

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2000-7002744	(65) 공개번호	10-2001-0024014
(22) 출원일자	2000년03월15일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년03월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/006508	(87) 국제공개번호	WO 1999/20695
국제출원일자	1998년10월14일	국제공개일자	1999년04월29일

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 19746067.4 1997년 10월 17일 독일(DE)

(73) 특허권자 메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다틀스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 슈미트크리스토프
독일데-65830크리프텔타우누스스트라세33아

프파프게르하르트
독일데-64839뮌스터트라우테나우어스트라세41

샹크크리스티나
독일데-64367위헤탈반호프스트라세39

쇼엔사비네
독일데-64287다름스타트군돌프스트라세25

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 이동욱

(54) 간섭 안료

요약

본 발명은 (A) 굴절률(n)이 2.0 이상인 코팅,

(B) 굴절률(n)이 1.8 이하인 무색 코팅,

- (C) 고굴절률의 비흡수성 코팅, 및
- (D) 필요에 따라 외부 보호층을 포함하는

총 배열을 하나 이상 포함하는, 다중 코팅된 소판형 기재에 기초한 간섭 안료에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 다중 코팅된 소판형 기재에 기초한 간섭 안료에 관한 것이다.

광택성 안료 또는 특수효과 안료는 많은 산업 분야 특히, 자동차 광택, 장식적인 코팅, 플라스틱, 페인트, 인쇄 잉크 및 화장품 제제 분야에 사용된다.

배경기술

둘 또는 그 이상의 간섭 색상들 간의 각도에 따른 색채 변화를 나타내는 광택성 안료는 오색으로 번쩍여 자동차 광택 및 중요한 위조방지문서와 관련하여 특별한 관심을 갖게 한다. 다중 코팅된 소판형 기재에 기초한 이러한 종류의 안료들은 공지되어 있다.

간섭 안료들은 대체적으로 50 내지 300nm 두께의 고굴절 금속 산화물이나 금속 산화물 혼합물로 코팅된 200 내지 1000nm 두께를 갖는 소판형 기재로 이루어져 있다. 이러한 색소들의 편광성은 결정적으로 금속 산화물층의 굴절률에 의하여 결정된다. 고밀도 및 최적에 균일한 굴절률의 금속 산화물 층을 만들기 위해 화학적 증착(CVD) 또는 물리적 증착(PVD)을 이용할 수 있으며, 또한 금속 산화물을 미분된 소판형 기재에 증착시키는 것은 예를 들어 DE 14 67 468호 및 DE 20 09 566호에 기재된 바와 같이 기재의 존재하에 수산화나트륨 용액에 대하여 수용성 대개는 액상인 산성 금속 염 용액으로 적정함으로써 종종 완성된다.

증착기술의 단점은 고비용이 수반된다는 점이다. 예를 들면, 미국특허 제4,434,010호에는, 알루미늄과 같은 굴절성 금속의 가운데층, 및 이산화티탄 및 이산화규소와 같이 각각이 고굴절률 및 저굴절률을 갖는 2개의 투명한 유전성 물질이 교대하는 총 배열의 다중 간섭 안료가 개시되어 있다. 이 다중 안료는 위조방지 보안물에 주로 사용되고 있다.

JP H7-759호에는 기재가 이산화티탄과 이산화규소가 교대하는 층으로 코팅된 금속성 광택을 갖는 다중 간섭 안료가 개시되어 있다. 이 기재는 금속으로 코팅된 알루미늄, 금이나 은 또는 운모나 유리의 박편을 포함한다. 그러나 간섭 안료의 특징적이고 바람직한 두께 효과는 발생될 수 없다. 이는 중심부를 형성하는 금속 층에서의 빛의 전체 굴절 때문이다. 결론적으로, 간섭 효과는 금속 층에 위치한 층에만 한정하여 나타난다. 더 나아가, 기재의 투명성 결여는 적용-관련 배합물중의 또 다른 안료들과의 조합에 대한 다양한 가능성을 크게 제한한다.

