



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년11월22일
(11) 등록번호 10-1083979
(24) 등록일자 2011년11월10일

(51) Int. Cl.
C01B 33/18 (2006.01) *C01B 13/20* (2006.01)
C09C 1/00 (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7013215
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월12일
 심사청구일자 2009년01월12일
 (85) 번역문제출일자 2005년07월15일
 (65) 공개번호 10-2005-0122197
 (43) 공개일자 2005년12월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/000137
 (87) 국제공개번호 WO 2004/065295
 국제공개일자 2004년08월05일
 (30) 우선권주장
 03100548.1 2003년03월06일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 US6054206 A
 전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
 스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
 (72) 발명자
부자르 빠트리스
 스위스 체하-1784 꾸르트팡 그랑드-팡 19
필레바하 안드레아스
 스위스 체하-5070 프리크 키르히마트백 31
판 데어 샤프 폴 아드리안
 프랑스 에프-68220 아젠탈-르-오 뒤 뒤 뒤투에 1
 (74) 대리인
이범래, 장훈

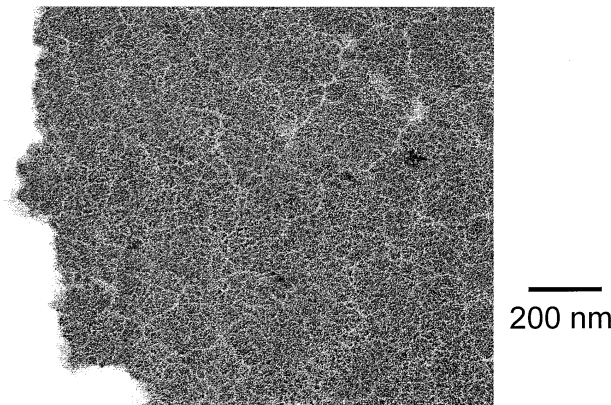
심사관 : 이진홍

(54) 나노입자를 함유하는 다공성 무기 물질 또는 매트릭스물질의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 두께의 균일도가 높고/높거나 효과 표면적이 큰 나노입자를 함유하는 다공성 무기 물질 또는 매트릭스 물질의 제조방법 및 당해 방법으로 수득 가능한 물질에 관한 것이다. 위에서 언급한 방법으로, 규정 두께 범위가 평균 두께의 $\pm 10\%$, 바람직하게는 $\pm 5\%$ 인 물질을 수득할 수 있다.

대표도 - 도1



(30) 우선권주장

03405017.9 2003년01월17일

유럽특허청(EPO)(EP)

PCT/EP03/50229 2003년06월16일

유럽특허청(EPO)(EP)

특허청구의 범위

청구항 1

래커; 중합체; 유기용매나 물에 가용성이고 진공하에 증발될 수 있는 유기 물질; 및 수용성이고 진공하에 증발될 수 있는 무기염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 분리제를 캐리어에 증착시켜 분리제 층을 생성하는 단계 (a),

금속, 금속 산화물, 비금속 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 물질과 상기 분리제를 단계(a)의 분리제 층에 동시에 증착시키는 단계(b) 및

상기 분리제로부터 상기 물질을 분리하는 단계(c)를 포함하는, 다공성 물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 물질이 SiO_z (여기서, z는 0.70 내지 2.0이다)인, 다공성 물질의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계(b)에서, SiO_y /분리제 층이 2개의 상이한 증발기로부터 증착되는데, 이때 제1 증발기가 Si와 SiO_2 의 혼합물, SiO_y (여기서, y는 0.70 내지 1.8이다) 또는 이들의 혼합물을 포함하는 충전물을 함유하고, 제2 증발기가 상기 분리제를 포함하는 충전물을 함유하는, 다공성 물질의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 SiO_y 를 산소 함유 대기하에 가열하여 SiO_z (여기서, z는 1.40 내지 2.0이다)로 전환시키거나, 상기 SiO_y 를 무산소 대기하에 가열하여 $(1-(y/y+a))$ 규소를 함유하는 SiO_{y+a} (여기서, y는 0.70 내지 1.8이고, a는 0.05 내지 1.30이며, y와 a의 합은 2 이하이다)로 전환시키는, 다공성 물질의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 수득 가능한 다공성 판상 물질.

청구항 6

다공성 SiO_z (여기서, z는 0.70 내지 2.0이다)의 기공이 금홍석 또는 예추석 유형의 TiO_2 의 나노입자로 충전되거나 주석 공여 산화인듐, SnO_2 , Sb_2O_3/SnO_2 , In_2O_3 또는 In_2O_3/SnO_2 로 충전된, 제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 수득 가능한 다공성 SiO_z 플레이크.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 수득 가능한 다공성 SiO_z 층(여기서, z는 0.70 내지 2.0이다) 또는 $(1-(y/y+a))$ 규소를 함유하는 다공성 SiO_{y+a} 층(여기서, y는 0.70 내지 1.8이고, a는 0.05 내지 1.30이다)을 포함하는 판상 안료.

청구항 8

래커; 중합체; 유기용매나 물에 가용성이고 진공하에 증발될 수 있는 유기 물질; 및 수용성이고 진공하에 증발될 수 있는 무기염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 분리제를 캐리어에 증착시켜 분리제 층을 제조하는 공정 (a),

이어서 금속 산화물, 비금속 산화물, 단량체, 올리고머 및 중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 매트릭스 물질과, 형광 물질; 유기 안료; 플라스틱, 페인트, 도료, 인쇄 잉크 또는 화장품용 첨가제; 및 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 나노 입자를 형성하는 물질을 공정(a)의 분리제 층 위에 동시에 증착시키는 공정(b), 및

상기 분리제로부터 나노입자로 충전된 상기 매트릭스 물질을 분리하는 공정(c)을 포함하는, 나노입자로 충전된 매트릭스 물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 매트릭스 물질이 SiO_z (여기서, z 는 0.70 내지 2.0이다)인, 나노입자로 충전된 매트릭스 물질의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 매트릭스 물질 및 상기 나노입자를 형성하는 물질이 SiO_y (여기서, y 는 0.70 내지 1.8이다)이고, $(1-(y/y+a))$ 규소 나노입자를 함유하는 SiO_2 매트릭스 물질(여기서, y 는 0.70 내지 1.8이고, a 는 0.05 내지 1.30이며, y 와 a 의 합은 2 이하이다)이 SiO_y 를 무산소 대기 속에서 400 내지 1100°C의 온도로 가열함으로써 수득되는, 나노입자로 충전된 매트릭스 물질의 제조방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 수득 가능한, 형광 물질; 유기 안료; 플라스틱, 페인트, 도료, 인쇄 잉크 또는 화장품용 첨가제; 및 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 나노입자를 함유하는 매트릭스 물질.

청구항 12

제8항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 기재된 방법으로 수득 가능한 $(1-(y/y+a))$ 규소(나노입자)를 함유하는 판상 SiO_{y+a} 입자(매트릭스 물질)(여기서, y 는 0.70 내지 1.8이고, a 는 0.05 내지 1.30이며, y 와 a 의 합은 2 이하이다).

청구항 13

제7항에 있어서, 잉크젯 인쇄에 또는 텍스타일 염색용으로 사용되거나, 표면 피막, 인쇄용 잉크, 플라스틱, 화장품, 또는 세라믹 및 유리에 대한 글레이즈 착색용으로 사용되는, 판상 안료.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 분리제를 용매에 용해시킴으로써 상기 분리제로부터 나노입자로 충전된 매트릭스 물질을 분리하는 공정 및 상기 나노입자로 충전된 매트릭스 물질을 상기 용매로부터 분리하는 공정(d)을 포함하는, 나노입자로 충전된 매트릭스 물질의 제조방법.

청구항 15

제5항에 있어서, 상기 다공성 판상 물질이 SiO_z (여기서, z 는 0.70 내지 2.0이다) 또는 $(1-y/y+a)$ 규소를 함유하는 SiO_{y+a} (여기서, y 는 0.70 내지 1.8, a 는 0.05 내지 1.30이며, y 와 a 의 합은 2 이하이다)인, 다공성 판상 물질.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

- [0001] 본 발명은 두께의 균일도가 높고/높거나 유효 표면적이 넓은 나노입자를 함유하는 다공성 무기 물질 또는 매트릭스 물질의 제조방법 및 당해 방법으로 수득 가능한 물질에 관한 것이다. 위에서 언급한 방법에 의해, 규정된 두께 범위가 평균 두께의 $\pm 10\%$, 바람직하게는 $\pm 5\%$ 인 물질을 입수할 수 있다.
- [0002] 구형의 일본산성 SiO_2 입자는, 예를 들면, US-A 제3,634,588호로부터 공지되어 있다. 이는 알콜레이트 화합물의 가수분해성 중축합에 의해 수득된다.
- [0003] US-B 제3,681,017호에는
- [0004] (a) 암모늄 안정화 규산 용액을 형성하고,
- [0005] (b) 이 용액을 냉동시키고,
- [0006] (c) 판상 실리카 입자를 함유하는 유출물을 해동시키고 판상 실리카 입자를 회수함을 포함하는, 길이 대 두께 비가 5:1 이상이고 표면적이 400 내지 $500\text{m}^2/\text{g}$ 인 미공성 판상 실리카 입자의 제조방법에 기재되어 있다.
- [0007] EP-A 제325484호는 염료 또는 착색 안료를 함유하는 금속 산화물 피복된 운모 입자 또는 기타 판상 규산염 입자를 기재로 한 진주광 안료에 관한 것이다. 진주광 안료는 (a) 판상 규산염 입자 및 금속 산화물 피복물로부터 예비단계 생성물을 제조하고, (b) 이렇게 수득한 금속 산화물 피복된 입자를 가능하면 산화제와 함께 무기산으로 침출시키고, (c) 이렇게 수득한, 양이온을 거의 또는 전혀 함유하지 않는 금속 산화물 피복된 다공성 입자를 하나 이상의 염료 또는 하나의 착색 안료를 사용하여 염색함으로써 수득한다.
- [0008] 작은 입자 크기 분포를 갖는 매우 일본산성(mono-disperse)인 비다공성 구형 SiO_2 입자는 EP-A 제275668호에 기재되어 있다. 이러한 입자는 알칼리성 매질 중의 테트라알콕시 실란의 1차 입자의 졸 또는 현탁액의 가수분해성 중축합으로 수득하며, 여기에 추가의 테트라알콕시 실란을 조절 첨가하여 목적하는 최종 크기로 만든다.
- [0009] 구형 SiO_2 입자의 후속적인 피복은 JP-A 제06 011 872호에 기재되어 있다.
- [0010] 제WO 01/57287호에는 금속 산화물 층, 특히 산화티탄 층, 코어 층, 특히 산화규소 층 및 금속 산화물 층, 특히 산화티탄 층을 캐리어 위에서 순차적으로 증발시킨 후, 캐리어로부터 분리하는, 간섭 안료의 제조방법이 기재되어 있다.
- [0011] DE-A 제4341162호에는 기재, 예를 들면, 유리, 금속, 세라믹, 플라스틱 등 위의 상이한 증발기로부터 비흡수성 물질 및 유기 염료를 동시에 증착시킴을 포함하는 착색 층의 제조방법이 기재되어 있다.
- [0012] EP-A 제803 550호에는 크기가 60nm 미만인 TiO_2 , Fe_2O_3 또는 ZrO_2 입자로 각각의 점에서 피복된 크기가 5 내지 500nm인 구형 SiO_2 입자가 기재되어 있다. 피복된 SiO_2 는 SiO_2 입자의 수성 분산액에 TiCl_4 의 용액을 가하여 제조한다. 수득한 제품은 착색 도료, 인쇄용 잉크, 플라스틱 및 피막에 또는 일광 차단제로서 사용한다.
- [0013] US-A 제6,103,209호에는 분산 매질에 산성 실리카 졸을 유화시키고, 유화 상태의 졸의 마이크로드롭을 겔화시키고, 수득한 겔을 유화제 액체 및 졸 겔화 베이스의 존재하에 열처리시키는 공정으로 실질적으로 이루어진, 다공성 구형 실리카 입자의 제조방법이 기재되어 있다.
- [0014] US-B 제6,335,396호에는 CTAB 비표면적이 140 내지 $240\text{m}^2/\text{g}$ 이고 직경이 175 내지 275Å인 기공으로 형성된 기공 용적인 기공 분포는 직경이 400Å 이하인 기공으로 형성된 기공 용적의 50% 미만임을 특징으로 하는 분말 및 실질적으로 구형 비드 또는 과립 형태의 실리카가 기재되어 있다. 당해 실리카는 탄성중합체에 대한 강화 충전제로서 사용될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 목적은 두께의 균일도가 높고/높거나 유효 표면적이 넓은, 나노입자를 함유하는 다공성 무기 물질 또는 매트릭스 물질, 특히 다공성 산화규소의 제조방법을 제공하며, 당해 방법으로 고도의 평면 평행성을 갖고 규정된 두께 범위가 평균 두께 및/또는 규정된 다공도의 $\pm 10\%$, 바람직하게는 $\pm 5\%$ 인 물질이 생성될 수 있다.
- [0016] 당해 목적은

- [0017] 분리제를 캐리어에 증착시켜 분리제 층을 생성하는 단계(a),
- [0018] 물질과 분리제를 단계(a)의 분리제 층에 동시에 증착시키는 단계(b) 및
- [0019] 상기 분리제로부터 상기 물질을 분리하는 단계(c)를 포함하는, 다공성 물질의 제조방법으로 해결되었다.
- [0020] 용어 " SiO_y (여기서, y 는 0.70 내지 1.80이다)"는 산화규소 층의 평균값에서의 산소 대 규소의 몰 비가 0.70 내지 1.80임을 의미한다. 산화규소 층의 조성은 ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis: 화학분석용 전자분광기)로 측정할 수 있다.
- [0021] 용어 " SiO_z (여기서, z 는 0.70 내지 2.0이다)"는 산화규소 층의 평균값에서의 산소 대 규소의 몰 비가 0.70 내지 2.0임을 의미한다. 산화규소층의 조성은 ESCA로 측정할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따라, "알루미늄"에는 알루미늄 및 알루미늄의 합금이 포함된다. 알루미늄의 합금은, 예를 들면, 문헌에 기재된 바와 같다[참조: G. Wassermann in Ullmanns Enzyklopadie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, P. 281 to 292]. 특히 적합한 합금은 국제 공개공보 제WO 00/12634호의 10 내지 12면에 기재된 부식 안정성 알루미늄 합금으로, 당해 합금에는 알루미늄 이외에도, 규소, 마그네슘, 망간, 구리, 아연, 니켈, 바나듐, 납, 안티몬, 주석, 카드뮴, 비스무트, 티탄, 크롬 및/또는 철이 20 중량% 미만, 바람직하게는 10중량% 미만 포함된다.
- [0023] 용어 "규소/산화규소 층 또는 플레이크"는, SiO_y 의 평면 평행 구조물을 무산소 대기하에 400°C 를 초과하는 온도에서 가열하고 임의로 산화 열처리하여 수득할 수 있는 평면 평행 구조물을 포함한다.
- [0024] 본 발명은 다공성 판상(평면 평행) 구조물(플레이크), 특히 입자가 길이 $1\mu\text{m}$ 내지 5mm , 폭 $1\mu\text{m}$ 내지 2mm , 두께 20nm 내지 $1.5\mu\text{m}$ 이고, 길이 대 두께 비가 2:1 이상이며, 두 개의 실질적으로 평행한 면을 갖고 그 사이의 거리가 입자의 최단 축인 SiO_2 플레이크에 관한 것이다. 다공성 SiO_2 플레이크는 미공성, 즉 기공 폭이 약 2 내지 약 50nm 인 물질이다. 기공은 3차원 방식으로 무작위로 내부 연결된다. 따라서, 촉매 또는 기재로서 사용되는 경우, 기공의 2차원적 배열을 갖는 SiO_2 플레이크에서 종종 발생하는 통로 봉쇄가 방지될 수 있다. 바람직하게는, 다공성 SiO_2 플레이크는 비표면적이 $500\text{m}^2/\text{g}$ 초과, 특히 $600\text{m}^2/\text{g}$ 초과이다. BET 비표면적은 DIN 66131 또는 DIN 66132[참조: R. Haul und G. Dumbgen, Chem.-Ing.-Techn. 32 (1960) 349 and 35 (1063) 586]에 따라 브루나워-엠메트-텔러(Brunauer-Emmet-Teller) 방법[참조: J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309]을 사용하여 측정한다.
- [0025] 본 발명의 플레이크의 외형은 균일하지 않다. 그럼에도 불구하고, 편의상 플레이크가 "직경"을 갖는 것으로 간주한다. 규소/산화규소 플레이크는 상당히 평면 평행하며, 규정 두께가 평균 두께의 $\pm 10\%$, 특히 $\pm 5\%$ 로 규정된다. 규소/산화규소 플레이크의 두께는 20 내지 2000nm , 특히 100 내지 500nm 이다. 현재로서는, 플레이크의 직경이 바람직하게는 약 1 내지 $60\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 약 5 내지 $40\mu\text{m}$, 가장 바람직하게는 5 내지 $20\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 플레이크의 종횡비는 바람직하게는 약 2.5 내지 625, 보다 바람직하게는 약 50 내지 250이다.
- [0026] 본 발명에 따라, 분리제 층에 사용되는 분리제는 물질과 분리제를 포함하는 층(혼합 층)에 사용되는 분리제와 상이할 수 있다. 바람직하게는, 분리제 층에 사용되는 분리제와 혼합 층에 사용되는 분리제는 동일하다. 분리제는 바람직하게는 분리제를 용매에 용해시키고 용매로부터 물질을 분리하여 제거시킨다. 또 다른 방법으로, 유기 분리제는 특히 혼합 층에 사용될 수 있으며, 이는 250°C 이하의 온도에서 고진공하에 증류시킬 수 있다. 아래에 언급하는 적합한 유기 분리제 외에도, 유기 안료, 예를 들면, 프탈로시아닌, 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈 등이 적합하다.
- [0027] 판상 물질은 두 개의 공정 파라미터, 즉 물질과 분리제의 혼합 층의 두께 및 혼합 층에 함유된 물질의 양을 변경시켜 별개의 재생 가능한 다양한 변이체에서 제조할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명은 다공성 판상 물질, 특히 위의 공정으로 수득 가능한 SiO_2 플레이크(여기서, z 는 0.70 내지 2.0, 특히 1.4 내지 2.0, 매우 특히 2.0이다) 및 다공성 SiO_2 플레이크(여기서, z 는 0.70 내지 2.0, 특히 0.95 내지 2.0, 매우 특히 2.0이다)에 관한 것이다.
- [0029] 도 1은 실시예 1에서 수득된 다공성 SiO_2 플레이크의 현미경 사진이다. 기공 또는 보다 우수한 (나노) 공동이

인식 가능하다. 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 이들 기공 또는 공동은 다공성 SiO₂ 플레이크의 표면으로 제한되지 않는다.

- [0030] 도 2는 팔라듐으로 충전된 다공성 SiO₂ 플레이크의 초박 부분이다. 금속(혹점)은 플레이크의 내부에 존재한다. 금속 점 크기는 1 내지 3nm이다.
- [0031] 도 3은 실시예 1의 다공성 SiO₂ 플레이크의 원자 현미경 사진(AFM)을 나타낸다. 기공 크기는 30nm 이하이다.
- [0032] 본 발명에 따라, 다공성 판상 물질은 분리제 층 위에 물질/분리제 층의 혼합 층을 부착시켜 제조한다. 혼합 층 속의 분리제의 양을 조절하여 물질의 다공도를 간단히 조절할 수 있다.
- [0033] 혼합 층과 분리제 층은 진공하에 증착시키는데, 여기서 분리제는 물질과 진공하에 동시에 증착시켜 혼합된다. 일반적으로, 혼합 층은 분리제를 물질과 분리제의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 60중량%의 양으로 함유한다.
- [0034] (다공성) 물질은 바람직하게는 금속 또는 금속 산화물, 비금속 산화물 또는 이들의 혼합물이다. 가장 바람직한 비금속 산화물은 SiO₂(여기서, z는 0.70 내지 2.0, 특히 1.4 내지 2.0이다)이다. 가장 바람직한 산화금속은 TiO₂이다.
- [0035] 일반적으로, 고해상도의 전자 현미경에 따라, 본 발명의 다공성 물질은 기공 직경이 30nm 미만이다.
- [0036] 다공성 물질의 제조는 증착 기술로 수행된다. 증발시키는 물질은 고진공하에 가열하고 증발시킨다. 증기는 냉기재 표면 위에 응축하여 목적하는 박층을 제공한다. 증발은 금속 용기(텅스텐, 몰리브덴 또는 탄탈륨 금속 시트의 보트)를 전자 빔 흐름으로 통과시키거나, 여기에 전자 빔을 투하하여 직접 가열함으로써 금속 용기 속에서 발생시킨다.
- [0037] 스퍼터링(sputtering) 기술의 경우 또는 캐소드 원자화(cathod atomization)의 경우, 기체 방출물(플라즈마)을 기체와 판 형태의 피복재(표적물) 사이에 방출시킨다. 피복재에는 플라즈마로부터의 고에너지 이온, 예를 들면, 아르곤 이온을 투하하고, 이로써 연삭시키거나 원자화시킨다. 원자화 피복재의 원자 및 분자는 기체 위에 부착되어 목적하는 박층을 형성한다.
- [0038] 금속 또는 합금은 스퍼터링 기술에 특히 적합하다. 이는 특히 이른바 DC 자전관 공정에서 비교적 높은 비율로 원자화시킬 수 있다. 또한, 산화물, 아산화물 또는 산화물의 혼합물은 고주파수 스퍼터링을 사용하여 원자화시킬 수 있다. 층들의 화학 조성은 피복재(표적물)의 조성으로 결정된다. 그러나, 이는 플라즈마를 형성하는 기체에 물질을 가하여 영향을 미칠 수도 있다. 산화물 또는 질화물 층은 특히 산소 또는 질소를 기체 상에 가하여 생성한다[예를 들면, 참조: US-A 제5,440,446호 및 EP-A 제733919호].
- [0039] 당해 제조 공정은 혼합 층이 증기 빔이 증착되는 두 개의 증발기에 의해 형성되는 경우, 매우 간단하여, 혼합 층은 증착 영역에서 생성된다. 또 다른 방법으로, 증착은 두 성분들 모두를 동시에 또는 교대로 증발시키는 하나의 증발기를 사용하여 달성될 수 있다.
- [0040] 바람직하게는 저항 가열되는 증발기, 전자 빔으로 가열되는 증발기, 유도적으로 가열되는 증발기 또는 아크로 작동되는 증발기가 증발기로서 사용된다.
- [0041] 분리의 단순화를 위하여 캐리어 물질은 평활하거나 구조화된 표면을 나타내어야 한다. 이동성 캐리어는 1개 이상의 디스크, 실린더 또는 다른 회전 대칭적인 본체로 이루어질 수 있으며, 이는 약 1축을 회전하고[참조: 제WO 01/25500호], 바람직하게는 중합체 피막을 갖거나 갖지 않는 1개 이상의 연속 금속 벨트(belt)로 이루어지거나, 1개 이상의 폴리이미드 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 벨트로 이루어져서, 연속 물질 제조가 가능하다[참조: DE 제198 44 357호]. 폴리이미드 필름, 금속 필름 또는 이들 물질의 배합물 필름이 캐리어 물질로서 특히 적합하다.
- [0042] 단계(a)에서 캐리어 위에 기체상 증착된 분리제는 US-B 제6,398,999호에 기재된 바와 같은 래커(lacquer)(표면 도료), 중합체, 예를 들면, (열가소성)중합체, 특히 아크릴 중합체, 스티렌 중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 유기 용매나 물에 가용성이고 진공하에 증발될 수 있는 유기 물질, 예를 들면, 안트라센, 안트라퀴논, 아세트아미도페놀, 아세틸살리실산, 캄포르산 무수물, 벤즈이미다졸, 벤젠-1,2,4-트리카복실산, 비페닐-2,2-디카복실산, 비스(4-하이드록시페닐)설폰, 디하이드록시안트라퀴논, 히단토인, 3-하이드록시벤조산, 8-하이드록시퀴놀린-5-설폰산 모노하이드레이트, 4-하이드록시쿠마린, 7-하이드록시쿠마린, 3-하이드록시나프탈렌-2-카복실산,

이소프탈산, 4,4-메틸렌-비스-3-하이드록시나프탈렌-2-카복실산, 나프탈렌-1,8-디카복실산 무수물, 프탈이미드 및 이의 칼륨염, 페놀프탈레인, 페노티아진, 사카린 및 이의 염, 테트라페닐메탄, 트리페닐렌, 트리페닐메탄올 또는 이들 물질 중 적어도 2종의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 분리제는 수용성이고 진공하에 증발될 수 있는 무기염[참조: DE 제198 44 357호], 예를 들면, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬, 플루오르화나트륨, 플루오르화칼륨, 플루오르화리튬, 플루오르화칼슘, 플루오르화 알루미늄 나트륨 및 이나트륨 테트라보레이트이다.

