



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월19일  
(11) 등록번호 10-0948245  
(24) 등록일자 2010년03월11일

(51) Int. Cl.

C09C 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7012847

(22) 출원일자 2003년02월11일

심사청구일자 2008년02월11일

(85) 번역문제출일자 2004년08월18일

(65) 공개번호 10-2004-0091645

(43) 공개일자 2004년10월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/001323

(87) 국제공개번호 WO 2003/068868

국제공개일자 2003년08월21일

(30) 우선권주장

10206820.8 2002년02월18일 독일(DE)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

WO200125500 A1

WO200069975 A1

EP0803549 A

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김범수

(54) 아산화규소, 이산화규소 및/또는 탄화규소의 평면 평행구조물의 제조방법, 이러한 방법으로 수득 가능한 평면평행 구조물 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 두께 범위가 20 내지 2000nm이고 1mm 미만의 작은 치수를 갖는 평면 평행 구조물로 이루어진, PVD 방법으로 제조되는 제품에 관한 것이다. 이는 아산화규소를 증발기로 통과하는 캐리어 위로 응축시켜 제조한다. 캐리어는 예비 피복시킨 다음, 아산화규소를 가용성 무기 또는 유기 분리제를 사용하여 PVD 방법으로 응축시킨다. 생성물을 용해시켜 분리하는 단계를 포함한 모든 단계는 연속적으로 및 상이한 위치에서 동시에 수행할 수 있다. 최종 단계로서, SiO<sub>2</sub>는 500 내지 1500℃에서의 탄소 함유 기체 중에서 평면 평행 구조물의 표면에서 SiC로 전환시킬 수 있다. 이러한 방법으로 생성된 제품은 두께가 균일성이 높은 것이 특징이다.

(30) 우선권주장

10210743.2 2002년03월12일 독일(DE)

10227229.8 2002년06월18일 독일(DE)

02405649.1 2002년07월25일

유럽특허청(EPO)(EP)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 분리제를 이동성 캐리어에 증착시켜 분리제 층을 제조하는 단계,
  - (b)  $\text{SiO}_y$  층을 상기 분리제 층에 증착시키는 단계,
  - (c) 상기 분리제 층을 용매에 용해시키는 단계 및
  - (d)  $\text{SiO}_y$ 를 상기 용매와 분리하는 단계를 포함하는,  $\text{SiO}_y$ (여기서,  $y$ 는 0.95 내지 1.8이다)의 평면 평행 구조물(plane-parallel structure)의 제조방법에 있어서,
- 단계(b)에서의  $\text{SiO}_y$  층이 Si와  $\text{SiO}_2$ 의 혼합물,  $\text{SiO}_y$  또는 이들의 혼합물을 포함하는 내용물(여기서, Si 대  $\text{SiO}_2$ 의 중량비 범위는 0.15:1 내지 0.75:1이다)을 함유하는 증발기로부터 증착되고, 단계(c)가 단계(a) 및 단계(b)에서의 압력보다 높고 대기압보다는 낮은 압력에서 수행되는,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계(b)에서의  $\text{SiO}_y$  층이 증발기 속에서  $1300^\circ\text{C}$ 를 초과하는 온도에서 Si와  $\text{SiO}_2$ 의 혼합물을 반응시켜 생성된 일산화규소 증기로부터 형성되는,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물의 제조방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물(여기서,  $y$ 는 0.95 내지 1.8이다).

### 청구항 4

입자가 일반적으로 길이  $2\mu\text{m}$  내지  $5\text{mm}$ , 폭  $2\mu\text{m}$  내지  $2\text{mm}$ , 두께  $20\text{nm}$  내지  $2\mu\text{m}$ 이고, 길이 대 두께 비가 2:1 이상이며,  $\text{SiO}_y$ 의 코어가 두 개의 평행한 면(면 사이의 간격은 코어의 최단 축이다)을 갖는,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물(여기서,  $y$ 는 0.95 내지 1.8이다).

### 청구항 5

제1항에서 정의한 단계(a) 내지 단계(d) 및

단계(d)에 따라 분리된  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물을 200 내지  $1000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 산소 함유 기체를 사용하여 산화시키는 추가의 단계(e)를 포함하는, 이산화규소의 평면 평행 구조물의 제조방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 단계(e) 이후에,

이산화규소의 평면 평행 구조물을 하나 이상의 유기 실란 화합물, 하나 이상의 불소 함유 유기 화합물, 또는 하나 이상의 유기 실란 화합물과 하나 이상의 불소 함유 유기 화합물 모두를 사용하여 침지, 분무 또는 증기 처리하여 다른 유기 화합물에 대한 커플링 특성을 수득하거나 친수성, 소수성 또는 대전방지 특성을 수득하는 단계(f)를 추가로 포함하는, 이산화규소의 평면 평행 구조물의 제조방법.

### 청구항 7

두께 범위가 20 내지  $2000\text{nm}$ 인, 제5항 또는 제6항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 이산화규소의 평면 평행 구조물.

### 청구항 8

제1항에서 정의한 단계(a) 내지 단계(d) 및

단계(d)에 따라 분리된  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물을 500 내지  $1500^\circ\text{C}$ 에서 알킨, 알칸, 알켄, 방향족 화합물 및

이들의 혼합물로부터 선택된 탄소 함유 기체와 반응시키는 추가의 단계(g)를 포함하는,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물의 탄소처리(carburising) 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 탄소처리 공정이 산소를 배제시키고 500 내지 1000℃에서 수행되는,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물의 탄소처리 방법.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 단계(g) 이후에

단계(g)에 따라 탄소처리된 평면 평행 구조물의  $\text{SiO}_y$ 의 잔여량을 산소 함유 기체를 사용하여 200℃ 이상 최대 400℃ 이하의 온도에서 산화시키는 단계(h)를 추가로 포함하는,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물의 탄소처리 방법.

#### 청구항 11

두께 범위가 20 내지 2000nm인, 제8항에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 평면 평행 안료.

#### 청구항 12

$\text{SiO}_z$  기관의 표면에 탄화규소( $\text{SiC}$ )를 포함하는 층을 포함하는, 평면 평행  $\text{SiO}_z$  기관(여기서,  $z$ 는 0.95 내지 2이다)을 기초로 하는 평면 평행 안료.

#### 청구항 13

제3항 또는 제4항에 기재된 평면 평행 구조물을 현탁된 형태로 표면 피막 또는 분산물에 도입하고, 상기 표면 피막 또는 분산물을 건조시켜 경질층을 형성함을 포함하는, 표면 피막 또는 분산물 층의 표면의 내마모성과 내충격성을 증가시키는 방법.

#### 청구항 14

제8항에 따르는 방법으로 제조된 탄소처리된 평면 평행 구조물을 모스 경도가 8 내지 9인 내식성 첨가제로서 포함하는 피막.

#### 청구항 15

제12항에 있어서, 1.65를 초과하는 "고"굴절률의 유전 재료로 이루어진 추가의 층을 포함하는, 평면 평행  $\text{SiO}_z$  기관을 기초로 하는 평면 평행 안료.

#### 청구항 16

고분자량 유기 물질과, 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여, 제12항에 따르는 안료 0.01 내지 80중량%를 포함하는 조성물.

#### 청구항 17

화장품 제제 또는 제형의 총 중량을 기준으로 하여, 제12항에 따르는 안료 0.0001 내지 90중량%와 화장품에 적합한 캐리어 물질 10 내지 99.9999%를 포함하는 화장품 제제 또는 제형.

#### 청구항 18

제12항에 있어서, 잉크젯 인쇄에 사용되거나, 직물 염색용, 또는 표면 피막, 인쇄용 잉크, 플라스틱, 화장품, 세라믹 및 유리용 글레이즈 착색용으로 사용되는, 평면 평행  $\text{SiO}_z$  기관을 기초로 하는 평면 평행 안료.