미국특허 제3,438,796호와 미국특허 제 5,135,812호에는 예를 들어, 중앙의 불투명 알루미늄 필름의 양측면에 이산화규소 또는 불화 마그네슘과 같이 저굴절률을 갖는 유전성 필름과, 크롬 또는 알루미늄 필름과 같은 반투명성 금속 필름이 교대로 있는 금속 광택성 안료들이 개시되어 있다. 상기 제조 방법으로 인해 이러한 안료들의 중앙 금속 필름은 상부와 하부가 소판들로 코팅되어 있는 반면에 측면부위는 깨져 있고 매질에 노출되어 있다.

DE 44 05 494호, DE 44 37 753호, DE 195 16 181호 및 DE 195 15 988호에는 화학적 증착(CVD) 또는 습식-화학 기술을 이용하여 저굴절률의 금속 산화물 층과, 또한 이산화규소 층과 비선택적으로 흡수하는 고굴절률의 금속 산화물 층 또는 금속 층으로 금속 소판들, 특히 알루미늄 박편을 코팅시킴으로써 제조된 광택 안료들이 개시되어 있다.

금속 기재에 기초한 광택성 안료들은 우수한 불투명성을 포함한 우수한 성능을 갖지만, 제품상에서, 예컨대 페인트중에서 종종 원치 않는 "경질"의 금속성 광택이 나타난다.

이러한 "경질"의 금속성 광택을 갖지 않는 투명한 소판형 기재에 기초한 광택성 안료들은 WO 93/12182호의 목적 대상이다. 운모 박편들은 이산화티탄(TiO_2)과 같은 고굴절률의 금속 산화물 층과 비선택적 흡수층으로 피복되어 있다. 이러한 안료들을 직접 보았을 때, 이산화티탄(TiO_2)의 두께에 따라 관측 각도가 기울여짐에 따라 점점 얇어지고 결국 회색이나 흑색으로 뒤바뀌는 특정 간접 색채를 나타낸다. 이 간접 색채는 변하지 않지만 채도가 감소되는 것이 발견된다.

JP 1992/93206호는 불투명 금속 층 및 이산화규소(SiO_2)와 이산화티탄(TiO_2)의 교대층으로 피복된 유리 박편 또는 운모 입자들에 기초한 광택성 안료를 청구하고 있다.

EP 0 753 545호에는 고굴절률을 갖는 다중 코팅되고 비금속성인 소판형 기재에 기초한 광택성 안료들이 가시광선에 적어도 반투명하고 저굴절률을 갖는 무색 코팅 및 선택적이거나 비선택적으로 흡수하는 반사 코팅을 포함하는 한층 이상의 조합체를 갖는다. 이 발명의 단점은 기술적으로 매우 복잡하며 제조공정이 고가이며 원하는 품질의 안료를 재생산하는데 있어 종종 어려움이 있다는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 강한 간접 색채 및/또는 좋은 성능과 동시에 간단한 방법으로도 제조가능하며 각도 의존성이 강한 간접 색채를 갖는 실질적으로 투명한 간접 안료를 제공하는데 있다.

놀랍게도, 특별한 광학적 효과를 달성하는 수단으로 특정 배열의 광학적으로 기능적인 층을 포함하며, 다중 코팅된 소판형 기재에 기초한 간접 안료는 지금까지 발견된 바가 없었다.

따라서 본 발명은

- (A) 굴절률(n)이 2.0 이상인 코팅,
- (B) 굴절률(n)이 1.8 이하인 무색 코팅,
- (C) 고굴절률을 갖는 비흡수성 코팅,
- (D) 필요에 따라 외부 보호층을 포함하는 층 배열을 하나 이상 포함하는, 다중 코팅된 소판형 기재에 기초한 간접 안료를 제공한다.

또한, 본 발명은 페인트, 라카, 인쇄용 잉크, 플라스틱, 세라믹 재료들, 유리 및 화장품 제제에서의 본 발명의 안료의 용도도 제공한다.