- [0043] 본 발명의 바람직한 양태를 아래에 보다 상세히 기재한다:
- [0044] 단계(a) 및 (b)의 증착은 바람직하게는 0.5Pa 미만의 진공하에 수행한다. 단계(c)의 분리제 층의 용해는 1 내지 5×10^4 Pa, 특히 600 내지 10^4 Pa, 보다 특히 10^3 내지 5×10^3 Pa의 압력 범위에서 수행한다.
- [0045] 본 발명의 바람직한 양태에서, 다음 층은 PVD 기술에 따르는 열증착에 의해, 바람직하게는 10^{-1} 내지 10^{-3} Pa, 보다 바람직하게는 1 내지 10^{-3} Pa의 진공하에 후속적으로 증착시킨다:
- [0046] - 분리제 층 및
- [0047] - 분리제 층 상부의 필요량의 물질과 분리제(이는 2개의 증발기 또는 교대로 1개의 증발기를 사용하여 동시에 증착시켜 물질로 혼합시킴)의 혼합 층.
- [0048] 원칙적으로, 모든 무기 물질은 본 발명에 따르는 방법에 사용될 수 있으며, 이는 본 발명의 공정 조건하에 가공 가능하다. 금속, 금속 산화물 및/또는 비금속 산화물이 바람직하게 사용된다.
- [0049] 물질이 금속 산화물인 경우, 이는 바람직하게는 아산화티탄, 일산화지르코늄, 산화니오븀, 세륨-금속(공기중에서 처리하여 CeO_2 를 생성함), 예를 들면, 시판중인 세륨 혼합 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0050] 물질이 금속인 경우, 알루미늄, 니켈, 철, 코발트, 은, 크롬, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 바나듐, 티탄 등의 금속 또는 크롬-니켈, 철-니켈, 철-크롬, 니켈-코발트 등의 합금이 바람직하다. 합금의 증발은 상이한 증발기를 사용하여 목적하는 몰 비를 유지함으로써 실질적으로 수행된다.
- [0051] 본 발명의 특히 바람직한 양태는 다공성 SiO_2 플레이크의 제조방법에 관한 것이다: 염, 예를 들면, NaCl에 이어서 아산화규소(SiO_2) 층 및 분리제, 특히 NaCl 또는 유기 분리제를 캐리어 위에 증착시키며, 캐리어는 연속 금속 벨트일 수 있고, 0.5Pa 미만의 진공하에 증발기에 의해 통과된다.
- [0052] 아산화규소(SiO_2)의 혼합 층 및 분리제는 두 개의 별개의 증발기에 의해 증착되며, 당해 증발기는 각각 두 물질 층의 하나로 충전되어 있고 이의 증발 빔은 중첩되며, 여기서 분리제는 혼합 층 속에 혼합 층의 총 증량을 기준으로 하여, 1 내지 60%의 양으로 함유되어 있다.
- [0053] 생성물의 의도하는 목적에 따라, 염 증착 두께는 약 20 내지 100nm, 특히 30 내지 60nm이고, 혼합 층의 두께는 20 내지 2000nm, 특히 50 내지 500nm이다.
- [0054] 추가의 공정 동안, 폐쇄되어 루프(loop)를 형성하는 벨트형 캐리어는, 용해 욕에 침지되어 있고, 압력이 1 내지 5×10^4 Pa, 바람직하게는 600 내지 10^4 Pa, 특히 10^3 내지 5×10^3 Pa인, 공지된 제작 방식[참조: US-B 제6,270,840호]의 동적 진공 락 챔버로 통과시킨다. 용매의 온도는 용매의 증기압이 상기 지정된 압력 범위에 존재하도록 선택되어야 한다. 기계적 보조로, 분리제 층 및 혼합 층의 분리제가 분리제 층의 분리제와 유사한 경우, SiO_2 층에 함유된 분리제를 신속하게 용해시키고, 생성된 층을 플레이크 속에서 파괴하며, 이는 이어서 현탁액 형태로 용매에 존재한다. 2개의 상이한 분리제가 사용되는 경우, 분리제 층의 분리제를 용해시키는 단계 후, 혼합 층의 분리제를 용해시키는 단계가 후속한다. 바람직한 양태에서, 분리제 층의 분리제는 NaCl이고, 혼합 층의 분리제는 유기 분리제, 예를 들면, 페놀프탈레인(여기서, NaCl은 물 또는 수용액(예: 염산)에 용해된다)이고, 유기 분리제는 유기 용매, 예를 들면, 이소프로판올에 용해된 다음 승화시킨다. 추가의 과정에서는, 벨트를 건조시키고 여전히 여기에 부착된 오염물을 제거한다. 이를 동적 진공 락 챔버의 제2 그룹을 통하여 다시 증발 챔버로 되돌리고, 여기서 분리제 및 SiO_2 /분리제의 생성물로 피복하는 공정을 반복한다.
- [0055] 이어서, 생성된 구조물과 용매를 포함하는 경우와, 분리제가 용해되어 있는 경우로 존재하는 현탁액을 공지된 기술에 따른 추가의 조작으로 분리시킨다. 이를 위하여, 우선 생성된 구조물을 액체로 농축시키고, 매번 새로운 용매로 여러 번 세정하여 용해된 분리제를 세척한다. 이어서, 아직 축축한 고형물 형태의 생성물을 여과,

침강, 원심분리, 경사여과 또는 증발시켜 분리한다.

- [0056] 바람직하게는, $\text{SiO}_{1.00-1.8}$ 층은 증발기에서 Si와 SiO_2 의 혼합물을 1300°C 이상의 온도에서 반응시켜 발생하는 일산화규소 증기로부터 형성한다.
- [0057] 바람직하게는, $\text{SiO}_{0.70-0.99}$ 층은 규소를 20중량% 이하 함유하는 일산화규소를 1300°C 이상의 온도에서 증발시킴으로써 형성한다.
- [0058] 다공성 SiO_z 플레이크(여기서, z는 1을 초과한다)는 증발 동안 추가의 산소를 제공하여 달성할 수 있다. 이를 위하여 진공 챔버를 기체 유입구에 제공하고, 이에 의해 진공 챔버의 산소 부분압을 일정 값으로 조절할 수 있다.
- [0059] 또 다른 방법으로, 건조 후, 생성물을 산화 열처리시킬 수 있다. 공지된 방법을 이러한 목적으로 사용 가능하다. 공기 또는 기타 산소 함유 기체를 SiO_y 의 평면 평행 구조물(여기서, y는 증착 조건에 따라 0.70, 특히 1 내지 약 1.8이다)로 200°C 초과, 바람직하게는 400°C 초과, 특히 500 내지 1000°C에서 통과시키며, 이는 느슨한 물질 형태이거나 유상 형태이다. 수 시간 후에 모든 구조물을 SiO_2 로 산화시킨다. 이어서, 생성물을 연삭 또는 공기 세팅(air-sieving)에 의해 목적하는 입자 크기가 되도록 하고 추가의 사용을 위하여 전달한다.
- [0060] 다공성 SiO_z 플레이크는 가공 가능한 최소 두께가 50nm이어야 한다. 최대 두께는 목적하는 적용에 좌우된다. 간섭이 중요한 역할을 하는 적용의 경우, 두께 범위는 150 내지 500nm이다.
- [0061] 표면 피복층(들)의 표면에 대체로 평행인 이산화규소의 다공성 평면 평행 구조물의 배향을 달성하기 위해, 공지된 화학 물질을 표면 피막에 첨가하여, 예를 들면, 시판되는 실란 올리고머를 사용하여 당해 구조물의 표면 장력을 변형시킬 수 있다. 또한, 상표명 다이나실란(DYNASILAN™), 하이드로실(HYDROSIL™), 프로텍토실(PROTECTOSIL™)로 알려진 올리고머를, 평면 평행 구조물이 표면 피막에 도입되기 전에 액상으로부터 도포하거나, 촉합에 의해 평면 평행 구조물의 표면에 직접 증착시킬 수 있다. 이러한 유기 올리고머는 제한된 온도 내성만을 갖기 때문에, 이러한 처리는 오직 SiO_2 로의 산화를 수행한 후, 0 내지 250°C의 온도에서 수행되는 것이 유리함이 입증되었다.
- [0062] 내연삭성(내굽힘성) 및 이러한 표면 피막 또는 분산물의 표면의 내충격성을 증가시키기 위하여 표면 피막 또는 분산물 층으로 이산화규소의 다공성 평면 평행 구조물을 혼입시킬 수 있다.
- [0063] 또한, 이산화규소의 다공성 평면 평행 구조물의 표면은 화학식 $\text{ClSiX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ 의 통상적인 실란 커플링제(여기서, X^1 , X^2 및 X^3 은 유기 그룹이고 서로 동일하거나 상이할 수 있다)로 유도하여 소수성이 될 수 있다. 또 다른 방법으로, 실리카 표면은 우선 티오닐 클로라이드를 사용하여 실리카 표면을 염소화시킨 다음, 알킬리튬으로 전환시켜 알킬 그룹을 도입하고 LiCl을 제거하여 알킬화시킬 수 있다[참조: J. D. Sunseri et al., Langmuir 19 (2003) 8608-8610].
- [0064] 추가의 양태에서, 본 발명은 $(1-y/y+a)$ 규소를 함유한 판상 SiO_{y+a} 입자(여기서, y는 0.70 내지 1.8, 특히 1.0 내지 1.8이고, a는 0.05 내지 1.30이며, y와 a의 합은 2 이하이다)에 관한 것이다.
- [0065] 다공성 SiO_{y+a} 플레이크, 특히 $(1 - y/y+a)$ Si 나노입자를 함유한 SiO_2 플레이크는 다공성 SiO_y 입자를 무산소 대기, 즉 아르곤 또는 헬륨 대기하에 또는 13Pa(10^{-1} Torr) 미만의 진공하에, 400°C 초과, 특히 400 내지 1100°C에서 가열하여 수득할 수 있다.
- [0066] SiO_y 입자를 무산소 대기하에 가열함으로써 SiO_y 는 SiO_2 와 Si에서 불균형화된다고 추정된다.
- [0067] $\text{SiO}_y \rightarrow (y/y+a)\text{SiO}_{y+a} + (1-y/y+a)\text{Si}$
- [0068] 당해 불균형에서, 다공성 SiO_{y+a} 플레이크가 형성되며, 당해 플레이크는 $(1-(y/y+a))\text{Si}$ (여기서, y는 0.70 내지 1.8, 특히 0.70 내지 0.99 또는 1 내지 1.8이고, a는 0.05 내지 1.30이며, y와 a의 합은 2 이하이다)를 함유한다. SiO_{y+a} 는 산소가 풍부한 아산화규소이다. Si와 SiO_2 중의 SiO_y 의 완전한 전환이 바람직하다:
- [0069] $\text{SiO}_y \rightarrow (y/2)\text{SiO}_2 + (1-(y/2))\text{Si}$

- [0070] 400 내지 900℃ 온도 범위에서 형성된 규소는 비결정질이다. 900 내지 1100℃ 온도 범위에서 규소 결정이 형성된다. 평균 결정 크기는 1 내지 20nm, 특히 2 내지 10nm이다. 한편으로, 당해 크기는 온도에 좌우된다. 즉, 1100℃에서 형성된 결정이 900℃에서 형성된 결정보다 크다. 다른 한편으로, 더 작은 결정을 형성할수록 투명해지는 경향이 있음이 밝혀졌는데, 이 경우 SiO₂의 산소 수준이 높아진다. 평면 평행 SiO_{2+a} 입자, 특히 SiO₂ 입자를 함유하는 Si의 제조에 따라, 광발광을 볼 수 있다.
- [0071] 다공성 규소/산화규소 플레이크는 가공 가능한 최소 두께가 50nm이어야 한다. 최대 두께는 목적하는 적용에 좌우된다. 간섭이 중요한 역할을 하는 적용에 대해서는 두께 범위는 150 내지 500nm이다.
- [0072] 간섭이 필요한 추가의 층은 운모 및/또는 SiO₂ 코어를 갖는 효과 안료(effect pigment)에 대하여 공지된 통상의 공정에 따라 부착시킬 수 있으며, 안료는 다공성 SiO₂ 플레이크에 의해 아래에 상세히 기재되어 있다.
- [0073] 다공성 SiO₂의 평면 평행 구조물을 이의 표면으로부터 출발하여 부분적으로는 탄화규소(SiC)로 전환시킬 수 있다 (본원과 관련하여 당해 공정은 "탄소처리(carburisation)"라고 한다). 이를 위하여, 평면 평행 다공성 SiO₂ 구조물은 최대 약 1500℃로 가열 가능한 기체 기밀 반응기에서 바람직하게는 느슨한 물질의 형태로, 알킨, 예를 들면, 아세틸렌, 알칸, 예를 들면, 메탄, 알켄, 방향족 화합물 등으로부터 선택된 탄소 함유 기체 및 임의로 산소 함유 화합물, 예를 들면, 알데히드, 케톤, 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등과 혼합된 이들의 혼합물, 또는 이들의 혼합물과 500 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃에서, 유리하게는 산소를 제외시키고 반응시킨다. 반응을 템퍼링(tempering)하기 위하여, 불활성 기체, 예를 들면, 아르곤 또는 헬륨을 탄소 함유 기체와 혼합할 수 있다. 이러한 탄소처리에서, 반응하는 모든 SiO₂는 SiC를 형성할 수 있으며, 바람직하게는 SiO₂의 5 내지 90중량%가 반응하여 SiC를 형성한다.
- [0074] 결과적으로, 본 발명은 표면에 탄화규소(SiC)를 포함하는 층을 갖는 다공성 평면 평행 산화규소 기저층을 기초로 하는 평면 평행 구조물(안료)에 관한 것이다. SiC에 대한 SiO₂의 반응은 평면 평행 구조물의 표면으로부터 출발하여 수행되며, 그에 따라 급격한 전이보다는 구배 전이를 나타낸다. 이는, 당해 양태에서, SiC 함유층이 (규소/산화규소)_a 및 (SiC)_b[여기서, 0 ≤ a < 1이고 0 < b ≤ 1이다]로 이루어지며, 안료의 표면에 인접하는 경우 b가 1이고 a는 0이고, 규소/산화규소 기저층과의 경계에 인접하는 경우 SiC의 양은 0에 접근함을 의미한다.
- [0075] 평면 평행 구조물에 잔존하는 SiO₂는 약 200℃ 이상 약 400℃ 이하의 온도에서 산소 함유 기체, 예를 들면, 공기를 사용하여 추가의 단계에서 산화시킬 수 있다.
- [0076] 탄화물 형성을 종결시킨 후, 임의로 평면 평행 구조물에 여전히 존재하는 잔류 SiO₂은 산소 함유 기체, 예를 들면, 공기와 200℃ 이상의 온도에서 형성된 SiC를 파괴하지 않고 산화시켜 SiO₂로 전환시킬 수 있다. 평면 평행 구조물의 큰 비표면적 때문에, 이러한 경우, 산소의 존재하에 약 400℃의 온도를 초과하지 않아야 한다.
- [0077] 바람직한 두께 범위가 50 내지 2000nm인 다공성(탄소처리) 산화규소 플레이크는 신규하며 본 발명의 추가의 주제를 형성한다. 이는, 예를 들면, 적외선의 선택적 반사 특성을 획득하기 위하여 피막에 모스(Mohs) 경도가 8 내지 9인 부식 방지제로서 또는 도료 조성물에 부식 방지제로서 사용될 수 있다. 또한, 다공성(탄소처리) 산화규소 플레이크는 간섭 안료에 대한 기재로서 사용될 수 있다. 안료는 매우 전단 안정성이고, 플라스틱, 표면 피막 또는 인쇄 잉크에서, 높은 포화도 및 탁월한 견뢰도를 나타내며, 또한 간섭 안료의 경우, 고도의 각염색성(gonochromicity)을 나타낸다[예를 들면, 다음 참조: 제PCT/EP03/01323호].
- [0078] 높은 화학적 및 열 안정성, 큰 표면적 및 다른 물질과의 우수한 상용성으로 인하여, 다공성 산화규소 플레이크는, 예를 들면, 선택적 분리(참조: M. Asaeda, S. Yamasaki, Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes, Sep. Purif. Technol. 25(2001) 151-159), 촉매(참조: H. Suquet, S. Chevalier, C. Marcilly, D. Barthomeuf, Preparation of porous materials by chemical activation of the Lanovermiculite, Clay Miner. 26 (1991) 49-60; Y. Deng, C. Lettmann, W.F. Maier, Leaching of amorphous V- and Ti-containing porous silica catalysts in liquid phase oxidation reactions, Appl. Catal. A 214 (2001) 31-45; M.O. Coppens, J. H. Sun, T. Maschmeyer, Synthesis of hierarchical porous silicas with a controlled pore size distribution at various length scales, Catal. Today 69 (2001) 331-335), 유전 물질(참조: A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, N. Agarwal, I. Matthew, W. N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J. L. Plawsky, E. Simonyi, Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical

interconnects, Thin Solid Films 398-399 (2001) 513-522), 보철 재료(참조: J.M. Gomez-Vega, M. Iyoshi, K. Y. Kim, A. Hozumi, H. Sugimura, O. Takai, Spin casted mesoporous silica coatings for medical applications, Thin Solid Films 398-399 (2001) 615-20), 또는 기체 흡수제로서의 다공성 실리카(참조: K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, K.J.D. MacKenzie, Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method, Microporous Mesoporous Mater. 21 (1998) 289-296), 중금속 이온 흡수제의 사용 분야에서(참조: B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, Microporous Mesoporous Mater. 50 (2001) 77-90), 분자 씨브(참조: US-B 제5,958,368호), 서방 효과를 나타내는 약제 전달용 담체로서(참조: ZJ.F. Chen, H.M. Ding, J.X. Wang, L. Shao, Biomaterials 25 (2004) 723-727), 동전기적 마이크로채널 배터리(참조: J. Yang, F. Lu, L.W. Kostiuk, D. Y. Kwok, J. Micromech. Microeng. 13 (2003) 963-970) 및 효소 부동화용 무기 캐리어의 제조에(참조: F. He, R.X. Zhuo, L.J. Liu, D.B. Jin, J. Feng, X.L. Wang, Immobilized lipase on porous silica beads: preparation and application for enzymatic ring-opening polymerization of cyclic phosphate, Reactive Functional Polym. 47 (2001) 153-89), 특히 촉매 시스템, 예를 들면, 올레핀 중합 또는 스즈키 커플링에 대한 캐리어로서, 또는 탄성중합체, 특히 타이어 또는 실리콘 고무에 대한 강화 충전제로서(예를 들면, 다음 참조: US-B-6,335,396 및 EP-A-407262) 다수의 목적으로 사용될 수 있다.