#### 청구항 19

$\text{SiO}_z$  기관의 표면에 탄화규소( $\text{SiC}$ ) 및 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )를 포함하는 층을 포함하는, 평면 평행  $\text{SiO}_z$  기관(여기서,  $z$ 는 0.95 내지 2이다)을 기초로 하는 평면 평행 안료.

## 청구항 20

SiO<sub>2</sub> 기판의 표면에 질화규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)를 포함하는 층을 포함하는, 평면 평행 SiO<sub>2</sub> 기판(여기서, z는 0.95 내지 2 이다)을 기초로 하는 평면 평행 안료.

## 청구항 21

SiO<sub>2</sub> 층의 상부 표면 및 측면 표면에 탄화규소(SiC)를 포함하는 층을 포함하는, 하나 이상의 SiO<sub>2</sub> 층(여기서, z는 0.95 내지 2이다)을 포함하는 평면 평행 안료.

## 청구항 22

제8항에 따르는 방법으로 제조된 탄소처리된 평면 평행 구조물을 적외선을 선택적으로 반사시키는 특성을 수득 하기 위한 내식성 첨가제로서 포함하는 도료 조성물.

## 청구항 23

삭제

## 청구항 24

삭제

## 명 세 서

- [0001] 본 발명은 아산화규소, 이산화규소 및/또는 탄화규소의 평면 평행 구조물의 제조방법, 이러한 방법으로 수득 가능한 평면 평행 구조물 및 이의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 아산화규소(SiO<sub>y</sub>)는 규소와 산소의 배합물 또는 화합물로서, 산소 함량이 규소의 산화를 완료하기에 충분하지 않 음을 의미하는 것으로 이해한다. 본원과 관련하여, 용어 "아산화규소"는 일산화규소를 포함하려는 것이기도 하 다[즉, SiO 또는 SiO<sub>y</sub>, (y=1)].
- [0003] 이산화규소의 평면 평행 구조물은 촉매 지지체로서 사용되며, 공지된 방법에 따라 화학적으로 적용되는 촉매 물 질의 넓은 활성 표면적을 수득할 수 있는 반면, 단위 면적당 중량이 통상적으로 0.1 내지 1.0g/m<sup>2</sup>으로 작다. 이러한 평면 평행 구조물의 추가의 응용은, 표면 피복층의 내마모성을 개선시키기 위하여, 표면 피막으로서 가 능한 한 동일한 굴절률을 갖는 무색 구조물을 혼입시킬 필요가 있는 표면 피복 산업 분야에서 찾을 수 있다. 추가의 응용은 낮은 저항률의 전도성 표면 피막으로서, 이러한 경우, 평면 평행 구조물은 고전도율의 금속으로 추가로 피복시킨다. 이 또한 추가의 피복용 지지체로서 적합하다.
- [0004] PVD법으로 이산화규소를 표면에 직접 증착시키는 방법이 공지되어 있다. 이를 위하여, 거의 모든 경우에, 수 냉각된 구리 도가니로부터의 전자 빔에 의한 증발을 사용하여 1700 내지 1900℃의 필요 증발 온도에서 액상 이 산화규소가 도가니 물질과 화학 반응하는 것을 막는다. 이의 예는 포장 필름 차단체 특성을 개선시키기 위한 산화알루미늄과 산화규소의 이중층의 형태의, 미국 특허 제5,792,550호와, 미국 특허 제3,438,796호에서도 찾을 수 있다. 후자의 명세서에 따르면, 알루미늄과 SiO<sub>2</sub>의 적층 복합체를 포함하는 착색 구조를 SiO<sub>2</sub>를 직접 증발시 켜 제조하고, SiO<sub>2</sub> 층은 해당 문헌의 실시예 II 및 III에 따르면, 공기 계면 표면 위의 보호층으로서 위치한다. 미국 특허 제6,150,022호에는 또한 알루미늄의 양면 위의 SiO<sub>2</sub> 보호 층이 기재되어 있으며, 3층 복합체는 후속 적으로 용해시켜 분리하고 작은 플레이크(flake)로 분쇄시킨다. 이는 인쇄용 잉크 및 고반사능의 표면 피막에 사용된다.
- [0005] 투명 유리 입자는 때로는 표면 피막과 혼합된 첨가제로서 사용하여 표면 경도 및 내마모성을 증가시킨다. 미국 특허 제4,985,380호에 따르면, 유리는 이산화규소, 산화붕소 및 산화알루미늄의 용융 혼합물로부터 용융 형태로 수득된다. 특허 명세서에 따르면 비누 거품의 제조방법과 유사한 하나의 방법에 따라, 직경이 1 내지 5cm인 얇 은 벽의 구체를 이로부터 취입한다. 이어서, 구체를 냉각시키고 분쇄하고 연삭하여 표면 피막의 첨가제로서 사 용한다. 힘든 제조방법 및 약 2μm의 수득한 유리 입자의 불균일한 벽 두께로 인해 당해 방법은 사용이 제한된 다.