본 발명의 다중 안료를 위한 적절한 기본 기재는 첫째 불투명하며 둘째로 투명한 소판형 물질이다. 바람직한 기재로는 필로실리케이트 (phyllosilicates)와 금속 산화물로 코팅된 소판형 물질이다. 특히 적합한 것으로는 천연 및 합성 운모, 활석, 카울린, 소판형 철 산화물, 비스무쓰 옥시클로라이드, 유리박편, 이산화규소(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3)나 이산화티탄(TiO_2), 합성된 세라믹 박편, 담체-부재의 합성 소편(carrier-free synthetic platelets), LCP들이나 다른 필적할 수 있는 재료들이 있다.

기본 기재 그 자체의 크기는 중요하지는 않으나 특정 목표에 맞출 수는 있다. 대체적으로, 소판형 기재는 0.1 내지 $5\mu m$ 의 두께, 특별히 0.2 내지 $4.5\mu m$ 의 두께를 갖는다. 다른 2차원의 크기는 대개 1 내지 $250\mu m$ 의 두께, 바람직하게는 2 내지 $200\mu m$, 특히 5 내지 $50\mu m$ 이다.

기본 기재위의 각각 고굴절률 및 저굴절률을 갖는 층들의 두께는 안료의 광학성에 있어 필수적인 요소이다. 진한 간접 색채의 안료를 얻기 위해서는 개개층의 두께는 서로 다른 상호간에 정확히 조정되어야 한다.

만약에 n 이 박층의 굴절률이고 d 가 그 두께라고 한다면, 이 층의 간접 색채는 $n \times d$ ($n \times d =$ 편광두께)로 정의된다. 반사광과 수직광이 만나는 필름으로부터 얻어진 색채는 하기 식과 같은 파장의 광의 강도 및

$$\lambda = 4/(2N-1) \cdot n \cdot d$$

하기 식과 같은 광의 광의 감쇠로부터 기인된다(N은 양수임)

$$\lambda = 2/N \cdot n \cdot d.$$

필름 두께를 증가시켜 생성된 색채의 변화는 간접을 통한 어떠한 광 광장의 증감의 결과이다. 만약에 다층 안료에서 둘 또는 그 이상의 층이 동일한 광학적 두께를 갖는다면, 반사광의 색채는 그러한 층의 수가 증가할수록 그 강도가 증가할 것이다. 이에 덧붙여, 층 두께의 적절한 선택을 통해, 관측 각도의 함수로서 특별히 강한 색채 변화를 얻을 수 있다. 소위 색채 변환(Colour flop)이라 공표된 분야가 개발되었다. 개개의 금속 산화물층의 두께는 그 굴절률과 상관없이 사용분야에 좌우되며 일반적으로는 10 내지 1000nm, 바람직하게는 15 내지 800nm, 특히 20 내지 600nm이다.

본 발명의 광택성 안료는 저굴절률의 무색 코팅(B)와 고굴절률의 코팅(A)를 특징으로 하고, 그 위에 고굴절률의 비흡수성 코팅이 위치한다. 이 안료는 기재에 단층 조합인 (A)+(B)+(C)가 도포되어 있는 경우가 바람직하나, 둘 또는 그 이상의 동일하거나 상이한 층들의 조합을 포함할 수 있다. 색채 변환을 좀 더 강하게 하기 위해서는 본 발명의 안료는 기재에 붙은 모든 층의 두께가 $3\mu\text{m}$ 를 초과하지 않아야 함에도 불구하고 4층 이하의 조합을 포함할 수 있다.

고굴절률의 층(A)은 굴절률(n)이 2.0 이상, 바람직하게는 2.1 이상을 갖는다. 층 물질(A)로서 적합한 물질은 고굴절률을 가지며 필름과 같은 물질이고 기재 입자에 영구적으로 적용될 수 있는, 당업자에게 알려진 모든 재료들이다. 특히 적합한 물질은 TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 과 같은 금속 산화물 또는 이들의 혼합물, 또는 예를 들어, 티탄산 철, 산화철 수화물, 아산화티탄, 산화크롬, 비스무쓰 바나레이트, 코발트 알루미네이트와 같은 고굴절률을 갖는 화합물들의 혼합물 또는 다른 금속 산화물과 이러한 화합물의 혼합물 또는 혼합된 상이 있다.

층(A)의 두께는 10 내지 550nm, 바람직하게는 15 내지 400nm이고 특히 20 내지 350nm이다.

