

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09C 1/28

(45) 공고일자 2005년06월16일
(11) 등록번호 10-0455328
(24) 등록일자 2004년10월22일

(21) 출원번호	10-1997-0015339	(65) 공개번호	10-1997-0070136
(22) 출원일자	1997년04월24일	(43) 공개일자	1997년11월07일

(30) 우선권주장	1053/96	1996년04월25일	스위스(CH)
------------	---------	-------------	---------

(73) 특허권자
시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자
부야르드, 파트리체
스위스 1784 코우테핀 그란드-핀

보나르드, 나타하
스위스 1474 사블레 르 파라디스 43

(74) 대리인
장수길
주성민

심사관 : 이동욱

(54) 착색된 광택안료

요약

본 발명은 투명하거나 또는 금속성의 반사성 코어, 1종 이상의 $\text{SiO}_{0.25}$ 내지 $\text{SiO}_{0.95}$ 조성의 산화 규소 및 임의의 추가 코팅으로 구성되는 착색된 광택 안료; 가소성 재료, 페인트 및 인쇄 잉크를 착색시키기 위한 이를 광택 안료의 용도 뿐 아니라 필요하다면, 산소 분압을 변화시키면서 산소 존재하에 규소 금속을 피복시키는 피복 방법 및 이를 광택 안료로 이루어지는 착색된 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 투명하거나 또는 금속성의 반사성 코어, 1종 이상의 $\text{SiO}_{0.25}$ 내지 $\text{SiO}_{0.95}$ 조성의 산화 규소로 구성되는 코팅, 및 임의의 또 다른 코팅으로 이루어지는 착색 광택 안료; 가소성 재료, 페인트 및 인쇄 잉크를 착색시키기 위한 이를 광택 안료의 용도 뿐 아니라, 필요하다면 산소 분압을 변화시키면서 산소 존재하에 규소 금속을 피복시키는 코팅 방법 및 이를 광택 안료로 이루어지는 착색 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 배합 안료, 즉 평면에 대한 각도에 따라, 밝기를 변화시키고(변화시키거나) 다른 반사 스펙트럼을 갖는 복사선 반사를 갖는 반사성 평면 입자의 분야에 관한 것이다. 예를 들어, 배합 안료로 페인트된 표면의 경우에서, 실질적으로 배합 안료 입자는 고정된 흰색 광원으로 조명되는 착색된 페인트 표면이 배합 안료의 시각 및 농도에 따라 다른 색깔을 가질 수 있도록 표면 코팅내에서 표면에 평행하게 정렬될 것이다. 따라서, 예를 들어 자동차 캐리지에 도포된 페인트 피막 중에 혼입되는 배합 안료는 이 차량에 대한 매력을 증가시키고, 결과적으로 또한 그의 가치를 증가시킨다.

배합 안료에 떨어진 빛은 가장 큰 부분에 대해서는 반사되지만, 더 작은 부분에 대해서는 또한 흡수된다. 밝막을 평면 안료 코어에 적층시키는 것은 간접 현상, 강도, 및 입사각 및 시각에 따라 변화하는 반사선의 스펙트럼을 형성한다.

종래의 간섭 안료는 이산화 티타늄과 같은 무색 산화물에 의해 봉입된 작은 판 형태의 코어로 구성된다. 바람직하게는, 이 경우 이산화 티타늄은 고도의 결정질 형태, 전형적으로 루틸(유럽 특허 제271 767호)이다. 일반적으로, 존재하는 경우 산화 철과 같은 착색된 무기물로 구성되는 다른 층이 다시 적층될 수 있다. 그러나, 일반적으로 이와 같은 안료의 채도는 만족스럽지 않다.

유럽 특허 제381 047호에 따르면, 작은 판 형태의 유기 안료는 코어로 또한 적절할 수 있지만, 선택은 β -프탈로시아닌, 플루오로루빈 및 레드 페릴렌과 같은 몇 가지 안료에만 제한되고, 작은 판 형태의 적절한 유기 안료의 제조는 쉽지 않다. 국제 특허 공개 제93/08237호에는 예를 들어, 이산화 규소, 규산염, 산화 봉소, 봉산염, 산화 알루미늄, 알루미늄산염 또는 유사한 특성을 갖는 다른 물질로 구성되는, 안료로 착색된 매트릭스가 코어로 작용하는 다른 개량법이 제안되어 있다.

독일 특허 제38 08 070호에 따르면, 특히 파란색 캐스트의 안료는 티타늄이 피복된 운모를 암모니아로 약 800 °C에서 후처리하여 얻어지고, 착색은 파란색으로 침작되는 산화 티타늄(III) 화합물 및 어두운 일산화 티타늄의 결합되고 분리 불가능한 영향으로 일어난다. 그러나, 이는 안료의 가장 바깥 층에서 원하지 않은 강한 흡광을 일으킨다. 반대로, 독일 특허 제34 33 657호에 따르면, 또한 운모를 티타늄의 저금 산화물의 제1 층 및 이산화 티타늄의 제2 층으로 피복시키는 것은 가능하다. 그러나, 두 공정은 정교하고, 운모 또는 하소에 대해 유사하게 내성이 있는 물질을 피복시키는데만 적절하도록 매우 높은 온도가 필요하다.

미국 특허 제5 135 812호에는 다층의 유전체 층으로 형성되는 안료 입자의 용도가 제안되어 있다. 많은 층이 필요하기 때문에, 이와 같은 입자의 제조는 어렵고, 반사 색깔은 낮은 채도를 갖는다. 따라서, 미국 특허 제5 135 812호는 반사하는 금속성 코어, 유전체 층(예를 들어, SiO_2 , MgF_2 또는 Al_2O_3) 및 반투명 금속 층(예를 들어, Cr)을 갖는 입자를 선호한다. 또한, 반투명 금속 층은 유전체 층의 부분을 형성할 수 있고, 실질적으로 도성 합금이라 불리는 결정질이다(예를 들어, 유럽 특허 제27 718호에 기술된 바와 같이 SiO 또는 SiO_2 중에 봉입된 Cr 또는 Ni).

그러나, 층 두께 또는 금속의 농도에서의 최소 편차는 고 품질 생성물을 얻기 위해 코팅 공정의 매우 값비싼 정확한 조절이 요구되는 색조에서, 특히 다층의 경우에서 원하지 않은 변화를 일으킨다. 게다가, 중금속은 매우 높은 온도에서 주로 증착만 될 수 있거나, 또는 금속 카르보닐렌과 같은 독성 화합물로부터만 출발할 수 있다. 또한, 중금속의 사용은 생태학적인 이유로 바람직하지 않고, 이들은 증착에 필요한 형태 및 순도에서 매우 값비싸고, 박리된 입자는 분무 동안 제트 위에서 마멸되는 것과 같은 문제를 일으킬 수 있다. 유럽 특허 제571 836호 및 제668 329호에 개시된 바와 같이, 더욱 바람직하게는 이와 같은 금속 층은 미정질이어야 하고, 그의 불만족스러운 생태학적 안정성으로 인해, 이들은 추가로 고도의 굴절 보호 층으로 장착되어야 한다. 그리고, 마지막으로, 또한 이와 같은 금속 층은 또한 이 경우에서 얻어진 채도가 비교적 낮도록 본래 검은색이다.