- [0079] SiO₂ 플레이트는 촉매 금속, 예를 들면, 구리 또는 니켈계 개질 촉매 또는 스즈키 반응에 대한 팔라듐계 촉매 지지체 이상적인 것으로 나타난다. 이들 입자는 표면적이 크고(~700m²/g) 나노규모 다공도가 매우 높다(2-50nm).
- [0080] 본 발명의 특히 바람직한 양태에서, 다공성 SiO₂ 플레이트는 이미지화 매체의 잉크 수용층에 사용된다. 따라서, 본 발명은 또한 다공성 SiO₂ 플레이트(여기서, z는 0.70 내지 2.0, 특히 1.40 내지 2.0이다) 및 친수성 결합제를 함유하는 지지체 및 잉크 수용층을 포함하는 이미지화 매체에 관한 것이다.
- [0081] 본 발명에서, 잉크 수용층에 사용되는 다공성 실리카 플레이트의 총량 범위는 바람직하게는 2 내지 30g/m²이다. 위에서 언급한 범위는 잉크 수용층의 잉크 흡수 특성 및 강도에서 바람직하다.
- [0082] 본 발명에 사용되는 지지체로서는, 플라스틱 수지 필름, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드, 디아세테이트 수지, 트리아세테이트 수지, 셀로판, 아크릴 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등, 내수성 지지체, 예를 들면, 수지 피복지(여기서, 폴리올레핀 수지는 종이의 양면 위에 적층된다) 또는 수분 흡수성 지지체, 예를 들면, 양질지, 아트지, 피복지, 주조 피복지 등이 사용될 수 있다. 내수성 지지체가 바람직하게 사용된다. 이러한 지지체의 두께는 바람직하게는 50 내지 250 μ m의 범위로 사용된다.
- [0083] 본 발명의 잉크 수용층에는, 친수성 결합제를 가하여 필름으로서의 특성을 유지시킨다. 사용되는 친수성 결합제로서, 통상적으로 공지된 다양한 종류의 결합제가 사용될 수 있으며, 투명도가 높고 잉크의 투과성이 좋은 친수성 결합제가 바람직하게 사용된다. 친수성 결합제의 사용에 대하여, 친수성 결합제가 잉크의 초기 투과 단계에서 팽윤하여 공극을 폐색시키지 않는 것이 중요하다. 이러한 관점에서부터, 거의 실온에서 상대적으로 팽윤성이 낮은 친수성 결합제가 바람직하게 사용된다. 특히 바람직한 친수성 결합제는 완전히 또는 부분적으로 비누화된 폴리비닐 알콜 또는 양이온 개질된 폴리비닐 알콜이다.
- [0084] 폴리비닐 알콜 중에서, 비누화도가 80% 이상인 부분적으로 또는 완전히 비누화된 폴리비닐 알콜이 특히 바람직하다. 평균 중합도가 500 내지 5000인 폴리비닐 알콜이 바람직하다.
- [0085] 또한, 양이온 개질된 폴리비닐 알콜로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제10483/1986호에 기재된 바와 같은, 폴리비닐 알콜의 주쇄 또는 측쇄에 1급 내지 3급 아미노 그룹 또는 4급 암모늄 그룹을 갖는 폴리비닐 알콜을 언급할 수 있다.
- [0086] 또한, 기타 친수성 결합제를 함께 사용할 수 있지만, 이의 양은 폴리비닐 알콜의 양을 기준으로 하여, 바람직하게는 20중량% 이하이다.
- [0087] 본 발명에 따르는 잉크 수용층에서, 다공성 SiO₂ 입자와 친수성 결합제의 중량비는 바람직하게는 60:40 내지 92:8, 보다 바람직하게는 70:30 내지 90:10의 범위이다.
- [0088] 본 발명의 잉크 수용층에서, 다공성 실리카 플레이트 이외의 기타 무기 미립자는 다공성 실리카 플레이트의 양

을 기준으로 하여, 약 30중량% 이하의 양으로 함유될 수 있다.

- [0089] 본 발명에서, 잉크 수용층 B는 평균 입자 크기가 3 내지 10 μ m인 미립자를 함유하는 것이 바람직하다. 미립자로서, 무기 또는 유기 미립자가 사용될 수 있으며, 바람직하게는 유기 수지 미립자가 사용될 수 있다. 위에서 언급한 미립자를 잉크 수용층 B에 가하여, 인쇄가 안료 잉크로 수행될 경우, 불균일한 광택성을 극복할 수 있다.
- [0090] 잉크 수용층이 입자 및/또는 과립 형태의 추가의 물질을 포함하는 본 발명의 양태가 가능하다. 일부 적용에서 적합할 수 있는 물질의 예는 탄산칼슘, 혼중 실리카, 침강 실리카 알루미늄, 알킬 4급 암모늄 벤토나이트, 알킬 4급 암모늄 몬트모릴로나이트, 클레이, 카올린, 탈쿰, 산화티탄, 초크, 벤토나이트, 규산알루미늄, 규산칼슘, 탄산마그네슘, 황산칼슘, 황산바륨, 산화규소, 탄산바륨, 비마이트, 수도 비마이트, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 규조토, 하소 클레이 등을 포함한다. 추가의 입자를 잉크 보유를 포함하는 다양한 기능을 위하여 사용할 수 있다. 입자 기능의 예는 착색 충전, 운환, 자외선 흡수, 백화, 열 안정화 등을 포함한다.
- [0091] 위에서 언급한 유기 수지 미립자로서, 예를 들면, 올레핀 단독중합체 또는 공중합체, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리스티렌, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 등 또는 이의 유도체, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 클로라이드-(메트)아크릴레이트 공중합체, 폴리비닐리덴 클로라이드, 스티렌-부타디엔 고무, NBR 고무 등의 단독 또는 혼합 형태를 언급할 수 있다. 부수적으로, 본원에서 (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴레이트는 아크릴산 및/또는 메타크릴산, 또는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0092] 본 발명에 따르는 잉크 수용층의 각각의 층은 바람직하게는 내수성을 개선시킬 목적으로 양이온성 화합물을 함유할 수 있다. 양이온성 화합물로서는 양이온성 중합체 및 수용성 금속성 화합물을 언급할 수 있다. 양이온성 중합체로서는 바람직하게는 폴리에틸렌아민, 폴리디알릴아민, 폴리알릴아민, 폴리알킬아민, 및 1급 내지 3급 아미노 그룹 또는 4급 암모늄 염 그룹을 갖는 중합체를 언급할 수 있다. 이들 양이온성 중합체의 분자량(중량 평균 분자량: Mw)은 바람직하게는 약 5,000 내지 약 100,000이다.
- [0093] 본 발명에 사용되는 수용성 금속 화합물로서는, 예를 들면, 수용성 다가 금속 염을 언급할 수 있다. 칼슘, 바륨, 망간, 구리, 코발트, 니켈, 알루미늄, 철, 아연, 지르코늄, 티탄, 크롬, 마그네슘, 텅스텐 및 몰리브덴으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속의 수용성 염을 언급할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 아세트산 칼슘, 염화칼슘, 포름산칼슘, 황산칼슘, 아세트산바륨, 황산바륨, 인산바륨, 염화망간, 아세트산망간, 포름산망간 이수화물, 황산알루미늄 망간 옥수화물, 염화제2구리, 염화구리(II) 암모늄 이수화물, 황산구리, 염화코발트, 코발트 티오시아네이트, 황산코발트, 황산니켈 옥수화물, 염화니켈 옥수화물, 아세트산니켈 사수화물, 황산암모늄 니켈 옥수화물, 황산아미드 니켈 사수화물, 황산알루미늄, 아황산알루미늄, 티오황산알루미늄, 폴리(염화알루미늄), 질산알루미늄 구수화물, 염화알루미늄 옥수화물, 브롬산제1철, 염화제1철, 염화제2철, 황산제1철, 황산제2철, 브롬화아연, 염화아연, 질산아연 옥수화물, 황산아연, 염화티탄, 황산티탄, 아세트산지르코늄, 염화지르코늄, 옥시염화지르코늄 팔수화물, 지르코늄 염산염, 질산지르코늄, 염기성 탄산지르코늄, 수산화지르코늄, 락트산지르코늄, 탄산암모늄 지르코늄, 탄산칼륨 지르코늄, 황산지르코늄, 불화지르코늄, 아세트산 크롬, 황산크롬, 황산마그네슘, 염화마그네슘 옥수화물, 시트르산마그네슘 구수화물, 인산나트륨 텅스텐, 시트르산텅스텐 나트륨, 인산12텅스텐 n 수화물, 규산12텅스텐 26수화물, 염화몰리브덴, 인산12몰리브덴 n 수화물을 언급할 수 있다. 이들 중에서, 투명성이 높고 내수성 개선 효과가 있는 지르코늄형 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0094] 본 발명의 잉크 수용층은 필름의 취성을 개선시키는 다양한 종류의 오일 액적을 함유할 수 있다. 이러한 오일 액적으로서, 소수성 고비점 유기 용매(예: 액상 과라핀, 디옥틸 프탈레이트, 트리크레실 포스페이트, 실리콘 오일 등) 또는 각각 실온에서의 수 용해도가 0.01중량% 이하인 중합체 입자(예: 하나 이상의 중합성 단량체, 예를 들면, 스티렌, 부틸 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 부틸 메타크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트 등이 중합된 입자)를 함유할 수 있다. 이러한 오일 액적은 친수성 결합제의 양을 기준으로 하여, 10 내지 50중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0095] 본 발명에서, 친수성 결합제의 가교결합제(경화제)가 잉크 수용층에 사용될 수 있다. 경화제의 특정 예는 알데히드형 화합물, 예를 들면, 포름알데히드 및 글루타르알데히드, 케톤 화합물, 예를 들면, 디아세틸 및 클로로펜탄디온, 비스(2-클로로에틸우레아)-2-하이드록시-4,6-디클로로-1,3,5-트리아진, US-B 제3,288,775호에 기재된 바와 같은 반응성 할로젠을 갖는 화합물, 디비닐선폰, US-B 제3,635,718호에 기재된 바와 같은 반응성 올레핀을 갖는 화합물, US-B 제2,732,316호에 기재된 바와 같은 N-메틸올 화합물, US-B 제3,103,437호에 기재된 바와 같

은 이소시아네이트 화합물, US-B 제3,017,280호 및 제2,983,611호에 기재된 바와 같은 아지리딘 화합물, US-B 제3,100,704호에 기재된 바와 같은 카보다이미드형 화합물, US-B 제3,091,537호에 기재된 바와 같은 에폭시 화합물, 할로젠 카복시알데히드 화합물, 예를 들면, 무코클로르산, 디옥산 유도체, 예를 들면, 디하이드록시디옥산, 무기 경화제, 예를 들면, 크롬 알루미늄, 황산지르코늄, 붕산 및 붕산염을 포함할 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 두 개 이상 배합하여 사용할 수 있다.

[0096] 위에서 언급한 경화제 중에서, 붕산 및 붕산염이 특히 바람직하다. 본 발명에 사용되는 붕산으로서, 오르토붕산, 메타붕산, 하이포붕산 등을 언급할 수 있으며, 붕산염으로서, 나트륨 염, 칼륨 염, 이의 암모늄 염을 언급할 수 있다. 붕산 또는 붕산염의 함량은 폴리비닐 알콜의 양을 기준으로 하여, 잉크 수용층 속에서 바람직하게는 0.5 내지 80중량%이다.

[0097] 본 발명에서, 잉크 수용층의 각각의 층에, 통상적으로 공지된 다양한 종류의 첨가제, 예를 들면, 착색 염료, 착색 안료, 잉크 염료의 고착제, UV 흡수제, 산화방지제, 안료 분산제, 소포제, 균염제, 살균제, 형광 증백제, 점도 안정제, pH 완충액 등을 경화제에 외에 첨가할 수 있다.

[0098] 본 발명에 따르는 이미지화 매체는 가공 식별 카드, 운전면허증, 여권 등에 사용될 수 있다. 바람직한 상태에서, 이미지 수용재는 수용성 잉크로 이루어진 이미지를 수용하는 데 채택된다. 특히 바람직한 상태에서, 이미지 수용재는 잉크젯 프린터에 사용하는 데 채택된 수성 착색 잉크로 이루어진 이미지를 수용하는 데 채택된다. 본 발명에 따르는 인쇄 이미지는 바람직하게는 하나 이상의 보안 표식을 포함한다. 일부 적용에 적합할 수 있는 보안 표식의 예는 사람 얼굴 사진, 사람 지문 표시, 바코드 및/또는 카드 사용자의 서명 표시를 포함한다.

[0099] 유기 또는 무기 안료로 충전된, 다공성 SiO₂ 플레이크는 투명하고 쉽게 분산 가능한 입자를 생성시킨다. 무기 안료는 특히 금속 산화물, 안티몬 옐로우, 크롬산철, 철 크로메이트 설페이트, 몰리브덴산납, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 망간 블루, 산화크롬 그린, 수화 산화크롬 그린, 코발트 그린 및 금속 황화물, 예를 들면, 황화세륨 또는 카드뮴, 카드뮴 설포셀레나이드, 아철산아연, 바나듐산비스무트 및 혼합 금속 산화물을 포함한다. 사용될 수 있는 유기 안료(또한 이의 치환 유도체)의 예는, 예를 들면, 문헌[참조: W. Herbst, K. Hunger, Industrielle Organische Pigmente, 2nd completely revised edition, VCH 1995: 1-aminoanthraquinone pigments: p. 503-511; anthraquinone pigments: p. 504-506, 513-521 and 521-530; anthrapyrimidine: p. 513-415; azo pigments: p. 219-324 and 380-398; azomethine pigments: p. 402-411; quinacridone pigments: p. 462-481; quinacridone quinone pigments: p. 467-468; quinophthalone pigments: p. 567-570; diketopyrrolopyrrole pigments: p. 570-574; dioxazine pigments: p. 531-538; flavanthrone pigments: p. 517-519, 521; indanthrone pigments: p. 515-517; isoindoline pigments: p. 413-429; isoindolinone pigments: p. 413-429; isoviolanthrone pigments: p. 528-530; perinone pigments: p. 482-492; perylene pigments: p. 482-496; phthalocyanine pigments: p. 431-460; pyranthrone pigments: p. 522-526; thioindigo pigments(indigo pigments): p. 497-500]에 기재되어 있으며, 고용체를 포함한 이러한 안료의 혼합물을 사용할 수도 있다. 용어 "안료"는 또한 형광 물질도 포함한다. 이러한 SiO₂ 플레이크는, 예를 들면, SiO₂ 플레이크를 안료가 용해되는 매질, 예를 들면, 농축 H₂SO₄ 중에서 무기 안료와 혼합하고, 매질에, 예를 들면, 안료가 용해되지 않는 물을 가하여 안료를 침전시키고, 여과하고 건조시켜 착색 SiO₂ 플레이크를 분리함으로써 수득할 수 있다. 안료로 충전된 다공성 SiO₂ 플레이크는 기재, 예를 들면, 고분자량 유기 물질을 착색시키는 데 사용될 수 있다.

[0100] 바람직하게는 안료로 충전된 다공성 SiO₂ 플레이크는 이른바 잠재성 안료로 안료를 충전시키고 잠재성 안료를 안료 형태로 전환시켜 수득할 수 있다. 잠재성 안료를 사용한 다공성 물질의 착색방법 및 바람직한 잠재성 안료는, 예를 들면, EP-A 제648770호, EP-A 제648817호, EP-A 제764628호, EP-A 제761772호, EP-A 제1086984호, 제W098/32802호, 제W000/63297호 및 제PCT/EP03/10968호에 기재되어 있다.

[0101] 잠재성 안료는 일반적으로 화학식 I의 화합물이다.

화학식 I

[0102] A(B)_x

[0103] 위의 화학식 I에서,

[0104] x는 1 내지 8의 정수이고,

[0105] A는 퀴나크리돈, 안트라퀴논, 페릴렌, 인디고, 퀴노프탈론, 인단트론, 이소인돌리논, 이소인돌린, 디옥사진, 아조, 프탈로시아닌 또는 디케토피롤로피롤 계열 발색단의 라디칼이고, 하나 이상의 헤테로원자(당해 헤테로원자는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다) 및 라디칼 A의 형성부에 의해 x개의 그룹 B에 연결되어 있고,

[0106] B는 화학식 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O-L}$ 의 그룹(여기서, L은 용해성을 제공하기에 적합한 임의의 목적하는 그룹이다)이며, 그룹 B는 x가 2 내지 8인 경우, 동일하거나 상이하고,

[0107] L은 바람직하게는 화학식 $\begin{matrix} \text{Y}^1 \\ | \\ \text{---}\text{C}^2\text{---} \\ | \\ \text{Y}^3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{Y}^4 & \text{Y}^5 \\ | & | \\ \text{---}\text{C}^6\text{---} & \text{C}^7\text{---} \\ | & | \\ \text{Y}^8 & \text{Y}^6 \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{Y}^4 \\ | \\ \text{---}\text{C}^8\text{---} \\ | \\ \text{Y}^8 \end{matrix} \equiv \text{Y}^9$, $\begin{matrix} \text{Y}^4 \\ | \\ \text{---}\text{C}^8\text{---} \\ | \\ \text{Y}^8 \end{matrix}$ 또는 $\begin{matrix} \text{Y}^{10} \\ | \\ \text{---}\text{C}^{11}\text{---} \\ | \\ \text{Y}^{11} \end{matrix}$ 또는 ---Q-X-L^1 의 그룹이고,

[0108] Y^1 , Y^2 및 Y^3 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0109] Y^4 및 Y^8 은 서로 독립적으로 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬; 산소, 황 또는 $\text{N}(\text{Y}^{12})_2$ 가 개입된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬; 또는 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬-, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시-, 할로-, 시아노- 또는 니트로 치환된 페닐 또는 비페닐이고,

[0110] Y^5 , Y^6 및 Y^7 은 서로 독립적으로 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0111] Y^9 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 화학식 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---Y}^{13}$, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---Y}^{14}$ 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---O-Y}^{15}$ 의 그룹이고,

[0112] Y^{10} 및 Y^{11} 은 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시, 할로젠, 시아노, 니트로, $\text{N}(\text{Y}^{12})_2$ 또는 치환되지 않거나 할로-, 시아노-, 니트로-, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬- 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시 치환된 페닐이고,

[0113] Y^{12} 및 Y^{13} 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0114] Y^{14} 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬이고,

[0115] Y^{15} 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 또는 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 치환된 페닐이고,

[0116] Q는 치환되지 않거나 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬티오 또는 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 디아لك일아미노에 의해 일치환 또는 다치환된 p,q- $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알킬렌(여기서, p 및 q는 상이한 위치 수이다)이고,

[0117] X는 질소, 산소 및 황으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 헤테로 원자이고, X가 산소 또는 황인 경우 m은 0이고, X가 질소인 경우 m은 1이고,

[0118] L^1 및 L^2 는 서로 독립적으로 치환되지 않거나 모노- 또는 폴리- $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시-, $\text{-C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬티오-, $\text{-C}_2\text{-C}_{24}$ 디아لك일아미노-, $\text{-C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴옥시-, $\text{-C}_6\text{-C}_{12}$ 아릴티오-, $\text{-C}_7\text{-C}_{24}$ 알킬아릴아미노- 또는 $\text{-C}_{12}\text{-C}_{24}$ 디아릴아미노 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 $\text{[-(p',q'-C}_2\text{-C}_6\text{알킬렌)-Z-]}_n\text{-C}_1\text{-C}_6\text{알킬}$ (여기서, n은 1 내지 1000이고, p' 및 q'은 상이한 위치 수이고, Z는 각각 서로 독립적으로 헤테로원자 산소, 황 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 치환된 질소이며, 반복 $\text{[-C}_2\text{-C}_6\text{알킬렌-Z-]}$ 단위의 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알킬렌은 동일하거나 상이할 수 있고,

[0119] L_1 및 L_2 는 1 내지 10회 포화 또는 불포화될 수 있고, 개입되지 않거나 -(C=O)- 및 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1 내지 10개의 그룹에 의해 어느 위치에서든 개입될 수 있고, 추가의 치환체를 포함하지 않거나 할로젠, 시아노 및 니트로로 이루어진 그룹으로부터 선택된 추가의 1 내지 10개의 그룹을 포함할 수 있다.

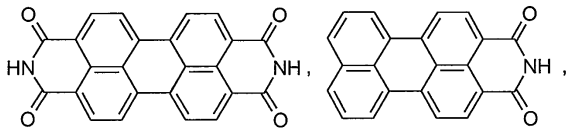
[0120] L이 C₁-C₆알킬, C₂-C₆알케닐 또는 화학식 —Q—X—L^1 (여기서, Q는 C₂-C₄알킬렌이고, L¹ 및 L²는 [-C₂-C₁₂알킬렌-Z-]_n-C₁-C₁₂알킬이거나 C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬티오 또는 C₂-C₂₄디알킬아미노에 의해 일치환되거나 다치환된 C₁-C₁₂알킬이며, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같다)인 화학식 I의 화합물이 특히 중요하다.

[0121] L이 C₄-C₆알킬, C₃-C₆ 알케닐 또는 화학식 —Q—X—L^1 (여기서, Q는 is C₂-C₄알킬렌이고, X는 산소이고, m은 0이고, L¹은 [-C₂-C₁₂알킬렌-O-]_n-C₁-C₁₂알킬이거나 C₁-C₁₂알콕시에 의해 일치환 또는 다치환된 C₁-C₁₂알킬이고, 특히 -Q-X-는 화학식 -C(CH₃)₂-CH₂-O-의 그룹이다)인 화합물이 매우 특히 중요하다.

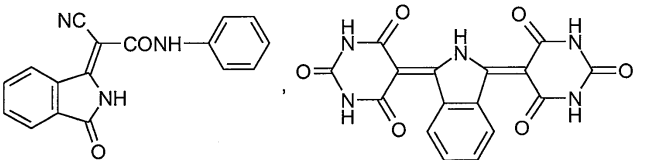
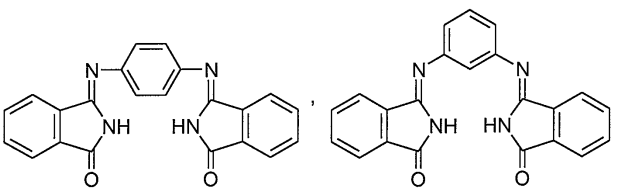
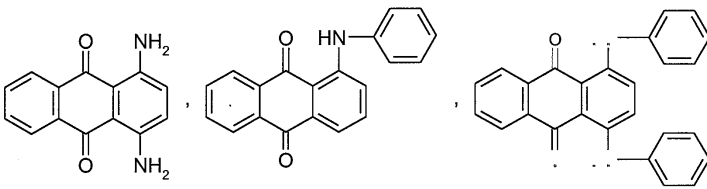
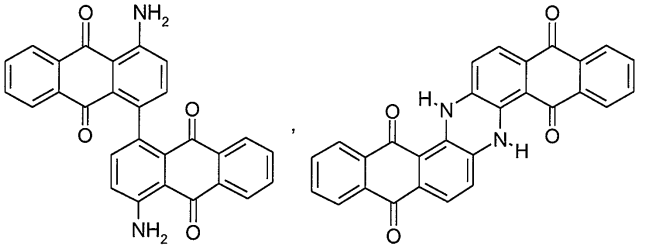
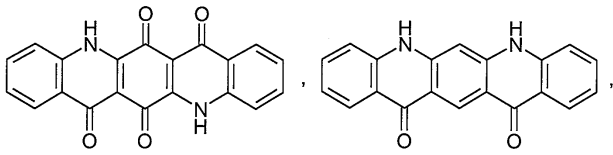
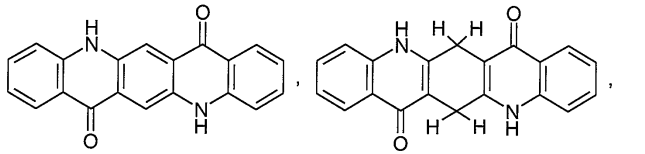
[0122] 화학식 I의 적합한 화합물의 예는 EP-A 제0 648 770호, EP-A 제0 648 817호, EP-A 제0 742 255호, EP-A 제0 761 772호, 제W098/32802호, 제W098/45757호, 제W098/58027호, 제W099/01511호, 제W000/17275호, 제W000/39221호, 제W000/63297호 및 EP-A 제1 086 984호에 기재되어 있다.