코팅층(B)에 적합한 저굴절률의 무색 물질은 금속 산화물 또는 상응하는 산화물 수화물, 예컨대 SiO_2 , Al_2O_3 , AlO(OH) , B_2O_3 또는 이러한 금속 산화물의 혼합물이다. 층(B)의 두께는 10 내지 1000nm, 바람직하게는 20 내지 800nm, 특히 30 내지 600nm이다.

고굴절률의 비흡수 코팅층(C)에 특히 적합한 물질은 TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , ZnO 및 BiOCl , 및 이들의 혼합물과 같은 무색의 금속 산화물들이다. 층(C)의 두께는 10 내지 550nm, 바람직하게는 15 내지 400nm, 특히 20 내지 350nm이다.

본 발명의 안료속에 4회 이하 반복하여 존재할 수 있는 표준 층 조합인 (A)+(B)+(C)에 덧붙여, 다른 바람직한 구체예가 있다. 예를 들면, 기재(S)와 층(A), 층(A)와 층(B), 층(B)와 (C) 및/또는 층(C)와 상부층(D) 사이에, 본 발명의 안료는 추가의 흡수 또는 비흡수 층[(S1), (A1), (B1), (C1)]을 가질 수 있다. 양층간의 간격은 1 내지 50nm, 바람직하게는 1 내지 40nm, 특히 1 내지 30nm이다.

특별히 바람직한 구체예는 하기의 층조합으로 기재를 코팅하는 것이다.

(S1) 선택적으로 SnO_2

(A) TiO_2 또는 Fe_2O_3

(B) SiO_2

(B1) 선택적으로 SnO_2

(C) TiO_2

(D) 적용과 관련된 최종 코팅

기재에 고굴절률의 층(A) 및 층(C), 저굴절률의 층(B)을 코팅하고, 경우에 따라, 추가의 유색 또는 무색 코팅층을 코팅하여 그 색채, 광택성, 불투명성 및 인식된 색채의 각도의존성을 광범위한 범위 내에서 변화시킬 수 있다.

본 발명의 안료는 미분된 소판형 기재에 매끄러운 표면과 정밀하게 한정된 두께의 고굴절과 저굴절률을 갖는 2개 이상의 간접 층을 생성하여 제조하기가 용이하다.

금속 산화물 층은 습식-화학적 방법(wet-chemical means)에 의하여 적용되는 것이 바람직한데, 전주 광택 안료를 제조하기 위하여 개발된 습식-화학적 코팅 기술(wet-chemical coating technique)을 사용하는 것도 가능하다. 이러한 기술의 예는 예를 들어 DE 14 67 468호, DE 19 59 988호, DE 20 09 566호, DE 22 14 545호, DE 22 15 191호, DE 22 44 298호, DE 23 13 331호, DE 25 22 572호, DE 31 37 808호, DE 31 37 809호, DE 31 51 343호, DE 31 51 354호, DE 31 51 355호, DE 32 11 602호, DE 32 35 017호 또는 그 밖의 특허공보와 다른 간행물에 기재되어 있다.

습식 코팅법에 있어서, 기재 입자들을 물속에 분산시키고, 하나 이상의 가수분해성 금속 염을 가수분해가 되기 쉽고 금속 산화물이나 금속 산화물 수화물이 어떠한 제2의 침전이 없이 소판상으로 직접 침전될 수 있는 pH에서 첨가한다. 이 pH는 대체적으로 염기 및/또는 산의 동시계량에 의한 첨가에 의하여 일정하게 유지된다. 다음으로 이 안료들을 분리제거하여, 세척 및 건조시키고 필요에 따라 하소시키는데, 이때 존재하는 특정 코팅에 따라 하소 온도를 최적화 시킬 수 있다. 대체적으로 하소 온도는 250 내지 1000°C, 바람직하게는 350 내지 900°C이다. 필요에 따라, 개개의 코팅층을 적용한 후 이 안료들을 침전에 의해 추가의 층을 적용하도록 재현탁시키기 전에 분리 제거하고 건조시키고 및 원한다면, 하소시킬 수 있다.