독일 특허 제43 41 162호에는 유전체 층이 이산화 규소일 수 있고, 층은 원한다면, 산화를 증강시키기 위해 산소 분압에 노출될 수 있는, 다른 양의 대체 색깔 조성물을 함유하는 유전체 층으로 구성되는 착색된 코팅이 개시되어 있다. 그러나, 이와 같은 코팅은 안료로서 전혀 적절하지 않다.

최종적으로, 국제 특허 공개 제94/03774호에는 규소 웨이퍼가 일산화 규소 55 nm (550 Å)으로 피복되어, 황금색의 간섭 색깔을 생성하는 광분석 방법 및 기구가 개시되어 있다. 비스아미노실란 층은 일산화 규소에 추가로 적층된다. 이와 같은 검출기의 표면은 의학적 분석에서 단독으로 간단히 사용되도록 하고, 그의 높은 화학 감수성으로 인해, 코팅 안료에 완전히 적절하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 하나의 목적은 안료들이 혼입되고 평형 및 경사 시각 사이의 색깔 차이가 육안으로 가능한 크게 되어야 하는(높은 각 색도) 매질에 모든 시각 하에 매우 짙고 밝은 색깔을 전하는 고 등급 배합 안료를 제공하는 것이다.

따라서, 종래의 투명한 착색 안료와 배합할 경우 가능한 높은 채도를 생성하는 이들 배합 안료가 특히 바람직하다.

본 발명의 다른 목적은 중금속이 없고 생태학적으로 안전한 방법으로 배치될 수 있는 배합 안료를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 다른 목적은 가능한 간단하고, 비교적 값싼 방법으로 제조될 수 있고, 고 수율을 제공하는 배합 안료를 제공하는 것이다.

그리고, 마지막으로, 서로 다른 목적하는 색깔을 얻기 위해 각 경우에서 몇 가지 변수만이 변화될 필요가 있는 동일한 원칙에 따라 거의 정교하지 않게 서로 다른 색깔의 배합 안료의 정밀한 재생을 가능하게 하는 것이 또한 본 발명의 목적이다.

발명의 구성 및 작용

놀랍게도, 이들 목적은 본 발명의 안료를 가지고 특히 고도로 성취될 수 있다.

따라서, 본 발명은

(a) 실질적으로 투명하거나 또는 금속성의 반사성 물질로 구성되는 코어, 및

(b) 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 하나 이상의 코팅으로 이루어지고, 코팅 (b)의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 착색된 안료에 관한 것이다.

통상, 코어는 공지되었거나 또는 공지된 방법으로 제조될 수 있고, 길이 1 내지 200 μm , 너비 1 내지 200 μm 및 두께 0.01 내지 5 μm , 특히 바람직하게는 길이 1 내지 50 μm , 너비 1 내지 50 μm 및 두께 2 μm 인 작은 판 형태의 입자이다. 이를 안료 입자는 언급된 물질을 착색시키기 위한 종래의 방법으로 고분자량 유기물 중에 혼입시킬 수 있다.

그러나, 또한 200 μm 보다 큰 치수가 하나 이상이고, 그의 실질적으로 평활한 표면이 이 경우에 코어로 작용하는 착색시 키기 위한 기재 위에 직접 신규 코팅을 적층시키는 것은 가능하다. 실질적으로 평활한 표면은 약 2 μm 이하의 표면 조도를 배제하지 않고, 평평하거나 또는 임의로 3차원 모양(예를 들어, 금속 시트 또는 철사 조각)이 될 수 있다. 이 경우에서, 착색은 1종 이상의 $\text{SiO}_{0.25}$ 내지 $\text{SiO}_{0.95}$ 조성의 산화 규소로 구성되는 신규 코팅의 생성과 동시에 기재 위에 직접 생성되고, 이 경우에서 신규 코팅의 착색 특성이 가장 큰 잇점이다. 색깔 전달자로 안료 입자를 사용하는 우회는 불필요하다.

따라서, 본 발명은 또한 1종 이상의 산화 규소 층으로 이루어지는, 표면이 실질적으로 평활하고, 200 μm 보다 큰 치수가 하나 이상이고, 이산화 규소 층의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 피복된 투명하거나 또는 금속 성의 반사성 기재에 관한 것이다.

두 경우에서, 실질적으로 코어는 투명하거나 또는 바람직하게는, 금속성의 반사성 물질로 구성된다.

만약 코어가 금속성의 반사성 물질로 구성된다면, 바람직하게는 언급된 물질은 Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Si, Ti, 그의 합금, 흑연, Fe_2O_3 또는 MoS_2 , 특히 바람직하게는 Al 또는 MoS_2 이다. 물질에 따라, 천연 비간섭 산화물 층은 코어의 표면 위에 형성될 것이다. 매우 특히, 바람직한 배합 안료는 380 내지 800 nm의 범위에서 그의 표면 위에 수직으로 떨어지는 빛의 35 % 이상을 반사하는 코어를 갖는다.

반대로, 코어는 실질적으로 투명한 물질로 또한 구성될 수 있다. 이는 380 내지 800 nm의 범위에서 0.02 이하인 흡수 계수 k 를 갖는 물질이 되는 것으로 이해될 것이다. 만약 코어가 실질적으로 투명한 물질이라면, 바람직하게는 언급된 물질은 운모이다.

코팅 (b)는 코팅 (b)의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95, 바람직하게는 0.6 내지 0.8인 산화 규소를 주성분으로 한다. 코팅 (b)의 층 두께는 바람직하게는 10 내지 500 nm, 특히 바람직하게는 70 내지 500 nm이다. ESCA 데이터(화학적 분석을 위한 전자 분광학)은 일반적으로, 코팅은 화합물과 다른 산화 상태의 규소의 본질적이고 실질적으로 비결정질 혼합물이라는 것을 보여주지만, 정확한 구조는 알 수 없다. 놀랍게도, 인용된 조성물의 코팅 (b)는 신규 안료의 광학 특성에 대해 설명되지 않는 결정적인 영향을 모두 동일하게 갖는 것으로 밝혀졌다.