[0123] 안료 전구체는 단독으로 또는 문제의 적용에 대하여 다른 안료 전구체 또는 착색제, 예를 들면, 통상적인 염료와 혼합물로 사용할 수 있다.

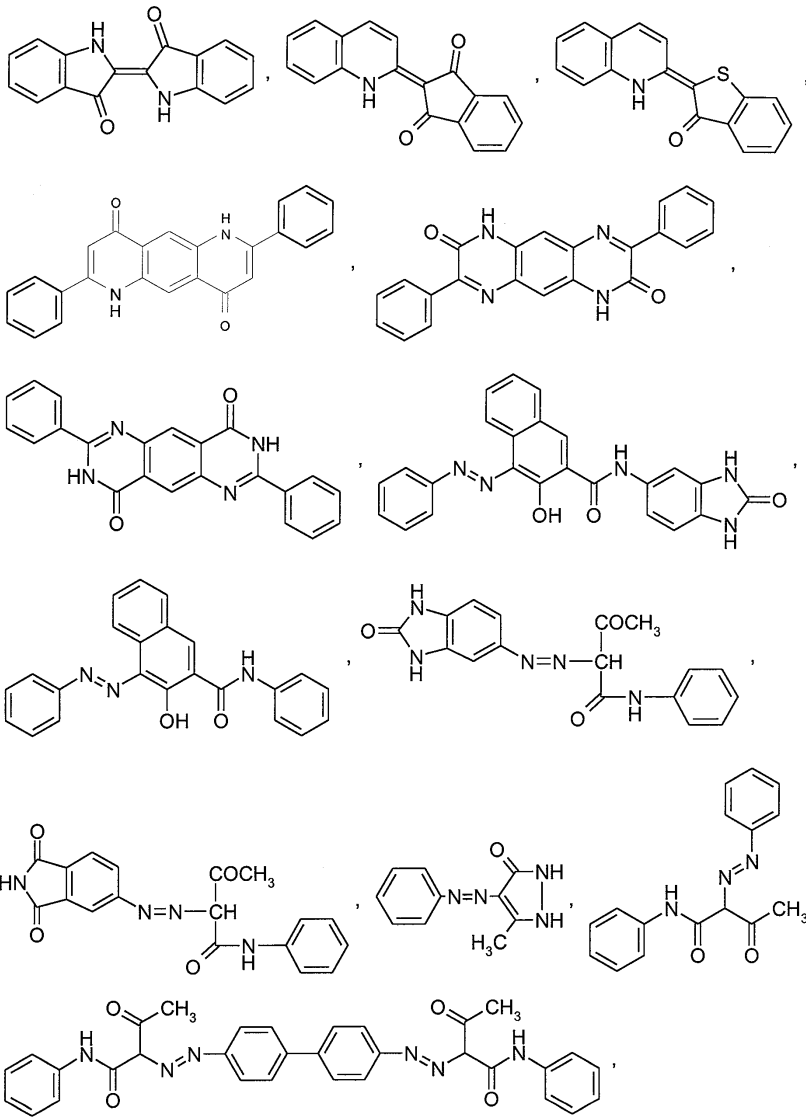
[0124] A는 염기성 구조 A(H)_x의 공지된 발색단의 라디칼(여기서, A는 바람직하게는 x에 결합된 헤테로원자에 그룹 B를 갖는다), 하나 이상의 즉시 인접하거나 공액된 카보닐 그룹, 예를 들면,



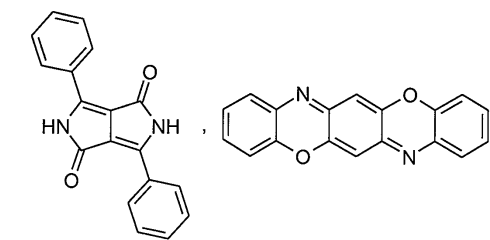
[0125]



[0126]

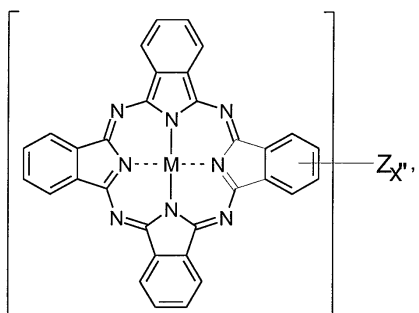


[0127]



[0128]

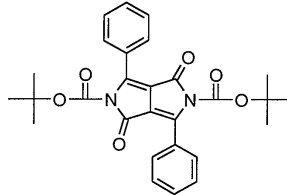
또는



[0129]

- [0130] [여기서, 예를 들면, Z는 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---S---NH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---NH}_2 \end{matrix}$ 또는 $\text{---CH}_2\text{---NH}_2$ 이며, x"은 1 내지 16, 특히 1 내지 4의 수이다] 및 또한, 각각의 경우, 모든 공지된 이의 유도체이다.
- [0131] 화학식 A(H)_x의 안료가 컬러 인덱스 피그먼트 옐로우 13, 피그먼트 옐로우 73, 피그먼트 옐로우 74, 피그먼트 옐로우 83, 피그먼트 옐로우 93, 피그먼트 옐로우 94, 피그먼트 옐로우 95, 피그먼트 옐로우 109, 피그먼트 옐로우 110, 피그먼트 옐로우 120, 피그먼트 옐로우 128, 피그먼트 옐로우 139, 피그먼트 옐로우 151, 피그먼트 옐로우 154, 피그먼트 옐로우 175, 피그먼트 옐로우 180, 피그먼트 옐로우 181, 피그먼트 옐로우 185, 피그먼트 옐로우 194, 피그먼트 오렌지 31, 피그먼트 오렌지 71, 피그먼트 오렌지 73, 피그먼트 레드 122, 피그먼트 레드 144, 피그먼트 레드 166, 피그먼트 레드 184, 피그먼트 레드 185, 피그먼트 레드 202, 피그먼트 레드 214, 피그먼트 레드 220, 피그먼트 레드 221, 피그먼트 레드 222, 피그먼트 레드 242, 피그먼트 레드 248, 피그먼트 레드 254, 피그먼트 레드 255, 피그먼트 레드 262, 피그먼트 레드 264, 피그먼트 브라운 23, 피그먼트 브라운 41, 피그먼트 브라운 42, 피그먼트 블루 25, 피그먼트 블루 26, 피그먼트 블루 60, 피그먼트 블루 64, 피그먼트 바이올렛 19, 피그먼트 바이올렛 29, 피그먼트 바이올렛 32, 피그먼트 바이올렛 37, 3,6-디(4'-시아노-페닐)-2,5-디하이드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온, 3,6-디(3,4-디클로로-페닐)-2,5-디클로로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 또는 3-페닐-6-(4'-3급 부틸-페닐)-2,5-디하이드로피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온인 가용성 발색단이 특히 언급할 가치가 있다. 추가의 예는 문헌[참조: Willy Herbst and Klaus Hunger, "Industrial Organic Pigments" (ISBN 3-527-28161-4, VCH / Weinheim 1993)]에 기재되어 있다.
- [0132] 알킬 또는 알킬렌은 직쇄, 측쇄, 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다.
- [0133] 따라서, C₁-C₁₂알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 사이클로부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 노닐, 트리메틸사이클로헥실, 데실, 멘틸, 투질, 보르닐, 1-아다만틸, 2-아다만틸 또는 도데실이다.
- [0134] C₂-C₁₂알킬이 일불포화 또는 다불포화된 경우, 이는 C₂-C₁₂알케닐, C₂-C₁₂알키닐, C₂-C₁₂알카폴리에닐 또는 C₂-C₁₂알카폴리이닐이고, 두 개 이상의 이중결합은 필요한 경우, 예를 들면, 비닐, 알릴, 2-프로펜-2-일, 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 1,3-부타디엔-2-일, 2-사이클로부텐-1-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-2-일, 2-메틸-1-부텐-3-일, 2-메틸-3-부텐-2-일, 3-메틸-2-부텐, 1,4-펜타디엔-3-일, 2-사이클로펜텐-1-일, 2-사이클로헥센-1-일, 3-사이클로헥센-1-일, 2,4-사이클로헥사디엔-1-일, 1-ρ-펜텐-8-일, 4(10)-투젠-10-일, 2-노르보르넨-1-일, 2,5-노르보르나디엔-1-일, 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일 및 헥세닐, 옥테닐, 노네일, 데세닐 및 도데세닐의 다양한 이성체와 같이 분리되거나 공액될 수 있다.
- [0135] C₂-C₄알킬렌은, 예를 들면, 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌, 1,2-부틸렌, 1,3-부틸렌, 2,3-부틸렌, 1,4-부틸렌 및 2-메틸-1,2-프로필렌이다. C₅-C₁₂알킬렌은, 예를 들면, 펜틸렌, 헥실렌, 옥틸렌, 데실렌 또는 도데실렌의 이성체이다.
- [0136] C₁-C₁₂알콕시는 O-C₁-C₁₂알킬, 바람직하게는 O-C₁-C₄알킬이다.
- [0137] C₆-C₁₂아릴옥시는 O-C₆-C₁₂아릴, 예를 들면, 페녹시 또는 나프틸옥시, 바람직하게는 페녹시이다.
- [0138] C₁-C₁₂알킬티오는 S-C₁-C₁₂알킬, 바람직하게는 S-C₁-C₄알킬이다.
- [0139] C₆-C₁₂아릴티오는 S-C₆-C₁₂아릴, 바람직하게는 페닐티오 또는 나프틸티오, 바람직하게는 페닐티오이다.
- [0140] C₂-C₂₄디알킬아미노는 N(알킬₁)(알킬₂)(두 그룹 알킬₁과 알킬₂의 탄소수의 합은 2 내지 24이다), 바람직하게는 N(C₁-C₄알킬)-C₁-C₄알킬이다.
- [0141] C₇-C₂₄알킬아릴아미노는 N(알킬₁)(아릴₂)(두 그룹 알킬₁과 아릴₂의 탄소수의 합은 7 내지 24이다), 예를 들면, 메틸페닐아미노, 에틸나프틸아미노 또는 부틸페난트릴아미노, 바람직하게는 메틸페닐아미노 또는 에틸페닐아미노이다.

- [0142] C₁₂-C₂₄디아릴아미노는 N(아릴₁)(아릴₂)(두 그룹 아릴₁과 아릴₂의 탄소수의 합은 12 내지 24이다), 예를 들면, 디페닐아미노 또는 페닐나프틸아미노, 바람직하게는 디페닐아미노이다.
- [0143] 할로겐은 염소, 브롬, 불소 또는 요오드, 바람직하게는 불소 또는 염소, 특히 염소이다.
- [0144] 다공성 SiO₂ 입자를 잠재성 안료 용액에 가하는 공정(a),
- [0145] 잠재성 안료를 캐리어 입자 위로 침전시키는 공정(b) 및
- [0146] 잠재성 안료를 안료로 전환시키는 공정(c)을 포함하는 방법(PCT/EP03/10968)이 바람직하다.



- [0147] 바람직한 양태에서, 잠재성 안료, 예를 들면, 는 우선 유기 용매, 예를 들면, THF와 에탄올의 혼합물에 20℃ 이상 용매의 비점의 온도 이하에서 완전히 용해시킨다. 이어서, 용매를 미리 제조한 유기 용매, 예를 들면, 에탄올 중의 다공성 SiO₂ 입자의 현탁액에 가하고, 20℃ 이상 용매의 비점의 온도 이하의 온도에서 5 내지 60분 동안 교반한다. 이어서, 10 내지 120분의 기간 내에, 격렬하게 교반하면서, 잠재성 안료가 불량한 용해도를 갖는 용매, 통상적으로 물을 혼합물에 서서히 적가하고, 이 때 잠재성 안료를 캐리어 입자 위로 부착한다. 추가로 10 내지 120분 동안 교반을 수행한다. 이어서, 잠재성 안료로 착색된 캐리어 입자를 여과시키고, 세척하고, 건조시킨다.
- [0148] 안료 전구체를 이의 착색 형태로 전환시키는 공정은 공지된 조건, 예를 들면, 열적으로, 임의로 추가의 촉매, 예를 들면, 제W000/36210호에 기재된 촉매의 존재하에, 절단시켜 수행한다.
- [0149] 플레이크의 기공이 유기 안료로 충전되는 경우, 간섭이 관찰되며, 플레이크의 두께 범위가 200 내지 500nm인 경우, 이로써 안료의 색상이 변경될 수 있다. 기공 크기가 50nm 미만인 경우, 유기 안료로 충전된 플레이크는 투명하다.
- [0150] 플레이크의 기공은 또한 무기 안료, 예를 들면, 산화철로 충전하여 흑색, 황색 또는 적색이 형성될 수 있다. 이러한 플레이크는 유기 결합체에 용이하게 분산시킬 수 있다. 산화철의 상에 따라, 산화철로 충전된 SiO₂ 플레이크는 자성일 수 있다. 자성 산화철로 충전된 SiO₂ 플레이크는 Ag로 추가로 피복되는데, 예를 들면, 전자기 차폐에 사용될 수 있다.
- [0151] 추가로, 다공성 SiO₂ 플레이크, 특히 플레이크의 기공은 플라즈마 강화 화학적 증착법(PECVD)에 의해 증기 상으로부터 플라즈마 지지 부착에 의해 또는 자기 스퍼터링에 의해, 탄소, 예를 들면, 다이아몬드형 탄소 및 무정형 탄소를 피복할 수 있다(예를 들면, US-B 제6,524,381호 참조). 플라즈마 접착은, 예를 들면, 실온 및 1 내지 50×10³Pa의 압력하에 완충제 또는 불활성 기체로서 아르곤을 사용하고 가공 기체로서 메탄, 에탄 또는 아세틸렌을 사용하며, 임의로 도핑 기체의 존재하에 수행할 수 있다.
- [0152] 결과적으로, 본 발명은 또한, 탄소, 특히 다이아몬드형 탄소를 피복된 다공성 SiO₂ 기체를 기본으로 한 평면 평행 구조물(안료)에 관한 것이다. 탄소가 기공에 존재하지 않을 뿐만 아니라 층을 형성하는 경우, 탄소 층의 두께 범위는 10 내지 150nm이다.
- [0153] 추가로, 다공성 SiO₂ 플레이크, 특히 플레이크의 기공은 티탄, 철 또는 지르코늄 원소의 산화물로 충전시킬 수 있다.
- [0154] SiO₂ 플레이크의 기공은 이러한 경우, 30nm 미만의 기공 직경을 나타내어, 자외선 영역에서 높은 흡수성 및 반사성을 갖는 매우 반투명한 생성물이 수용된다. 입자는, 예를 들면, 사업화티탄 용액을 SiO₂ 플레이크의 수성 분산액에 가하고, 피복된 SiO₂ 플레이크를 분리하고, 이를 건조시키고, 임의로 이를 하소시켜 수득할 수 있다. TiCl₄를 0 내지 60℃의 온도에서 염산으로 가수분해시켜 입자 크기가 1 내지 50nm인 금홍석 유형의 나노 TiO₂를 제조하는 가능성 또한 존재한다[참조: R.J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort and P. Smith, *Journal of*

Nanoparticle Research **2002**, *4*, 319-323; Anpo *et al. J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4305]. Ti(OiPr)₄(= 티탄 테트라이소프로폭사이드)를 물로 0 내지 50℃에서 가수분해시킨 후, 50 내지 100℃의 온도 및 저진공(약 200Torr)하에 형성된 이소프로판올을 제거하여 입자 크기가 10 내지 40nm인 예추석 유형의 나노 TiO₂를 제조하는 가능성이 또한 존재한다(결정 크기 10nm 미만)[참조: K.I. Gnanasekar *et al. Journal of Materials Research* **2002**, *17(6)*, 1507-1512]. TiCl₄를 수산화암모늄으로 가수분해시킨 다음, H₂O₂로 산화시켜 제조한 티탄산 용액을 SiO₂ 플레이크의 희석 용액에 가할 수 있다. 100 내지 250℃로 가열함으로써 입자 크기가 약 10nm 인 이 용액으로부터 예추석 유형의 나노 TiO₂ 입자가 자발적으로 생성된다[참조: H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition* **1996**, *104(8)*, 715-718]. 한편, 이러한 용액 및 분산액은 또한 시판중이다[참조: Kon Corporation, 91-115 Miyano Yamauchi, Kishimagun Saga-prefecture, Japan 849-2305]. 티탄, 지르코니아 및 철 산화물으로 충전된 SiO₂ 플레이크는 공지된 공정에 따라 유기 또는 무기 화합물로 피복시킬 수 있다. TiO₂ 피복된 SiO₂ 플레이크는 매질에 사용될 수 있으며, 여기서 높은 반투명성은, 예를 들면, 바니쉬, 페인트, 플라스틱, 유리 및/또는 향장 제형에서의 일광 보호제에서 중요하다. 추가로, 피복된 SiO₂ 플레이크는 페인트, 인쇄 잉크, 플라스틱 및 도료의 착색에 사용될 수 있다[예를 들면, EP-A 제803550호 참조]. TiO₂로 피복된 SiO₂ 플레이크, 특히 예추석 유형의 TiO₂는 광촉매 활성을 가질 수 있다. 따라서, 이러한 플레이크는 UV 방사선으로의 노출하에 자체 세정 및 살균 특성을 나타낸다. 이러한 특성으로 플레이크는 소독, 위생 및 치료 용도에 사용하기 위한 후보 물질이 된다.

[0155] 금홍석 개질에서 TiO₂로 피복된 SiO₂ 플레이크는 매우 효율적이고, 반투명성이며, 조금 또는 거의 광활성인 UV 흡수제로서, 예를 들면, 화장품(일광 차단 크림), 자동차 또는 목재용 바니쉬 등에 사용될 수 있다. UV 차단 외에, SiO₂ 플레이크는 또한 내스크래치성을 증가시키고 기타의 물리적 특성, 예를 들면, 탄성률을 개선시킨다.

[0156] 본 발명에 따라, 용어 "TiO₂로 피복된 SiO₂ 플레이크(또는 기타 물질)" 또는 "TiO₂로 피복된 SiO₂ 플레이크"는 SiO₂ 플레이크의 전체 표면이 TiO₂로 피복되고/되거나, SiO₂ 플레이크의 기공 또는 기공 일부가 TiO₂로 충전되고/되거나, SiO₂ 플레이크가 TiO₂로 개별적인 지점에서 피복됨을 포함한다.

[0157] 착색제가 필요한 경우, 안료의 착색 효과는 일반적으로,

[0158] - TiO₂ 층의 두께,

[0159] - 중간층의 두께 및

[0160] - 중간층의 조성물에 의해 조절할 수 있다.

[0161] TiO₂ 피복된 SiO_y 플레이크(여기서, y는 0.70 내지 1.8, 특히 1.1 내지 1.5이다)는 제PCT/EP03/50690호에 기재된 바와 같이, 우선 600℃를 초과하는 온도에서 비산화 기체 대기하에 하소시킨 다음, TiO₂ 피복된 SiO_y 판을 처리하고, 필요한 경우, 200℃ 초과, 바람직하게는 400℃ 초과, 특히 500 내지 1000℃의 온도에서 공기 또는 또 다른 산소 함유 기체로 처리할 수 있다.

[0162] 비산화 대기하에 TiO₂/SiO_y를 하소시키면 굴절률을 변화시키는 중간층이 생성된다고 추정된다. 그러나, 중간층이 연속층이 아닐 가능성 및 그보다는, TiO₂ 및 SiO_y의 계면에서 개별적인 영역만이 전환되어 굴절률을 변화시킬 가능성을 배제할 수 없다. 추가로, 굴절률의 변화는 SiO_y에 의한 TiO₂의 환원으로 인한 것이라고 추정된다. 따라서, 본 발명에 따르는 원리는 SiO_y가 TiO₂를 환원시켜 굴절률을 변화시키는 중간층이 생성됨을 기본으로 한다.

[0163] $TiO_2 + SiO_y \rightarrow SiO_{y+b} + TiO_{2-b}$

[0164] 중간층을 형성하려는 것이 아닌 경우, 다공성 SiO_y 플레이크는 TiO₂로 피복하기 전에 SiO₂로 산화시켜야 한다. 현재, TiO₂/SiO_y 입자를 무산소 대기, 즉 아르곤 또는 헬륨 대기하에 또는 13Pa(10⁻¹Torr) 미만의 진공하에 400℃ 초과, 특히 400 내지 1100℃의 온도에서 가열함으로써 또한 SiO_y에 의한 TiO₂의 환원으로 SiO₂ 및 Si의 불균형화가 발생한다는 것을 배제시킬 수 없다(제PCT/EP03/50229호).