또한 유동상 반응기에서 기상 코팅에 의해 코팅이 이루어질 수 있으며, 이 경우 예를 들면, 전주 광택 안료를 제조하기 위해 EP 0 045 851호 및 EP 0 106 235호에서 제안된 기술을 적절히 사용하는 것도 가능하다.

고굴절률의 금속 산화물로는 바람직하게는 이산화티탄 및/또는 산화 철이 사용되고 저굴절률의 금속 산화물로는 이산화규소가 바람직하다.

이산화티탄층의 적용에 대해서는 미국특허 제3,553,001호에 기재된 기술을 적용함이 바람직하다.

티탄염 수용액을 약 50 내지 100°C로 가열한, 코팅 할 물질들의 혼탁액에 천천히 첨가하고, 예를 들어 암모니아 수용액 또는 알칼리 금속 수산화물 수용액과 같은 염기를 동시계량에 의한 첨가에 의하여 약 0.5 내지 5의 실질적으로 일정한 pH로 유지한다. 이산화티탄(TiO_2) 침전물의 바람직한 층두께에 도달하자 마자 티탄 염 용액과 염기의 첨가를 모두 종료한다.

이러한 소위 적정 공정이라는 기술은 티탄 염이 과도하게 사용되는 것을 피할 수 있다는 점에서 주목할 만하다. 단위 시간 당 수화된 이산화티탄으로 일정하게 코팅하는데 필요한 양 및 단위 시간당 코팅될 입자의 유효한 표면적에서 수용할 수 있는 양만을 가수분해시 첨가함으로써 적정공정은 이루어진다. 그러므로, 코팅될 표면에 침전되지 않은 수화된 이산화티탄 입자들은 생성되지 않는다.

이산화규소 층의 적용은 예를 들어 다음과 같이 이루어질 수 있다. 칼륨 또는 나트륨 실리케이트 용액을 약 50 내지 100°C로 가열한, 코팅될 기재의 혼탁액에 계량 첨가한다. pH는 염산, 질산 또는 황산과 같은 희석된 무기산을 동시첨가하여 약 6 내지 9로 일정하게 유지한다. 이산화규소의 희망하는 층 두께가 도달되자 마자 실리케이트 용액의 첨가를 중지한다. 이 배치(batch)는 연속적으로 약 0.5시간을 교반시킨다.

빛에 대한 안정성이나 기후에 대한 안정성을 향상시키기 위해서는 사용 분야에 따라, 최종 안료에 코팅-후 공정 또는 후처리 공정을 하는 것이 종종 권장된다. 적절한 이와 같은 공정으로는 예를 들면 DE-C 22 15 191호, DE-A 31 51 354호, DE-A 32 35 017호 또는 DE-A 33 34 598호에 기재되어 있다. 이러한 코팅-후 공정은 화학적 안정성을 좀더 증가시키거나 또는 특히 다른 매개체로의 혼입과 같은 안료의 처리를 용이하게 한다.

본 발명의 안료는 다수의 색채 시스템, 바람직하게는 라카, 페인트 및 특히, 보안용 인쇄 잉크와 같은 인쇄 잉크 분야에 적합하다. 복사가 불가능한 광학 효과때문에 본 발명의 안료는 특히, 지폐, 수표, 수표카드, 신용카드, 신분증명카드와 같은 중요한 위조방지 문서들의 제조에 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 안료는 종이 및 플라스틱의 레이저표시 및 예를 들어 온실 필름과 같은 농업분야에 적용이 가능하다.

따라서, 본 발명은 페인트, 인쇄용 잉크, 라카, 플라스틱, 세라믹 재료와 유리제품 및 화장품 제제용 배합물에서의 안료의 용도를 제공한다.

물론, 보다 다양한 적용을 위하여 이 다층 안료들은 다른 안료들, 예를 들면, 투명하고 차폐된 백색, 유색 및 흑색 안료 및 소판형 산화철, 유기 안료, 홀로그래픽 안료, LCP(액정 중합체, Liquid crystal polymers) 및 금속 산화물로 코팅된 운모와 이산화규소 소판들 등에 기초한 통상의 투명한 유색 및 흑색의 광택성 안료들과의 블랜드로 유리하게 사용될 수 있다. 이 다층성 안료들은 통상의 시판 안료들과 증량제(extender)와 어떠한 비율로도 혼합될 수 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 설명하고자 함이지 이에 대하여 어떠한 제한을 두고자 함이 아니다.