코팅 (b)의 순도는 중요하지 않다. 따라서, 출발 물질로 고순도 규소를 사용하지 않는 것이 가능한 것은 본 발명의 매우 특별한 잇점이다. 대신, 값싼 통상의 규소, 전형적으로 98 중량%의 Si (S-1194, Cerac Inc.) 또는 97 중량%의 Si (85353, Fluka AG)를 함유하는 규소로부터 출발하여 코팅 (b)를 제조하는 것은 가능하다. 역시 다른 화학약품은 극히 순수할 필요가 없다. 예를 들어, 산소 존재하의 중착인 경우에서, 98 부피% 함량의 산소, 또는 95 또는 90 부피%만의 산소 함량을 갖는 산소가 풍부한 공기를 사용하는 것으로 충분하다.

따라서, 코팅 (b)는 그러나, 존재하면 일반적으로 총량이 가능한 낫게, 편리하게는 10 중량% 미만으로 유지되어야 하는 다른 성분을 함유할 수 있다.

바람직하게는, 신규 광택 안료는 처음 언급된 코팅과는 다른 코팅으로 이루어진다.

따라서, 또한 본 발명은

(a) 실질적으로 투명하거나 또는 금속성의 반사성 물질로 구성되는 코어,

(b) 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 하나 이상의 코팅, 및

(c) 코어 (a) 위에 코팅 (b)과 동일한 면에 적층되고, 조성이 코팅 (b)의 조성과 다른 임의의 고체 물질로 구성되는 하나 이상의 다른 코팅을 코어 (a)에 대해 코팅 (b) 및 (c)의 임의의 상대적 배열로 함유하고, 코팅 (b)의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 착색된 광택 안료에 관한 것이다.

또한, 코팅 (c)는 200 μm 보다 큰 치수가 하나 이상인 평활한 기재에 추가로 적층시킬 수 있다.

바람직하게는, 코팅 (c)의 고체 물질은 금속 산화물, 전형적으로 TiO_2 , ZrO_2 , SiO , SiO_2 , SnO_2 , GeO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , PbTiO_3 또는 CuO , 또는 그의 혼합물이다. 그러나, 또한 코팅 (c)는 예를 들어, 이를 물질의 전기 저항율이 표준 정의에 따라 $10^{10} \Omega\cdot\text{cm}$ 이상인 숙련자에게 또한 매우 잘 알려진 많은 유전체 물질 중 어느 것으로 또한 구성될 수 있다.

코어 (a)에 대한 코팅 (b) 및 (c)의 상대적 배열은 임의의 순서로 될 수 있다. 본 발명의 첫 번째 실시양태에서, 코팅 (b)는 코어 (a) 및 바람직하게는, 층 두께가 0.1 내지 200 nm인 코팅 (c) 사이에 있다.

이 첫 번째 실시양태에서, 코팅 (c)의 기능은 그의 굴절률이 임의의 제한없이 선택될 수 있도록 주로 보호적인 것이다. 따라서, 일반적으로 코팅 (c)를 위해 선택된 물질은 쉽게 피복시킬 수 있고, 안정한 층을 주는 물질일 것이다. 또한, 코팅 (c)는 처음 적층된 적층 코팅 (b)의 표면으로부터 자연스런 방법으로 형성될 수 있고, 이 자연스런 공정은 표면의 패시베이션

으로 인해 자연히 중단된다. 이산화 규소는 표면 균처의 규소에 대한 산소의 몰비가 약 0.1 내지 0.2 정도 증가하기 때문에 이 공정 동안 형성되는 것으로 여겨진다. 원한다면, 또한 이 자연스런 공정은 전형적으로, 바람직하게는 20 °C 내지 250 °C, 특히 바람직하게는 60 °C 내지 120 °C의 온도 범위에서 산소 및(또는) 습기에 대한 노출에 의해 가속시킬 수 있다.

본 발명의 두 번째 실시양태는 코팅 (c)가 코어 (a) 및 특히, 총 두께가 70 내지 500 nm, 바람직하게는 300 nm 이하, 특히 바람직하게는 100 내지 250 nm인 코팅 (b) 사이에 있다. 본 발명의 이 두 번째 실시양태에서의 코팅 (b)의 굴절률은 바람직하게는 1.7 이상이다. 이 두 번째 실시양태의 코팅 (c)의 기능은 간접 현상에 의한 각 색도를 주로 생성하는 것이다.

두 경우에서 코팅 (c)의 물질은 특히 바람직하게는, 1종 이상의 금속 산화물 또는 1종 이상의 금속 플루오르화물, 매우 특히 바람직하게는 1종 이상의 Si, Ti, Zn, Sn, Ge, Zr, Al, Fe, V, Ni, Co, Cu, Cr 또는 Pb의 산화물 또는 혼합 산화물, 또는 1종 이상의 Mg 또는 Ca의 플루오르화물, 특히 바람직하게는 SiO_2 로 구성된다.

바람직하게는, 코팅 (c)의 물질은 1종 이상의 상기 물질로 구성되고, 각 코팅 (c)의 광학적으로 효력있는 성분은 분리하여 볼 경우 실질적으로 투명하다. 광학적으로 효력있는 성분은 코팅 (c)에서 광학적으로 효력있는 성분의 결여가 2 보다 큰 ΔE^* 값 ($\text{CIE-L}^*\text{A}^*\text{B}^*$)을 표준 발광체 D₆₅하에 시각 10 °에서 검은색 기재 위의 배합 안료를 2 g/m²로 함유하는 투명 코팅 중에서 얻도록 배합 안료의 색깔 변화를 일으키는 성분이다. 실질적으로 투명한 성분은 380 nm 내지 800 nm 범위에서 0.02 이하의 흡수 계수 k를 갖는 성분으로 이해된다.

매우 특히 바람직한 배합 안료는 코팅 (c)의 물질이 1종 이상의 산화 규소로 구성되고, 코팅 (c)의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 1.0 내지 2.0이고 코팅 (b) 및 (c)의 굴절률이 0.1 이상으로 서로 다르고, 코팅 (c)의 규소에 대한 산소의 몰비가 바람직하게는 평균값으로 1.5 내지 2.0이고 코팅 (b) 및 (c)의 굴절률이 바람직하게는 0.2 이상으로 서로 다른 배합 안료이다. 두 코팅 (b) 및 (c)는 동일한 추출물로부터 제조될 수 있는 것이 특별한 잇점이다.

특히 바람직한 본 발명의 안료는 코팅 (b)가 총 두께 10 nm를 갖는 상기한 두 번째 실시양태의 안료 뿐 아니라 코팅 (b)가 총 두께 70 nm를 갖는 첫 번째 실시양태의 안료이다.