- [0165] $SiO_y \rightarrow (y/y+a) SiO_{y+a} + (1 - (y/y+a)) Si$
- [0166] 이러한 불균형에서 $(1 - (y/y+a))Si$ 를 함유하는 SiO_{y+a} 플레이크(여기서, y 는 0.70 내지 0.99 또는 1.0 내지 1.8이고, a 는 0.05 내지 1.30, 특히 0.05 내지 1.0이며, y 와 a 의 합은 2 이하이다)가 형성된다. SiO_{y+a} 는 산소 풍부 아산화규소이다.
- [0167] SiO_2 플레이크가 공여된 물질, 예를 들면, 제W002/31060호의 실시예 5에 기재된 바와 같이, 주석 공여된 산화인듐으로 충전되는 경우, 높은 IR 흡수성을 갖는 SiO_2 플레이크를 수득할 수 있다.
- [0168] SiO_2 플레이크가 SnO_2 , Sb_2O_3/SnO_2 , In_2O_3 또는 In_2O_3/SnO_2 로 충전되는 경우, IR 반사능이 높은 SiO_2 플레이크가 수득될 수 있다(참조: US-B 제4,548,836호).
- [0169] 간섭 안료의 제조를 위하여, 본 발명에 따르는 방법은 물질과 분리제의 두 혼합층 사이에 추가의 금속층 또는 금속 산화물 층을 부착시키고/시키거나 안료의 비대칭 층 구조의 경우, 추가의 금속층 또는 금속 산화물 층을 부착시킨 후 물질과 분리제의 혼합 층을 부착시키는 방식으로 개질시킬 수 있다.
- [0170] 따라서, 본 발명은 또한 다공성 물질층, 특히 SiO_2 (여기서, z 는 0.70 내지 2.0이다)을 포함하는 판상 안료에 관한 것이다.
- [0171] 특히,
- [0172] 금속, 특히 알루미늄의 코어(a),
- [0173] 임의로 알루미늄의 코어 위의 SiO_2 층(b) 및
- [0174] 알루미늄 또는 SiO_2 층의 코어 위의 다공성 SiO_2 층(c)(여기서, z 는 0.70 내지 2.0이다)을 포함하는 안료, 예를 들면, 다공성 $SiO_2/Al/$ 다공성 SiO_2 , 다공성 $SiO_2/SiO_2/Al/SiO_2/$ 다공성 SiO_2 가 바람직하다(여기서, 비대칭 구조, 예를 들면, 다공성 $SiO_2/Al/SiO_2$ 또는 $SiO_2/Al/SiO_2/$ 다공성 SiO_2 가 덜 바람직하다).
- [0175] 금속은 바람직하게는 Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti 또는 이들의 합금으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 Al이다.
- [0176] 다공성 SiO_2 의 층(c)은 바람직하게는 무기 또는 유기 착색제, 예를 들면, 염료 또는 무기 또는 유기 안료, 특히 유기 안료를 함유한다.
- [0177] 상기 양태에서,
- [0178] 다공성 SiO_2 층(c1)(두께 = 40 내지 60nm, 특히 약 50nm),
- [0179] SiO_2 층(b1)(두께 = 20 내지 500nm),
- [0180] 알루미늄 코어(a)(두께 = 40 내지 60nm, 특히 약 50nm),
- [0181] SiO_2 층(b2)(두께 = 20 내지 500nm) 및
- [0182] 다공성 SiO_2 층(c2)(두께 = 40 내지 60nm, 특히 약 50nm)(여기서, z 는 1.40 내지 2.0, 특히 2.0이고, 층(c1) 및 (c2)는 염료 또는 무기 또는 유기 안료, 특히 유기 안료를 함유한다)을 (순서대로) 포함하는 안료가 특히 바람직하다. 당해 안료는 저굴절률 물질, 특히 SiO_2 의 보호층으로 임의로 피복시킬 수 있다. 당해 안료는 높은 색도를 특징으로 하며, 이로 인하여 다공성 층에 혼입된 안료의 흡수성과 안료의 간섭 색상이 조합된다.
- [0183] 추가로, 특히 바람직한 안료는
- [0184] 다공성 SiO_2 층(a),
- [0185] SiO_2 층(b) 및
- [0186] 임의로 다공성 SiO_2 층(c)(여기서, z 는 0.70 내지 2.0이다)을 (순서대로) 포함하며, 이는 바람직하게는 굴절률

이 높은 금속 산화물, 특히 TiO_2 로 습식 화학법에 의해 피복된다. 즉, 안료의 코어는 다공성 SiO_2/SiO_2 또는 다공성 SiO_2/SiO_2 /다공성 SiO_2 플레이크에 의해 형성된다.

- [0187] 다공성 SiO_2/SiO_2 플레이크는
- [0188] 분리제를 (이동성)캐리어로 증착시켜 분리제 층을 제조하는 단계(a),
- [0189] SiO_y 와 분리제의 혼합 층을 분리제 층으로 증착시키는 단계(b),
- [0190] y 가 0.70 내지 1.80인 SiO_y 층을 혼합 층에 증착시키는 단계(c),
- [0191] SiO_y 와 분리제의 혼합 층을 SiO_y 층에 임의로 증착시키는 단계(d),
- [0192] 분리제 층을 용매에 용해시키는 단계(e) 및
- [0193] 용매로부터 수득한 다공성 SiO_2/SiO_2 플레이크를 분리시키는 단계(f)를 포함하는 PVD법으로 제조한다.
- [0194] 다공성 층의 기공은 위에서 기재한 유기 안료로 충전시킬 수 있으며, 이로써 안료의 흡수성과 간섭 색상을 합할 수 있다. SiO_2 층의 층 두께에 따라, 매우 높은 포화가 수득될 수 있다.
- [0195] 다공성 SiO_2 플레이크, 특히 유효 굴절률이 $SiO_2(n= 1.46)$ 보다 낮고 1.25 내지 1.40의 범위인 SiO_2 플레이크가 SiO_2 플레이크 또는 적층 규산염 플레이크(예: 운모, 몬트모릴로나이트, 사포나이트 등) 대신 간섭 안료에 대한 기재로서 사용될 수 있다.
- [0196] 따라서, 본 발명은 또한 굴절률이 높은 금속 산화물(a)을 포함하는, 입자 길이가 일반적으로 $1\mu m$ 내지 5mm이고, 폭이 $1\mu m$ 내지 2mm이고, 두께가 50nm 내지 $1.5\mu m$ 이고, 길이 대 두께 비가 2:1 이상인 안료[여기서, 입자는 실질적으로 평행한 2개의 면을 갖는, 다공성 SiO_2 , 다공성 SiO_2/SiO_2 , SiO_2 /다공성 SiO_2/SiO_2 또는 다공성 SiO_2/SiO_2 /다공성 SiO_2 의 코어(여기서, z 는 0.70 내지 2.0, 특히 1.1 내지 2.0, 매우 특히 1.4 내지 2.0)이고, 두 면 사이의 거리는 코어의 최단축이다)를 갖는다], 또는 반투명 금속 박층(a)을 포함하는, 입자 길이가 일반적으로 $1\mu m$ 내지 5mm이고, 폭이 $1\mu m$ 내지 2mm이고, 두께가 50nm 내지 $1.5\mu m$ 이고, 길이 대 두께 비가 2:1 이상인 안료[여기서, 입자는 실질적으로 평행한 2개의 면을 갖는, 다공성 SiO_2 , 다공성 SiO_2/SiO_2 , SiO_2 /다공성 SiO_2/SiO_2 또는 다공성 SiO_2/SiO_2 /다공성 SiO_2 의 코어(여기서, z 는 0.70 내지 2.0, 특히 1.1 내지 2.0, 매우 특히 1.4 내지 2.0)이고, 두 면 사이의 거리는 코어의 최단축이다)를 갖는다]에 관한 것이다.
- [0197] 반투명 금속층에 적합한 층은, 예를 들면, Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au, 또는 Ni이다. 반투명 금속 층은 통상적으로 두께가 5 내지 25nm, 특히 5 내지 15nm이다. SiO_y 기체는 하나의 평행 면 위에만 금속층을 가질 수 있지만, 바람직하게는 금속층은 기재의 양 평행 면에 존재한다.
- [0198] 또 다른 방법으로 금속층은 습식 화학 피복 또는 화학 증착, 예를 들면, 금속 카보닐의 기체 상 부착에 의해 수득할 수 있다. 기체는 금속 화합물의 존재하에 매질을 함유하는 수성 및/또는 유기 용매에 현탁되고, 환원제를 첨가하여 기재 위에 부착시킨다. 금속 화합물은, 예를 들면, 질산은 또는 니켈 아세틸 아세토네이트(제WO 03/37993호)이다.
- [0199] US-B 제3,536,520호에 따르면, 염화니켈은 금속 화합물로서 사용될 수 있고, 차아인산염은 환원제로서 사용될 수 있다. EP-A 제353544호에 따르면, 다음 화합물을 습식 화학 도료용 환원제로서 사용할 수 있다: 알데히드(포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드), 케톤(아세톤), 탄소산 및 이의 염(타르타르산, 아스코르빈산), 리덕톤(이소아스코르빈산, 트리오세리덕톤, 리덕틴산) 및 환원제(글루코스).
- [0200] 반투명 금속층이 필요한 경우, 금속층의 두께는 일반적으로 5 내지 25nm, 특히 5 내지 15nm이다.
- [0201] 금속 외양(= 불투명 금속층)을 갖는 안료가 필요한 경우, 금속층의 두께는 25 내지 100nm, 바람직하게는 30 내지 50nm이다. 착색 금속 효과를 갖는 안료가 필요한 경우, 착색 또는 무색 금속 산화물, 금속질화물, 금속 황화물 및/또는 금속을 부착할 수 있다. 이들 층은 투명하거나 반투명하다. 굴절률이 높은 층 및 굴절률이 낮은 층이 교대로 존재하거나 층 내에서 굴절률이 점진적으로 변화되는 한 층이 존재하는 것이 바람직하다. 추가의 피막에 의해 내후성을 증가시킬 수 있는 동시에, 결합제 시스템에 대한 최적 적합화를 발생시킬 수 있다(EP-A

제268918호 및 EP-A 제632109호). 예를 들면, Ag 또는 Ni로 피복된 다공성 SiO₂ 플레이크는 전기 전도성이고, 예를 들면, 잉크젯 인쇄에 의해, 하이브리드 마이크로회로, 태양 전지, 초전도 회로 및 대면적의 전자 구조물에 사용될 수 있다.

[0202] 본 발명의 하나의 바람직한 양태에서, 간섭 안료는 굴절률이 높은(이는 본원에서 굴절률이 약 1.65를 초과하는 것으로 정의되어 있다) 물질 및 임의로 굴절률이 낮은 물질(이는 굴절률이 약 1.65 이하인 것으로 정의되어 있다)을 포함한다. 무기 물질, 예를 들면, 금속 산화물, 금속 아산화물, 금속 불화물, 금속 옥시할라이드, 금속 황화물, 금속 칼코게나이드, 금속 질화물, 금속 옥시질화물, 금속 탄화물 및 이들의 배합물 등의 무기 물질 및 유기 유전 물질을 포함하는 다양한(유전) 물질이 사용될 수 있다. 이 물질은 즉시 입수 가능하고 물리적 또는 화학적 증착법으로 또는 습식 화학적 피복법으로 용이하게 도포된다.

[0203] 특히 바람직한 양태에서, 다공성 이산화규소 기재를 기본으로 한 간섭 안료(다공성 SiO₂, 다공성 SiO₂/SiO₂, SiO₂/다공성 SiO₂/ SiO₂ 및 다공성 SiO₂/SiO₂/다공성 SiO₂를 포함)는 규소/이산화규소 기재의 전체 표면에 적용되는, 굴절률이 "큰"(즉, 굴절률이 약 1.65 이상, 바람직하게는 약 2.0 이상, 가장 바람직하게는 약 2.2 이상인) 유전체 물질로 이루어진 추가의 층을 포함한다. 이러한 유전체 물질의 예에는 황화아연(ZnS), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO₂), 이산화티탄(TiO₂), 탄소, 산화인듐(In₂O₃), 산화주석인듐(ITO), 오산화탄탈(Ta₂O₅), 산화크롬(Cr₂O₃), 산화세륨(CeO₂), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화유로퓸(Eu₂O₃), 산화철[예: 산화철(II)/산화철(III)(Fe₃O₄) 및 산화철(III)(Fe₂O₃)], 질화하프늄(HfN), 탄화하프늄(HfC), 산화하프늄(HfO₂), 산화란탄(La₂O₃), 산화마그네슘(MgO), 산화네오뮴(Nd₂O₃), 산화프라세오디뮴(Pr₆O₁₁), 산화사마륨(Sm₂O₃), 삼산화안티몬(Sb₂O₃), 일산화규소(SiO), 삼산화셀레늄(Se₂O₃), 산화주석(SnO₂), 삼산화텅스텐(WO₃) 또는 이들의 배합물이 있다. 바람직하게는, 유전체 물질은 금속 산화물이며, 당해 금속 산화물은 흡수 특성을 갖거나 갖지 않는 단독의 산화물이거나 산화물들의 혼합물일 수 있고, 예를 들면, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 또는 ZnO가 있으며, TiO₂가 특히 바람직하다.

[0204] TiO₂ 층의 상부에 굴절률이 낮은 금속 산화물, 예를 들면, SiO₂, Al₂O₃, AlOOH, B₂O₃ 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 SiO₂을 도포하고, 임의로 후자의 층 상부에 추가의 TiO₂ 층을 도포하여 색상이 보다 진하고 투명한 안료를 수득할 수 있다(참조: EP-A 제892832호, EP-A 제753545호, 제W093/08237호, 제W098/53011호, 제W09812266호, 제W09838254호, 제W099/20695호, 제W000/42111호 및 EP-A 제1213330호). 사용될 수 있는 적합한 저유전률 물질의 예는 이산화규소(SiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 및 금속 불화물, 예를 들면, 불화마그네슘(MgF₂), 불화알루미늄(AlF₃), 불화세륨(CeF₃), 불화란탄(LaF₃), 불화나트륨 알루미늄(예: Na₃AlF₆ 또는 Na₅Al₃F₁₄), 불화네오뮴(NdF₃), 불화사마륨(SmF₃), 불화바륨(BaF₂), 불화칼슘(CaF₂), 불화리튬(LiF), 이들의 배합물, 또는 굴절률이 약 1.65 이하인 다른 저굴절률 물질을 포함한다. 예를 들면, 저굴절률 물질로서 유기 단량체 및 중합체가 사용될 수 있으며, 디엔 또는 알켄, 예를 들면, 아크릴레이트(예: 메타크릴레이트), 퍼플루오로알켄의 중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌(TEFLON), 불화 에틸렌 프로필렌(FEP), 파릴렌, p-크실렌, 이들의 배합물 등이 포함된다. 추가로, 선행 물질은 증발, 응축 및 가교결합된 투명 아크릴레이트 층을 포함하며, 이는 본원에서 참조로 인용된 미국 특허 제5,877,895호에 기재된 방법으로 부착시킬 수 있다.

[0205] 따라서, 바람직한 간섭 안료는 굴절률이 높은 금속 산화물(a) 및 금속 산화물(b) 외에, 굴절률 차이가 0.1 이상인 굴절률이 낮은 비금속 산화물을 포함한다.

[0206] 습식 화학법으로 피복된, 지시된 순서의 다공성 산화규소(SiO₂) 기재를 기본으로 한 안료가 특히 바람직하다: TiO₂(기재: 산화규소; 층: TiO₂, 바람직하게는 금홍석 개질물 중의 TiO₂), (SnO₂)TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiFe₂O₅, Cr₂O₃, ZrO₂, Sn(Sb)O₂, BiOCl, Al₂O₃, Ce₂S₃, MoS₂, Fe₂O₃ · TiO₂(기재: Fe₂O₃과 TiO₂의 산화규소 혼합 층), TiO₂/Fe₂O₃(기재: 산화규소; 제1 층: TiO₂; 제2 층: Fe₂O₃), TiO₂/베를린 블루(Berlin blau), TiO₂/Cr₂O₃ 또는 TiO₂/FeTiO₃. 일반적으로, 층 두께 범위는 1 내지 1000nm, 바람직하게는 1 내지 300nm이다.

[0207] 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 본 발명은 고굴절률과 저굴절률의 3개 이상의 교대의 층, 예를 들면, TiO₂/SiO₂/TiO₂, (SnO₂)TiO₂/SiO₂/TiO₂, TiO₂/SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂ 또는 TiO₂/SiO₂/Fe₂O₃을 함유하는 간섭 안료에 관한 것이다. 바람직하게는 층 구조물은 다음과 같다:

[0208] (A) 굴절률이 1.65를 초과하는 피막,

[0209] (B) 굴절률이 1.65 이하인 피막,

[0210] (C) 굴절률이 1.65를 초과하는 피막 및

[0211] (D) 임의로 외부 보호층.

[0212] 기본 기재 위의 고굴절률 및 저굴절률의 개별적인 층 두께는 안료의 광학 특성에 필수적이다. 개별적인 층, 특히 금속 산화물 층의 두께는, 사용 분야에 좌우되며, 일반적으로 10 내지 1000nm, 바람직하게는 15 내지 800nm, 특히 20 내지 600nm이다.

[0213] 층(A)의 두께는 10 내지 550nm, 바람직하게는 15 내지 400nm, 특히 20 내지 350nm이다. 층(B)의 두께는 10 내지 1000nm, 바람직하게는 20 내지 800nm, 특히 30 내지 600nm이다. 층(C)의 두께는 10 내지 550nm, 바람직하게는 15 내지 400nm, 특히 20 내지 350nm이다.

[0214] 층(A)로 특히 적합한 물질은 금속 산화물, 금속 황화물 또는 금속 산화물 혼합물, 예를 들면, TiO₂, Fe₂O₃, TiFe₂O₅, Fe₃O₄, BiOCl, CoO, Co₃O₄, Cr₂O₃, VO₂, V₂O₃, Sn(Sb)O₂, SnO₂, ZrO₂, 티탄산철, 산화철 수화물, 아산화티탄(산화 상태가 2 이상 4 미만인 환원된 티탄 화학종), 비스무트 바나데이트, 코발트 알루미늄네이트 및 이들 화합물과 또 다른 또는 기타 금속 산화물과의 혼합물 또는 혼합 상이다. 금속 황화물 도료는 바람직하게는 아연, 은, 란탄, 희토류 금속, 바람직하게는 세륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 철, 코발트 및/또는 니켈의 황화물로부터 선택된다.

[0215] 층(B)에 특히 적합한 물질은 금속 산화물 또는 상응하는 옥사이드 수화물, 예를 들면, SiO₂, MgF₂, Al₂O₃, AlOOH, B₂O₃ 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는, SiO₂이다.

[0216] 층(C)에 특히 적합한 물질은 무색 또는 착색 금속 산화물, 예를 들면, TiO₂, Fe₂O₃, TiFe₂O₅, Fe₃O₄, BiOCl, CoO, Co₃O₄, Cr₂O₃, VO₂, V₂O₃, Sn(Sb)O₂, SnO₂, ZrO₂, 티탄산철, 산화철 수화물, 아산화티탄(산화 상태가 2 이상 4 미만인 환원된 티탄 화학종), 비스무트 바나데이트, 코발트 알루미늄네이트 및 이들 화합물과 또 다른 또는 기타의 금속 산화물과의 혼합물 또는 혼합 상이다. TiO₂ 층은 추가로 흡수제, 예를 들면, 선택적으로 착색제를 흡수하고 선택적으로 양이온을 탄소를 함유할 수 있거나, 흡수제로 피복될 수 있거나, 부분적으로 환원될 수 있다.

[0217] 흡수 또는 비흡수제의 중간층은 층(A), (B), (C) 및 (D) 사이에 존재할 수 있다. 중간층의 두께는 1 내지 50nm, 바람직하게는 1 내지 40nm, 특히 1 내지 30nm이다.

[0218] 이러한 양태에서 바람직한 간섭 안료는 다음의 층 구조를 갖는다:

[0219]

다공성 SiO _z	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂
다공성 SiO _z	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
다공성 SiO _z	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃
다공성 SiO _z	TiO ₂	SiO ₂	(Sn, Sb)O ₂
다공성 SiO _z	(Sn, Sb)O ₂	SiO ₂	TiO ₂
다공성 SiO _z	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	(Sn, Sb)O ₂
다공성 SiO _z	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃
다공성 SiO _z	TiO ₂	SiO ₂	MoS ₂
다공성 SiO _z	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
다공성 SiO _z	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
다공성 SiO _z	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
다공성 SiO _z	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
다공성 SiO _z	Fe ₂ TiO ₅	SiO ₂	TiO ₂

다공성 SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ TiO ₅ / TiO ₂
다공성 SiO ₂	TiO 아산화물	SiO ₂	TiO 아산화물
다공성 SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂ + 프러시안 블루 (Prussian Blue)
다공성 SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂
다공성 SiO ₂	TiO ₂ +SiO ₂ + TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ + SiO ₂ + TiO ₂

[0220] 본 발명의 안료는 얇은 다공성 SiO₂ 플레이크의 정확하게 규정된 두께 및 평활한 표면을 특징으로 한다. 투명한 다공성 SiO₂ 플레이크 대신, 다공성 불투명 또는 반투명 규소/산화규소 플레이크를 간접 안료에 대한 기재로서 사용할 수 있다.

[0221] 금속 산화물 층은 CVD(화학적 증착) 또는 습식 화학적 피복에 의해 도포할 수 있다. 금속 산화물 층은 금속 카보닐을 수증기의 존재하에 분해시키거나(비교적 저분자량의 금속 산화물, 예를 들면, 마그네사이트) 산소 및, 적합한 경우, 수증기의 존재하에 분해시켜(예: 산화니켈 및 산화코발트) 수득할 수 있다. 금속 산화물층은 특히 금속 카보닐(예: 철 펜타카보닐, 크롬 헥사카보닐; EP-A 제45 851호)의 산화성 기체상 분해; 금속 알콜레이트(예: 티탄 테트라-n-프로판올레이트, 테트라-이소-프로판올레이트, 지르코늄 테트라-n-프로판올레이트 및 지르코늄 테트라-이소-프로판올레이트; DE-A 제41 40 900호] 또는 금속 할로겐화물(예: 티탄 테트라클로라이드; EP-A 제338 428호)의 가수분해성 기체상 분해; 오가닐 주석화합물의 산화성 분해(특히, 테트라부틸주석 및 테트라메틸주석과 같은 알킬 주석 산화물; DE-A 제44 03 678호); 또는 오가닐 규소 화합물(특히, 디-3급-부톡시아세톡시실란; EP-A 제668 329호)의 기체상 가수분해에 의해 도포하며, 유동화층 반응기에서 피복 작업을 수행할 수 있다[참조: EP-A 제045 851호 및 EP-A 제106 235호].