실시예

실시예 1

탈이온수 2 ℓ중의 운모(PSD 10 내지 60 μm) 100g을 넣고 80°C로 가열한다. 이 온도에서 염화철(III)용액(14.25% Fe) 430g을 계량하여 격렬히 교반시키면서 첨가한다. 이 첨가 중에, pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 4.0을 유지한다. 연속적으로 pH를 염산(15% HCl)으로 1.8로 낮추고 이 pH에서 TiCl_4 용액(400g TiCl_4/ℓ) 30mℓ를 가한다. 첨가 중에 pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 계속하여 이 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 7.5로 올린 후, 이 pH에서 탈이온수 252g에 나트륨 실리케이트 252g을 넣은 용액(27% SiO_2)을 첨가한다. 이 첨가 중에 pH는 염산(15% HCl)으로 일정하게 유지시킨다.

계속적으로, pH를 염산(15% HCl)으로 2.0으로 낮추고, 이 pH에서 탈이온수 90ml 중의 염산(37% HCl) 10ml와 $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 3g의 용액을 계량 첨가한다. 이 첨가 중에, pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지한다. 후속 단계로 염산(15% HCl)을 사용하여 pH를 1.8로 낮추고, 이 pH에서 TiCl_4 용액(400 g/ℓ) 655ml를 계량 첨가한다. 이 첨가 중에, 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 사용하여 pH를 일정하게 유지시킨다. 이 혼합물에 TiCl_4 용액을 첨가한 후, 15분간 교반하고, 생성물을 필터로 제거한 후, 탈이온수로 세척하고, 약 110°C에서 건조시킨 후, 850°C에서 45분간 하소시킨다. 얻어진 간섭 안료는 짙은 붉은 자줏빛깔의 간섭색을 갖는다.

실시예 2

탈이온수 2 ℓ중에 운모(PSD 10-60 μm) 100g을 넣고 80°C로 가열한다. 이 온도에서 염화철(III)용액(14.25% Fe) 430g을 계량하여 격렬히 교반시키면서 첨가한다. 이 첨가 중에, pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 4.0을 유지한다. 계속적으로 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)으로 7.5로 올리고, 이 pH에서 탈이온수 252g에 나트륨 실리케이트 252g을 넣은 용액(27% SiO_2)을 첨가한다. 이 첨가 중에 pH는 염산(15% HCl)으로 일정하게 유지시킨다.

후속적으로, pH를 염산(15% HCl)으로 2.0으로 낮추고, 이 pH에서 탈이온수 90ml 중의 염산(37% HCl) 10ml와 $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 3g의 용액을 계량 첨가한다. 이 첨가 중에, pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 사용하여 일정하게 유지한다. 계속적으로 pH는 염산(15% HCl)을 이용하여 1.8로 낮추고, 476ml의 TiCl_4 용액(400g/ℓ)을 계량 첨가한다. 이 첨가 중에, 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 사용하여 pH를 일정하게 유지시킨다. 이 혼합물에 TiCl_4 용액을 첨가한 후, 15분간 교반하고, 생성물을 필터로 제거한 후, 탈이온수로 세척하고, 약 110°C에서 건조시킨 후, 850°C에서 30분간 하소시킨다. 얻어진 간섭 안료는 짙은 붉은 간섭색을 갖는다.

실시예 3

탈이온수 2 ℓ중에 무스코바이트운모(입자크기 10 내지 60 μm) 100g을 넣고 80°C로 가열한다. 이어서, 격렬히 교반시키면서, 탈이온수 90ml 중의 염산(37% HCl) 10ml와 $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 3g의 용액을 pH가 2.0에서 첨가한다. 이 첨가 중에, pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 계속적으로 pH 1.8에서 155ml의 TiCl_4 용액(400g/ℓ)을 가한다. 이 첨가 중에 pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 이 pH를 계속적으로

수산화나트륨 수용액을 이용하여 2.6으로 올리고, 이 pH에서 탈이온수중의 25ml의 $TiCl_4$ 용액(400 g $TiCl_4/\ell$), 48g의 $FeCl_3$ 용액(14.25% Fe)과 4.8g의 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 의 용액 100ml를 첨가한다. 이 첨가 중에 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)를 넣어 pH를 일정하게 유지한다.