- [0006] 미국 특허 제6,342,272호에는 열 분무에 의해 합성 수지 피막에 혼입시킨 이산화규소, 유리, 운모 및 기타 재료를 보호층으로서 포함하는 분말의 용도가 청구되어 있다. 당해 방법은 중합체 2층 및 언급한 무기 물질 1층을 요한다. 이는 큰 면적에 걸쳐 사용하기에는 부적합하다.
- [0007] 공지된 졸-겔 방법으로 제조된 제품, ORMOCER<sup>®</sup>는 정보(Fraunhofer Silicatforschung)에 따르면, 표면 피막의 내마모성을 증가시키는 데도 적합한 무기-유기 혼성 중합체로 이루어져 있다. 그러나, 이는 평면 평행한, 순수한 무기 구조물을 형성하기 보다는 규소 알콕사이드의 네트워크를 생성한다. 제조방법은 불연속적이고, 입자 두께를 조절할 수 없다.
- [0008] 미국 특허 제5,312,701호에 따르는 유사한 방법으로서, 뫼마이트, TEOS(유기 규소 화합물), 붕산 및  $\alpha$ -산화알루미늄으로 이루어진 졸-겔의 고화에 의한 습식 방법으로 평면 평행 세라믹 구조물이 제조된다. 두께 범위가 1 내지 15 $\mu$ m인 SiO<sub>2</sub> 함유 평면 평행 구조물이 형성된다. 내마모성 표면 피막용 충전체로서의 이의 용도를 언급한다. 당해 방법은 장시간이 걸린다. 실시예 8에 따르면, 3일 동안 교반한 후, 냉동 건조시키고, 1300℃에서 3 시간 동안 스토빙시킨다. 당해 방법으로는 두께를 정확하게 조절할 수 없고 연속적인 방법이 아니다.
- [0009] 미국 특허 제3,123,489호 및 제4,168,986호에 따르면, 작은 치수의 평면 평행 구조물은 우선 염 층을 캐리어 위에, 그리고 동일한 진공하에 상부에 직접 생성물 층을 증착시켜 제조할 수 있다는 것이 추가로 공지되어 있다. 캐리어가 물과 후에 접촉되는 경우, 생성물 층 밑의 염 층이 용해되어, 생성물 층이 작은 평면 평행 구조물로 분쇄된다. 수득한 현탁물을 추가로 가공하여, 평면 평행 구조물을 분리시킬 수 있다. 당해 방법에서는 평면 평행 구조물 자체가 사용된 용매에 불용성인 것이 중요하다.
- [0010] 염 대신, 유기 물질을 또한 증발시킬 수 있다. 이들은 유기 용매에 용해되는 경우, 이들의 상부의 생성물 층이 작은 평면 평행 구조물로 분쇄된다. 이의 예는 제WO 00/62943호 및 미국 특허 제5,811,183호를 포함한다. 이러한 물질은 벨라민, 트리아진, 규소화 또는 불소화 아크릴 단량체이다. 유사한 유기 단량체는 증착될 수 있는 분리제 층으로서 미국 특허 제5,811,183호에 기재되어 있다.
- [0011] 독일 특허공보 제4342574호 및 미국 특허 제5,239,611호에는 일산화규소를 증발시켜 플라스틱 필름 위의 차단체 피막을 수득하는 방법이 기재되어 있다[참조: W. Nassel: "Production, Properties, Processing and Application of SiO-coated Films" (Proceedings of 7<sup>th</sup> International Conference on Vacuum Web Coating" (ISBN 0-939997-15-0))]. 일산화규소는 고온 금속의 도가니 재료와 반응하지 않거나, 약간만 반응하고, 단위 시간당 대량으로 진공하에 1450℃에서 이미 증발되며, 내열 원료로부터 매우 신속하게 증발된다는 이점이 있다. 그러나, 이러한 층의 고유 색상은 SiO의 전형적인 황갈색으로, 이는 다수의 응용에 대해 바람직하지 않다. 기계적 강도는 SiO<sub>2</sub>보다 낮다.
- [0012] 평면 평행 SiO<sub>2</sub> 구조물의 추가의 제조방법은, PVD를 필요로 하지 않으며, 유럽 특허공보 제0 608 388 B1호에 기재되어 있다. 물유리의 액상 필름을 무한 플라스틱 벨트에 도포하고, 건조시키고, 산으로 처리하고, 다시 건조시키고, 벨트로부터 기계적으로 분리하고, 세척한 다음, 베이킹(baking)한다. 당해 방법은 아래에 기재한 본 발명과는 대조적으로, 생성물의 층 두께가 PVD법의 경우에서와 마찬가지로 수 나노미터로 정확하게 조절될 수 없다는 점에서 불리하다. 추가로, 형성된 산 증기에 대하여 측정이 필요하고, 플라스틱 벨트의 표면이 공정 동안 마모되기 때문에 벨트를 상대적으로 빈번하게 교체시켜야 한다.
- [0013] 또한, 증착 SiO 층을 400℃ 초과인 공기 중에서 가열하여 SiO<sub>2</sub>로 전체적으로 전환시킬 수 있음이 선행 기술 분야로부터 공지되어 있다. 이러한 산화성 전환은 유리 또는 세라믹 등의 피복 제품의 경우 가능하지만, 플라스틱의 경우에는 가능하지 않다.
- [0014] 이에 대한 해결책은 일반적으로 공지되어 있는, 산소를 증착 챔버로 동시에 진입시키는 약 10<sup>-2</sup>Pa에서 SiO의 반응성 증발 방법이다. 그러나, 이는 초당 수 밀리그램의 극도로 느린 증발 속도만으로 가능하며, 이는 산업적 규모에서 SiO<sub>2</sub>의 평면 평행 구조물을 제조하기에 지나치게 낮다.
- [0015] 반응적 증발의 경우, 계산해보면, SiO 1mol을 SiO<sub>2</sub>로 산화시키는 데는 산소 16g(=½mol) 이상을 도입시킬 필요가 있으며, 이는 10<sup>-2</sup>Pa에서 기체 11.2×10<sup>7</sup>ℓ의 양에 상응한다. 실행되기 위해서는, 초당 SiO 2.2g(0.05mol)의 증발 속도가 명시된 목적에 필요하며, 이는 10<sup>-2</sup>Pa에서 초당 산소 기체 5.6ℓ 이상의 진입에 상응한다. 산소의

모든 분자가 SiO의 분자와 반응하는 것은 아니기 때문에, 과량의 산소를 연속적으로 펌핑시켜야 한다. 이는 최대 PVD 설치의 기술적 가능성까지도 넘어선다.

- [0016] 실질적인 이유에서, 투명 무색의 평면 평행 SiO<sub>2</sub> 구조물을 제조하기 위한 산화는 캐리어 자체에 대한 열적 산화 또는 산소의 존재하의 아산화규소의 반응적 증발에 의해 수행될 수 없기 때문에, 발명에 따르면, 열 산화는 아래에 상세히 설명한 바와 같이, 기술적으로 가능한 증착 속도에 좌우되지 않는 이후의 단계까지 연기된다.
- [0017] 문헌[참조: Setiowati and Kimura, "Silicon Carbide Powder Synthesis from Silicon Monoxide and Methane" (Journal of the American Ceramic Soc., Vol. 80(3) 1997, p. 757-760)]에는 1400 내지 1600℃의 온도에서 반응 기체 SiO 및 CH<sub>4</sub>로부터 나노 분말 및 이른바 SiC의 위스커를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 미국 특허 제 5,618,510호에 따르면, SiO 증기를 800 내지 2000℃에서 반응시켜 탄소 함유를 SiC 함유로 전체적으로 전환시킨다.
- [0018] 그러나, 이들중 어떠한 방법도 SiO의 평면 평행 구조물을 이의 표면으로부터 출발하여 탄화규소로 적어도 부분적으로 전환시키기에 적합하지 않다.
- [0019] 본 발명의 과제는 두께가 20 내지 2000nm이고 길이 및 폭 치수가 0.2mm 미만인 아산화규소, 이산화규소 및/또는 탄화규소의 평면 평행 구조물을, 산업적인 양으로, 장치에 대한 경비를 저렴하게, 또한 우수한 두께 항상성으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0020] 이러한 과제는,
- [0021] (a) 분리제를 이동성 캐리어에 증착시켜 분리제 층을 제조하는 단계,
- [0022] (b) SiO<sub>y</sub> 층을 분리제 층에 증착시키는 단계,
- [0023] (c) 분리제 층을 용매에 용해시키는 단계 및
- [0024] (d) SiO<sub>y</sub>를 용매와 분리하는 단계를 포함하는, SiO<sub>y</sub>(여기서, y는 0.95 내지 1.8, 바람직하게는 1.1 내지 1.8이다)의 평면 평행 구조물의 제조방법으로서,
- [0025] 단계(b)에서의 SiO<sub>y</sub> 층이 Si와 SiO<sub>2</sub>의 혼합물, SiO<sub>y</sub> 또는 이들의 혼합물을 포함하는 내용물(여기서, Si 대 SiO<sub>2</sub>의 중량비 범위는 바람직하게는 0.15:1 내지 0.75:1이고, 특히 Si와 SiO<sub>2</sub>의 화학량론적 혼합물을 함유한다)을 함유하는 증발기로부터 증착되고, 단계(c)가 단계(a) 및 단계(b)에서의 압력보다 높고 대기압보다는 낮은 압력에서 수행되고, 당해 방법으로 수득 가능한 SiO<sub>y</sub>의 평면 평행 구조물은 두께 범위가 바람직하게는 20 내지 2000nm, 특히 100 내지 350nm이고, 평면 평행 구조물의 표면적에 대한 두께 비가 바람직하게는 0.01μm<sup>-1</sup> 미만인 방법으로 해결된다. 이렇게 제조한 평면 평행 구조물은 두께의 높은 균일성으로 구별된다.
- [0026] 용어 "y가 0.95 내지 1.80인 SiO<sub>y</sub>"는 산화규소 층의 평균 값에서 규소에 대한 산소의 몰 비가 0.95 내지 1.80임을 의미한다. 따라서, 용어 "y가 1.0 내지 2.0인 SiO<sub>y</sub>"는 산화규소 층의 평균 값에서 규소에 대한 산소의 몰 비가 1.0 내지 2.0임을 의미한다. 산화규소 층의 조성은 ESCA(화학 분석에 대한 전자 분광법)에 의해 측정할 수 있다.
- [0027] 단계(b)에서의 SiO<sub>y</sub> 층은 바람직하게는 1300℃ 초과와 온도에서 Si와 SiO<sub>2</sub>의 혼합물의 반응에 의해 증발기에서 생성되는 일산화규소 증기로부터 형성된다.
- [0028] 단계(a) 및 (b)에서의 증착은 바람직하게는 0.5Pa 미만의 진공하에 수행한다. 단계(c)에서 분리제의 용해는 바람직하게는 1 내지 5×10<sup>4</sup>Pa, 특히 600 내지 10<sup>4</sup>Pa, 보다 특히 10<sup>3</sup> 내지 5×10<sup>3</sup>Pa의 압력 범위에서 수행한다.
- [0029] 단계(a)에서 캐리어에 증착되는 분리제는 래커(표면 피복), 중합체, 예를 들면, (열가소성) 중합체, 특히 아크릴 또는 스티렌 중합체 또는 이들의 혼합물(미국 특허 제6,398,999호), 유기 용매 또는 물에 가용성이거나 진공하에 증발성인 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, 하이단토인, 3-하이드록시벤조산, 8-하이드록시퀴놀린-5-설폰산 일수화물, 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 칼륨 염, 페놀프탈레인, 페노티아진, 사카린 및 이의 염, 테트라페닐메탄, 트리페닐렌, 트리페닐메탄올 또는 이들 물질 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 분리제는 바람직하게는 물에 가용성이거나 진공하에 증발성인 무기염(예를 들면, 독일 특허공보 제198 44 357호 참조), 예를 들면, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬, 불화나트륨, 불화칼륨, 불화리튬, 불화칼슘, 불화나트륨알루미늄 및 사붕산이나트륨이다.

