되는 얇은 소판형 금속 기재는, 2 내지 100㎛의 평균 입경 및 0.02 내지 5㎛의 평균 두께, 바람직하게는 5 내지 50㎛의 평균 입경 및 0.02 내지 2㎛의 평균 두께를 갖고, 더욱 바람직하게는 5 내지 30㎛의 평균 입경 및 0.05 내지 1㎛의 평균 두께를 갖는다. 플레이크의 구체적인 예는 알루미늄 플레이크, 티타늄 플레이크, 철 플레이크, 청동 플레이크, 스테인레스강 플레이크, 알루미늄 청동 플레이크, 다양한 알루미늄 합금 플레이크, 각종 티타늄 합금 플레이크 등을 포함한다. 바람직한 플레이크에는 알루미늄 플레이크, 티타늄 플레이크, 스테인레스강 플레이크, 청동 플레이크 등이 포함되고; 더욱 바람직한 플레이크에는 알루미늄 플레이크(예를 들어, Silver Line Co. Ltd., Showa Aluminium Co. Ltd., Toyo Aluminium Co. Ltd., Asahi-Kasei Metals Co. Ltd., Eckart-Werke 등에 의해 공급됨), 티타늄 플레이크, 및 스테인레스강 플레이크 등이 포함되고, 이들은 선명한 금속 안료(brilliant metallic pigment)로서 상업적으로 안정적으로 공급된다. 특히 평균 입자 직경이 5 내지 50㎛인 알루미늄 플레이크가 바람직하다.

[0032] 이들 중에, 공기 중에 함유된 수분에 의해 발생하는 산화성 부식을 방지하기 위해 이미 유기 용매에 현탁된 기재(예를 들어, 미네랄 스피릿 등에 현탁된 안료 페이스트), 리핑 목적으로 또는 분산성을 향상시킬 목적으로, 다양한 유형의 표면 처리제로 처리되고 유기 용매에 현탁된 기재, 표면에 미리 적용된 산화 보호 필름(패시베이션 필름, 즉 표면 산화된 박막층)이 있는 기재와 같이 다양한 상태로 시판되는 얇은 소판형 금속 기재를 사용할 수 있다. 본 발명의 목적에 있어서는, 표면이 산화로부터 매우 자유롭기만 하면, 특히 부식성이 높은 금속 플레이크에 의해 그 효과가 발현되므로, 이를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 핸들링 전에 유기 용매 중 현탁액 상태로 시판되는 알루미늄 플레이크와 같이 부식성이 높은 기재 및 다양한 표면 처리제로 처리되고 유기 용매에 현탁된 기재가 본 발명에 사용하기에 특히 권장된다. 사전에 부식-방지(부동태화) 처리된 얇은 소판형 금속 기재 및 얇은 소판형 합금 기재를 사용하는 것도 가능하다.

[0033] 본 발명에서 사용되는 비-수성 시스템에서 부식-방지 처리에 의해 형성된 층을 갖는 금속 기재는, 표면이 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물로 처리된 얇은 소판형 금속 기재를 포함하며, 예를 들어 JP, A, 2003-41150에 기술된 바와 같은 졸-겔 방법에 의해 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어진 하나 이상의 수화된 금속 산화물 층으로 추가로 코팅된다. 우수한 표면 평활성, 분산성 및 표면 고유의 금속 광택, 중간 결합층과 그 외부에 형성된 수화된 산화철 층의 우수한 접착성을 고려하여, 졸-겔 방법에 의해 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물의 층 및 규소, 알루미늄 등에서 선택된 하나 이상의 금속의 하나 이상의 수화된 금속 산화물 층을 포함하는 상기 언급된 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 기재가 채택된다.

[0034] 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물을 사용한 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 기재의 처리는 JP, A, 2003-41150의 설명에 따라 수행할 수 있다.

[0035] 순차적으로 형성될 수화된 금속 산화물 층에 사용되는 금속은 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 그 중에서도, 투과성이 좋고 굴절률이 낮은 규소 및 알루미늄이 바람직하다. 특히, 규소는 취급이 용이하여 선호된다. 이러한 고방식 처리의 제2층을 코팅하기 위한 비수성 반응 중 졸겔법(JP, A, 2003-41150에 기재됨)이 표면 평활도를 유지하는 데 바람직하다.

[0036] 본 명세서의 설명에서, 예를 들어 JP, A, 2003-41150에 기술된 비-수성 시스템에서 추가로 수화된 금속 산화물 층과 결합된 인산 화합물 및/또는 붕산 화합물로 처리된 얇은 소판형 금속은 "비-수성 시스템에서 부식-방지 처리에 의해 형성된 층을 갖는 얇은 소판형 금속 기재"로 정의되고, 그 위에 수화된 산화주석을 포함하는 층이 "중간 결합제 층"(제1 층)으로서 코팅되고, 이의 외부층인 수화된 산화철층이 "제2층"으로서 코팅된다. 또한, "수화된 금속 산화물"에서 사용되는 "수화된 산화물"이라는 용어는, 달리 기재하지 않는 한, 본 발명에서, 일반적으로 금속의 "산화물", "수산화물", "산화물의 수화물", "수화된 산화물" 및 "이들의 혼합물"을 의미한다. "금속 산화물"의 "산화물"이라는 용어는 "수화된 산화물"의 정의에 기초한다. 또한, 이러한 "수화된 금속 산화물"을 화학식(예를 들어 실시양태 등에서 기재)으로 표시하는 경우에는 편의상 산화물의 형태로 표시한다.

[0037] 다음으로, 제2층의 접착성 및 조밀성을 향상시키기 위한 중간 결합제 층(제1층)에 대해 설명한다.

[0038] 상기 언급한 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 기재의 밀접하게 이어지는 외부 층인 중간 결합제 층은 다음과 같은 방식으로 얻어질 수 있다. 중간 결합제 층(제1층)에 적합한 재료는 수화된 산화주석이다.

[0039] 전술된 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 기재는, 균질한 코팅 층의 조절이 용이하도록 온도를 60 내지 90℃

로 유지하면서 물에 분산시키고, 주석 염 수용액 및 염기성 수용액을, pH를 일정하게 유지하면서 동시에 현탁액에 첨가하여 고 부식-방지성 금속 기재에 수화된 산화주석 층(중간 결합제 층)을 코팅한다. pH는 바람직하게는 4.7 미만이다. 더욱 바람직하게는, pH 0.5 내지 3.0의 값을 채택할 수 있다.

[0040] 비수성 시스템에서 부식-방지 처리에 의해 형성된 층을 갖는 얇은 소판형 금속 기재용 중간 결합제 층(제1층)의 수화된 주석 산화물의 양은 하부 베이스(비-수성 시스템에서 처리된 층)가 노출되지 않게 하기에 충분한 양일 필요가 있다. 즉, 단층을 형성하는데 필요한 양보다 많아야 한다. 비-수성 시스템 중 부식-방지 처리된 층을 갖는 얇은 소판형 금속 기재의 단위 면적(m^2) 당 수화된 산화주석의 양은 금속 산화물(SnO_2)로서 0.0008g 이상이 적절하다.