[0222] 크롬산염 및/또는 바나듐산염을 함유하고, SiO₂를 함유하는 금속 산화물층을, 금속의 산화물-할로겐화물(예: CrO₂Cl₂, VOCl₃), 특히 포스포러스 옥시할라이드(예: POCl₃), 인산 및 아인산 에스테르(예: 디-메틸 포스파이트, 트리-메틸 포스파이트, 디-에틸 포스파이트 및 트리-에틸 포스파이트) 및 아미노 그룹 함유 오가닐 규소 화합물(예: 3-아미노프로필-트리에톡시-실란 및 3-아미노프로필-트리메톡시-실란)의 가수분해성 또는 산화성 기체상 분해에 의해, DE-A 제42 36 332호와 EP-A 제678 561호에 기재된 패시베이션법에 따라 도포할 수 있다.

[0223] 바람직하게는, 금속(예: 지르코늄, 티탄, 철 및 아연) 산화물, 이들 산화 금속의 수화물, 티탄산철, 아산화티탄 또는 이들의 혼합물의 층을 화학적 습식법에 의한 침강에 의해 도포할 수 있으며, 적절한 경우, 금속 산화물을 환원시킬 수 있다. 화학적 습식 피복의 경우, 진주광 안료의 제조를 위해 개발된 화학적 습식 피복법을 사용할 수 있으며, 이는, 예를 들면, DE-A 제14 67 468호, DE-A 제19 59 988호, DE-A 제20 09 566호, DE-A 제22 14 545호, DE-A 제22 15 191호, DE-A 제22 44 298호, DE-A 제23 13 331호, DE-A 제25 22 572호, DE-A 제31 37 808호, DE-A 제31 37 809호, DE-A 제31 51 343호, DE-A 제31 51 354호, DE-A 제31 51 355호, DE-A 제32 11 602호, DE-A 제32 35 017호, DE 제195 99 88호, 제W093/08237호, 제W0 98/53001호 및 제W0 03/6558호에 기재되어 있다.

[0224] 굴절률이 높은 금속 산화물은 바람직하게는 TiO₂ 및/또는 산화철이고, 굴절률이 낮은 금속 산화물은 바람직하게는 SiO₂이다. TiO₂ 층은 금홍석 또는 예추석 개질물 속에 존재할 수 있는데, 금홍석 개질물이 바람직하다. TiO₂ 층은 또한 EP-A 제735,114호, DE-A 제3433657호, DE-A 제4125134호, EP-A 제332071호, EP-A 제707,050호 또는 제W093/19131호에 기재된 바와 같이, 공지된 수단, 예를 들면, 암모니아, 수소, 탄화수소 증기 또는 이들의 혼합물, 또는 금속 분말에 의해 환원시킬 수도 있다.

[0225] 피복을 목적으로, 기저 입자를 물에 현탁시키고, 1개 이상의 가수분해성 금속염을 가수분해에 적합한 pH에서 가하며, 당해 pH는 금속 산화물 또는 산화 금속의 수화물이 부차적인 침강의 발생 없이 입자 위에 직접 침강될 정도의 pH이다. 일반적으로 pH는 염기로 계속 계량하여 일정하게 유지시킨다. 이어서, 안료를 분리시키고, 세척하고, 건조시키고, 적절한 경우, 베이킹하며, 당해 피복에 대해 베이킹 온도를 최적화시킬 수 있다. 요구되는 경우, 각각의 피복제를 도포한 후에, 안료를 분리시키고, 건조시키고, 적절한 경우, 베이킹한 다음에, 추가의

층을 침강시키기 위해 다시 재현탁시킬 수 있다.

- [0226] 예를 들면, DE-A 제195 01 307호에 기재된 방법과 유사한 방법으로, 적절한 경우, 유기 용매와 염기성 촉매의 존재하에, 졸-겔 공정에 의해, 1개 이상의 금속 산 에스테르의 조절된 가수분해에 의해 금속 산화물층을 제조하여, 금속 산화물층을 수득할 수 있다. 적합한 염기성 촉매에는, 예를 들면, 트리에틸아민, 에틸렌디아민, 트리부틸아민, 디메틸에탄올아민 및 메톡시-프로필아민과 같은 아민이 있다. 유기 용매에는 수혼화성 유기 용매, 예를 들면, C₁₋₄알콜, 특히 이소프로판올이 있다.
- [0227] 적합한 금속 산 에스테르는 바나듐, 티탄, 지르코늄, 규소, 알루미늄 및 붕소의 알킬 알콜레이트, 아릴 알콜레이트, 카복실레이트, 카복실-라디칼 치환된 알킬 알콜레이트, 알킬-라디칼 치환된 알킬 알콜레이트, 아릴-라디칼 치환된 알킬 알콜레이트 또는 카복실레이트로부터 선택된다. 트리아이소프로필 알루미늄에이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 지르코네이트, 테트라에틸 오르토실리케이트 및 트리에틸 보레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 위에서 언급한 금속의 아세틸아세토네이트 및 아세토아세틸아세토네이트를 사용할 수 있다. 이러한 유형의 금속 산 에스테르의 바람직한 예에는 지르코늄 아세틸아세토네이트, 알루미늄 아세틸아세토네이트, 티탄 아세틸아세토네이트, 티탄 디이소부틸로에일 아세토아세틸알루미늄에이트 또는 티탄 디이소프로필로에일 아세토아세틸아세토네이트 및 금속 산 에스테르의 혼합물, 예를 들면, 디나실(Dynasil)[®](Huls), 혼합된 알루미늄/규소 금속 산 에스테르가 있다.
- [0228] 굴절률이 큰 금속 산화물로서 바람직하게는 이산화티탄을 사용하고, 본 발명의 양태에 따라 US-B 제3,553,001호에 기재된 방법을 사용하여, 이산화티탄층을 도포한다.
- [0229] 수성 티탄염 용액을 피복될 물질의 현탁액에 천천히 가하며, 당해 현탁액은 약 50 내지 100℃, 특히 70 내지 80℃로 가열되어 있으며, 첨가와 동시에 염기(예: 수성 알루미늄 용액 또는 수성 알칼리 금속 수산화물 용액)로 계량함으로써 상당히 일정한 pH값(약 0.5 내지 5, 특히 약 1.2 내지 2.5)을 유지시킨다. 침강된 TiO₂층의 두께가 목적하는 두께에 도달하는 직후에 티탄염 용액과 염기의 첨가를 중단한다.
- [0230] 적정법에 관한 것이기도 한 당해 방법은, 과량의 티탄염을 가하면 안된다는 점에서 두드러진다. 이는, 가수분해를 목적으로, TiO₂를 단위 시간당 가수분해된 TiO₂로 피복하는데 필요한 양만큼만 공급함으로써 달성되며, 피복되어야 하는 입자의 유효한 표면에서 TiO₂를 단위 시간당 취할 수 있다. 대체로, TiO₂의 예추석 형태가 출발 안료의 표면에 형성된다. 그러나, 소량의 SnO₂를 첨가함으로써, 금홍색 구조의 형성을 조장할 수 있다. 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 93/08237호에 기재된 바와 같이, 이산화티탄이 침강하기 전에 이산화주석을 증착할 수 있으며, 이산화티탄으로 피복된 생성물을 800 내지 900℃에서 하소할 수 있다.
- [0231] TiO₂는 임의로 통상적인 공정으로 환원시킬 수 있다: US-B 제4,948,631호(NH₃, 750-850℃), 제WO93/19131호(H₂, > 900℃) 또는 DE-A 제19843014호(고형 환원제, 예를 들면, 규소, > 600℃).
- [0232] 적절한 경우, SiO₂ (보호)층을 이산화티탄층의 상단에 도포할 수 있으며, 이를 위해 다음의 방법을 사용할 수 있다: 소다 물유리 용액을 피복되어야 하는 물질의 현탁액(당해 현탁액은 약 50 내지 100℃, 특히 70 내지 80℃로 가열되어 있다)에 계량한다. 이와 동시에 10% 염산을 첨가하여 pH를 4 내지 10, 바람직하게는 6.5 내지 8.5로 유지시킨다. 물유리 용액을 가한 후에, 이를 30분 동안 교반시킨다.
- [0233] TiO₂층 상단에 굴절률이 "작은"(굴절률이 약 1.65 이하인) 금속 산화물(예: SiO₂, Al₂O₃, AlOOH, B₂O₃ 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 SiO₂)을 도포하고, 그 위에 추가의 Fe₂O₃ 및/또는 TiO₂층을 도포하여, 색이 더 짙고 더 투명 안료를 수득할 수 있다. 규소/산화규소 기저층 및 교호되어 있는 굴절률이 큰 금속 산화물층과 굴절률이 작은 금속 산화물층을 포함하는 당해 다층 피복된 간섭 안료를, 제WO 98/53011호 및 제WO 99/20695호에 기재된 방법과 유사한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0234] 또한, 추가의 층, 예를 들면, 착색된 금속 산화물 또는 베를린 블루, 전이 금속(예: Fe, Cu, Ni, Co, Cr)의 화합물 또는 유기 화합물(예: 염료 또는 컬러 레이크(colour lake))를 첨가하여, 안료의 분말 색을 바꿀 수 있다.
- [0235] 또한, 본 발명에 따르는 안료를 가용성이 부족한, 단단히 부착되어 있는 무기 착색제 또는 유기 색소로 피복할 수 있다. 컬러 레이크, 특히 알루미늄 컬러 레이크를 사용하는 것이 바람직하다. 당해 목적을 위해, 제2 단계에서 컬러 레이크를 사용하여 레이킹(laking)된 수산화알루미늄 층을 침강시킨다[참조:DE-A 제24 29 762호 및 DE 제29 28 287호].

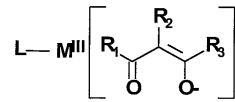
- [0236] 추가로, 본 발명에 따르는 안료는 착물 염 안료, 특히 시아노페레이트(cyanoferrate) 착물을 갖는 추가의 피복제를 가질 수 있다[참조: EP-A 제141 173호 및 DE-A 제23 13 332호].
- [0237] DE-A 제4009567호에 따라, 본 발명에 따르는 안료는 유기 염료, 특히 프탈로시아닌 또는 금속 프탈로시아닌 및/또는 인단트렌 염료로 피복될 수도 있다. 안료의 현탁액은 염료 용액 중에서 생성되고, 염료가 불용성인 용매를 가한다. 추가로, 금속 칼코게나이드 및/또는 금속 칼코게나이드 수화물 및 카본 블랙이 추가의 피복을 위하여 사용될 수 있다.
- [0238] 기후 및 광 안정성을 강화시키기 위하여, 다층 산화규소 플레이크는 적용 분야에 따라, 표면 처리시킬 수 있다. 유용한 표면 처리는, 예를 들면, DE-A 제2215191호, DE-A 제3151354호, DE-A 제3235017호, DE-A 제3334598호, DE-A 제4030727호, EP-A 제649886호, 제W097/29059호, 제W099/57204호 및 US-A 제5,759,255호에 기재된 바와 같다. 당해 표면 처리는 안료의 취급, 특히 다양한 적용 매질로의 혼입을 용이하게 할 것이다.
- [0239] 다층 안료의 경우, 간섭 색상은 특정 파장의 강화에 의해 결정되며, 다층 안료의 2층 이상이 동일한 광학 두께를 갖는 경우, 반사된 광의 색상은 층들의 수가 증가함에 따라 보다 완전해지고 진해진다. 그 이외에, 층 두께의 적합한 선택을 통하여 시야각의 기능으로서 색상의 특히 강한 변화가 달성될 수 있다. 현저한 색상 플롭(flop)이 전개되는데, 이는 본 발명에 따르는 안료에 바람직할 수 있다. 그러므로, 굴절률과는 독립적으로 개별적인 금속 산화물 층의 두께 범위는 20 내지 500nm, 특히 50 내지 300nm이다.
- [0240] 층들의 수 및 두께는 목적하는 효과에 좌우된다. 목적하는 효과는 3층 시스템 $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ 가 사용되는 경우 달성되고, 개별적인 층의 두께는 각각 광학적으로 동시 발생된다. 광학 상대적 TiO_2 및 SiO_2 박층(층 두께 100nm 미만)을 사용함으로써 안료가 선명해질 수 있으며, 이는 본질적으로 TiO_2 함량이 낮고 색상이 보다 강하고 순수한 TiO_2 /운모 안료만큼 보다 투명하다. 두꺼운 SiO_2 층(층 두께 100nm 초과)들을 부착시킴으로써 시야각의 기능으로서 색상의 특히 강한 변화를 갖는 안료가 수득된다.
- [0241] 추가의 TiO_2 및 SiO_2 층들을 부착시켜 5층 이상의 시스템을 수득할 수 있지만, 층의 수는 경제적인 측면에서 제한된다. 기재로서 균일한 두께를 갖는 다공성 SiO_2 플레이크 또는 다공성 규소/산화규소 플레이크를 사용함으로써 명확한 간섭 효과가 수득될 수 있다.
- [0242] 이러한 경우, 명확한 두께의 7개의 박층을 갖는 위에서 언급한 구조의 3층을 갖는 기재를 피복하여 간섭 시스템을 수용한다. 이러한 안료의 반사 및/또는 투과 스펙트럼은 상응하는 안료, 즉 두께 분포가 넓은 기재를 기본으로 한, 예를 들면, 운모의 스펙트럼으로서 보다 미세하고 정확하게 조절 가능한 구조를 나타낸다.
- [0243] 이러한 안료는 매우 얇은 TiO_2 층(층 두께 50nm 미만)에 이미 강한 간섭 색상을 나타낸다. 간섭 색상의 각 의존성 또한 특히 명백하다.
- [0244] 본 발명에 따르는 (효과) 안료는 높은 광택도 및 높은 두께의 균일도를 특징으로 하여, 색상 순도가 높고 색상 강도가 높게 된다.
- [0245] 본 발명에 따르는 (효과) 안료는 모든 상업적 목적, 예를 들면, 중합체 전체, 도료(효과적인 마감재 및 차량 분야용도 포함됨) 및 인쇄 잉크(오프셋 인쇄, 음각 인쇄, 브론징 및 프렉소그래픽 인쇄 포함) 및, 예를 들면, 화장품, 잉크젯 인쇄, 식물 염색, 화장품 및 유리용 글레이즈, 및 종이 및 플라스틱의 레이저 표시용으로 사용할 수 있다. 이러한 용도는 참조 연구에 의해 알려져 있다[참조: W. Herbst and K. Hunger, "Industrielle Organische Pigmente", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2nd, completely revised edition, 1995].
- [0246] 나노입자로 충전된 매트릭스 물질의 제조방법은 본 발명의 추가의 주제를 형성한다. 당해 방법은,
- [0247] 분리제를 캐리어에 증착시켜 분리제 층을 제조하는 공정(a),
- [0248] 이어서 매트릭스 물질과, 나노 입자를 형성하는 물질을 (a)의 분리제 층 위에 동시에 증착시키는 공정(b),
- [0249] 상기 분리제로부터 상기 물질을, 특히 상기 분리제를 용매에 용해하여 분리하는 공정(c) 및
- [0250] 임의로, 상기 나노입자로 충전된 상기 매트릭스 물질을 상기 용매로부터 분리하는 공정(d)을 포함한다.
- [0251] 당해 방법은 매트릭스를 형성하는 물질과, 나노입자를 형성하는 상기 물질을 물질 및 분리제 대신 증발시킴을

제외하고는, 위에서 기재된 공정과 근본적으로 동일하게 수행한다.

- [0252] 원칙적으로, 매트릭스 물질 또는 나노입자 형성 물질로서 고진공하에 증발될 수 있는 어떠한 물질이라도 사용될 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물 및 비금속 산화물, 및 단량체, 올리고머 또는 중합체가 매트릭스 물질로서 사용되며, 이는 본질적으로 가시 영역에서 투명하다. 유리하게는, 나노입자로 충전된 물질의 굴절률은 물질과 유사하며, 여기서 나노입자로 충전된 물질의 광 산란을 감소시키기 위하여 나노입자로 충전된 물질을 혼입시킨다(예: 도료, 페인트 등). 나노입자를 충전시킨 물질의 굴절률은 나노입자를 충전시킨 물질이 혼입된 물질의 굴절률과, 특히 0.3단위로 현저히 상이할 수 있다.
- [0253] 본 발명의 바람직한 양태에서, 매트릭스 물질은 비금속 산화물, 특히 투명 SiO₂(여기서, z는 1.4 내지 2.0이다)이다. 이러한 매트릭스 물질은 내연삭성(내스크래치성) 피막에서 첨가제로서 특히 적합한데, 이는 생성물인 물의 투명함을 갖는 표면 피막에서도 굴절률은 거의 동일하기 때문에, 비가시적으로 잔존함으로 인한 것이다. SiO₂ 플레이크의 관능성은 그 속에 혼입된 나노입자에 의해 결정된다.
- [0254] 본 발명에 따라 생성된 플레이크는 또한 공지된 방법에 따라 추가로 표면 처리하여 소수성, 친수성 또는 대전방지 특성을 획득하거나 유기 화합물을 커플링시킬 수 있다. 평면 평행 구조는 피복체의 표면과 평행하고, 후속적으로 아래에 기재한 바와 같이 처리한 후, 표면 피막의 표면과 인접한 경질 표면을 형성한다.
- [0255] 또 다른 바람직한 양태에서, 매트릭스 물질은 고분자량 유기 물질, 본질적으로 페인트, 인쇄 잉크 또는 도료의 한 성분이며, 이는 진공하에 증발 가능하고 본 발명의 방법에 의해 플레이크로 가공할 수 있다. 적합한 매트릭스 물질은 분해 없이 증발 가능하여야 하고 매트릭스에 혼입시킨 나노입자와 반응하지 않아야 한다. 바람직하게는, 매트릭스 물질은 연속적인 PVD법에 사용될 수 있어야 하고 본질적으로 열분해가 거의 되지 않고 1kg/h 초과의 양으로 산업 관련하여 증발시킬 수 있어야 한다. 형성되는 비응축성 열분해 기체의 양은 이러한 방법에 통상적으로 사용되는 고압 펌프의 수용량보다 실질적으로 적어야 한다. 당해 양태에서 매트릭스 물질은 바람직하게는 고형 단량체, 매크로단량체, 올리고머 또는 중합체이며, 이는 진공하에 증발 가능하고, 고분자량 유기 물질, 특히 피막, 도료 또는 인쇄 잉크의 통상적인 성분이다. 단량체, 예를 들면, 아크릴 단량체 및/또는 올리고머는 임의로 전자 및/또는 광으로의 방사 또는 열 중합될 수 있다(예를 들면, 다음 참조: US-B 제5,440,446호 및 제W098/38255호).
- [0256] 증발 가능한 중합체의 예는 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체, 벤질아크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 벤질아크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체, 벤질메타크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 벤질메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 스티렌과 메타크릴산의 공중합체, 펜에틸아크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 펜에틸아크릴레이트와 -메타크릴레이트의 공중합체, 펜에틸메타크릴레이트와 아크릴산의 공중합체 및 펜에틸메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체, 또는 이들의 혼합물이다. 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 유도된 반복 단위를 함유하는 단독중합체 또는 공중합체, 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체, 벤질아크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 벤질메타크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 벤질메타크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 스티렌과 메타크릴산의 공중합체, 펜에틸아크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 펜에틸아크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체, 펜에틸메타크릴레이트와 아크릴산의 공중합체 및 펜에틸메타크릴레이트와 메타크릴레이트의 공중합체가 바람직하다(예를 들면, 다음 참조: DE-A 제2706392호).
- [0257] 언급한 두 양태에서, 나노입자 형성 물질은 바람직하게는 유기 안료, 또는 플라스틱, 페인트, 도료, 인쇄 잉크 또는 화장품용 첨가제, 예를 들면, UV 흡수제, 또는 금속, 특히 알루미늄, 규소 또는 귀금속, 예를 들면, 은, 금, 팔라듐 또는 백금이다.
- [0258] 올리고머 또는 중합체에 혼입된 안료 나노입자는 고가의 분산 단계, 예를 들면, 볼 밀(이른바 스티린 또는 "용이한 분산성" 안료) 없이, 투명 안료로서 고분자량 유기 물질, 특히 페인트에 첨가할 수 있다.
- [0259] 투명 안료는 특히 효과 바니쉬, 목재 바니쉬 및 착색 투명 플라스틱의 제조에 사용될 수 있다.
- [0260] 본 발명의 또 다른 바람직한 양태에서, 매트릭스 물질로서의 SiO₂ 및 나노입자를 형성하는 물질로서의 TiO₂는 각각 개별적으로 가열되는 증발기 및 전자 빔으로 가열되는 증발기에 의해 증발시킨다. 통상적인 후처리 후, SiO₂ 매트릭스에 혼입된 TiO₂ 나노입자가 획득되며, 이는 200°C를 초과하는 온도에서 산소 함유 대기중에서 산화시켜 SiO₂ 매트릭스에 혼입된 산화티탄 나노입자를 획득할 수 있다. 위에서 기재된 바와 같이, 이러한 입자는 매우

효율적이고, 투명하고, 광활성도가 낮거나 거의 없는 UV 흡수제로서 사용될 수 있다.

[0261] 형광 물질, 예를 들면, 제W002/31060호에 기재된 형광 물질이 나노입자를 형성하는 물질로서 사용될 수도 있다.

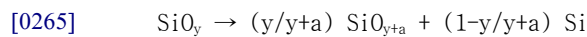


특히, EP-A 제801652호에 기재된, 화학식 $L-M^{III} \left[\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1-C=C-R_3 \\ || \quad | \\ O \quad O \end{array} \right]$ 의 증발성 착체[여기서, M은 Eu, Tb, Dy 또는 Sm 이고, R²는 수소 또는 C₁-C₆알킬 그룹이며, R¹ 및 R³은 서로 독립적으로 페닐 그룹, 수소 또는 C₁-C₆알킬 그룹이고, L은 p-N,N-디메틸아미노피리딘, N-메틸이미다졸 또는 p-메톡시피리딘-N-옥사이드이다]가 사용될 수 있다.