코팅 (b)는 특히, 온도가 20 °C 내지 120 °C 범위에 있을 경우 안료 분야에서 사용되는데 적절한 형태학 및 유리한 광학 특성을 코팅 조건 하에 미리 얻는다. 따라서, 추가의 잇점으로, 많은 공지된 배합 안료에 필요한 후속 가열 처리, 예를 들어 유럽 특히 제271 767호에 기술된 바와 같은 850 °C에서의 루탈리세이션 또는 독일 특히 제38 08 070호에 기술된 750 nm 내지 850 °C에서 저급 산화 티타늄으로 산화 티타늄의 환원은 불필요하다. 또한, 본 발명의 매우 특별한 잇점은 코팅 (b)를 알루미늄 박편과 같이 열응력에 내성이 없는 코어를 갖는 입자의 경우에도 적층시킬 수 있다는 것이다.

놀랍게도, 만약 코팅 (b)가 바람직하게는, 온도가 임의의 가열 후처리 동안 뿐 아니라 적층 동안 250 °C를 초과하지 않도록 실질적으로 비결정성 성질을 갖는다면 유리하다는 것을 밝혀냈다. 또한, 일반적으로 고온은 원하지 않는 코팅 (b)의 분해를 일으킨다는 것을 명심해야 한다.

그러나, 20 °C 내지 약 120 °C 내지 250 °C 이하의 온도 범위에서 온화한 열 후처리를 행하는 것은 여전히 가능하다. 따라서, 바람직한 안료는 코팅 (b)의 형태학 및 광학 특성은 20 °C 내지 250 °C, 바람직하게는 60 °C 내지 120 °C의 온도 범위에서 얻은 것이다.

코팅 (b) 및 (c) 이외에, 안료는 하나 이상의 다른 종래의 코팅, 예를 들어 추가의 보호층 또는 하나 이상의 중간층을 가질 수 있다. 또한, 분리하여 볼 경우 실질적으로 투명한 물질을 이 경우에서 또한 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 이 기준은 코팅 (b)의 경우를 제외하고 더 높은 발광을 일으킬 경우 바람직하다. 반대로, 실질적으로 투명한 물질의 혼합물에서 검출하기 어려운 고유한 색깔 양상을 허용될 수 있다.

그러나, 본 발명의 바람직한 실시양태는 코팅 (b) 및 (c)는 직접적으로 접촉하고, 코팅 (b) 및 (c)의 굴절률은 0.1 이상, 바람직하게는 0.2 이상으로 서로 다른 안료이다.

바람직하게는, 코팅 (b) 및 (c)는 즉시 연속적으로 적층시키고, 간단히 적층 공정은 산소 분압이 변한 후에 계속된다.

일반적으로, 만약 코팅 (b), 및 존재한다면 코팅 (c)는 코어 (a)의 양면에 각각 적층된다면 유리하다. 그러나, 바람직하게는 신규 안료는 보호 층의 가능한 예외로 다른 층 및 상기 층을 함유하지 않는다. 보호 층은 상기 정의에 따른 임의의 투명한 유전체, 바람직하게는 고분자량 유기물로 구성될 수 있고, 특히 그의 적층은 코팅 (b)가 바깥면 위에 있다면 유용하다.

따라서, 다른 바람직한 안료는 (b) 및 (b'), 및 (c) 및 (c')는 각각 동일한 조성 및 총 두께를 가지고, 각각 코어 (a)에 대해서로 거울상 대칭으로 배열되는, 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 2층 이상의 코팅 (b) 및 (b'), 및 고체 물질로 구성되는 2층 이상의 다른 코팅 (c) 및 (c')로 이루어진다. 특히 바람직한 안료는 이 조성으로 전적으로 구성되고 임의의 표면 보호 코팅을 갖는다.

임의의 경우에서, 적층된 모든 코팅 뿐 아니라 코어 (a)는 실질적으로 균일한 총 두께를 갖는 안료를 사용하는 것이 항상 바람직하다. 실질적으로 균일하다는 것은 평균 총 두께의 ±2% 이하로 변하는 총 두께를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

본 발명에 따른 적층은 그 자체 공지된 방법, 전형적으로 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해, 또는 어떤 층의 경우에는 그 중에서도 특히 국제 특허 공개 제93/08237호 및 본 명세서에 인용된 다른 문헌에서 기술된 것으로 공지된 습식 화학적 방법으로 행해질 수 있다. 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 대한 일반적인 방법은 숙련자에게 매우 잘 알려져 있다. 이를 방법에서 코팅 공정 동안 압력이 10⁻¹ nm 내지 10⁻⁸ Pa이 되는 진공하에 수행하는 것이 편리하다.

편리하게는, 압력은 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착이 실패하는 상기의 한계치를 초과하면 안된다. 기구에 따라, 이 한계치는 약 10^{-2} 내지 10^{-1} Pa이다. 바람직하게는, 산화 규소를 제외한 금속 산화물은 압력 1.3×10^{-2} 내지 1.3×10^{-3} Pa에서 증착된다.

바람직하게는, 플루오르화물을 습식 화학적으로 회복되고, 바람직하게는 산화물을 습식 화학적으로 또는 증착, 스퍼터링에 의해, 또는 증기상으로부터의 화학적 분리에 의해 회복되지만, 물론 숙련자에게 공지된 다른 코팅 방법이 또한 사용될 수 있다.

특히 바람직하게는, 산화 규소는 산소 존재하에 규소 금속의 증착에 의해 회복된다. 증착을 위해, 절대적으로 순수할 필요 없는 규소는 유도에 의해 또는 전자총을 사용하여 감압하에 절대적으로 순수할 필요 없는 기체 (분자) 산소의 존재하에, 그리고 고온, 예를 들어 500°C 내지 2000°C 의 범위에서 회복시키기 위한 기재 근처에 가열시킨다.

놀랍게도, 주어진 증착 속도에서 산소에 대한 규소의 비는 산소 분압을 조정함으로써 정밀하게 조절할 수 있다는 것을 밝혀냈다. 산소 분압 약 3.0×10^{-4} Pa에서 증착 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 는 화학식 $\text{SiO}_{0.25}$ 의 코팅을 형성하고, 약 1.8×10^{-3} Pa까지 약간 증가된 산소 분압에서 화학식 $\text{SiO}_{0.95}$ 의 코팅을 얻고, 산소 분압 약 1.9×10^{-3} Pa에서 화학식 $\text{SiO}_{1.0}$ 의 코팅을 얻는다. 화학식 $\text{SiO}_{1.5}$ 의 코팅은 산소 분압 약 5×10^{-3} Pa를 필요로 한다. 반대로, SiO_2 를 주성분으로 하는 이들 코팅은 편리하게는, 1.0×10^{-2} Pa 이상, 바람직하게는 2.0×10^{-2} Pa 이상이 되어야 하는 실질적으로 더 높은 산소 분압에서만 얻는다 (물론 사용된 기구의 최대로 허용되거나 또는 추천되는 작동 압력을 초과하면 안된다). 또한, SiO_2 의 코팅은 규소 금속 대신 SiO 또는 SiO_2 로부터 출발하여 증착시킬 수 있고, 또한 이 경우에서 산소 분압은 1.0×10^{-2} Pa 미만일 수 있다.