[0041] 구체적으로, 중간 결합제 층(제1층)에 사용되는 수화된 산화주석의 양은 얇은 소판형 부식-방지 금속 기재의 유형, 입자 크기 및 입자 크기 분포에 따라 적절하게 조정될 필요가 있다. 고 부식-방지성 금속 기재의 단위 표면적을 고려하면, 물론, 입자 크기가 큰 경우, 그 양은 감소되고, 입자 크기가 작은 경우에는 그 양을 증가시킬 필요가 있다.

[0042] 수화된 산화주석의 양은, 제2층의 충분한 접착성 및 조밀도 향상이 달성되고 간섭색의 색조(hue)가 조절될 수 있는 가능한 범위 내로 조정되고; 따라서, 비-수성 시스템에서 부식-방지 처리에 의해 형성된 층을 갖는 얇은 소판형 금속 기재의 단위 면적(m^2) 당 양은 금속 산화물(SnO_2)로서 바람직하게는 0.0008g 내지 0.3g, 더욱 바람직하게는 0.0009g 내지 0.2g, 더욱 바람직하게는 0.01g 내지 0.1g이다. 예를 들면, 얇은 소판형 금속으로서 금속 알루미늄을 포함하는 고 부식-방지성 기재(비표면적 3.01m^2/g(JP, A, 2003-41150의 표 3에 기재됨))를 사용하는 경우, 적당량은 고 부식-방지성 금속 기재의 단위 면적(m^2) 당 0.001g 내지 0.06g이다.

[0043] 사용되는 주석 염의 수용액은 수용성 주석(II) 염 또는 주석(IV) 염이다. 예를 들어, 염화 주석(II), 염화 주석(IV), 황산 주석(II), 아세트산 주석(II), 옥살산 주석(II) 등이 바람직하다.

[0044] 이하, 전술된 중간 결합제 층을 형성한 후, 수화된 산화철(제2층)의 코팅이 설명될 것이다. 중간 결합제 층(제1층)의 표면에 수화된 산화철(제2층)을 코팅하는 것은 기상 증착법 또는 졸-겔 방법을 통해 수행할 수 있으나, 습식 공정을 채택하는 것이 더욱 바람직하고(그 정의는 JP, A, 2003-41150의 기재 참조), 이는, 기상 증착법 및 졸-겔 방법과 달리, 원료 및 생산 설비에 제한이 없으며, 균일한 코팅 층을 달성하기 용이하고, 광범위한 적용례에서 단순한 공정으로서 작동하기 쉽다.

[0045] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 습식 공정 방법의 정의는 이전에 제공되었다. 보다 구체적으로, 수성 시스템에서, 상기 방법은, (1) 중화 가수분해의 경우, 원하는 수용성 금속 염(예를 들어 질산 염, 황산 염, 염화물, 아세트산 염 및 추가 금속산 염)을 선택하고, 별도로 알칼리성 수용액(금속산 염의 경우에는 산성 수용액)을 제조하면서 소정량의 수용액을 첨가하고, 사전-결정된 pH를 유지하면서 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 안료(미리 수득된 베이스임)의 현탁액에 적하하여 표면 상에 가수분해된 층을 형성시킨 후, 세척, 여과, 건조 및 필요에 따라 하소하는 것으로 구성되고; (2) 열 가수분해의 경우, 미리 수득된 베이스인 고 부식-방지성의 얇은 소판형 금속 안료의 현탁액에 사전-결정된 양의 원하는 수용성 금속 염을 첨가하고, 가열하여 가수분해된 층을 형성하고, 그 후, 세척, 여과, 건조 및 원하는 경우 하소하는 것으로 구성된다. 또한, 중화 가수분해(1)에 의한 방법의 변형으로서, 알칼리성 수용액 대신에 우레아와 아세토아미드를 사용하여 가열을 통해 알칼리성을 발생시키는 방법(소위 "균질 침전법")을 사용할 수도 있다.

[0046] 사용되는 철(III) 염은 염화물, 설페이트, 및 니트레이트와 같은 수용성 염으로부터 선택될 수 있다. 전술된 중간 결합제 층(제1층)을 코팅한 후, 알칼리성 수용액을 이용하여 pH 상수(4 이하)를 유지하면서 철 염 수용액을 순차적으로 첨가한다. 본 발명에서 사용되는 알칼리성 수용액의 구체적인 예는, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물 수용액, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 카보네이트 수용액, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨 등의 알칼리금속 바이카보네이트 수용액, 탄산암모늄, 중탄산암모늄 또는 암모니아 수용액 등을 포함한다. 수화된 산화철의 양은 금속 산화물(Fe_2O_3)로서 적색을 달성하고 색도를 충분히 향상시키기 위해 비-수성 시스템에서 부식-방지 처리에 의해 형성된 층을 갖는 얄븐 소판형 금속 기재의 단위 면적(m^2) 당 0.01g 내지 1.0g인 것이 바람직하다. 따라서, 그 양은 개별적 얇은 소판형 금속 기재의 색조 및 표면 평활도, 및 비-수성 시스템에서 수득되고 처리된 고 부식-방지성 금속 기재의 특성에 따라 적절하게 변경될 수 있다. 이 코팅 공정 동안의 온도는 효율 측면에서 전술한 중간 결합제 층(제1층)의 코팅 온도와 동일한 것이 바람직하다. 따라서, 이어

서, 적색을 띤 금속 광택을 갖는 얇은 소판형 유색 간섭 안료를 함유하는 수득된 현탁액을 여과하고, 세척하고, 건조시키고, 하소한다.

[0047] 전술된 바와 같이 수득된, 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료는, 중간 결합제 층으로 코팅하여, 그 위에 코팅된 수화된 산화철 층(제2층)의 접착성 및 조밀성을 향상시켜 간섭색을 갖는 적색 바디를 나타내게 된다.

[0048] 이하, 본 발명에 따른 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 아무런 영향을 주지 않고, 내습성 성능을 향상시키는 것을 목표로 하는 금속 효과 안료에 수행되는 표면 처리를 설명할 것이다.

[0049] 금속 효과 안료에 수행되는 표면 처리는, A) 인산(H_3PO_4), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 C) 하나 이상의 유기 커플링제를 사용한 처리를 포함한다.

[0050] 이러한 표면 처리는, 습식 화학 방법 및/또는 졸-겔 공정에 의해 수행될 수 있다. 습식 화학 방법은 작동하기 쉽고 비용 효과적인 반면, 졸-겔 공정은, 비용이 약간 높을 수 있지만 표면 처리된 안료의 내습 성능이 향상된다.

[0051] 본 발명에 따른 표면 처리의 필수 성분 중 하나는 A) 인산(H_3PO_4)이다. 인산(H_3PO_4) 용액으로 금속 효과 안료를 부식-방지 처리한 후, 포스페이트(예: 인산알루미늄)가 금속 효과 안료의 표면 상에 형성된다.

[0052] 본 발명에 따른 표면 처리의 또 다른 필수 성분은 B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)이다. 금속 효과 안료를 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 용액으로 처리하고, 가수분해한 후, 수산화규소($Si(OH)_4$)가 금속 효과 안료 표면 상에 형성되어 추가 표면 처리를 촉진하고, 유기 커플링제의 고정을 훨씬 용이하게 한다. 금속 효과 안료는 표면 처리 후에 건조된다. 건조 단계 후에, 수산화규소($Si(OH)_4$)는 이산화규소(SiO_2)가 된다.