[0030] 이동성 캐리어는 하나 이상의 디스크, 실린더 또는 축 둘레로 회전하는 기타 회전 대칭체(참조: 제WO 01/25500호)로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 중합체성 피막의 존재 또는 부재하에 하나 이상의 연속적 금속 벨트로 이루어지거나 하나 이상의 폴리이미드 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 벨트(독일 특허공보 제198 44 357호)로 이루어진다.

[0031] 복수의 분리제 및  $\text{SiO}_y$  층은 바람직하게는 단계(c)에 따라 용해시켜 제거되기 전에 차례로 번갈아가면서 진공 하에 이동성 캐리어에 증착될 수 있다.

[0032] 단계(d)는 세척 및 후속적인 여과, 침강, 원심분리, 디캔팅(decanting) 및/또는 증발을 포함할 수 있다. 그러나,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물은 단계(d)에서 용매와 함께 냉동시킬 수 있으며, 후속적으로 냉동 건조 공정으로 처리하고, 이 때 용매는 삼중점 아래에서 승화시킨 결과 분리하고, 건조  $\text{SiO}_y$ 는 각각의 평면 평행 구조물의 형태로 뒤에 잔존한다.

[0033] 단계(d)에서 분리된  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물은 200°C 이상, 특히 400°C 초과의 온도에서, 예를 들면, 공기 등의 산소 함유 기체를 바람직하게는 느슨한 물질의 형태로, 유동 상에서 사용하거나, 바람직하게는 500 내지 1000°C 범위의 온도에서 산화 화염으로 도입시킴으로써 산화시켜 평면 평행 구조물을 형성하고, 임의로 하나 이상의 유기 실란 화합물 및/또는 하나 이상의 불소 함유 유기 화합물로 침지, 분무 또는 증기 처리하여 다른 유기 화합물에 대한 커플링 특성을 수득하거나 친수성, 소수성 또는 대전방지 표면을 제조할 수 있다.

[0034] 본 발명은 또한 당해 방법으로 수득 가능하고 두께 범위가 바람직하게는 20 내지 2000nm인 이산화규소의 평면 평행 구조물에 관한 것이다.

[0035] 이산화규소 또는 아산화규소의 평면 평행 구조물은, 예를 들면, 표면 피막 또는 분산물의 내마모성 및 내충격성을 증가시키기 위하여 표면 피막 또는 분산물 층에 사용될 수 있다.

[0036] 또 다른 방법으로, 단계(d)에 따라 분리된  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물은 추가의 단계(g)에서, 임의로 산소 함유 화합물, 예를 들면, 알데히드, 케톤, 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등 또는 이들의 혼합물과 혼합한, 알킨(예: 아세틸렌), 알칸(예: 메탄), 알켄, 방향족 화합물 및 이들의 혼합물로부터 선택된 탄소 함유 기체로, 500 내지 1500°C, 바람직하게는 500 내지 1000°C에서, 바람직하게는 산소를 배출시켜 처리할 수 있으며, 필요한 경우, 불활성 기체, 예를 들면, 아르곤 또는 헬륨을 탄소 함유 기체와 혼합한다. 바람직하게는, 산소 함유 화합물은 탄소 함유 기체와 산소 함유 기체의 용적을 기준으로 하여, 0.01 내지 10용적%의 양으로 함유된다.

[0037] 모든  $\text{SiO}_y$ 는 반응하여 SiC를 형성할 수 있다. 바람직하게는  $\text{SiO}_y$  5 내지 90중량%가 "탄소처리(carburisation)"에서 반응하여 SiC를 형성한다.

[0038] 단계(g)에 따라 탄소처리되는 평면 평행 구조물의  $\text{SiO}_y$ 의 잔여량은 추가의 단계(h)에서 약 200°C 이상 최대 약 400°C 이하의 온도에서 산소 함유 기체, 예를 들면, 공기를 사용하여 산화시킬 수 있다.

[0039] 바람직한 두께 범위가 20 내지 2000nm인 단계(g) 및 (h)에 따라 수득된(탄소처리된) 평면 평행 구조물은 신규하고 본 발명은 또한 이에 관한 것이다. 당해 구조는, 예를 들면, 모스(Mohs) 경도가 8 내지 9인 피막에서의 내부식성 첨가제로서 또는 도료 조성물에서의 내부식성 첨가제로서 사용하여 적외선에서의 선택된 반사 특성을 수득할 수 있다.

[0040] 본 발명의 양태에 따라, 염, 예를 들면, NaCl에 이어서 일산화규소( $\text{SiO}$ ) 층을 0.5Pa 미만의 진공하에 증발기로 통과시켜 연속 금속 벨트일 수 있는 캐리어에 증착시킨다. 증착된 염의 두께는 약 30nm이고,  $\text{SiO}$ 의 두께는 생성물의 의도하는 목적에 따라 20 내지 2000nm이다.  $\text{SiO}$  증발기의 냉각열 및 복사열의 결과, 열의 현저한 양이 캐리어로 전달됨을 본원에서 명심해야 한다. 롤투롤(roll-to-roll) 공정에서 알루미늄을 필름에 통상적으로 증착시키는 것과는 대조적으로, 적외선의 반사기는 알루미늄의 경우 충돌 열 복사의 약 90%를 반사하지만,  $\text{SiO}$  층의 경우에는 형성되지 않는다. 반대로, 실질적으로 투명한 증착 층의 경우, 복사열의 일부가 투명 캐리어 필름



으로 가는 도중에 흡수된 다음, 필름이 작동하는 냉각 물리에서 반사된 후, 이의 일부는 다시 필름에 흡수된다.