따라서, 또한 본 발명은 기재를 산소 분압 3.0×10^{-4} 내지 1.8×10^{-3} Pa에서 기체 산소 존재하에 규소 금속의 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 코팅으로 회복시키는 방법에 관한 것이다. 기재는 회복되거나 또는 회복되지 않은 안료 코어 또는 $200 \mu\text{m}$ 보다 큰 치수가 하나 이상인 실질적으로 평활한 표면을 갖는 기재일 수 있다.

규소 금속으로 구성되는 코팅 (c') 뿐 아니라 코팅 (b)는 산소 분압이 코팅 (c)로 코팅 (b)의 전이 동안 변화되는 산소 존재하에 즉시 연속적으로 적층되는 특히 바람직한 증착의 변형이 특히 유리하다.

따라서, 또한 본 발명은

- 코팅 (b")의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95이고,
- 코팅 (c")의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 1.0 내지 2.0이며,
- 산소 분압이 코팅 공정 도중에 변화되는,

기체 산소 존재하에 규소 금속의 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해 각각 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 2종의 코팅 (b") 및 (c")로 기재를 코팅하는 방법에 관한 것이다.

바람직하게는, 코팅 (b") 및 (c")의 굴절률은 0.1 이상 정도로 서로 다르다. 기재에 대한 코팅 (b") 및 (c")의 상대적 배열은 임의의 순서가 될 수 있고, 산소 분압이 적층 공정의 과정에서 올라가거나 낮아지는 것에만 의존한다. 일반적으로, 변화되는 산소 분압은 3.0×10^{-4} Pa 내지 2.0×10^{-2} Pa 이상의 범위이고, 목적하는 규소에 대한 산소의 몰비에 따라 코팅 (b") 및 (c") 사이에 놓여 있는 한계치는 약 1.8×10^{-3} 내지 1.9×10^{-3} Pa이다.

신규 안료를 제조하기 위해, 예를 들어 시판되는 별크 재료의 형태인 코어 입자, 예를 들어 전형적으로 알루미늄 박으로부터 그를 뚫음으로써 또는 종래의 분무 또는 분쇄 기술에 의해 간단한 방법으로 생성될 수 있는 운모 또는 알루미늄 작은 판을 사용하는 것은 가능하다. 그러나, 실질적으로 표면은 지방 또는 다른 필름이 없는 것을 주의해야 한다. 비습식 화학적 방법에 의한 별크 재료의 코팅은 유럽 특허 제33 457호, 독일 특허 제38 13 335호 또는 유럽 특허 제571 836호에 기술된 바와 같이, 예를 들어 유동화 베드 반응기에서 행한다.

그러나, 또한 안료 코어는 벨트 위에 연속 층으로 또한 형성되는 벨트 공정으로 신규 안료를 제조하는 것은 가능하다. 모든 코팅이 적층될 경우, 전체 다중 코팅은 벨트로부터 박리될 수 있고, 안료 입자는 크기로 분쇄된다. 이와 같은 공정은 숙련자에게 잘 알려져 있고 그의 양호한 서술은 그 중에서도 특히 미국 특허 제5 135 812호 및 국제 특허 공개 제93/08237호에서 또한 얻어진다.

금속성 뿐 아니라 투명한 반사성 코어 물질의 경우에서 원칙적으로 그의 공지된 임의의 코팅 방법을 사용하는 것은 가능하다.

신규 안료는 빛나고, 매우 짙고, 밝은 (발광성) 색깔을 띠므로, 종래의 투명한 안료, 전형적으로 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈, 디옥사진, 페릴렌, 이소인돌리논 등과 같은 유기 안료와 배합되는데 매우 특히 적합하다. 이 경우에서, 투명한 안료는 배합 안료의 색깔과 유사한 색깔을 가질 수 있다. 그러나, 특히 흥미로운 배합 효과는 투명한 안료의 색깔 및 배합 안료의 색깔이 보색이라면 유럽 특허 제388 932호 또는 유럽 특허 제402 943호에 따라 얻어진다.

코팅이 각 층 두께 및 굴절률을 기준으로 간접 현상을 일으키는 본 발명의 두 번째 실시양태의 신규 안료는 높은 각 색도를 갖는다. 그러나, 놀랍게도, 다른 신규 안료는 각 층 두께 및 굴절률을 기준으로 무시할 수 있는 각 색도를 얻는 안료들 중에서 대단히 양호한 착색을 또한 가진다. 본 발명의 모든 안료는 고분자량 유기물을 착색시키는데 우수하게 사용될 수 있다.

신규 안료 또는 안료 조성물이 사용될 수 있는 착색을 위한 고분자량 유기물은 천연 또는 합성 원료일 수 있다. 통상, 고분자량 유기물은 물 분자량 약 10^3 내지 10^7 g/mol 이상을 갖는다. 예를 들어, 언급된 물질은 천연 수지, 건조유, 고무 또는 카세인, 또는 염소화된 고무, 오일 개질된 알카드 수지, 비스코스, 셀룰로스 에스테르 또는 셀룰로스 에스테르, 전형적으로 에틸셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 아세토부티레이트 또는 니트로셀룰로스와 같은 것으로부터 유도된 천연 물질, 그러나 특히 바람직하게는, 예를 들어 중합 반응, 중축합 반응 또는 중부가 반응에 의해 얻어지는 것과 같은 완전히 합성 유기 중합체(듀로플라스틱 및 열가소성 물질)일 수 있다. 바람직하게는, 중합 수지 군으로 언급되는 물질은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌과 같은 폴리올레핀 및 또한 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 또는 부타디엔의 중합체와 같은 치환된 폴리올레핀뿐 아니라 특히, ABS 또는 EVA와 같은 인용된 단량체의 공중합체이다.

중부가 수지 및 중축합 수지 군으로 언급되는 축합물은 말레이네이트 수지와 같은 불포화 축합물 뿐 아니라, 알카드 수지와 같은 포화 축합물을 포함하는, 포름알데히드와 페놀의 축합물, 소위 페놀플라스틱, 및 포름알데히드와 우레아, 티오우레아 및 멜라민의 축합물, 소위 아미노플라스틱, 페인트 수지로 사용되는 폴리에스테르, 및 또한 선형 폴리에스테르 및 폴리아미드, 폴리우레탄 또는 실리콘이다.