[0053] 본 발명에 따른 표면 처리의 필수 성분 중 또 다른 하나는 C) 하나 이상의 유기 커플링제이다. 하나 이상의 유기 커플링제는 바람직하게는 표면 코팅 내에 및/또는 표면 처리의 A) 인산(H_3PO_4) 처리로부터의 포스페이트(예를 들어, 인산알루미늄) 및/또는 B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 표면 처리로부터의 수산화규소($Si(OH)_4$)에 및/또는 기재에(즉 실록산을 통해) 고정(anchoring)된다.

[0054] 본 발명에 적합하고 바람직한 유기 커플링제는 하기 화학식의 유기실란, -알루미네이트, -티타네이트 및/또는 지르코네이트이다.

[0055] $X_{4-n-m}Z\text{-}R_n(\text{-}B\text{-}Y)_m$

[0056] 상기 식에서,

[0057] X = OH, 할로겐, 알콕시, 아릴옥시,

[0058] Z = Si, Al, Ti, Zr,

[0059] R = 알킬, 페닐 또는 수소,

[0060] B = 유기, 적어도 이작용성 기(알킬렌, 알킬렌옥시알킬렌),

[0061] Y = 아미노, 치환된 아미노, 하이드록실, 하이드록시알킬, 실록산, 아세톡시, 이소시아네이트, 비닐, 아크릴로일, 에폭시드, 에폭시프로필옥시, 이미다졸 또는 우레이도 기,

[0062] n, m = 0,1,2,3, 이때 n+m < 3.

[0063] 유기 커플링제는 바람직하게는 Z = Si인 화합물이다. 유기 커플링제는 바람직하게는, 가수분해 반응 조건에 의해 상응하는 하이드록실 기로 전환될 수 있는 알콕시실란 기를 포함한다. 후자는 산소 가교를 통해 고정에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 다양한 커플링제의 혼합물, 특히 2개 또는 3개, 가장 바람직하게는 3개의 커플링제의 혼합물을 사용하는 것도 가능하며, 이는 혼합물로서 또는 개별적으로 적용될 수 있다. 커플링제의 적절한 선택에 의해, 본 발명의 금속 효과 안료는 다양한 적용 시스템에 매칭될 수 있다.

[0064] 유기 커플링제는 적합한 작용기의 선택을 통해 적용 매질에 매칭될 수 있다. 또한, 적용 매질의 해당 작용성과 작용기의 반응을 통해 유기 커플링제에 의해 매질에 대한 추가 결합이 형성될 수 있다. 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 금속 효과 안료의 표면은 적용 매질에 매칭되어 다양한 유기 커플링제 혼합물의 조합에 의해 개질된다. 금속 효과 안료 표면의 소수성은 예를 들어 알킬실란과 같은 알킬-함유 유기 커플링제의 통합에

의해 매칭될 수 있다. 유기실란 외에, 유기 코팅으로서, 단독으로 또는 실란, 지르코네이트, 알루미네이트, 지르코알루미네이트 및/또는 카복시지르코알루미네이트와 함께 사용될 수 있는, 가수분해물 및 이의 균질 및 불균질 올리고머 및/또는 중합체를 사용하는 것이 또한 바람직하다. 다양한 유기 커플링제의 혼합물, 특히 서로 다른 작용기 Y를 갖는 혼합물이 특히 바람직하며, 이는 특정 범위의 적용례를 보장한다. 유기실란의 혼합물, 특히 상이한 작용기를 갖는 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상의 유기실란을 포함하는 혼합물이 특히 바람직하다.

[0065] 유기실란의 예는 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 이소부틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, i-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-데실트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란이 있다. 적합한 올리고머성 무알코올 유기실란 가수분해물은 특히 Sivento가 상표명 "Dynasylan174;"로 시판하는 제품, 예를 들어 Dynasylan HS 2926, Dynasylan HS 2909, Dynasylan HS2907, Dynasylan HS 2781, Dynasylan HS 2776, Dynasylan HS 2627이 있다. 또한, 올리고머성 비닐실란 및 아미노실란 가수분해물도 유기 코팅으로 적합하다. 작용화된 유기실란은 예를 들어 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 감마-이소시아네이토프로필트리메톡시실란, 1,3-비스(3-글리시독시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸디실록산, 우레이도프로필트리에톡시실란, 바람직하게는 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필-트리메톡시실란, 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸-트리메톡시실란, 감마-이소시아네이토프로필트리메톡시실란이 있다. 중합체성 실란 시스템의 예는 WO 98/13426에 기재되어 있으며, 예를 들어 Sivento에 의해 Hydrosil®이라는 상표명으로 시판된다.

[0066] 특히 바람직한 것은 알킬실란, 에폭시실란, (메트)아크릴실란, 아미노실란 및/또는 비닐실란, 특히 이러한 실란의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은 헥실트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-데실트리메톡시실란, 3-아미노프로필-트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 및/또는 베타-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 특히 이러한 실란의 혼합물, 특히 이들 실란 중 3개 이상의 혼합물이다.

[0067] 본 발명의 금속 효과 안료는 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 >0.3 중량%의 탄소 함량을 갖는 것이 필수적이다. 상한은 안료의 효과를 저해하기 시작하는 양으로 고정되어야 한다. 일반적으로, 이는 약 3.0%이다. 바람직하게는, 탄소 함량은 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 0.5-3.0%, 특히 0.5-1.5 중량% 범위이다. 탄소 함량은 건조 안료에 대한 원소 분석을 통해, 바람직하게는 Elementar의 CHN 분석기 UNICUBE를 통해 측정된다.

[0068] 외부 코팅은 층상(layered) 구조가 아닐 수 있지만, 포스페이트, 이산화규소 및 유기 화합물의 혼합물일 수 있다. 유리하게는, 외부 코팅은 화합물, 특히 산화물성 화합물의 불균일한 분포를 나타낸다. 원하는 경우, 외부 코팅은 다층 구조를 갖도록 구조화될 수 있다. 바람직하게는, 유기 커플링제(들)의 농도는 금속 효과 안료의 외부 표면에서 최대값을 갖고, 베이스 기재 쪽으로 감소하는 반면, 포스페이트 및 이산화규소 화합물의 농도는 금속 효과 안료의 내부 표면에서 시작하여 외부 표면을 향해 감소하는 것이 바람직하다. 즉, 포스페이트 및 이산화규소 화합물의 농도는 금속 효과 안료의 내부 표면에서 최대값을 갖고, 금속 효과 안료의 외부 표면을 향해 감소한다.

[0069] A) 인산 화합물에 의한 처리는 금속 효과 안료의 현탁액에 인산 화합물을 첨가함으로써 수행된다. 사용되는 인산 화합물의 양은, 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 P_2O_5로서 계산 시 0.01-1.0 중량%에 해당하는 양, 더욱 바람직하게는 0.02-0.8 중량%에 해당하는 양, 더욱 바람직하게는 0.02-0.5 중량%에 해당하는 양이다.

[0070] A) 인산 화합물로 처리한 후, B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)에 의한 처리는 금속 효과 안료 현탁액에 TEOS를 첨가하여 수행된다. TEOS의 사용량은, SiO_2로서 계산 시 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 0.1-1.5 중량%에 해당하는 양, 더욱 바람직하게는 0.1-1.0 중량%에 해당하는 양, 더욱 바람직하게는 0.15-0.6 중량%에 해당하는 양이다.

[0071] 모든 중량%는 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 한다.