- [0041] SiO 증착의 경우 100nm 초과와 층 두께로 필름 캐리어가 실질적으로 가열되고, 이는 플라스틱 필름의 유리전이 온도를 초과하는 경우 연화 및 열 분해를 초래한다. 따라서, 이러한 부하에 견디는 금속 캐리어를 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다.
- [0042] 본 발명에 따라, 캐리어를 열적으로 과부하하지 않고 SiO를 1개월당 수 톤의 대량의 SiO로 증착시키도록 하는 벨트 속도를 획득할 수 있다. 시간당 10kg의 값이 독일 특허공보 제4342574 C1호 및 미국 특허 제6,202,591호에 기재된 증발기를 사용하여 획득될 수 있다.
- [0043] 초고진공하에서를 제외하고는, 고진공 장치는 항상 표면으로부터의 기체 방출의 결과, 증발 온도에서 신속 반응성인 SiO와 반응하는 미량의 수증기를 함유하기 때문에, 백분의 몇 Pa의 기술적 진공에서 증발된 SiO는 항상 y가 1 이상 1.8 미만, 특히 1.1 초과 1.8 미만인 SiO<sub>y</sub>로서 응축된다.
- [0044] 밀폐되어 루프를 형성하는 벨트형 캐리어는 이의 추가의 공정에서, 공지된 제작방식[참조: 미국 특허 제 6,270,840호]의 동적 진공 로크 챔버를 통하여 압력 1 내지  $5 \times 10^4$  Pa, 바람직하게는 600 내지  $10^4$  Pa, 특히  $10^3$  내지  $5 \times 10^3$  Pa의 영역으로 동작하며, 여기서, 이를 용해 욕에 침지시킨다. 용매의 온도는 증기 압력이 지시된 압력 범위 내에 있도록 선택되어야 한다. 기계적 보조로, 분리제 층을 신속하게 용해시키고, 생성물 층을 플레이트이크로 분쇄시키며, 이는 후에 현탁액의 형태로 용매에 존재한다. 추가의 공정에서, 벨트를 건조시켜 여전히 벨트에 부착된 어떠한 오염물이라도 제거한다. 이는 동적 진공 로크 챔버의 제2 그룹을 통하여 증발 챔버로 다시 되돌아가서, 분리제 및 SiO 생성물 층으로 피복하는 공정을 반복한다.
- [0045] 이어서, 두 경우 모두에 존재하는, 생성 구조물과 용매를 포함하고, 분리제가 용해된 현탁액을 공지된 기술에 따르는 추가의 조작으로 분리한다. 이를 위하여, 생성 구조물을 우선 액체에 농축하고, 새로운 용매로 수 회 행구어 용해된 분리제를 세척한다. 이어서, 여전히 습윤한 고체 형태의 생성물을 여과, 침강, 원심분리, 디켄팅 또는 증발로 분리한다.
- [0046] 이어서, 건조 후, 생성물을 산화적 열처리시킬 수 있다. 공지된 방법이 이러한 목적으로 사용 가능하다. 200 °C 이상, 바람직하게는 400 °C 이상, 특히 500 내지 1000 °C의 온도에서 공기 또는 일부 다른 산소 함유 기체를 느슨한 물질 또는 유동상 형태인 SiO<sub>y</sub>의 평면 평행 구조물(여기서, y는 증착 조건에 따라, 1 내지 약 1.8이다)로 통과시킨다. 수 시간 후 모든 구조물은 SiO<sub>2</sub>로 산화된다. 이어서, 생성물을 연삭 또는 공기 씨빙에 의해 목적하는 입자 크기로 만들고 추가의 용도를 위해 전달한다.
- [0047] 이에 대한 대체 방법으로서, 산화를 고온 산화 기체 스트림 중에서, 즉 산화적 화염을 통한 취입 및 기내 회수에 의해 수행할 수 있다. 그러나, 당해 기술분야에 공지된 방법에 따라 어느 다른 산화적 열처리방법을 사용할 수도 있다.
- [0048] 경제적으로 유용한 산화의 부작용은 중량 증가로서, SiO에서 SiO<sub>2</sub>로의 전환시 36%에 달한다.
- [0049] SiO<sub>2</sub>의 평면 평행 구조물의 제조에서, 변형이 가능하다:
- [0050] 몇가지 분리제 및 생성물 증발기를 증발 구역의 벨트의 진행 방향으로 교대로 배열할 수 있다. 이로 인하여 장치와 관련된 소액의 추가 비용으로 S+P+S+P(여기서, S는 분리제 층이고, P는 생성물 층이다)의 층 순서가 수득된다. 증발기의 갯수가 두 배이고 벨트 속도는 동일한 경우, 생성물의 2배의 양이 수득된다.
- [0051] 대기압에서 세척한 후에 평면 평행 구조물을 분리하는 공정은 현탁액을 냉동시켜 고형분을 약 50%로 농축시키고, 이를 공지된 방법으로 약 -10 °C 및 50Pa 압력에서 냉동 건조시킴으로써 부드러운 조건하에 수행할 수 있다. 건조 물질은 생성물로서 뒤에 잔존하며, 이는 피복 또는 화학적 전환에 의해 추가의 가공 단계로 처리할 수 있다.
- [0052] 연속 벨트를 사용하는 대신, 제WO 01/25500호에 따라, 분리제 및 SiO의 증착 단계, 캐리어의 용해 단계 및 건조 단계를 회전체를 갖춘 장치에서 수행하여 생성물을 제조할 수 있다. 회전체는 하나 이상의 디스크, 실린더 또는 어느 다른 회전 대칭체일 수 있다.
- [0053] 1300 °C 이상, 바람직하게는 1300 내지 1600 °C에서 진공하의 반응,  $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ 에 의해 규소 및 이산화규소로부터 일산화규소를 제조하는 자체 공지된 방법은 SiO를 증발시켜 본 발명에 따라 합한다. 이러한 목적으로 구

체적으로 설정된 증발기 속에서, 바람직하게는 미세한 규소와 석영 분말의 화학량론적 혼합물을, 예를 들면, 고 진공하에 약 1450℃로 가열한다. 반응 생성물은 일산화규소 기체이다. 일산화규소를 회수한 다음, 이후의 단계에서 증발시키기 위하여 이를 연삭하는 대신, 진공하의 화학 반응으로부터 수득한 일산화규소 증기를 통과 캐리어로 직접 향하게 하고, 여기서 이를 SiO로서 응축시킨다. 따라서, 각각의 단계에서 SiO의 개별적인 제조는 불필요하다. 또한, 비화학량론적 혼합물을 사용할 수도 있다. 그러나, SiO<sub>2</sub> 또는 Si의 잔사가 반응 후에 남는다. 과량의 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 이러한 비화학량론적 혼합물이 사용되는 경우, 후에 잔존하는 과량이 증발기 원료의 벽에 고형 보호 절연층을 형성하는 것이 유리하다.

[0054] 본 발명의 양태에 따라, 두께가 20 내지 2000nm인 이산화규소의 평면 평행 구조물은 0.5Pa 미만의 진공하에 하나 이상의 분리제 및 아산화규소(후자는 이산화규소를 규소와 1300℃ 이상의 온도에서 반응시켜 동일한 증발기에서 동시에 형성된 일산화규소 증기로부터 제조됨)를 교대로 이동성 캐리어 위로 응축시키고, 다음 단계에서, 200℃ 이상의 온도에서 분리제를 용해시키고, 용매와 분리하여 이동성 캐리어로부터 이들을 제거하고, 산소의 존재하에 축적 상에서 산화시켜 이산화규소를 형성함으로써 제조한다.