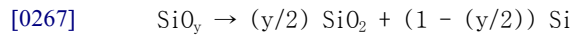
[0262] 추가의 양태에서, 본 발명은 (1-y/y+a) 규소(나노입자)를 함유하는 판상 SiO_{y+a} 입자(매트릭스 물질)(여기서, y는 0.70 내지 1.80, 특히 1.0 내지 1.8이고, a는 0.05 내지 1.30이며, y와 a의 합은 2 이하이다)에 관한 것이다.

[0263] 이러한 경우, 매트릭스 물질과 나노입자를 형성하는 물질은 SiO_y(여기서, y는 0.70 내지 1.8이다)이다. SiO_{y+a} 플레이크, 특히 (1-y/y+a) Si 나노입자를 함유하는 SiO₂ 플레이크는 SiO_y 입자를 무산소 대기, 즉 아르곤 또는 헬륨 대기중에서 또는 13Pa(10⁻¹Torr) 미만의 진공하에 400℃ 초과, 특히 400 내지 1100℃의 온도에서 가열하여 수득할 수 있다.

[0264] SiO_y 입자를 무산소 대기하에 가열하면 SiO₂와 Si에서 SiO_y가 불균형화된다:



[0266] 이러한 불균형에서 (1-(y/y+a)) Si를 함유하는 SiO_{y+a} 플레이크(여기서, y는 0.70 내지 1.8 또는 0.70 내지 0.99 또는 1 내지 1.8이고, a는 0.05 내지 1.30이며, y와 a의 합은 2 이하이다)가 형성된다. SiO_{y+a}는 산소 풍부한 아산화규소이다. Si와 SiO₂에서의 SiO_y의 완전한 전환이 바람직하다:



[0268] 400 내지 900℃의 온도 범위에서 형성된 규소는 무정형이다. 900 내지 1100℃의 온도 범위에서 규소 미세결정이 형성된다. 평균 미세결정 크기는 1 내지 20nm, 특히 2 내지 10nm의 범위이다. 크기는 한편으로는 온도에 좌우된다. 즉, 900℃보다 1100℃에서 보다 큰 미세결정이 형성된다. 다른 한편으로는 SiO_y의 산소 수준이 높을수록 보다 작은 미세결정의 형성에 대한 명확한 경향이 나타난다. 제조방법에 따라, 평면 평행 SiO_y 입자, 특히 SiO₂ 입자를 함유하는 Si는 광형광성을 나타낼 수 있다.

[0269] 규소 나노입자를 함유하는 SiO_y 플레이크는 위에서 기재된 방법(여기서, 단계(b)에서 하나의 물질, 즉 SiO_y만이 증발된다)으로 수득한다.

[0270] 규소 나노입자를 함유하는 SiO_{y+a} 플레이크는, 예를 들면, 효과 안료에 대한 기재로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 추가의 주제는 규소 나노입자를 함유하는 SiO_{y+a} 층을 포함하는 판상 안료에 의해 형성된다(여기서, SiO_{y+a} 층은 바람직하게는 안료의 코어를 형성한다).

[0271] 간섭에 필요한 추가의 층은 효과 안료에 대해 공지된 통상적인 공정에 따라 운모 및/또는 SiO₂ 코어를 사용하여 부착할 수 있으며, 이는 다공성 SiO₂ 플레이크에 의해 위에서 보다 상세히 기재되어 있다.

[0272] 금속성 또는 비금속성 무기 판상형 입자 또는 안료는 효과 안료(특히 금속 효과 안료 또는 간섭 안료), 즉 적용 매질에 부여되는 색상 외에, 추가의 특성, 예를 들면, 색상(플롭)의 각 의존성, 광택(표면 광택이 아님) 또는 질감을 부여하는 안료이다. 금속 효과 안료에서, 실질적으로 배향된 반사가 직접 배향된 안료 입자에서 발생한다. 간섭 안료의 경우, 색상 부여 효과는 얇은, 굴절률이 높은 층의 광의 간섭 현상으로 인한 것이다.

[0273] 본 발명에 따르는 (효과)안료를 모든 통상의 목적에, 예를 들면, 증합체 전체, 도료(효과적인 마감재 및 차량 분야용도 포함) 및 인쇄 잉크(오프셋 인쇄, 음각 인쇄, 브론징 및 프렉소그래픽 인쇄 포함, 예를 들면, 제 PCT/EP03/50690호 참조) 및, 예를 들면, 화장품(예를 들면, 제PCT/EP03/09269호 참조), 잉크젯 인쇄(예를

들면, 제PCT/EP03/50690호 참조)로의 적용, 식물 염색(예를 들면, 제PCT/EP03/11188호 참조), 화장품 및 유리 용 글레이즈, 및 종이 및 플라스틱의 레이저 표시용으로 사용할 수 있다. 이러한 용도는 참조 연구에 의해 알려져 있다[예를 들면, 다음을 참조: W. Herbst and K. Hunger, "Industrielle Organische Pigmente", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2nd, completely revised edition, 1995].

- [0274] 간접 안료가 각염색성이고 빛나는 매우 진한(광택성의) 색상을 나타내는 경우, 이는 통상적인 투명 안료, 예를 들면, 유기 안료(예: 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈, 디옥사진, 페릴렌, 이소인돌리논 등)와 배합하기에 적합하며, 투명 안료의 색이 효과 안료의 색과 유사할 수 있다. 그러나, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제388 932호 또는 유럽 공개특허공보 제402 943호에서와 유사하게, 투명 안료의 색과 효과 안료의 색이 보색인 경우에 특히 흥미로운 배합 효과를 얻을 수 있다.
- [0275] 본 발명에 따르는 안료를 사용하여, 고분자량 유기 물질을 매우 우수하게 착색할 수 있다.
- [0276] 본 발명에 따르는 안료 또는 안료 조성물을 착색하는 데 사용할 수 있는 고분자량 유기 물질은 천연 원료이거나 합성 원료일 수 있다. 고분자량 유기 물질의 분자량은 일반적으로 약 10^3 내지 10^8 g/mol 이상이다. 고분자량 유기 물질은, 예를 들면, 천연 수지, 건조유, 고무 또는 카세인, 또는 이들로부터 유도된 천연 물질, 예를 들면, 염화 고무, 오일 개질된 알키드 수지, 비스코스, 셀룰로스 에테르 또는 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 아세토부티레이트 또는 니트로셀룰로스일 수 있으며, 특히 중합, 중축합 또는 중첨가에 의해 수득되는 완전 합성 유기 중합체(열경화성 플라스틱 및 열가소성 플라스틱)일 수 있다. 중합 수지 부류로부터, 특히, 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌이 언급되고, 치환된 폴리올레핀, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 또는 부타디엔으로 이루어진 중합 생성물 또한 언급되며, 상기한 단량체의 공중합 생성물, 예를 들면, 특히 ABS 또는 EVA 또한 언급된다.
- [0277] 중첨가 수지 및 중축합 수지 부류로부터, 예를 들면, 포름알데히드와 페놀과의 축합 생성물, 이른바, 페놀플라스틱, 및 포름알데히드와 우레아, 티오우레아 또는 멜라민과의 축합 생성물, 이른바, 아미노플라스틱, 및 표면 피복 수지로 사용되는 포화 폴리에스테르(예: 알키드 수지) 또는 불포화 폴리에스테르(예: 말리에이트 수지)를 언급할 수 있으며, 직쇄 폴리에스테르 및 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 실리콘 또한 언급된다.
- [0278] 상기한 고분자량 화합물은 단독으로 존재하거나, 플라스틱 피상물 또는 용융물 형태의 혼합물로 존재할 수 있다. 또한, 당해 고분자량 화합물은 단량체 형태로 존재하거나, 도료 또는 인쇄 잉크, 예를 들면, 비등 아마인유, 니트로셀룰로스, 알키드 수지, 멜라민 수지 및 우레아-포름알데히드 수지 또는 아크릴 수지용 필름 형성제 또는 결합제와 같은 용융된 형태의 중합된 상태로 존재할 수 있다.
- [0279] 의도하는 목적에 따라, 유리하게는 본 발명에 따르는 효과 안료를 토너로서 또는 제제 형태로 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 컨디셔닝 방법 또는 의도하는 용도에 따라, 공정을 컨디셔닝하기 전 또는 후에 효과 안료에 질감 개질제(improving agent)를 특정한 양으로 가하는 것이 유리할 수 있으며, 단 효과 안료를 고분자량 유기 물질, 특히 폴리에틸렌의 착색용으로 사용하는 데 있어서 부작용이 없어야 한다. 적합한 제제에는, 특히, 탄소수가 18 이상인 지방산, 예를 들면, 스테아르산, 베헨산, 아미드 또는 이들의 금속염, 특히 마그네슘염이 있으며, 또한 가소제, 왁스, 수지산, 예를 들면, 아비에트산, 로진 비누, 알킬페놀 또는 지방족 알콜, 예를 들면, 스테아릴 알콜, 또는 탄소수가 8 내지 22인 지방족 1,2-디하이드록시 화합물, 예를 들면, 1,2-도데칸디올이 있고, 또한 개질된 콜로포니움 말리에이트 수지 또는 푸마르산 콜로포니움 수지가 있다. 최종 제품을 기준으로 하여, 질감 개질제를 바람직하게는 0.1 내지 30중량%, 특히 2 내지 15중량%의 양으로 가한다.
- [0280] 착색되어야 하는 고분자량 유기 물질에 본 발명에 따르는 (효과) 안료를 착색에 유효한 양으로 가할 수 있다. 고분자량 유기 물질을 포함하고 본 발명에 따르는 안료를, 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여, 0.01 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 30중량% 포함하는 착색된 물질 조성물이 유리하다. 실제로는, 1 내지 20중량%, 특히 약 10중량%의 농도가 종종 사용된다.
- [0281] 고농도, 예를 들면, 농도가 30중량%를 초과하는 안료는 일반적으로 안료의 함량이 비교적 낮은 착색된 물질의 제조를 위한 착색제로 사용할 수 있는 농축물("마스터배치")의 형태이며, 본 발명에 따르는 안료는 통상의 제형 속에서 점도가 상당히 낮기 때문에 용이하게 가공될 수 있다.
- [0282] 유기 물질을 착색하기 위해, 본 발명에 따르는 효과 안료를 단독으로 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르는 효과 안료 이외에, 임의의 목적하는 양의 다른 발색 성분(예: 백색 안료, 착색 안료, 흑색 안료 또는 효과 안료)을 고분자량 유기 물질에 가하여, 상이한 색조(hue) 또는 색상(colour) 효과를 달성할 수 있다. 착색 안

료를 본 발명에 따르는 효과 안료와의 혼합물로 사용하는 경우, 착색 안료의 총량은, 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이다. 특히 본 발명에 따르는 효과 안료와 또 다른 색, 특히 보색으로 이루어진 착색 안료와의 바람직한 배합물에 의해 높은 각염색도가 제공되며, 착색은 효과 안료를 사용하여 수행하고, 측정각 10° 에서 색조차(ΔH^*)가 20 내지 340, 특히 150 내지 210인 착색 안료를 사용하여 수행한다.

- [0283] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 효과 안료를 투명 착색 안료와 배합하며, 투명 착색 안료는 본 발명에 따르는 효과 안료와 같은 동일한 매질에 존재하거나 인접한 매질에 존재할 수 있다. 유리하게는 효과 안료와 착색 안료가 인접한 매질에 존재하는 배열의 예에는, 다층 효과 표면 피복이 있다.
- [0284] 예를 들면, 롤 밀 또는 혼합 장치 또는 분쇄 장치를 사용하여, 적절한 경우 마스터배치의 형태인 당해 안료를 기재와 혼합하여, 고분자량 유기 물질을 본 발명에 따르는 안료로 착색한다. 이어서, 캘린더링, 압축성형, 압출, 피복, 포어링(pouring) 또는 사출성형과 같은 공지된 방법 자체를 사용하여, 착색된 물질을 목적하는 최종 형태로 성형한다. 안료를 혼입하기 전 또는 혼입한 후에, 플라스틱 산업에서 통상의 임의의 첨가제, 예를 들면, 가소제, 충전제 또는 안정제를 통상의 양으로 중합체에 가할 수 있다. 특히, 비경질 성형품을 제조하거나 이의 취성을 감소시키기 위하여, 성형하기 전에 가소제, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르를 고분자량 화합물에 가하는 것이 바람직하다.
- [0285] 도료 및 인쇄 잉크를 착색하기 위해서는, 고분자량 유기 물질 및 본 발명에 따르는 효과 안료를, 적절한 경우 통상의 첨가제, 예를 들면, 충전제, 다른 안료, 건조제 또는 가소제와 함께 동일한 유기 용매 또는 용매 혼합물에 미세하게 분산시키거나 용해시키며, 당해 각각의 성분을 개별적으로 용해 또는 분산시키거나 몇 가지 성분들을 함께 용해 또는 분산시키거나, 이후에만 모든 성분을 함께 취할 수 있다.
- [0286] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 효과 안료를 착색되어야 하는 고분자량 유기 물질에 분산시키고 본 발명에 따르는 안료 조성물을 가공하는 것은, 효과 안료가 작은 분획으로 파괴되지 않는 비교적 약한 전단력하의 조건하에서만 수행한다.
- [0287] 플라스틱은 본 발명의 안료를 0.1 내지 50중량%, 특히 0.5 내지 7중량%의 양으로 포함한다. 피복 부문에서, 본 발명의 안료는 0.1 내지 10중량%의 양으로 사용된다. 결합제 시스템, 예를 들면, 페인트 및 음각, 오프셋 또는 스크린 인쇄용 인쇄 잉크에 대한 결합제 시스템의 착색에서, 안료는 인쇄 잉크로 0.1 내지 50중량%, 바람직하게는 5 내지 30중량%, 특히 8 내지 15중량%의 양으로 혼입시킨다.
- [0288] 예를 들면, 플라스틱, 도료 또는 인쇄 잉크에서, 특히 도료 또는 인쇄 잉크에서, 보다 특히 도료에서 수득되는 착색은 뛰어난 특성에 의해, 특히 현저하게 높은 채도, 우수한 견뢰 특성, 높은 색상 순도 및 높은 각염색도로 구별된다.
- [0289] 착색되어야 하는 고분자량 물질이 피막인 경우, 특히 당해 물질은 전문 도료, 매우 특히 차량 마감재이다.
- [0290] 또한, 본 발명에 따르는 효과 안료는 입술 또는 피부 화장에 적합하며 모발 염색 또는 손톱 컬러링에 적합하다.
- [0291] 따라서, 본 발명은, 화장품 제제 또는 제형의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명에 따르는 안료, 특히 효과 안료 0.0001 내지 90중량% 및 화장품용으로 적합한 캐리어 물질 10 내지 99.9999중량%를 포함하는 화장품 제제 또는 제형에 관한 것이기도 하다.
- [0292] 이러한 화장품 제제 또는 제형에는, 예를 들면, 립스틱, 블러셔, 파운데이션, 네일 바니쉬 및 헤어 샴푸가 있다.
- [0293] 안료는 단독으로 사용하거나 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 안료를 다른 안료 및/또는 착색제와 함께, 예를 들면, 위에서 기술한 배합물 및 화장품 제조분야에 공지된 배합물로 사용할 수 있다.
- [0294] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 바람직하게는 본 발명에 따르는 안료를, 제제의 총 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 50중량% 함유한다.
- [0295] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형에 적합한 캐리어 물질에는, 이러한 조성물에서 사용되는 통상의 물질이 포함된다.
- [0296] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은, 예를 들면, 스틱, 연고, 크림, 유화제, 현탁제, 분산제, 분말 또는 용액 형태일 수 있다. 이들은, 예를 들면, 립스틱, 마스크라 제제, 블러셔, 아이섀도우, 파운데이션, 아이라이너, 파우더 또는 네일 바니쉬이다.

- [0297] 당해 제제가 스틱, 예를 들면, 립스틱, 아이쉐도우, 블러셔 또는 파운데이션 형태인 경우, 당해 제제는 상당 부분 지방 성분으로 이루어지며, 이는 1개 이상의 왁스, 예를 들면, 오조케리트(ozokerit), 라놀린, 라놀린 알콜, 수소화된 라놀린, 아세틸화 라놀린, 라놀린 왁스, 비즈왁스, 칸데틸라 왁스, 미세결정질 왁스, 카나우바 왁스, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 코코아버터, 라놀린 지방산, 페트롤레이텀, 페트롤리움 젤리(petroleum jelly), 모노-글리세리드, 디-글리세리드, 트리-글리세리드 또는 25℃에서 고형물인 이들의 지방산 에스테르; 실리콘 왁스, 예를 들면, 메틸옥타데칸-옥시폴리실록산 및 폴리(디메틸실록시)-스테아르옥시실록산; 스테아르산 모노에탄올아민, 콜로페인(colophane) 및 이들의 유도체, 예를 들면, 글리콜 아비에틴산염(abietate) 및 글리세롤 아비에틴산염; 25℃에서 고형물인 수소화 염, 당 글리세리드 및 갈슘, 마그네슘, 지르코늄 및 알루미늄의 올레이트, 미리스테이트, 라놀레이트, 스테아레이트 및 하이드록시스테아레이트로 이루어질 수 있다.
- [0298] 또한, 지방 성분은 적어도 1개의 왁스 및 적어도 1개의 오일의 혼합물로 이루어질 수 있으며, 이 경우 다음의 오일, 예를 들면, 파라핀유, 퍼셀린유(purcelline oil), 퍼하이드로스쿠알렌, 스위트아몬드유, 아보카도유, 칼로필름 오일, 캐스터오일, 참깨유, 호호바유, 비점이 약 310 내지 410℃인 광유, 실리콘유(예: 디메틸폴리실록산), 리놀레일 알콜, 리놀레노일 알콜, 울에일 알콜, 시리얼 곡물 오일(예: 맥아유), 이소프로필 라놀레이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸 미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 헥사데실 스테아레이트, 부틸 스테아레이트, 데실 올레이트, 아세틸 글리세리드, 알콜과 폴리알콜의 옥타노에이트 및 데카노에이트(예: 글리콜과 글리세롤의 옥타노에이트 및 데카노에이트), 알콜과 폴리알콜의 리시놀레이트(예: 세틸 알콜의 리시놀레이트), 이소스테아릴 알콜, 이소세틸 라놀레이트, 이소프로필 아디페이트, 헥실 라우레이트 및 옥틸 도데카놀이 적합하다.
- [0299] 스틱 형태인 당해 제제의 지방 성분은 일반적으로 제제의 총 중량의 99.91중량% 이하로 이루어질 수 있다.
- [0300] 또한, 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 추가의 성분, 예를 들면, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 모노알칸올아미드, 착색되지 않은 중합체 충전제, 무기 충전제 또는 유기 충전제, 방부제, UV 필터 또는 화장품 분야에서 통상적인 다른 보조제 및 첨가제, 예를 들면, 천연이거나 합성되거나 부분적으로 합성된 디-글리세리드 또는 트리-글리세리드, 광유, 실리콘유, 왁스, 지방 알콜, 게르베 알콜(Guerbet alcohol) 또는 이들의 에스테르; 자외선 차단 필터, 또는 이들 물질의 혼합물을 포함하는 친유성 기능성 화장품 활성 성분을 포함할 수 있다.
- [0301] 피부용 화장품에 적합한 친유성 기능성 화장품 활성 성분, 활성 성분 조성물 또는 활성 성분 추출물은 피부 도포 또는 국소 도포용으로 공인된 성분 또는 이들 성분의 혼합물이다. 다음을 예로서 언급할 수 있다.
- [0302] - 피부표면과 모발의 세정 작용을 갖는 활성 성분: 피부를 세정하는 모든 물질, 예를 들면, 오일, 비누, 합성 세제 및 고형 물질을 포함한다.
- [0303] - 탈취 및 발한 억제 작용을 갖는 활성 성분: 알루미늄염 또는 아연염을 기본으로 하는 발한 억제제; 살균성 또는 정균성 탈취 물질, 예를 들면, 트리클로산(triclosan), 헥사클로로펜, 알콜 및 양이온성 물질(예: 4급 암모늄염)을 포함하는 탈취제; 및 악취 흡수제, 예를 들면, 그릴로신®(Grillocin)[아연 리시놀리에이트(ricinoleate) 및 각종 첨가제의 배합물] 또는 트리에틸 시트레이트(산화방지제, 예를 들면, 부틸하이드록시톨루엔과 임의로 배합됨) 또는 이온교환 수지를 포함한다.
- [0304] - 태양광으로부터 보호하는 활성 성분(UV 필터): 적합한 활성 성분은 태양광으로부터의 UV 조사를 흡수하여 이를 열로 전환시키는 필터 물질(태양 스크린)이며; 목적하는 작용에 따라, 대략 280 내지 315nm 범위에서 고에너지 태양광의 UV 조사를 선택적으로 흡수하고(UV-B 흡수제) 및 장파장 범위, 예를 들면, 315 내지 400nm(UV-A 영역)에서 이를 투과시키는 광보호제 뿐만 아니라 315 내지 400nm의 UV-A 영역에서의 장파장 복사만을 흡수하는 광보호제(UV-A 흡수제) 광보호제가 바람직하고; 적합한 광보호제는, 예를 들면, p-아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 벤조페논 유도체, 디벤조일메탄 유도체, 디페닐 아크릴레이트 유도체, 벤조푸란 유도체, 1개 이상의 유기규소 라디칼을 포함하는 중합체성 UV 흡수제, 신남산 유도체, 캄퍼(camphor) 유도체, 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 페닐-벤즈이미다졸설폰산 및 이들의 염, 메틸 안트라닐레이트, 벤조트리아졸 유도체, 및/또는 산화알루미늄으로 피복되거나 이산화규소로 피복된 TiO₂, 산화아연 또는 운모로부터 선택된 무기 미세안료로 이루어진 부류로부터 선택되는 유기 UV 흡수제가 있다.
- [0305] - 곤충에 대한 활성 성분(해충제): 곤충이 피부에 닿아 작용하는 것을 방지하는 제제로서, 이는 곤충을 퇴치하며 천천히 증발된다. 가장 빈번하게 사용되는 해충제는 디에틸 톨루아미드(DEET: diethyl toluamide)이며, 다른 통상의 해충제들을 문헌[참조: W. Raab and U. Kindl, "Pflegetkosmetik", Gustav-Fischer-

VerlagStuttgart/New York, page 161, 1991]에서 찾을 수 있다.