[0072] C) 하나 이상의 유기 커플링제를 사용한 처리는 다음과 같이 기술될 수 있다: 첫째로, C) 하나 이상의 유기 커플링제를 적용하기 위한 반응은 바람직하게는 10 내지 120분의 기간에 걸쳐 수행되지만, 요망되는 경우 연장될 수도 있다. 그 다음, 수득된 금속 효과 안료는 당업자가 널리 사용하는 방법, 예를 들어 여과, 건조 및 체질에 의해 후처리 및 단리된다. 건조 공정은 상업용 건조기, 오븐 또는 가마(kiln)에서 대기 중, 질소 가스 또는 기

타 불활성 가스 중에서 수행할 수 있다. 건조 온도는 110 내지 180℃ 범위, 바람직하게는 120 내지 160℃ 범위이다. 건조 시간은, 건조하는 물질의 양에 따라 15 내지 360분 범위, 바람직하게는 30 내지 180분 범위이다.

[0073] 전술된 표면 처리에 관해서, A) 인산(H_3PO_4)에서 생성된 포스페이트(예: 인산알루미늄), B) 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)에서 생성된 이산화규소(SiO_2) 및 C) 하나 이상의 유기 커플링제에서 생성된 유기 탄소 내용물은 내습 성능을 향상시키는 시너지 효과를 갖는다. 또한 포스페이트, 이산화규소 및 유기 화합물의 혼합물은 금속 효과 안료 표면에 매우 얇은 층을 형성하므로, 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 영향을 주지 않고 금속 효과 안료를 안정화한다.

[0074] 본 발명은 또한 미네랄 스피릿, 경질 방향족 용매, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(부틸 셀로솔브), 디부틸 프탈레이트(DBP), 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(카르비톨), 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(부틸 카르비톨) 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGM), 바람직하게는 미네랄 스피릿 및/또는 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(카르비톨)와 같은 용매로 페이스트화된, 전술된 금속 효과 안료로부터 제조된 안료 페이스트에 관한 것이다.

[0075] 용매와의 안료 페이스트는 전술된 금속 효과 안료를 점액화시켜 핸들링 및 운송 중 먼지 배출을 방지한다. 또한, 페인트, 코팅된 필름, 자동차 코팅, 산업용 코팅, 안료 제제, 안료 페이스트, 레이더 투과 코팅, 라이더 적용례, 페인팅된 물질, 잉크, 인쇄된 물질, 플라스틱, 몰딩, 레이저 마킹 또는 화장품 등과 같은 다양한 적용례를 위한 추가 안료, 수지 성분 및/또는 오일 성분을 추가로 포함할 수 있는 조성물에서 사용 시 작동하기 용이하다.

[0076] 본 발명에 따라 수득된 금속 효과 안료는, 페인트, 코팅된 필름, 자동차 코팅, 산업용 코팅, 안료 제제, 안료 페이스트, 레이더 투과 코팅, 라이다 적용례, 페인팅된 물질, 잉크, 프린팅된 물질, 플라스틱, 몰딩, 레이저 마킹 또는 화장품 등과 같은 다양한 적용례을 위한 추가 안료, 수지 성분 및/또는 오일 성분을 추가로 포함할 수 있는 조성물에 사용될 수 있다. 본 발명은 또한 수지/오일 및 안료의 상기 언급된 조성물을 포함하는 하나 이상의 페인팅된 층을 갖는 페인팅된 물질에 관한 것이다. 이들의 구체적인 예는 후술될 것이다. 구체적으로 언급되지는 않았지만, 하기 실시예에서 사용된 "본 발명의 안료(들)"는 본원 [배경기술]에 기재된 바와 같이 상기 다양한 처리를 적용하여 제조된 것을 포함하는 "금속 효과 안료"를 의미한다.

[0077] 페인트용 용도

[0078] 페인트에 사용되는 예로는 유기용매형 페인트, NAD(비-수성 분산액) 페인트, 수계 페인트, 에멀젼 페인트, 콜로이드 페인트, 및 분말 코팅이 있다. 본 발명의 안료는 고체 부분으로서 페인트 수지에 대하여 1 내지 100 중량%의 비율로 혼합될 수 있다. 1-70 중량%의 비율이 바람직하다. 특히 1-20 중량%의 비율이 바람직하다. 분산성을 향상시키기 위해, 본 발명의 안료의 표면은 실란 커플링제 및 티타늄 커플링제로 처리될 수 있다. 본 발명의 페인트용 수지 성분의 예는 아크릴레이트 수지, 알키드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 아미노 수지, 멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리아미드 수지, 페놀 수지, 셀룰로오스 수지, 비닐 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등이 있다. 이들 수지는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0079] 수계 페인트에서, 아크릴레이트 멜라민 수지 등에 기반한 가교 수지를 포함하는 에멀젼형 수지를 예로 들 수 있다.

[0080] 혼합물의 예는 유기 안료 및 무기 안료와 같은 추가 안료뿐만 아니라 처짐 방지제(antisagging agent), 점도 조절제, 침강 방지제, 가교 촉진제, 경화제, 레벨링제, 소포제, 가소제, 방부제, 항진균제, 자외선 안정제 등을 포함한다. 본 발명에 따른 안료와 함께 사용되는 추가 안료의 예는 이산화티타늄; 탄산 칼슘; 점토; 활석; 황산바륨; 화이트 카본; 산화크롬; 산화아연; 황화아연; 아연 분말; 금속 분말 안료(예: 알루미늄 플레이크, 유색 알루미늄 플레이크, 스테인레스강 플레이크, 티타늄 플레이크 등); 아이언 블랙; 황색 산화철; 적색 산화철; 크롬 옐로우; 카본 블랙; 몰리브데이트 오렌지; 프러시안 블루; 울트라마린 블루; 카드뮴 유형 안료; 형광 안료; 가용성 아조 염료; 불용성 아조 염료; 축합 아조 염료; 프탈로시아닌 안료; 축합 다환형 안료; 복합 산화물 안료; 흑연; 운모(예: 백운모, 금운모, 합성 운모, 불소 사규소 운모 등); 금속 산화물 코팅 운모(예: 산화티타늄 코팅 운모, 이산화티타늄 코팅 운모, (수화된) 산화철 코팅 운모, 산화철 및 산화티타늄으로 코팅된 운모, 저급 산화티타늄으로 코팅된 운모); 금속 산화물 코팅 흑연(예: 이산화티타늄 코팅 흑연 등); 얇은 소판형 알루미나; 금속 산화물 코팅 알루미나(예: 이산화티타늄 코팅 알루미나, 산화철 코팅 얇은 소판형 알루미나, Fe_2O_3 코팅 얇은 소판형 알루미나, Fe_3O_4 코팅 얇은 소판형 알루미나, 간섭색 금속 산화물 코팅 얇은 소판형 알루미나 등); 운모질 산화철(MIO); 금속 산화물 코팅 MIO; 금속 산화물 코팅 실리카 플레이크 및 금속 산화물 코팅 유리 플레이

크가 있다. 이들 안료와 다른 안료를 조합함으로써 새로운 색조를 수득할 수 있고, 채도 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 페인트는 목재, 플라스틱, 금속 시트 플레이트, 유리, 세라믹, 종이, 필름, 시트, LCD용 반사판의 반투명 필름 등에 적용될 수 있다. 페인트의 용도의 예는 자동차, 건물, 선박, 가전 제품, 캔형 제품, 산업 장비, 교통 표지판, 플라스틱, 생활 용품 등을 포함한다.