인용된 고분자량 화합물은 가소성 화합물 또는 용융물의 형태로 단독으로 또는 혼합물로 얻어질 수 있다. 또한, 이들은 페인트 또는 인쇄 잉크에 대한 결합제 또는 필름 형성제, 전형적으로 가열된 아마인유, 니트로셀룰로스, 알카드 수지, 멜라민 수지 및 우레아/포름알데히드 수지 또는 아크릴 수지로 용해된 형태로 그의 단량체의 형태 또는 중합 상태로 얻어질 수 있다.

그의 최종 사용 조건에 따라, 토너로서 또는 제제의 형태로 신규 배합 안료 또는 배합 안료 조성물을 사용하는 것이 편리하다. 적층의 조절 공정 또는 목적에 따라, 배합 안료가 고분자량 유기물, 특히 폴리에틸렌을 착색하는데 사용될 경우 연효과를 가지지 않는다면, 특정 양의 질감 개량제를 배합 안료에 조절 공정 전 또는 후에 가하는 것이 유리할 수 있다. 바람직하게는, 언급된 질감 개량제는 탄소 원자수 18 이상의 지방산, 전형적으로 스테아르산 또는 베렌산, 또는 아미드 또는 그의 금속 염, 바람직하게는 Mg 염 뿐 아니라, 가소제, 왁스, 아비에트산, 콜로포늄 비누화물과 같은 콜로폰산, 알킬 페놀 또는 지방족 알콜, 전형적으로 스테아릴 알콜 또는 1,2-도데칸디올과 같은 탄소 원자수 8 내지 22의 지방족 1,2-디히드록시 화합물, 및 또한 개질된 콜로포늄 말레이네이트 수지 또는 푸마르산 콜로포늄 수지일 수 있다. 질감 개량제는 최종 생성물을 기준으로, 바람직하게는 0.1 내지 30 중량%, 특히 2 내지 15 중량%의 양으로 가한다.

신규 배합 안료는 임의의 염색으로 유효한 양으로 고분자량 유기물에 가해질 수 있다. 착색되기 위해 편리한 조성물은 고분자량 유기물과, 고분자량 유기물을 기준으로 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%의 신규 안료로 이루어지는 것이다. 실제로 농도 약 10 중량%를 사용하는 것이 종종 가능하다.

유기물을 착색하기 위해, 신규 배합 안료는 단독으로 사용될 수 있다. 그러나, 또한 신규 배합 안료에 부가하여 다른 색조 또는 색깔 배합을 얻기 위해 임의의 양으로 흰색, 유색, 검정색 또는 배합 안료와 같은 다른 발색 성분을 가하는 것은 가능하다. 바람직하게는, 신규 배합 안료와의 혼합물로 사용되는 착색된 안료는 고분자량 유기물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 총량으로 사용된다. 특히 높은 각 색도는 배합 안료의 착색 및 착색된 안료의 착색은 측정 각 10. 에서 색상의 차이 (ΔH^*) 20 내지 340, 바람직하게는 150 내지 210을 갖는, 신규 배합 안료와 다른 색깔, 바람직하게는 보색의 착색된 안료와의 바람직한 배합으로 얻어진다.

바람직하게는, 신규 배합 안료는 투명한 착색 안료와 배합되고, 언급된 투명한 안료는 신규 배합 안료와 동일한 매질에서 또는 근접한 매질 중에 있을 수 있다. 배합 안료 및 착색된 안료가 근접 매질 중에 존재하는 배열의 예는 다중 배합 착색이다.

전형적으로, 고분자량 유기물을 신규 배합 안료로 착색시키는 것은 롤, 또는 호합 또는 분쇄 기구를 사용하여 임의로 마스터배치의 형태의 이와 같은 안료를 이를 기재와 혼합함으로써 행해진다. 이어서, 착색된 물질은 칼렌더링, 성형, 압출, 코팅, 캐스팅 또는 사출 성형과 같은 그 자체 공지된 방법에 의해 목적하는 최종 모양으로 된다. 플라스틱 산업에서 통상 사용되는 모든 첨가물은 안료를 중합체 중으로 혼입하기 전 또는 후에 통상의 양으로 혼입시킬 수 있다. 특히, 깨지지 않는 성형물을 생성하기 위해 또는 그의 깨짐성을 감소시키기 위해, 성형 전에 가소제, 전형적으로 포스페이트, 프탈레이트 또는 세바케이트를 혼입시키는 것은 바람직하다.

페인트 및 인쇄 잉크를 착색시키기 위해, 고분자량 유기물 및 신규 배합 안료는 원한다면, 충진제, 다른 안료, 건조제 또는 가소제와 같은 종래의 첨가물과 함께 통상의 유기 용매 또는 용매 혼합물 중에 미세하게 분산시키거나 또는 용해시킨다. 이는 각 성분을 단독으로 또는 몇 가지 함께 분산시키거나 또는 용해시키고, 이어서 모든 성분을 함께 합하여 또한 행해진다.

신규 배합 안료를 착색되는 고분자량 유기물 중으로 분산시키고 신규 안료 조성물을 가공시키기 위해, 비교적 약한 전단력만이 배합 안료가 더 작은 조각으로 나누어지지 않도록 일어나는 조건을 관찰하는 것이 바람직하다. 허용 가능한 전단력은 고분자량 유기물 중에서 온화한 분산이 일반적으로 숙련자에게 잘 알려진 코어(a)에 대해 허용 가능한 전단력에 다소 해당한다.

예를 들어, 가소성 물질, 페인트 또는 인쇄 잉크, 바람직하게는 페인트 또는 인쇄 잉크 및, 특히 바람직하게는 페인트 중에서 얻은 색은 우수한 특징, 특히 높은 채도, 높은 밝기 및 우수한 견뢰도 특성에 의해, 간접 안료의 경우에서 또한 높은 각 색도에 의해 구별된다.

착색되는 고분자량 유기물은 페인트, 바람직하게는 특정 페인트, 매우 특히 바람직하게는 자동차 락카이다.

다음 실시예는 본 발명을 더 상세히 설명한다.

실시예 1-4:

표적 물질로 사용된 유리 평판 4x4 cm를 서로 다른 삽입물을 전자총을 사용하여 선택적으로 증발시키는 진공실 (BAK 600, Balzers AG)에 두었다. 잔여 질소압 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa 및 속도 0.3 nm·s⁻¹ 하에 금속 알루미늄 50 nm 층을 가해진 알루미늄으로부터 먼저 적층시키고, 연속적으로 순수 산소압 p_x Pa 및 속도 0.2 nm·s⁻¹ 하에 조성물 SiO_x의 d_x nm 및 실질적으로 비결정질 층을 가해진 규소 (BD 481173-T, 1-5 nm, Balzers AG)로부터 그 위에 피복시켰다.