- [0306] - 화학적 영향 및 기계적 영향으로부터 보호하기 위한 활성 성분: 당해 활성 성분에는 피부와 피부에 유해한 물질 사이에 장벽을 형성하는 모든 물질이 포함되는데, 예를 들면, 수용액에 의한 영향으로부터의 보호를 위한 파라핀유, 실리콘유, 식물성 오일, PCL 제품 및 라놀린; 유기 용매에 의한 영향으로부터의 보호를 위한 필름 형성제, 예를 들면, 알긴산나트륨, 트리에탄올아민 알기네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 셀룰로스 에테르; 또는 광유, 식물성 오일 또는 실리콘유를 근거로 하는, 피부에 가해지는 여러 가지 기계적 스트레스로부터의 보호를 위한 "윤활제"로서의 물질이 포함된다.
- [0307] - 보습 물질: 예를 들면, 수분조절제(보습제)로서 락트산나트륨, 우레아, 알콜, 소르비톨, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 콜라겐, 엘라스틴 및 히알루론산이 사용된다.
- [0308] - 케라토폴라스틱 효과(keratoplastic effect)를 갖는 활성 성분: 벤조일 퍼옥사이드, 레티노산, 콜로이드성 황 및레조르시놀.
- [0309] - 향균제, 예를 들면, 트리클로산 또는 4급 암모늄 화합물
- [0310] - 진피에 투여할 수 있는 유상 또는 유용성 비타민 또는 비타민 유도체:, 예를 들면, 비타민 A(유리 산 또는 이들의 유도체 형태인 레티놀), 판테놀, 판토텐산, 엽산 및 이들의 배합물, 비타민 E(토코페롤), 비타민 F, 필수 지방산 또는 니아신아미드(니코틴산 아미드)
- [0311] - 비타민계 태반 추출물: 특히 비타민 A, C, E, B₁, B₂, B₆, B₁₂, 엽산 및 비오틴, 아미노산 및 효소 뿐만 아니라 미량 원소인 마그네슘, 규소, 인, 칼슘, 망간, 철 또는 구리의 화합물을 포함하는 활성 성분 조성물.
- [0312] - 피부 회복 복합체: 비활성되고 봉해된 비피더스 그룹의 세균의 배양물로부터 수득할 수 있다.
- [0313] - 식물 또는 식물 추출물: 예를 들면, 아르니카, 알로에, 비어드 리첸(beard lichen), 아이비, 썬기풀, 인삼, 헤나, 카모밀라, 금잔화(marigold), 로즈마리, 세이지, 쇠뜨기 또는 타임.
- [0314] - 동물 추출물:, 예를 들면, 로얄젤리, 프로폴리스, 프로테인 또는 흉선 추출물.
- [0315] - 진피에 도포할 수 있는 화장품용 오일: 미글로일 812 타입(Miglyol 812 type)으로 이루어진 중성 오일, 살구씨유, 아보카도유, 바바수유, 먼실유, 지치(borage)유, 영경귀유, 땅콩유, 감마-오리자놀(γ -oryzanol), 들장미 열매(rosehip)유, 대마유, 헤이즐넛유, 까막까치밥나무씨유(blackcurrant seed oil), 호호바유, 버찌유, 연어유, 아마인유, 옥수수씨유, 마카다미아넛 오일, 아몬드유, 달맞이꽃유, 우유 오일, 올리브유, 피칸넛 오일, 복숭아씨유, 피스타치오넛 오일, 유채유, 쌀눈유, 캐스터오일, 엿꽃유, 참깨유, 콩유, 해바라씨유, 티트리유, 포도씨유 또는 맥아유.
- [0316] 스틱 형태의 제제는 바람직하게는 무수물이지만, 특정한 경우, 특정한 양의 물을 포함할 수 있으며, 그러나 일반적으로는 화장품 제품의 총 중량을 기준으로 하여 40중량%를 초과하지 않는다.
- [0317] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 반고형물 형태(즉, 연고 또는 크림의 형태)인 경우, 이들은 마찬가지로 무수물이거나 수성일 수 있다. 이러한 제제 및 제형에는, 예를 들면, 마스크라, 아리라이너, 파운데이션, 블러셔, 아이쉐도우, 또는 눈밑 환(ring)을 처리하기 위한 조성물이 있다.
- [0318] 다른 한편으로, 이러한 연고 또는 크림이 수성인 경우, 특히 당해 제제 및 제형은, 안료를 제외하고 지방상을 1 내지 98.8중량%, 수성상을 1 내지 98.8중량% 및 유화제를 0.2 내지 30중량% 포함하는, 수중유 형태 또는 유중수 형태의 유화제일 수 있다.
- [0319] 또한, 이러한 연고 및 크림은 통상의 첨가제, 예를 들면, 향수, 산화방지제, 방부제, 겔형성제, UV 필터, 착색제, 안료, 진주빛 광택제, 착색되지 않은 중합체 뿐만 아니라 무기 충전제 또는 유기 충전제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0320] 제제가 분말 형태인 경우, 실질적으로 당해 제제는 광물 충전제 또는 무기 충전제 또는 유기 충전제, 예를 들면, 활석, 카올린, 전분, 폴리에틸렌 분말 또는 폴리아미드 분말로 이루어질 뿐만 아니라 결합제, 착색제 등과 같은 보조제로 이루어진다.
- [0321] 마찬가지로, 이러한 제제는 방향제, 산화방지제, 방부제 등과 같은, 화장품 분야에서 통상적으로 사용하는 각종 보조제를 포함할 수 있다.

- [0322] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 네일 바니쉬인 경우, 필수적으로 당해 제제 및 제형은 용매계 중의 용액 형태인 니트로셀룰로스 및 천연 중합체 또는 합성 중합체로 이루어지며, 당해 용액은 다른 보조제, 예를 들면, 진주광 광택제를 포함할 수 있다.
- [0323] 이러한 양태에서, 착색된 중합체는 대략 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다.
- [0324] 또한, 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형을 모발 염색에 사용할 수 있으며, 이 경우 당해 제제 및 제형은 샴푸, 크림 또는 겔 형태로 사용되며, 이들은 화장품 산업에서 통상적으로 사용하는 베이스 물질 및 본 발명에 따르는 안료로 이루어진다.
- [0325] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형을 통상의 방식, 예를 들면, 임의로 가열하면서 성분들을 함께 혼합하거나 교반하여 혼합물을 용융시키는 방법으로 제조한다.
- [0326] 다음의 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않으면서 본 발명을 상세하게 설명한다. 별도의 언급이 없는 한 퍼센트 및 부는 각각 중량 기준이다.

실시예

- [0327] 실시예 1
- [0328] 진공 챔버($<10^{-1}$ Pa)에 배치된 두 개의 개별적인 증발기에 SiO 및 NaCl 분말을 각각 공급한다. 알루미늄 호일이 부착된 회전 캐리어를 증발기 위에 기계적으로 배치한다. NaCl 층(90nm)을 우선 알루미늄 호일로 승화시킨다. 이어서, SiO 증발기를 가열하면, SiO가 증발되기 시작하는 한편, 염은 여전히 증발된다. 이러한 방식으로 염과 SiO를 NaCl 층에 동시에 증발시킨다. 염과 SiO의 동시 증발을 300nm의 두께가 달성될 때까지 지속한다. 승화를 종결하고, 캐리어의 알루미늄 호일을 제거하고, 증류수로 침지시킨다. SiO 매트릭스에 함유된 NaCl 층 및 염을 물에 분해하여, 산화규소 플레이크를 수득한다. 다공성 SiO₂ 플레이크는 SiO_y가 통상적인 후처리로 SiO₂로 완전히 전환되지 않은 경우, 500℃ 초과 온도에서 수 시간 동안 공기중에서 산화규소 플레이크를 가열하여 수득할 수 있다.
- [0329] 도 3은 실시예 1의 다공성 SiO₂ 플레이크(BET = 712m²/g)의 원자 현미경(AFM) 사진을 나타낸다. 기공 크기는 30nm 이하이다.
- [0330] 실시예 2
- [0331] 진공 챔버에 각각 자체 에너지 공급원을 갖는 2개의 도가니를 넣는다. 제1 도가니는 SiO로 충전시키고, 제2 도가니는 NaCl로 충전시킨다. 석영 공진기(오실레이터 석영)에 의해 석영 물질의 증발률을 측정한다. 증발기를 플랩 밸브에 의해 녹슬지 않은 강 기재와 분리한다.
- [0332] NaCl을 함유하는 도가니를 석영 공진기가 0.3±0.04nm/s의 증발률을 나타낼 때까지 가열한다. 플랩 밸브를 NaCl 층이 두께 100nm의 녹슬지 않은 강 기재 위에서 승화될 때까지 개방한다. 이어서, 캡을 밀폐시킨다.
- [0333] NaCl 도가니를 동일한 온도에서 유지시키는 한편, SiO를 함유하는 도가니를 오실레이터 석영이 2.8±1.2nm의 증발률을 나타낼 때까지 가열한다. 이어서, 플랩 밸브를 개방한다. NaCl과 SiO의 공승화를 총 두께 420nm가 달성될 때까지 지속한다. 이어서, SiO 증발기와의 연결을 끊고, NaCl 증발기를 약 100초 동안 작동시킨 다음, 플랩 밸브를 밀폐시킨다.
- [0334] 진공 챔버에서 기재를 꺼낸다. 염을 물에 용해시키고, 수득한 산화규소 플레이크를 물로 세척하고 건조시킨다. 고분해능 전자 현미경으로 분석한 결과, 산화규소 플레이크가 직경이 약 10.5nm인 기공을 나타내는 것으로 밝혀졌다.
- [0335] SiO_y가 통상적인 후처리에 의해 SiO₂로 완전히 전환되지 않은 경우, 다공성 SiO₂ 플레이크는 산화규소 플레이크를 공기중에서 500℃를 초과하는 온도에서 수 시간 동안 가열하여 수득 가능하다.

[0336] 실시예 3

[0337] 실시예 1에서 수득한 다공성 SiO₂ 0.27g(4.49mmol)(BET=712m²/g)을 100ml 환저 플라스크 속에서 N₂하에 TiCl₄ 10.0g(52.7mmol)과 혼합하고, 실온에서 자기 교반기로 밤새 교반하여(17시간), TiCl₄를 흡수된 물과 반응시켜 나노-TiO₂를 형성한다. 과량의 TiCl₄를 진공하에 제거하고, 고체 피상물을 회전 증발기에서 80℃, p=0.01mbar에서 건조시킨다. 간접 색상을 나타내는 회색 분말 약 0.3g을 수득한다.

[0338] 원소분석: C 0.47%, H 2.23%, Cl < 0.3%, Ti 12.40%, 약 20중량%의 TiO₂ 함량에 상응함.

[0339] 실시예 4

[0340] 이 실시예에서 사용된 도료 제형을 아래 표에 기재한다.

성분	설명	샘플 1 (본 발명)	샘플 2 (대조용)
실시예 1의 다공성 실리카 플레이크	실리카 플레이크	100	-
Sipernat (Degussa AG)	침강 실리카	-	80
MOX(Degussa AG)	훈증 실리카	-	20
Celvol(Celanese)	폴리비닐 알콜	30	30
DP6(Ciba SC)	폴리비닐피롤리돈 (PVP)	1.3	1.3

[0342] 모든 도료를 수동 드로우다운 코터(drawdown coater)(K303 Multicoater, RK Print-Coat Instruments)를 사용하여 미피복 공시트(freesheet)(Xerographic paper, distributed by Corporate Express, basis weight 75g/m², 21.59cm×27.94cm, TAPPI brightness 84) 위에 도포하여 적은 피복량(3g/m²) 및 많은 피복량(4.5g/m²)을 달성한다.

[0343] 샘플 1은 이의 높은 점도로 인하여, 샘플 2(19%)에 대하여 고흡분(12%)이 작도록 낮추어서 이를 수동 드로우다운 코터 위에서 피복할 수 있어야 한다.

[0344] 샘플 1을 함유하는 피복지는 금속성 진주광 질감을 나타낸다.

[0345] 또한, 샘플 1을 함유하는 피복물은 샘플 2를 함유하는 피복물보다 높은 세척 견뢰도[세척 견뢰도:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + a^{*2} + b^{*2}}$$

를 측정하는 HP의 명세서에 따르는 적하 시험(물 2ml, 45° 각도)]을 나타낸다.

[0346] 실시예 5

[0347] a) 금속성 팔라듐 나노입자를 함유하는 다공성 실리카의 제조

[0348] 실시예 1에 기재된 공정과 유사하게 수득한 다공성 SiO₂(BET 750m²/g) 500mg과 [(C₆H₄CH₂NMe₂-2)Pd(OAc)(PPh₃)](제W003/13723호에 기재된 바와 같음), 가열시 서서히 분해되는 명확한 팔라듐 착체 53mg을 크실렌 5ml 중에서 혼합한다. 이 혼합물을 격렬하게 교반하고, 질소 대기하에 환류 가열하고, 이 온도에서 2시간 동안 유지시킨다. 이 동안, 반응 혼합물의 색상은 흑색으로 바뀐다. 실온으로 냉각시킨 후, 다공성 실리카를 여과시켜 분리하고, 크실렌으로 1회, 디에틸 에테르로 3회 세척한다. 회색 실리카를 진공하에 건조시킨다. 회색 다공성 실리카 506mg을 수득한다. 원소 분석은 이 물질이 팔라듐을 1.75중량% 함유함을 나타낸다(팔라듐으로 충전된 다공성 SiO₂ 플레이크의 초박 부분임, 도 2 참조).

[0349] b) 실시예 5a로부터의 다공성 실리카에 대한 팔라듐 촉매 부동화를 이용한 스킵 커플링

[0350] 3-브로모아니솔 190mg, 페닐 보론산 183mg 및 탄산칼륨 275mg을 크실렌 2ml 중에서 혼합한다. 여기에 실시예 5a로부터의 촉매 27mg(팔라듐 0.5mol%에 상응)을 가한다. 반응 혼합물을 질소 대기하에 130℃의 온도로 2시간 동안 교반 및 가열한다. GC 분석하면 모든 출발 물질이 소비되었으며, 3-메톡시 비페닐이 선택적으로 형성(전환율 100%)된 것으로 나타난다.

[0351] 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 촉매를 여과하여 분리하고, 크실렌, 에탄올, 물, 에탄올 및 디에틸 에테르로 순차적으로 세척하고, 진공하에 건조시킨다. 동일한 조건하에 이 촉매로 다시 실시한다. 반응 혼합물을 GC 분석하면, 3-메톡시 비페닐이 높은 전환율(80% 초과)로 전환된 것으로 다시 나타난다.

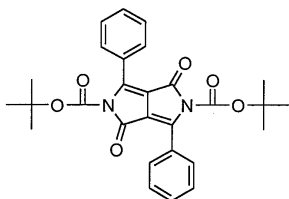
[0352] 실시예 6

[0353] 실시예 1에 기재된 공정과 유사하게 수득한, 최대 입자 크기가 40 μ m인 다공성 SiO₂(BET: 660m²/g) 0.600g을 물 35ml에 현탁시키고, 유욕 중에서 65℃로 교반하면서 4구 플라스크 속에서 가열한다. 현탁액의 pH를 1N HCl로 1.4로 조절한다. 이어서, 농축 HCl에 의해 안정화된 수성 TiOCl₂ 용액(Ti 0.5%) 24ml를 질소 대기하에 65℃에서 8시간 내에 가한다. 2N NaOH 수용액을 서서히 가하여 pH를 1.4로 유지시킨다. TiOCl₂ 첨가를 완료한 후, 현탁액을 추가로 30분 동안 교반한다. 이어서, 담청색 현탁액을 25℃로 냉각시키고, 20 μ m 씨브로 충전시키고, 물 및 메탄올로 세척하고, 진공하에 50℃에서 건조시켜 담청색 생성물(BET: 650m²/g)을 수득한다. 상기 생성물의 TiO₂ 함량은 약 8.2중량%이다.

[0354] 실시예 7

[0355] C.I. 피그먼트 레드 179 500mg을 황산(96%) 60g에 실온에서 용해시키고, 1시간 동안 교반한다. 실시예 1에 기재된 공정과 유사하게 수득한 다공성 SiO₂ 플레이크(BET: 700m²/g) 500mg을 교반하에 암자색 용액 부분에 조금씩 가한다. 이어서, 현탁액을 2시간 동안 교반한다. 그 후, 빙수 60g을 교반하에 현탁액에 서서히 가하고, 여기서 안료를 다공성 SiO₂의 기공으로 침전시켜 진한 적색 안료를 수득한다. 탈이온수 1000ml를 적색 현탁액에 가하고, 수득한 현탁액을 30분 동안 교반하고, 여과하고, 물로 세척하고, 진공하에 건조시킨다. 적색 복합 안료를 수득한다.

[0356] 실시예 8



[0357] 200mg을 1-메틸-2-피롤리돈(NMP) 10g 및 에탄올(99%) 25g으로 이루어진 혼합물에 용해한다. 이 용액에 실시예 1에 기재된 공정과 유사하게 수득한 다공성 SiO₂ 플레이크(BET: 700m²/g) 2g을 가하고, 60℃로 가열한다. 에탄올(99%) 25g을 가하고, 현탁액을 60℃에서 추가로 2시간 동안 교반한다. 물 100ml를 60℃에서 수 초 내에 교반하에 균질한 현탁액에 가하고, 여기서 잠재적 안료가 침전된다. 황색 오렌지색 현탁액을 교반하에 실온으로 냉각시키고, 여과하고, 탈이온수 1000g으로 세척하고, 실온에서 16시간 동안 및 100℃의 진공 오븐에서(100hPa) 12시간 동안 건조시킨다. 약간 분홍색 분말을 180℃로 20분 동안 가열하면, BOC 그룹이 완전히 제거된다. 적색 복합 안료를 수득한다.

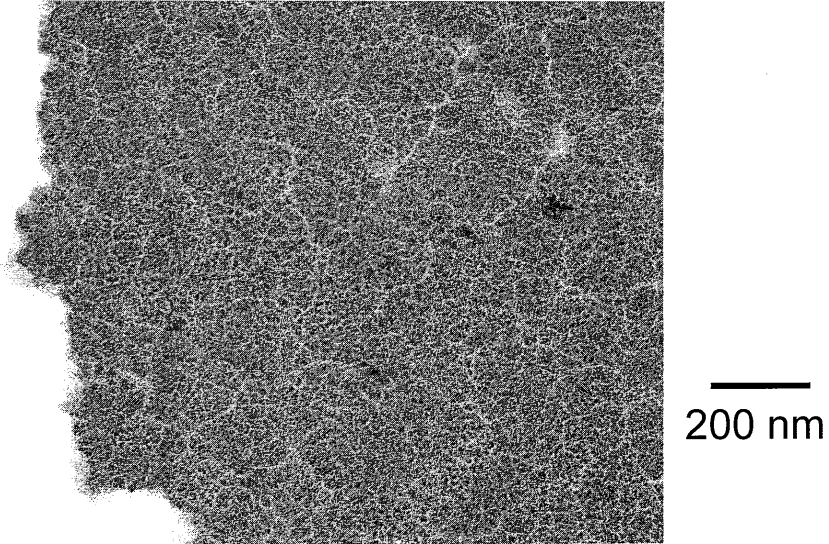
[0358] 실시예 9

[0359] 실시예 1에 기재된 공정과 유사하게 수득한 다공성 SiO₂ 플레이크(BET: 700m²/g) 500mg을 탈이온수 150ml 중의 FeCl₃×6H₂O 4g의 희석액에 현탁시키고, 50℃에서 6시간 동안 교반한다. 그 후, 암갈색 침전물이 생성될 때까지(pH 3.5) 수산화나트륨 5% 용액을 교반하면서 서서히 적가한다. 현탁액을 12시간 동안 교반하고, 여과하고, 필

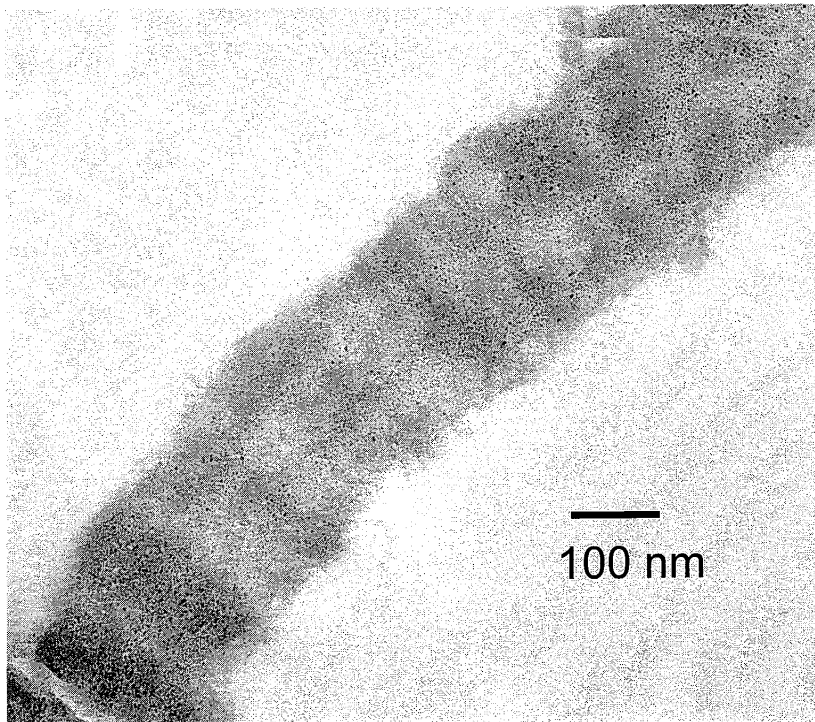
터 케이크를 4% 염산 및 탈이온수 1000g으로 행군다. 금빛 황색 침전물을 우선 실온에서 16시간 동안 건조시킨 다음, 100℃에서 진공하에(100hPa) 12시간 동안 건조시킨다. 금빛 황색 복합-안료를 수득하며, 이는 700 내지 850℃에서 임의로 하소시킬 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