[0081] 페인팅된 물질의 코팅된 필름의 구조의 예에는 예를 들어 베이스 코트 층, 미들(middle) 코트 층, 본 발명의 안료를 함유하는 층 및 투명 층의 순서; 또는 베이스 코트 층, 본 발명의 안료를 함유하는 미들 코트 층 및 투명 층 등의 순서의 층상 구조를 포함하나, 이로 한정되지는 않는다.

[0082] 페인팅된 물질을 구성하는 코팅된 필름을 형성하는 방법의 예는, 1-코트/1-베이크(bake), 2-코트/1-베이크, 2-코트/2-베이크, 3-코트/1-베이크, 3-코트/2-베이크, 3-코트/3-베이크 등을 포함한다. 코팅 방법의 예는, 정전 코팅, 스프레이 코팅, 에어리스 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅 등을 포함한다.

[0083] 레이더 투과 코팅에 사용되는 예는, 수계 OEM 또는 플라스틱 기재 상의 리피니시(refinish) 자동차 코팅을 포함한다. 플라스틱 기재는 자동차 범퍼, 라디에이터 그릴, 자동차 후면 패널, 도어 트림 스트립, 후면 미러 케이스 또는 핸디 케이스를 포함한다. 플라스틱 기재는 예를 들어 폴리카보네이트(PC), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌-스티렌(AES) 공중합체, 및 폴리프로필렌(PP)과 같은 열가소성 수지일 수 있다. 플라스틱 기재 상의 레이더 투과 코팅 필름은 바람직하게는 금속 효과 안료 및/또는 다른 진주광택 효과 안료와의 혼합물을 함유하는 코팅 제형으로부터 제조된, 자동차 범퍼 상에 있을 수 있다. 플라스틱 기재 상에 코팅된 필름은, 건조된 필름의 두께가 15㎛ 이하이며, 이때 금속(알루미늄) 부분의 중량 농도(PWC)는 5 중량% 미만인 것이 바람직하다.

[0084] 라이다 적용례에 사용되는 예는 라이다-상용성 페인팅된 코팅 시스템 내에서 라이다 투명 안료 및 라이다 반사층을 함께 포함한다. 메탈릭 그레이 색상과 같이, 본 발명의 안료는 기능성 블랙과 같은 라이더 반사 물질과 함께 제형화되어 라이더 반사율 및 검출성을 증가시킬 수 있다.

[0085] 인쇄 잉크용 용도

[0086] 인쇄용 잉크에서 사용되는 예는 릴리프 잉크, 석판 인쇄 잉크, 음각 인쇄 잉크, 금속판용 잉크, 방사선 경화성 잉크, UV 잉크, EB 잉크, 플렉소 잉크, 스크린 잉크, 오프셋 잉크, 그라비아 잉크 등 및 이들의 수계 잉크 등을 포함한다. 본 발명의 안료는 잉크 중의 고체 부분으로서 수지에 대하여 1-100 중량%의 비율로 혼합될 수 있다. 1-70 중량%의 비율이 바람직하다. 1-20 중량%의 비율이 특히 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 안료의 표면은 실란 커플링제, 및 티타늄 커플링제 등으로 처리될 수 있다. 수지 성분의 예로는 말레산 로진 수지, 말레산 수지, 알키드 수지, 폴리아미드 수지, 페놀 수지, 석유 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴레이트 수지, 부티랄 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 염화비닐 수지, 염화비닐리덴 수지, 셀룰로오스 수지, 비닐 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 셀룰로오스 수지 등이 포함된다. 이들 수지는 단독으로 또는 단독으로 사용할 수 있다. 이들 수지는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0087] 혼합물의 예에는 유기 안료 및 무기 안료와 같은 추가 안료, 및 바니시, 리듀서(reducer), 배합제, 추가 바니시, 겔화제, 건조 촉진제, 산화방지제, 오프셋 방지제, 윤활제, 표면 활성제 등과 같은 첨가제가 포함된다. 추가 예는 적하 방지제, 점도 조절제, 침강 방지제, 가교제, 경화제, 레벨링제, 소포제, 가소제, 방부제, 항진균제, 자외선 안정제 등을 포함한다.

[0088] 본 발명에 따른 안료와 조합하여 사용되는 추가 안료의 예는, 연장제 안료; 침전 황산바륨; 침전 탄산칼슘; 알루미나 화이트; 탄산마그네슘 및 화이트 카본; 산화티탄, 화이트 아연 등의 백색 안료; 카본 블랙과 같은 흑색 안료; 크롬 옐로우, 디스아조 옐로우, 한사 옐로우와 같은 황색 안료; 브릴리언트 카민 6B, 레이크 레드 C, 퍼머넌트 레드 F5R, 로다민 레이크 등과 같은 적색 안료; 프탈로시아닌 블루, 빅토리아 블루 레이크, 프러시안 블루와 같은 청색 안료; 크롬 버밀리온, 디스아조 오렌지와 같은 오렌지색 안료; 프탈로시아닌 그린과 같은 녹색 안료; 메틸 바이올렛 레이크, 디옥사진 바이올렛 등의 자색 안료; 이소인돌리논, 벤즈이미다졸린, 축합 아조, 퀴나크드린 등과 같은 기타 안료; 복합 산화물 안료; 흑연; 운모(백운모, 금운모, 합성 운모, 불소 사규소 운모 등); 금속 산화물 코팅 운모(예: 산화티타늄 코팅 운모, 이산화티타늄 코팅 운모, (수화) 산화철 코팅 운모, 산화철 및 산화티타늄으로 코팅된 운모, 저급 산화티타늄으로 코팅된 운모); 금속 산화물 코팅 흑연(예: 이산화티타늄 코팅 흑연 등), 얇은 소판형 알루미나; 금속 산화물 코팅 알루미나(예: 이산화티타늄 코팅 알루미나, 산화철 코팅된 얇은 소판형 알루미나, Fe_2O_3 코팅된 얇은 소판형 알루미나, Fe_3O_4 코팅된 얇은 소판형 알루미나, 간섭색 금속 산화물 코팅된 얇은 소판형 알루미나 등); MIO; 금속 산화물 코팅된 MIO; 금속 산화물 코팅된 실리카

플레이크 및 금속 산화물 코팅된 유리 플레이크 등이 있다. 이들 잉크는 목재, 플라스틱, 금속 시트 플레이트, 유리, 세라믹, 종이, 골판지, 필름, 시트, 캔형 제품, LCD용 반사판의 반투명 필름 등에 인쇄할 수 있다. 본 발명의 안료를 이들 안료와 조합하면, 새로운 색조, 색상 및 기능이 나타날 수 있다. 특히, 컬러 트래블 효과 안료와의 적절한 조합은 본 발명에 따른 안료를 유가 증권, 티켓, 여행 쿠폰 및 승객 티켓 등의 위조 방지에도 적합하게 만들 수 있다.