층은 모든 시각하에 빛나는 색깔을 나타냈다.

SiO_x 층의 층 두께 d_x 는 마이크로스캐너를 사용하여 결정하고, SiO_x 층의 화학양론적 값 x는 ESCA에 의해 결정하고, 반사 색깔 (CIE-L*C*h)는 시각 10 °하에 표준 발광체 D₆₅로 조사하여 결정하였다.

실시예	p_x [$\times 10^{-3}$ Pa] (O_2 압)	d_x [nm] (층 두께)	SiO _x 의 x (화학양론적 값)	L* (밝기)	C* (채도)	h (색상)
1	0.35	104	0.35	65	50	359
2	1.00	100	0.82	86	71	90
3	0.55	101	0.43	82	54	70
4	0.55	90	0.43	82	41	70

주의 : 사용된 기구에 따라, ESCA 값은 약 20 % 이하의 상대적 부정확도를 가질 수 있다.

실시예 5-11:

표적 물질로 사용된 유리 평판 4x4 cm를 서로 다른 삽입물을 전자총을 사용하여 선택적으로 증발시키는 진공실 (BAK 600, Balzers AG)에 두었다. 잔여 질소압 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa 및 속도 0.3 nm·s⁻¹ 하에 금속 알루미늄 50 nm 층을 가해진 알루미늄으로부터 먼저 적층시키고, 연속적으로 산소압 6×10^{-3} Pa 및 속도 0.2 nm·s⁻¹ 하에 SiO₂의 d_2 nm 층을 가해진 이산화 규소 (BD 481689-T, Balzers AG: 99.9 %의 SiO₂)로부터 그 위에 피복시켰다. 이어서, p_x Pa 까지 감압된 산소압 및 속도 0.2 nm·s⁻¹ 하에 조성물 SiO_x의 d_x 및 실질적으로 비결정질 층을 가해진 규소 (BD 481173-T, 1-5 nm, Balzers AG)로부터 그 위에 피복시켰다.

층은 모든 시각하에 빛나는 색깔을 나타냈다.

SiO₂ 층의 층 두께 d_2 및 SiO_x 층의 d_x 는 마이크로스캐너를 사용하여 결정하고, SiO_x 층의 화학양론적 값 x는 ESCA에 의해 결정하고, 반사 색깔 (CIE-L*C*h)는 시각 10 °하에 표준 발광체 D₆₅로 조사하여 결정하였다.

실시예	d_2 [nm] (층 두께)	d_x [nm] (층 두께)	p_x [$\times 10^{-3}$ Pa] (O_2 압)	SiO _x 의 x (화학양론적 값)	L* (밝기)	C* (채도)	h (색상)
5	118	101	0.5	0.43	76	24	175
6	155	101	0.55	0.43	82	44	134
7	118	90	0.55	0.43	63	30	290
8	155	90	0.55	0.43	79	44	147
9	125	55	0.5	0.41	89	49	71
10	155	55	0.5	0.41	90	48	73
11	197	55	0.5	0.41	83	27	197

특히, 시각에 따라, 분홍색 내지 녹색으로 보여지는 실시예 5, 6, 7 8 및 11의 표본의 각 색도가 두드러진다.

실시예 11의 생성물은 서로 다른 시각으로 측정하였다.

실시예	측정 각	색깔	L^* (밝기)	C^* (채도)	h (색상)
11	10 °	녹색을 띠	83	27	197
11	15 °	푸른색을 띠	82	23	211
11	45 °	분홍색	74	32	339
11	75 °	황색	84	44	93

실시예 12-13:

실시예 11을 반복하지만, 알루미늄을 티타늄 또는 몰리브데늄으로 대치하였다.

금속	d_2 [nm] (총 두께)	d_x [nm] (총 두께)	p_x [$\times 10^{-3}$ Pa] (O_2 압)	SiO_x 의 x (화학양론적 값)	L^* (밝기)	C^* (채도)	h (색상)
Ti	195	55	0.5	0.41	70	47	208
Mo	195	55	0.5	0.41	62	43	225

실시예 14-15:

실시예 10을 반복하지만, 이산화 규소를 플루오로화 마그네슘 또는 이산화 티타늄으로 대치하였다.

유전체	$d_{diel.}$ [nm] (총 두께)	d_x [nm] (총 두께)	p_x [$\times 10^{-3}$ Pa] (O_2 압)	SiO_x 의 x (화학양론적 값)	L^* (밝기)	C^* (채도)	h (색상)
MgF ₂	160	55	0.5	0.41	87	36	34
TiO ₂	140	55	0.5	0.41	84	25	198

실시예 16-21:

표적 물질로 사용된 유리 평판 4x4 cm를 서로 다른 삽입물을 전자총을 사용하여 선택적으로 증발시키는 진공실 (BAK 600, Balzers AG)에 두었다. 잔여 질소압 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa 및 속도 0.3 nm·s⁻¹ 하에 금속 알루미늄 50 nm 층을 가해진 알루미늄으로부터 먼저 적층시키고, 연속적으로 산소압 p_x Pa 및 속도 0.2 nm·s⁻¹ 하에 조성물 SiO_x 의 d_x nm 및 실질적으로 비결정질 층을 가해진 규소 (BD 481173-T, 1-5 mm, Balzers AG)로부터 그 위에 피복시켰다. 6×10^{-3} Pa 까지 증가된 산소압 및 속도 0.2 nm·s⁻¹ 하에 SiO_2 의 d_2 nm 층을 가해진 이산화 규소 (BD 481689-T, Balzers AG: 99.9 %의 SiO_2)로부터 그 위에 피복시켰다.

층은 모든 시각하에 빛나는 색깔을 나타냈다.

SiO_2 층의 총 두께 d_2 nm 및 SiO_x 층의 d_x 는 마이크로스캐너를 사용하여 결정하고, SiO_x 층의 화학양론적 값 x는 ESCA에 의해 결정하고, 반사 색깔 (CIE-L*C* h)는 시각 10 °하에 표준 발광체 D₆₅로 조사하여 결정하였다.

실시예	d_x [nm] (총 두께)	p_x [$\times 10^{-3}$ Pa] (O_2 압)	SiO_x 의 x (화학양론적 값)	d_2 [nm] (총 두께)	L^* (밝기)	C^* (채도)	h (색상)
16	85	0.45	0.39	125	82	40	85

17	98	0.5	0.41	125	80	42	89
18	113	0.3	0.33	125	76	45	63
19	85	0.45	0.39	197	80	77	83
20	98	0.5	0.41	197	81	80	85
21	113	0.3	0.33	197	73	67	61

실시예 23-34:

실시예 5-13 및 16-21을 반복하지만, 이산화 규소 층을 증착시키기 위한 출발 물질로 사용된 이산화 규소를 산소 분압 2.0×10^{-3} Pa에서 규소 금속으로 대치하였다. 결과를 실시예 5-13 및 16-21과 비교하였다.