계속적으로 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 7.5로 올리고 이 pH에서 탈이온수 271g 중의 나트륨 실리케이트용액(27% SiO_2) 271g의 용액을 계량적으로 가한다. 이 pH는 염산(10% HCl)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 상기 pH를 계속적으로 염산(10% HCl)을 사용하여 2.0으로 낮추고, 90ml 탈이온수중의 염산(37% HCl) 10ml와 $SnCl_4 \times 5H_2O$ 3g의 용액을 계량 첨가한다. 이 첨가 중에 pH는 수산화나트륨수용액(50% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 계속적으로 pH 1.8에서 45ml의 $TiCl_4$ 용액(400 g $TiCl_4/\ell$)을 가하고, 다시 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 이어서, pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 사용하여 2.6으로 올리고, 이 pH에서 157ml의 탈이온수중의 129ml $TiCl_4$ 용액(400 g $TiCl_4/\ell$), 206g의 $FeCl_3$ 용액(14.25% Fe)과 10.2g의 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 으로 만든 용액 230ml를 계량 첨가한다. 이 첨가 중에 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 마지막으로, 안료를 흡입에 의해 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 약 110°C에서 건조시킨 후, 850°C에서 30분간 하소시킨다. 그 결과, 오렌지색이 변하여 진한 황녹색으로 되는 진붉은 보라색의 간섭 안료를 얻게 된다.

실시예 4

실시예 2로부터 얻어진 건조된 안료를 850°C에서 30분간 형성-기체(forming-gas) 분위기(N_2/H_2 ; 85/15)에서 하소시킨다. 이렇게 얻어진 안료는 진한 청동화효과(bronze effect)와 강한 광택성을 나타낸다.

실시예 5

탈이온수 2 ℓ중의 무스코바이트운모(입자크기 10 내지 60 μm) 100g을 80°C로 가열한다. 이어서, 격렬히 교반시키면서, 90ml 탈이온수중의 염산(37% HCl) 10ml와 $SnCl_4 \times 5H_2O$ 3g의 용액을 pH가 2.0에서 4ml/min의 첨가 속도로 첨가한다. 이 첨가 중에, pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지한다. 계속적으로 pH 1.8에서 155ml의 $TiCl_4$ 용액(400g $TiCl_4/\ell$)을 2 ml/min의 첨가 속도로 가한다. 이 첨가 중에 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 이 pH를 계속적으로 수산화나트륨 수용액을 이용하여 2.6으로 올리고, 이 pH에서 탈이온수 중의 25ml $TiCl_4$ 용액(400 g $TiCl_4/\ell$), 48g의 $FeCl_3$ 용액(14.25% Fe)과 4.8g의 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 의 용액 100ml를 첨가한다. 이 첨가 중에 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)를 넣어 pH를 일정하게 유지시킨다.

계속적으로 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 7.5로 올리고, 이 pH에서 탈이온수 297g 중의 297g의 나트륨 실리케이트 용액(27% SiO_2)을 2 ml/min의 첨가 속도로 계량적으로 가한다. 이 pH를 염산(10% HCl)을 이용하여 일정하게 유지시킨다. 이 pH를 계속적으로 염산(10% HCl)으로 2.0까지 낮추고 90ml 탈이온수중의 염산(37% HCl) 10ml와 $SnCl_4 \times 5H_2O$ 3g의 용액을 4 ml/min의 첨가 속도로 계량 첨가한다. 이 첨가 중에 pH는 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지한다. 계속적으로 pH 1.8에서 250.5ml의 $TiCl_4$ 용액(400 g $TiCl_4/\ell$)을 2ml/min의 첨가 속도로 가하고, 다시 pH를 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)을 이용하여 일정하게 유지시킨다.