[0089] 또한, 인쇄 잉크에 사용되는 경우, 본 발명의 안료에 (전술된) 고 평면 배향 처리를 수행하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 표면 처리를 거친 안료는 각종 인쇄용 잉크와 혼합되어 오프셋 인쇄, 그라비아 인쇄, 스크린 인쇄, 자외선 경화 인쇄, 릴리프, 및 석판 인쇄에 사용될 수 있다. 잉크에 고 평면 배향 처리된 안료를 사용하면 인쇄 표면 상의 간섭색의 착색이 개선된다.

[0090] 플라스틱용 용도

[0091] 본 발명에 있어서, 플라스틱에 혼입하는 경우, 안료를 직접 또는 미리 펠릿 형성 후 수지와 혼합한 후, 압출 성형, 캘린더 성형, 블로우 성형 등에 의하여 다양한 형태의 성형품에 혼입시킬 수 있다. 수지 성분으로서, 폴리올레핀계 열가소성 수지, 에폭시계, 폴리에스테르계, 폴리아미드(나일론)계 열경화성 수지 중 임의의 것을 사용할 수 있다. 소량의 안료로도 본 발명의 안료의 색상 효과를 효과적으로 생성하기에 충분할 수 있고, 예를 들어 다층 플라스틱 보틀을 형성할 때, 안료를 외부 층의 수지에 혼입함으로써 보틀의 외관이 효과적으로 나타나도록 할 수 있다. 특히, 추가적인 평면 배향 처리(상술한 바와 같이)가 수행된 본 발명에서 수득된 안료는 착색 개선의 목적에서 바람직하다. 당연히, 웰드-라인 방지 표면 처리(예: 캡슐화 등)가 실시된 본 발명의 안료를 사용하는 것도 가능하다.

[0092] 본 발명의 안료는 또한 다른 안료와 조합하여 사용될 수도 있다. 이러한 안료의 예로는 이산화티타늄; 탄산칼슘; 점토; 활석; 황산바륨; 화이트 카본; 산화크롬; 산화아연; 황화아연; 아연 분말; 금속 분말 안료; 아이언 블랙; 황색 산화철; 적색 산화철; 크롬 옐로우; 카본 블랙; 몰리브데이트 오렌지; 프러시안 블루; 울트라마린 블루; 카드뮴 유형 안료; 형광 안료; 가용성 아조 염료; 불용성 아조 염료; 축합 아조 염료; 프탈로시아닌 안료; 축합 다환형 안료; 복합 산화물 안료; 흑연; 운모(예: 백운모, 금운모, 합성 운모, 불소 사규소 운모 등), 금속 산화물 코팅 운모(예: 산화티타늄 코팅 운모, 이산화티타늄 코팅 운모, (수화) 산화철 코팅 운모, 산화철 및 산화티타늄으로 코팅된 운모, 저 등급 산화티타늄으로 코팅된 운모); 금속 산화물 코팅 흑연(예: 이산화티타늄 코팅 흑연 등), 얇은 소판형 알루미나; 금속 산화물 코팅 알루미나(예: 이산화티타늄 코팅 알루미나, 산화철 코팅된 얇은 소판형 알루미나, Fe_2O_3 코팅된 얇은 소판형 알루미나, Fe_3O_4 코팅된 얇은 소판형 알루미나, 간섭색 금속 산화물 코팅된 얇은 소판형 알루미나 등); MIO; 금속 산화물 코팅된 MIO; 금속 산화물 코팅된 실리카 플레이크 및 금속 산화물 코팅된 유리 플레이크가 포함된다.

[0093] 레이저 마킹용 용도

[0094] 본 발명의 안료는 디자인 목적뿐만 아니라 레이저 인쇄를 용이하게 하고 선명도를 높이기 위해 전술된 플라스틱에 혼련하여 다양한 몰딩에 사용될 수 있다.

[0095] 화장품용 용도

[0096] 본 발명에서 화장품에 대한 안료의 용도에는 메이크업 화장품, 헤어 케어 제품, 화장품 팩 등이 포함된다. 안료는 예를 들어 겔, 립스틱, 파운데이션(에멀젼, 액상, 오일형 에멀젼, 등), 치크 루즈(cheek rouge), 마스카라, 네일 에나멜, 아이브로우 펜슬, 아이 섀도우, 아이 라이너, 헤어 제품 등이 있다. 이들 안료는 제형 기준으로 1-100 중량%의 비율로 사용할 수 있다. 예로서, 파운데이션은 1-50 중량%, 아이섀도는 1-80 중량%, 립스틱은 1-40 중량%, 네일 에나멜은 0.1-20 중량%로 언급될 수 있다.

[0097] 혼합 성분의 예가 후술될 것이다. 본 발명에 따른 안료와 조합하여 사용되는 안료의 예에는, 이산화티타늄; 탄산칼슘; 점토; 활석; 황산바륨; 화이트 카본; 산화크롬; 산화아연; 황화아연; 아연 분말; 금속 분말 안료; 아이언 블랙; 황색 산화철; 적색 산화철; 크롬 옐로우; 카본 블랙; 몰리브데이트 오렌지; 프러시안 블루; 울트라마린 블루; 카드뮴 유형 안료; 형광 안료; 가용성 아조 염료; 불용성 아조 염료; 축합 아조 염료; 프탈로시아닌 안료; 축합 다환형 안료; 복합 산화물 안료; 흑연; 금속 분말 안료; 운모(예: 백운모, 금운모, 합성 운모, 불소 사규소 운모 등), 금속 산화물 코팅 운모(예: 산화티타늄 코팅 운모, 이산화티타늄 코팅 운모, (수화) 산화철 코팅 운모, 산화철 및 산화티타늄으로 코팅된 운모, 저 등급 산화티타늄으로 코팅된 운모); 금속 산화물 코팅 흑연(예: 이산화티타늄 코팅 흑연 등), 얇은 소판형 알루미나; 금속 산화물 코팅 알루미나(예: 이산화티타늄 코

팅 알루미나, 산화철 코팅된 얇은 소판형 알루미나, Fe_2O_3 코팅된 얇은 소판형 알루미나, Fe_3O_4 코팅된 얇은 소판형 알루미나, 간섭색 금속 산화물 코팅된 얇은 소판형 알루미나 등); MIO; 금속 산화물 코팅된 MIO; 금속 산화물 코팅된 실리카 플레이크 및 금속 산화물 코팅된 유리 플레이크, 견운모, 탄산마그네슘, 실리카, 제올라이트, 수산화인회석, 산화크롬, 티탄산코발트, 유리 비드, 나일론 비드, 실리콘 비드 등이 포함된다. 유기 안료의 예는 레드 번호 2, 3, 102, 104, 105, 106, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 213, 214, 215, 218, 219, 220, 221, 223, 225, 226, 227, 228, 230-1, 230-2, 231, 232, 405; 옐로우 번호 4, 5, 201, 202-1, 202-2, 203, 204, 205, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407; 그린 번호 3, 201, 202, 204, 205, 401, 402; 블루 번호 1, 2, 201, 202, 203, 204, 205, 403, 404; 오렌지 번호 201, 203, 204, 205, 206, 207, 401, 402, 403; 브라운 번호 201; 바이올렛 번호 201, 401; 블랙 401를 포함한다.

[0098] 천연 색소의 예로는 살롤 옐로우, 카민, β-카로틴, 히비스커스 컬러, 캡사이신, 카르민산, 락카산, 구르쿠민, 리보플라빈, 시코닌 등이 있다.