실시예 35:

표적 물질로 사용된 셀룰로스 아세테이트 박의 조각 10x30 cm 및 75 μm (AG 311075, Goodfellow Inc.)을 서로 다른 삽입물을 전자총을 사용하여 선택적으로 증발시키는 진공실 (BAK 600, Balzers AG)에 두었다. 연속적으로, 다음 층:

-산소압 6×10^{-3} Pa 및 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 이산화 규소로부터의 SiO_2 100 nm 층,

-산소압 0.5×10^{-3} Pa 및 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 규소로부터의 $\text{SiO}_{0.41}$ 조성의 100 nm 층,

-잔여 질소압 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa 및 속도 $0.3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 알루미늄으로 부터의 금속 알루미늄 50 nm 층,

-산소압 0.5×10^{-3} Pa 및 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 규소로부터의 $\text{SiO}_{0.41}$ 조성의 100 nm 층,

-산소압 6×10^{-3} Pa 및 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 이산화 규소로부터의 SiO_2 조성의 100 nm 층

을 그 위에 적층시켰다.

이 작업을 목적하는 층표면이 피복될 때까지 각 시간에 셀룰로스 아세테이트 박의 새로운 조각을 사용하여 수회 반복하였다. 이어서, 모든 셀룰로스 아세테이트 박 조각을 실온에서 물로 채워진 초음파조에서 함께 처리하였다. 생성된 혼탁액을 여과하고, 얻어진 생성물을 물로 세척하고 건조시켜, 빛나는 황색 안료 분말을 얻었다.

실시예 36:

페인트 성분들: 실시예 31에 따라 얻어진 안료 1.0 g; 부탄올/크실렌 2:1 중의 20 %의 셀룰로스 아세토부티레이트 (등록 상표 CAB 531.1, Eastman Chem.) 41.0 중량 부, 지르코늄 옥토에이트 1.5 중량 부, 등록 상표 Solvesso 150* (ESSO) 18.5 중량 부, 부틸 아세테이트 21.5 중량 부 및 크실렌 17.5 중량 부로 구성되는 CAB 용액 13.4 g; 폴리에스테르 수지 (등록 상표 Dynapol H700, Dynamit Nobel) 5.0 g; 및 멜라민 수지 (등록 상표 Maprenal MF 650, Hoechst) 0.6 g을 1500 rpm에서 60 분 동안 분산제 (등록 상표 Dispermat) 중에 함께 분산시켰다.

이와 같이 얻어진 페인트를 적절한 표면 (검정색/흰색 줄무늬 마분지, Leneta Co.)에 필름 연신 기구로 적층시키고 (습윤 필름 두께 100 μm), 실온에서 30 분의 섬광 시간 후, 130 °C에서 30 분 동안 테웠다.

우수한 내광 및 내후 견뢰도 뿐 아니라 뚜렷한 금속성 색감을 갖는 가장 좋은 빛나는 색조를 얻었다.

실시예 37:

실시예 36을 반복하지만, 실시예 35와 유사한 다음 순서의 층:

-산소압 1.0×10^{-3} Pa 및 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 규소로부터의 $\text{SiO}_{0.82}$ 조성의 100 nm 층,

-잔여 질소압 $\leq 1 \times 10^{-3}$ Pa 및 속도 $0.3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 알루미늄으로부터의 금속 알루미늄 50 nm 층,

-산소압 1.0×10^{-3} Pa 및 속도 $0.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 하에 가해진 규소로부터의 $\text{SiO}_{0.82}$ 조성의 100 nm 층,

을 갖는 안료 위에 적층시켰다.

우수한 내광 및 내후 견뢰도를 갖는 빛나는 황색 착색을 얻었다.

발명의 효과

본 발명은 안료들이 혼입되고 평면 및 경사 시각 사이의 색깔 차이가 육안으로 가능한 크게 되어야 하는 (높은 각 색도) 매질에 모든 시각 하에 매우 짙고 밝은 색깔을 제공하는 고 등급 배합 안료를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 실질적으로 투명하거나 또는 금속성의 반사성 물질로 구성되는 코어, 및

(b) 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 하나 이상의 코팅을 포함하고, 코팅 (b)의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 착색 안료.

청구항 2.

제1항에 있어서, 코어는 작은 판(platelet) 형태이고, 길이 1 내지 200 μm , 너비 1 내지 200 μm 및 두께 0.01 내지 5 μm 인 안료.

청구항 3.

제1항에 있어서,

(a) 실질적으로 투명하거나 또는 금속성의 반사성 물질로 구성되는 코어,

(b) 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 하나 이상의 코팅, 및

(c) 코어 (a) 위에 코팅 (b)과 동일한 면에 적층되고, 조성이 코팅 (b)의 조성과 다른 임의의 고체 물질로 구성되는 하나 이상의 추가 코팅을 코어 (a)에 대해 코팅 (b) 및 (c)의 임의의 상대적 배열로 함유하고, 코팅 (b)의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 안료.

청구항 4.

제1항에 있어서, 코어 (a) 뿐 아니라 궁극적으로 그 위에 적층된 모든 코팅이 실질적으로 균일한 층 두께를 갖는 안료.

청구항 5.

규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 1종 이상의 산화 규소 층을 포함하는, 실질적으로 평활한 표면을 가지고 200 μm 보다 큰 치수가 하나 이상인 피복된 투명하거나 또는 금속성의 반사성 기재.

청구항 6.

산소 분압 $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 내지 $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 에서 기체 산소 존재하에 규소 금속의 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해, 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95인 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 코팅으로 기재를 피복시키는 방법.

청구항 7.

-코팅 (b")의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 0.25 내지 0.95이고,

-코팅 (c")의 규소에 대한 산소의 몰비가 평균값으로 1.0 내지 2.0이며,

-산소 분압이 코팅 공정 도중에 변화되는,

기체 산소 존재하에 규소 금속의 진공 증발, 스퍼터링 또는 화학적 증착에 의해, 각각 1종 이상의 산화 규소를 주성분으로 하는 2층의 코팅 (b") 및 (c")로 기재를 피복시키는 방법.

청구항 8.

고분자량 유기물, 및 고분자량 유기물을 기준으로 하여 0.1 내지 30 중량%의 제1항에 따른 안료를 포함하는 착색된 조성물.

청구항 9.

제1항에 따른 안료를 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자량 유기물의 착색 방법.