계속적으로 이 안료를 흡입에 의해 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 약 110°C에서 건조시킨다. 이 단계에 따라 수득된 안료는 황녹색으로 변하는 붉은 보라색안료이다.

마지막으로, 850°C에서 30분간 안료를 하소시킨다. 그 결과 황녹색으로 변화될 황적색의 광택을 갖는 간섭 안료를 얻게 된다.

실시예 6

금속 산화물층을 실시예 5에서와 같이 침전시킨다. 또한, pH 2.6에서 157ml의 탈이온수중의, 129ml $TiCl_4$ 용액(400 g $TiCl_4/\ell$), 147ml의 $FeCl_3$ 용액(14.08% Fe)과 10.2g의 $AlCl_3 \times 6H_2O$ 의 혼합물 130ml를 1ml/min의 첨가 속도로 첨가한다. 이 과정 중에 수산화나트륨 수용액(32% NaOH)를 넣어 pH를 유지한다.

안료는 실시예 1 내지 5에서와 같이 후처리를 수행하였다.

건조된 안료는 고광택의 진한 적보라색을 띠었고 이는 오렌지색으로 변하였다. 하소 후에 안료는 강한 광택성의 황색으로 변하는 황적색 광택을 나타내었다.

실시예 7

실시예 4에서 얻어진 건조된 생성물을 850°C에서 30분간 형성-기체 분위기(N_2/H_2 ; 85/15)에서 하소시킨다. 이렇게 얻어진 안료는 적색의 청동화효과, 강한 광택성 및 강해진 불투명성을 나타낸다. 색 변환시 이 색채는 진한 황녹색으로 변한다.

실시예 8

실시예 5에서 얻어진 건조된 생성물을 850°C에서 30분간 형성-기체 분위기(N_2/H_2 ; 85/15)에서 하소시킨다. 이렇게 얻어진 안료는 진한 적색의 청동화효과, 강한 광택성 및 진한 불투명성을 나타낸다. 색 변환시 이 색채는 강한 황금색의 황색으로 변한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (A) 굴절률(n)이 2.0 이상인 코팅,
- (B) 굴절률(n)이 1.8 이하인 무색 코팅,
- (C) 고굴절률의 비흡수성 코팅, 및
- (D) 필요에 따라 외부 보호층을 포함하는

총 배열을 하나 이상 포함하는, 다중 코팅된 소판형 기재에 기초한 간섭 안료.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

기재(S)와 층(A), 층(A)와 층(B), 층(B)와 (C), 및/또는 층(C)와 층(D) 사이에, 추가의 유색 또는 무색 금속 산화물 층[(S1), (A1), (B1) 및/또는 (C1)]을 갖는 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

소판형 기재가 천연 또는 합성 운모, 유리, Al_2O_3 , SiO_2 또는 TiO_2 박편, 및 금속 산화물로 코팅된 소판형 물질인 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

총(A), 총(B) 및 총(C)이 금속 산화물로 본질적으로 이루어진 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

총 (A)가 이산화티탄, 산화철, 비스무쓰 옥시클로라이드, 산화지르콘, 산화주석, 산화아연, 아산화 티탄, 티탄산 철, 산화철 수화물, 산화크롬, 비스무쓰 바나레이트, 코발트 알루미네이트 또는 이들의 혼합물들로 본질적으로 이루어진 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

총 (B)가 이산화규소, 산화 알루미늄, 불화 마그네슘 또는 이들의 혼합물들로 본질적으로 이루어진 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

총 (C)가 이산화티탄, 비스무쓰 옥시클로라이드, 산화지르콘, 산화주석, 산화아연 또는 이들의 혼합물들로 본질적으로 이루어진 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

총 배열 (A)-(C)가 4회 이하 반복된 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

총 배열 (A)-(C)을 하나 포함하는 것을 특징으로 하는 간섭 안료.

청구항 10.

금속 산화물을 수성 매질중에서 금속염의 가수분해에 의하여 소판형 기재에 습식-화학적으로 적용하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 간섭 안료의 제조방법.

청구항 11.

제 1 항에 따른 간접 안료를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 페인트, 라카, 인쇄용잉크, 플라스틱, 세라믹 재료들, 유리 및 화장품 제제로부터 선택된 제품.