[0099] 또한, 기타 성분의 예로는 오일 및 지방; 계면활성제; 스쿠알란, 액체 파라핀, 팔미트산, 스테아르산, 밀랍, 미리스틸 미리스테이트와 같은 탄화수소; 아세톤, 톨루엔, 아세트산 부틸, 아세트산 에스테르, 다가 알코올과 같은 오일 성분 및 기타 유기 용매; 왁스; 산화방지제; UV 흡수제; 비타민; 호르몬; 방부제; 향수; 등이 포함된다. 본 발명의 안료를 이러한 안료 및 성분과 조합함으로써, 신규한 효과색상 및 기능을 발견할 수 있다.

[0100] 화장품에 사용되는 경우, 본 발명의 안료는 예를 들어 컴팩트 케이크, 크림, 립스틱 등에 사용될 수 있지만; 그러나, 색상이 특히 중요한 메이크업 화장품에 사용할 때 특히 효과적이다. 당연히, 본 발명에서는 (전술된) 표면 처리가 미리 수행된 안료를 사용하는 것이 가능하다.

[0101] 기타 용도

[0102] 본 발명의 안료는 복사기 등에 대한 컬러 토너와 조합하여 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 실시예 1

[0105] 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료($Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$)의 제조

[0106] JP, A, 2003-41150의 단락 [0061]의 실시예 4-b에 따라 수득된, 부식 방지 처리($[SiO_2/Al(P)]$에 의해 형성된 층을 갖는 약 13.5㎛의 질량-중앙 직경 D50을 갖는 얇은 소판형 금속 기재, 예를 들어 알루미늄 100g을 2리터의 물에 현탁시킨다. 현탁액을 교반하면서 75℃로 가열한다. 20 중량% 탄산나트륨 수용액을 사용하여 pH를 1.8로 유지하면서 농도 50g/l의 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 용액 186ml를 현탁액에 적하한다(제1층 "중간 결합제 층" 제조). 이어서, 농도 87.75g/l의 $FeCl_3$(III) 수용액 4540g을 20 중량% 탄산나트륨을 사용하여 pH를 3.0으로 유지하면서 원하는 색상의 색조가 될 때까지 적하한다(제2층 제조). 현탁액으로부터, 고체 부분을 여과, 세척, 건조시키고, 350℃에서 30분간 하소하여 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료를 수득한다.

[0107] 실시예 2

[0108] 본 발명에 따른 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료($Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$) 상의 표면 처리 실시예

[0109] 실시예 1(실시예 1/이온교환수 중량비 100g/1000g)의 10% 슬러리를 제조하고, 교반하면서 온도를 실온으로 유지한다. 인산(H_3PO_4) 용액을 첨가한 후, 슬러리를 30분간 유지한다. 이어서, 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 용액을 적하한다. 그 후, 슬러리의 pH를 6.0으로 조정하고, 온도를 75℃로 올렸다. 두 가지 실란 커플링제인 메타크릴 실란(Z6030: 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)과 에폭시 실란(Z6040: 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란)을 용액에 적하한다. 1시간 동안 유지한 후, 용액에 아미노실란의 실란 커플링제(Z6020: N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란) 용액을 첨가한다. 1시간 동안 유지한 후, 슬러리를 여과하고, 이온교환수로 세척한다. 케이크를 130℃에서 2.5시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 32㎛ 체로 체질한다.

[0110] 수득된 금속 효과 안료는 P_2O_5 0.025 중량%, SiO_2 0.5 중량%, 탄소 함량 1.0 중량%를 포함한다. 모든 퍼센트는

중량 기준으로 측정되었으며, 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 한다. 탄소 함량은 Elementar의 CHN 분석기 UNICUBE로 측정된다.

[0111] 실시예 3

[0112] 본 발명에 따른 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료($Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$) 상의 표면 처리 실시예

[0113] 약 18 μm의 질량 중앙 직경 D50을 갖는 Meoxal® Victoria Red(Merck KGaA의 $Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$)는 JP 2004004811, JP 2005264144 A, JP3987067 B2에 따라 수득된다. 상기 Meoxal® Victoria Red(상기 Meoxal® Victoria Red/이온교환수 중량비 100g/1000g)의 10% 슬러리를 제조하고, 교반하면서 온도를 실온으로 유지한다. 인산(H_3PO_4) 용액을 첨가한 후, 슬러리를 30분간 유지한다. 이어서, 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 용액을 적하한다. 그 후, 슬러리의 pH를 6.0으로 조정하고, 온도를 75℃로 올렸다. 두 가지 실란 커플링제인 메타크릴 실란(Z6030: 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)과 에폭시 실란(Z6040: 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란)을 용액에 적하한다. 1시간 동안 유지한 후, 용액에 아미노실란의 실란 커플링제(Z6020: N-(β-아미노에틸)-y-아미노프로필트리메톡시실란) 용액을 첨가한다. 1시간 동안 유지한 후, 슬러리를 여과하고, 이온교환수로 세척한다. 케이크를 130℃에서 2.5시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 32μm 체로 체질한다.

[0114] 수득된 금속 효과 안료는 P_2O_5 0.15 중량%, SiO_2 0.5 중량%, 탄소 함량 1.8 중량%를 포함한다. 모든 퍼센트는 중량 기준으로 측정되었으며, 금속 효과 안료의 총 중량을 기준으로 한다. 탄소 함량은 Elementar의 CHN 분석기 UNICUBE로 측정된다.

[0115] 비교예 1

[0116] 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료($Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$) 상의 부족한 표면 처리 실시예

[0117] 실시예 1(실시예 1/이온교환수 중량비 100g/1000g)의 10% 슬러리를 제조하고, 교반하면서 온도를 실온으로 유지한다. 그 후, 슬러리의 pH를 6.0으로 조정하고, 온도를 75℃로 올렸다. 그 후, 두 가지 실란 커플링제인 메타크릴 실란(Z6030: 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)과 에폭시 실란(Z6030: 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)을 용액에 적하한다. 1시간 동안 유지한 후, 용액에 아미노실란의 실란 커플링제(Z6020: N-(β-아미노에틸)-y-아미노프로필트리메톡시실란) 용액을 첨가한다. 1시간 동안 유지한 후, 슬러리를 여과하고, 이온교환수로 세척한다. 케이크를 130℃에서 2.5시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 32μm 체로 체질한다.

[0118] 비교예 2

[0119] 적색을 띤 금속 광택을 갖는 유색 간섭 안료($Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$) 상의 부족한 표면 처리 실시예

[0120] 약 18 μm의 질량 중앙 직경 D50을 갖는 Meoxal® Victoria Red(Merck KGaA의 $Fe_2O_3/SnO_2/[SiO_2/Al(P)]$)는 JP 2004004811, JP 2005264144 A, JP3987067 B2에 따라 수득된다. 상기 Meoxal® Victoria Red(상기 Meoxal® Victoria Red/이온교환수 중량비 100g/1000g)의 10% 슬러리를 제조하고, 교반하면서 온도를 실온으로 유지한다. 그 후, 슬러리의 pH를 6.0으로 조정하고, 온도를 75℃로 올렸다. 그 후, 두 가지 실란 커플링제인 메타크릴 실란(Z6030: 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)과 에폭시 실란(Z6030: 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란)을 용액에 적하한다. 1시간 동안 유지한 후, 용액에 아미노실란의 실란 커플링제(Z6020: N-(β-아미노에틸)-y-아미노프로필트리메톡시실란) 용액을 첨가한다. 1시간 동안 유지한 후, 슬러리를 여과하고, 이온교환수로 세척한다. 케이크를 130℃에서 2.5시간 동안 건조시켰다. 건조된 샘플을 32μm 체로 체질한다.