[0055] 본 발명에 따라, 증발기는 Si와 SiO<sub>2</sub>의 혼합물, SiO<sub>y</sub> 또는 이들의 혼합물을 포함하는 내용물을 함유하며, 서로 반응하는 물질(Si 및 SiO<sub>2</sub>)의 입자 크기는 유리하게는 0.3mm 미만이다. Si 대 SiO<sub>2</sub>의 중량비 범위는 유리하게는 0.15:1 내지 0.75:1(중량부)이고, 바람직하게는 화학량론적 혼합물이 존재한다. SiO<sub>y</sub>의 양은 실질적인 요건에 따라 선택될 수 있다. 증발기에 존재하는 SiO<sub>y</sub>는 직접 증발된다. Si 및 SiO<sub>2</sub>는 1300℃ 이상의 온도에서 반응하여 일산화규소 증기를 형성한다. 평면 평행 구조물의 표면적에 대한 두께의 비는 바람직하게는 0.01μm<sup>-1</sup> 미만이다. 캐리어 위로 응축된 분리제는 진공하에 증발성인 수용성 무기염 또는 진공하에 증발성인 수용성 유기 물질일 수 있다.

[0056] 본 발명에 따라, 단계(c)는 단계(a) 및 (b)에서의 압력보다 높고 대기압보다 낮은 압력에서 수행한다.

[0057] 이동성 캐리어는 중합체 피막 또는 하나 이상의 폴리이미드 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 벨트의 존재 또는 부재하에, 바람직하게는 하나 이상의 연속적 금속 벨트를 포함한다. 이동성 캐리어는 추가로 축 둘레로 회전하는 하나 이상의 디스크, 실린더 또는 기타 회전 대칭체를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명의 바람직한 양태에 따라, 교대순의 복수의 분리제 층 및 아산화규소 층을 진공하에 이동성 캐리어 위로 증착시킨 다음, 응축된 분리제 층을 용해시켜 제거한다. SiO<sub>y</sub>의 평면 평행 구조물은 바람직하게는 세척 및 후속적 여과, 침강, 원심분리, 디켄팅 또는 증발에 의해 분리제 용매로부터 분리한다. 추가로, 아산화규소의 평면 평행 구조물은 용매 중에 함유된 용해된 분리제를 세척한 후, 용매와 함께 냉동시킨 다음, 냉동 건조 공정으로 처리하고, 이때 용매는 삼중점 아래에서의 승화의 결과 분리되고, 건조한 아산화규소는 각각의 평면 평행 구조물 형태로 뒤에 잔존한다. 아산화규소의 평면 평행 구조물은 바람직하게는 200℃ 이상, 바람직하게는 500 내지 1000℃의 온도에서 산소 함유 기체(공기일 수도 있음)의 존재하에, 축적상으로, 느슨한 물질의 형태로 또는 유동상으로 이산화규소로 산화시킨다. 위에서 언급한 산화 처리를 수행한 후, 산화규소의 평면 평행 구조물을 0 내지 250℃의 온도에서 추가로 피복시키거나 기체 형태의 추가의 물질을 산소 함유 기체에 가하여 표면 개질시킬 수 있다.

[0059] 이동성 캐리어 위로 응축된 아산화규소는 화학식 SiO<sub>y</sub>(여기서, y는 1 내지 1.8, 바람직하게는 1.1 내지 1.5이다)에 상응한다. 증발기 재료 속의 과량의 규소를 사용하여 y 값이 1 미만, 0.95까지 낮은 y 값을 수득할 수도 있다.

[0060] 아래에 기재된 제조방법에서, 유기 안료, 특히 금속 또는 금속 산화물 등의 추가의 증발성 물질은 광학 흡수 특성을 갖는 이산화규소의 평면 평행 구조물을 제공하기 위하여 바람직하게는 아산화규소와 혼합하며, 혼합물을 고체 상 또는 증기 상에서 제2 원료로부터 증발시켜 수행할 수 있다.

[0061] 아래에 기재된 제조방법에서, 산화를 수행한 후, 이산화규소의 제조된 평면 평행 구조물의 표면 처리는 다른 유기 화합물에 대한 커플링 특성 또는 친수성, 소수성 또는 대전방지 표면을 수득하기 위하여 이를 하나 이상의 유기 실란 화합물(예: 실란 올리고머) 및/또는 하나 이상의 불소 함유 유기 화합물로 침지, 분무 또는 증기 처리시킴으로써 수행할 수 있다. 이산화규소의 평면 평행 구조물은 표면 피막 또는 분산물에 현탁된 형태로 존재할 수 있으며, 후자를 건조시킨 후, 표면에 거의 평행하게 배향된 매립 구조물을 함유하는 경질층이 형성되며, 당해 구조는 이의 굴절률에 대하여 표면 피막 또는 분산물의 굴절률과 Δn = ±0.2 미만으로 상이한 동시에, 표

면의 내마모성 및 내충격성을 증가시킨다. 표면 피막 또는 분산 층을 제조하는 경우, 여기에 현탁된 평면 평행 구조물의 표면 장력을 표면에 또는 표면 부근에서 거의 평행하게 배향된 첨가제에 의해 개질되도록 할 수 있다. 평면 평행 구조물의 표면 장력은 표면 피막 또는 분산물에 도입 전에 평면 평행 구조물을 표면 피막 또는 분산물을 건조시키는 경우 표면에서 또는 표면 부근에서 거의 평행하게 배향되도록 하기 위하여, 액체 또는 증기 형태의 물질(예: 실란 올리고머 또는 불소 함유 유기 화합물)로 처리하여 이미 개질되어 있을 수 있다.

[0062] 본 발명에 따르는 실시예를 아래에 기재한다.

[0063] 실시예 I

[0064] 기본적인 점에서 미국 특허 제6,270,840호와 유사하게 제작된 진공 시스템에서, 또는 대체 방법으로서 배치 시스템에서, 다음을 증발기로부터 연속적으로 증발시킨다: 약 900℃에서 분리제로서의 염화나트륨(NaCl) 및 1350 내지 1550℃에서 Si 및 SiO<sub>2</sub>의 반응 생성물로서의 일산화규소(SiO). NaCl의 층 두께는 통상적으로 30 내지 40nm이고, SiO의 두께는 최종 생성물의 의도하는 목적에 따라, 20 내지 2000nm, 당해 경우에는 200nm이다. 내열 증발기는 공지된 기술에 따라 우수한 균일성이 작업 폭에 걸쳐 수득되도록 하는 형상이다. 약 0.02Pa에서 증발을 수행하여 분당 NaCl 약 11g 및 SiO 72g의 양이 증발된다. 분리제를 용해시켜 층을 후속적으로 분리하기 위하여, 증착을 수행한 캐리어를 탈이온수로 약 3000Pa에서 분무하고, 스크래퍼를 사용한 보조 기기 및 초음파를 사용하여 처리한다. NaCl은 용액으로 진입하고, 불용성인 SiO<sub>y</sub> 층은 플레이크로 분쇄된다. 현탁액은 용해 챔버로부터 연속적으로 제거되고, 대기압에서 여과시켜 농축하고 탈이온수로 수 회 헹구어 존재하는 Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 이온을 제거한다. 그 다음, 700℃에서 느슨한 물질 형태의 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조물을 2시간 동안 700℃로 가열된 공기가 통과하는 오븐 속에서 건조 및 (SiO<sub>y</sub>를 SiO<sub>2</sub>로 산화시키기 위하여)가열하는 단계를 수행한다. 냉각 후, 공기 씨빙에 의해 분쇄 및 등급화를 수행한다. 생성물을 추가의 사용을 위하여 전달할 수 있다.