[0121] 내습 성능 평가

[0122] 본 발명에 따른 금속 효과 안료 및 비교예의 금속 효과 안료를 하기 논의된 습도 캐비닛 시험에 의해 조사하였다. 해당 테스트 결과는 표 1에 나와 있다.

[0123] 습도 캐비넷 테스트:

[0124] DIN EN ISO 6270-2에 따라 ERICHSEN INC의 HYGROTHERM 519 내 습도 캐비닛 테스트는, 코팅된 패널을 100% 습도 및 40℃에서 10일 동안 챔버에 보관한 후 코팅 및/또는 코팅에 매립된 안료의 거동을 평가한다.

[0125] 테스트는 수계 코팅 시스템에서 수행된다. 습도 캐비닛 테스트 종류 후, 패널을 1시간 및 4시간 동안 취했다. 성능(내습성)은 이미지의 구별성(DOI){10(좋음)부터 0(나쁨)까지의 테스트 척도}을 통해 평가된다.

[0126] 습도 캐비닛 테스트 결과는 표 1에 나와 있다.

표 1

[0127]

DIN EN ISO 6270-2(습도 캐비닛 테스트의 DOI)에 따른 습도 캐비닛 테스트로 측정된 내습 성능		
샘플	DOI*	
	1h	4h
실시예 2	9	9
실시예 3	9	9
비교예 1	6	6
비교예 2	6	7
*테스트 척도: 10(좋음)부터 0(나쁨)까지		

[0128] 금속 효과 안료에 표면 처리가 없는 경우, 예를 들어 실시예 1에서 수득된 금속 효과 안료는 실외 적용례에 거의 사용할 수 없는 매우 불량한 내습 성능을 나타낸다. 또한, 비교예 1 및 비교예 2에서 입증된 바와 같이 표면 처리가 불충분한 경우, 생성된 금속 효과 안료도 여전히 내습 성능이 좋지 않다(표 1 참조). 오직 본 출원에 개시된 표면 처리(예컨대, 실시예 2 및 실시예 3)의 경우, 생성된 금속 효과 안료는 우수한 내습 성능을 달성할 수 있다(표 1 참조).

[0129] 이하에서는 구체적인 사용예가 제시될 것이다. 본 발명에 따라 표면 처리된 금속 효과 안료는 적용 매질과 매우 우수한 상용성을 나타낸다.

[0130] 사용예 1

[0131] 페인트용 사용예

[0132] 진주광택 안료에 기초한 페인트:

[0133] (조성물 A)

[0134] Acrydic 47-712 70 중량부

[0135] Super Beckamine G821-60 30 중량부

[0136] (조성물 B)

[0137] 실시예 2의 샘플 10 중량부

[0138] 진주광택 안료 10 중량부

[0139] (조성물 C)

[0140] 아세트산 에틸 50 중량부

[0141] 톨루엔 30 중량부

[0142] n-부탄올 10 중량부

[0143] Solvesso #150 40 중량부

[0144] 조성물 A 100 중량부와 조성물 B 20 중량부를 혼합하고, 조성물 C로 스프레이 코팅에 적합한 점도(Ford Cup #4의 경우 12 내지 15초)를 수득하도록 혼합물을 희석한 후 스프레이 코팅하여 베이스코트 층을 형성한다.

[0145] 투명 페인트:

[0146] Acrydic 44-179 14 중량부

[0147] Super Beckamine L117-60 6 중량부

[0148] 톨루엔 4 중량부

[0149] MIBK(메틸 이소부틸 케톤) 4 중량부

[0150] 부틸 셀로솔브 3 중량부

[0151] 상기 조성물을 상기 진주광택 베이스 코팅 위에 코팅하고, 40℃에서 30분간 건조시키고, 실온에서 공기-건조시키고, 베이킹(130℃에서 30분간)하였다. 수득된 페인트 필름은 색도가 높고 선명한 적색 색상을 띠며 금속 광택을 갖는 간섭색을 나타낸다.

[0152] 사용예 2

[0153] 플라스틱용 사용예:

[0154] 고밀도 폴리에틸렌(펠릿) 100 중량부

[0155] 실시예 2의 샘플 1 중량부

[0156] 스테아르산마그네슘 0.1 중량부

[0157] 스테아르산아연 0.1 중량부

[0158] 이러한 성분들을 건식 혼합하고, 사출 성형으로 형성한다.

[0159] 실시예 2의 샘플을 포함하는 성형품은 선명한 적색 색상을 띤 금속 광택을 갖는 간섭색을 나타낸다.

[0160] 사용예 3

[0161] 잉크용 사용예:

[0162] CCST 매질(니트로셀룰로오스 수지) 10 중량부

[0163] 실시예 2의 샘플 8 중량부

[0164] 상기 성분들을 블렌딩한 잉크 조성물에 용매 NC 102를 첨가하여, Zahn Cup 3호를 사용하여 20초의 점도를 갖는 잉크를 제조하였다. 실시예 2의 샘플을 포함하는 이 잉크로 수득된 인쇄물은 선명한 적색 색상을 띤 금속 광택을 갖는 간섭색을 나타낸다.

[0165] 사용예 4

[0166] 화장품용 사용예

[0167] 컴팩트 파우더용 사용예:

[0168] 활석 50 중량부

[0169] 실시예 2의 샘플 25 중량부

[0170] 색상 안료 5 중량부

[0171] 이소프로필 미리스테이트 적당량

[0172] 스테아르산마그네슘 2 중량부

[0173] 파운데이션용 제형:

[0174] 활석 38 중량부

[0175] 실시예 2의 샘플 25 중량부

[0176] 운모(8㎛) 10 중량부

[0177] 스테아르산마그네슘 3 중량부

[0178] 나일론 분말 12 8 중량부

[0179] 황색 산화철 1.9 중량부

[0180] 적색 산화철 0.8 중량부

[0181] 산화티타늄 1.0 중량부

[0182] 미네랄 오일(오일 성분) 적당량

[0183] (카프릴산, 카프르산) 트리글리세리드(유분) 3.3 중량부

[0184] 부틸파라벤 0.1 중량부

[0185] [산업상 이용가능성]

[0186] 본 발명의 금속 효과 안료는, 얇은 소판형 금속 기재가, 금속 산화물, 금속 산화물 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 불화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 금속 화합물의 하나 이상의 층으로 코팅된 것이다. 금속 효과 안료를 기반으로, 인산(H_3PO_4), 및 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS) 및 기재에 대한 하나 이상의 유기 커플링제를 포함하는 표면 처리가 수행된다. 표면 처리된 금속 효과 안료는 베이스 금속 효과 안료의 채도, 광택 및 색상에 영향을 주지 않고 우수한 내습 성능을 나타낸다. 따라서, 페인트, 코팅된 필름, 자동차 코팅, 산업용 코팅, 안료 제제, 안료 페이스트, 레이더 투과 코팅, 라이더 적용례, 페인팅된 물질, 잉크, 인쇄된 물질, 플라스틱, 몰딩, 레이저 마킹, 화장품 등에 사용할 수 있다.