[0065] 실시예 II

[0066] 증발기가 시판중인 일산화규소, 규소 및 이산화규소의 혼합물로 충전됨을 제외하고는, 증착 및 용해 단계를 실시예 I과 동일하게 수행한다. 당해 혼합물은 약 1450℃에서 증발되고, 이 때 존재하는 SiO는 직접 증발되는 동시에, Si 및 SiO<sub>2</sub>의 일부가 반응하여 SiO를 형성한다. 수득한 증기는 통과 캐리어로 향하고, 여기서 응축된다. Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 이온을 세척한 후, 고체를 여과에 의해 농축한다. 잔여수 약 25%를 함유한 여전히 습윤한 여과 물질을 -5℃에서 5mm 두께의 층의 형태의 시판중인 벨트 냉동기로 냉동시키고, 시판중인 냉동 건조 벨트 시스템으로 처리한다. 물의 삼중점 미만에서 얼음을 서서히 승화시킴으로써, SiO<sub>y</sub> 구조물은 증발방법과는 달리, 포획되지 않고 덩어리를 형성하지 않는다. 2시간의 지속 기간 후, 이를 건조 형태로 배출시키고, 공기중에서 800℃에서 SiO<sub>2</sub>로 산화시키고, 냉각 후 연삭 및 공기 씨빙 공정으로 전달한다.

[0067] 실시예 I 및 II에 따라 제조한 생성물은 또한 공지된 방법에 따라 이의 표면에서 추가로 처리시켜 소수성, 친수성, 대전방지 특성을 수득하거나 유기 화합물과 커플링시킬 수 있다. 이는 추가로 피복하여, 예를 들면, 염료 지지체, 촉매 지지체 또는 내마모성 표면 피막의 첨가제를 형성할 수 있다. 후자의 경우, 생성물은 굴절률이 거의 동일하기 때문에 물의 투명도를 갖는 표면 피막에서도 보이지 않게 잔존한다. 평면 평행 구조물은 피복된 물체의 표면에 평행하게 배향되고, 아래에 기재된 후속 처리 후, 3차원 석영 입자의 공지된 첨가제와는 달리, 표면 피막의 표면에 근접한 중복 규모와 유사한 경질층을 형성한다.

[0068] 표면 피복 층(들)의 표면과 거의 평행한 이산화규소의 평면 평행 구조물의 배향성을 수득하기 위하여, 구조의 표면 장력은 표면 피막에 공지된 화학 물질, 예를 들면, 시판중인 실란 올리고머를 가하여 개질시킬 수 있다. 상표명 DYNASILAN<sup>TM</sup>, HYDROSIL<sup>TM</sup>, PROTECTOSIL<sup>TM</sup>로 공지된 이러한 올리고머는 또한 액체 상으로부터 또는 응축에 의해, 후자가 표면 피막으로 도입되기 전에, 평면 평행 구조물의 표면 위에 직접 부착할 수도 있다. 이러한 유기 올리고머는 제한된 온도 저항만을 갖기 때문에, 0 내지 250℃에서 SiO<sub>2</sub>에 대한 산화가 발생한 후에만 이러한 처리를 수행하는 것이 유리하다고 입증되었다.

[0069] 본 발명의 플레이크는 균일한 형상이 아니다. 그럼에도 불구하고, 간결하게 나타내기 위하여, 플레이크가 "직

경"을 갖는 것으로 언급할 것이다.  $\text{SiO}_2$  플레이크는 평면 평행도가 높고 정의된 두께 범위가 평균 두께의  $\pm 10\%$ , 특히  $\pm 5\%$ 이다.  $\text{SiO}_2$  플레이크의 두께는 20 내지 2000nm, 특히 100 내지 350nm이다. 플레이크의 직경이 약 1 내지  $60\mu\text{m}$ 의 바람직한 범위, 보다 바람직하게는 약 5 내지  $40\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 여기서 바람직하다. 따라서, 본 발명의 플레이크의 중형비는 바람직하게는 2.5 내지 625, 보다 바람직하게는 약 50 내지 250의 범위이다.

[0070]  $\text{SiO}_2$  플레이크는 하나 이상의 금속 산화물 및/또는 금속 층이 제공될 수 있으며, 금속 산화물의 경우, 굴절률이 높은 금속 산화물 층이 먼저 부착된다. 금속 산화물 층은  $\text{SiO}_2$ 의 평면 평행 구조물을 1000℃ 이상까지 열부하시킬 수 있기 때문에, CVD(화학 증착법)로 도포하거나 습식 화학 피복법으로 도포할 수 있다. 적합한 경우, 금속 산화물을 환원시킬 수 있다(참조: 독일 특허공보 제195 02 231호, 제WO 97/39065호, 독일 특허공보 제198 43 014호 및 제WO 00/17277호).

[0071]  $\text{TiO}_2$  층 상부에 굴절률이 낮은 금속 산화물, 예를 들면,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  또는 이들의 혼합물, 바람직하게는  $\text{SiO}_2$ 를 도포하고, 추가로 후자 층의 상부에  $\text{TiO}_2$  층을 추가로 도포하여 색상이 더욱 강하고 보다 투명한 안료를 얻을 수 있다(참조: 유럽 특허공보 제892832호, 제753545호, 제WO 93/08237호, 제WO 98/53011호, 제WO 98/12266호, 제WO 98/38254호, 제WO 99/20695호, 제WO 00/42111호 및 유럽 특허공보 제1213330호).

[0072] 습윤 화학적 피복의 경우, 진주광 안료의 제조를 위하여 개발된 습윤 화학적 피복방법이 사용될 수 있다. 이는 예를 들면, 독일 특허공보 제14 67 468호, 제19 59 988호, 제20 09 566호, 제22 14 545호, 제22 15 191호, 제22 44 298호, 제23 13 331호, 제25 22 572호, 제31 37 808호, 제31 37 809호, 제31 51 343호, 제31 51 354호, 제31 51 355호, 제32 11 602호, 제32 35 017호, 제195 99 98호, 제WO 93/08237호 및 제WO 98/53001호에 기재되어 있다.

[0073] 굴절률이 높은 금속 산화물 및 임의로 굴절률이 높은 금속 산화물의 상부의 굴절률이 낮은 금속 산화물 또는 반투명 금속층을 포함하는  $\text{SiO}_2$  기판을 기초로 한 안료가 바람직하다.

[0074]  $\text{SiO}_2$  기판을 기초로 한 안료는 습윤 화학적 방법으로 피복되며, 기재된 순서로 특히 바람직하다:  $\text{TiO}_2$ (기판:  $\text{SiO}_2$ , 층:  $\text{TiO}_2$ ),  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (기판:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 과  $\text{TiO}_2$ 의 혼합 층),  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (기판:  $\text{SiO}_2$ , 제1 층:  $\text{TiO}_2$ , 제2 층:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Berlin Blau}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  또는  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

[0075] 굴절률이 높은 적합한 금속 산화물 층은 특히  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  또는 이들 산화물의 혼합물, 또는 티탄산철, 산화철 수화물, 아산화티탄 또는 이들 화합물의 혼합물 또는 혼합 상이다. 금속 산화물 층, 특히  $\text{TiO}_2$  층으로 피복하는 공정은 제WO 93/08237호에 기재된 습윤 화학적 피복 또는 독일 특허공보 제196 14 637호에 기재된 CVD에 의해 수행할 수 있다.

[0076] 추가로, 가공완료된 안료를 후속적인 피복 또는 후속적인 추가로 처리하여 광, 날씨 및 화학적인 안정성을 추가로 증가시키거나 안료의 취급, 특히 다양한 매질로의 이의 혼입을 용이하게 할 수 있다. 예를 들면, 독일 특허공보 제22 15 191호, 제31 51 354호, 제32 35 017호 또는 제33 34 598호에 기재된 공정이 후속적 처리 또는 후속적 피복으로서 적합하다.

[0077] 금속 산화물 층 대신 반투명 금속 층을 사용할 수 있다. 적합한 금속은, 예를 들면, Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au 또는 Ni이다. 바람직한 안료는 다음의 층 구조를 갖는다:  $\text{SiO}_2$  플레이크 + 금속 +  $\text{SiO}_2$  + 고굴절률의 금속 산화물.

[0078] 추가로,  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물을 표면으로부터 출발하여 부분적으로 탄화규소( $\text{SiC}$ )로 전환시킬 수 있다(본문과 관련하여, 이러한 공정을 "탄소처리"라고 언급할 것이다). 본 발명에 따라  $\text{SiO}_y$  구조를  $\text{SiO}_2$ 로 전환시키는 유사한 방법으로, 개별적인 후속 방법에서  $\text{SiO}_y$ 의 평면 평행 구조물을  $\text{SiC}$ 로 전환시킬 수 있다. 이는 피복 공정이 아니다. 이러한 가공 단계로 개질된 화학적 및 기계적 특성을 획득한다.

[0079]  $\text{SiC}$ 로의 부분적 전환 후, 평면 평행 구조물의 표면이  $\text{SiO}_2$ 와 비교하여 더 큰 경도, 감소된 전기 절연 특성 및



SiO<sub>2</sub> 구조의 경우 8%의 반사율과 반대로 80% 이하의 적외선 반사율로 구별된다. 본 발명에 따라, 모든 면에서, 즉 구조의 측면 가장자리에서도 전환을 수행한다. 이러한 전환은 SiO<sub>y</sub>가 탄소 함유 기체의 존재하에 승온에서 반응하여 SiC를 형성한다는 사실을 이용한다. 이러한 수단으로 수득되는 평면 평행 구조물은 신규하고 본 발명은 또한 이에 관한 것이다.

[0080] 결과적으로, 본 발명은 또한 이의 표면에 탄화규소(SiO)를 포함하는 층을 갖는 평면 평행 SiO<sub>2</sub> 기관(여기서,  $z$ 는 0.95 내지 2이다)을 기초로 한 평면 평행 구조물(안료)에 관한 것이다. SiO<sub>y</sub> 대 SiO<sub>2</sub> 반응은 평면 평행 구조물의 표면으로부터 출발하고 따라서 급격하기 보다는 경사진 전이가 발생한다. 이는 당해 양태에서, SiC 함유 층이 안료의 표면에 근접하여 (SiO<sub>y</sub>)<sub>a</sub> 및 (SiC)<sub>b</sub>(여기서,  $a$ 는 0 내지 1이고,  $b$ 는 0 초과 1 이하이다)으로 이루어짐을 의미하며,  $b$ 가 1이면  $a$ 는 안료의 표면에 근접한 0이고, SiC의 양은 SiO<sub>y</sub> 기관과의 경계에 근접한 0에 접근한다. 두께가 약 20 내지 약 2000nm인 SiO<sub>y</sub> 구조는 SiO<sub>y</sub> 분자의 최상층에만 제한되지 않는 이러한 반응에 충분히 다공성이다.

[0081] 그러나, 본 발명은 2종의 기체의 반응에 의해 선행 기술분야에 따르는 분말 형태로 물질을 제조하는 것에 관한 것이기 보다는, 표면으로부터 출발한, 본 발명에 따라 제조된 SiO<sub>y</sub>의 평면 평행 구조물의 탄화규소(SiC)로의 부분적인 또는 완전한 전환에 관한 것이다. 놀랍게도, 두께 범위가 2000nm 미만인 평면 평행 구조물의 경우, SiO<sub>y</sub>에서 SiC로의 전환은 상대적으로 낮은 온도, 즉 약 500℃에서 이미 시작됨이 밝혀졌다.

[0082] 이를 위하여, 실시예 I 및 II에서 수득한 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조는 건조시킨 후, 실시예 I 및 II에서와 같이 산소 함유 기체를 사용하여 추가로 산화시키기 보다는, 최대 약 1500℃로 가열 가능한 기밀 반응기에서, 바람직하게는 느슨한 물질의 형태로, 알킨(예: 아세틸린), 알칸(예: 메탄), 알켄, 방향족 화합물 등으로부터 선택된 탄소 함유 기체와, 임의로 산소 함유 화합물, 예를 들면, 알데히드, 케톤, 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등 또는 이의 혼합물과 혼합한 이의 혼합물과 500 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃에서, 유리하게는 산소를 제외시키고 반응시킨다. 반응을 조절하기 위해, 불활성 기체, 예를 들면, 아르곤 또는 헬륨을 탄소 함유 기체와 혼합할 수 있다.

[0083] 약 500℃ 미만의 온도에서, 이러한 반응은 일반적으로 지나치게 서서히 진행되는 반면, 약 1500℃ 이상의 온도에서는 SiC, 탄소, 흑연 또는 이의 복합체 등의 불활성 물질을 포함한 반응 용기의 고가의 라이닝이 필요하다. 약 1Pa 미만의 압력에서 반응은 일반적으로 지나치게 서서히 진행되는 반면, 특히 탄소 함유 기체가 덜 반응성이거나 불활성 기체로 희석된 경우, 예를 들면, HIP("고온 등방압") 시스템에서 통상적으로 사용되는 바와 같이, 약 4000bar 이하의 압력에서 작동시키는 것이 완전히 가능하다.

[0084] 이러한 탄소처리에서, 모든 SiO<sub>y</sub>를 반응시켜 SiC를 형성하거나, 바람직하게는 SiO<sub>y</sub> 5 내지 90중량%를 반응시켜 SiC를 형성하는 것이 가능하다.

[0085] 실시예 III

[0086] 실시예 I에서 제조된 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조물을 건조 후, 그 속으로 아르곤과 아세틸렌의 혼합물을 통과시키는 기밀 반응기에서 850℃의 온도로 가열한다. 처리 압력은 1bar이다.

[0087] 단계 a:

[0088] 900℃의 아르곤 기체 스트림을 실시예 I에서와 같이 제조한, 이전에 건조시킨 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조물의 느슨한 물질 20g을 함유하는 용적 2ℓ의 전기 가열된 반응기에 느슨한 물질이 당해 온도에 이를 때까지 가한다. 느슨한 물질 위에 흡수된 물의 단분자 층이 그 결과 탈착되고, 아르곤 스트림에 의해 옮겨진다.

[0089] 단계 b:

[0090] 느슨한 물질로부터 방출된 아르곤(이는 필요한 경우, 교반될 수 있음)이 고온 기체 진입에 대하여 10℃ 미만으로 온도 강하를 나타내자마자, 아세틸렌 5용적%를 아르곤과 혼합하고, 온도를 850℃에서 유지시킨다. 기체를 느슨한 물질의 다수의 장소에 도입하고, 내부 직경이 2mm인 INCONEL™ 튜브를 포함하는 다기관에 의해 공급한다. 아세틸렌의 질량 유동은 시간당 1mol이다.

[0091] 단계 c:

- [0092] 예비 시험의 실험에 의해 유리한 것으로 밝혀진 2시간 동안의 처리 후, 아세틸렌 기체 스트림을 닫고 가열 스위치를 끄고, 기체 배출 온도가 500℃ 미만으로 강해질 때까지 순수한 아르곤으로 10분 더 후속적으로 플러싱(flushing)한다. 수득한 생성물은 50000Ω/square 미만의 표면 저항을 나타내었다. 플레이크가 공기중에서 가열되는 경우, 비전도성이 되므로, 표면 전도는 매우 얇은 탄소 층으로 인한 것이라 추측된다.
- [0093] 단계 d(임의 단계):
- [0094] 아르곤 공급을 400℃에서 공기 공급으로 대체시키고, 조절하여 가열하고, 이를 15분에 걸쳐 유지시킨다. 평면 평행 구조물의 잔여 SiO<sub>y</sub>는 SiO<sub>2</sub>로 산화된다. 추가의 15분 후, 실온의 냉각 공기를 느슨한 물질로 통과시킨다. 추가로 15분 후, 생성물을 대략적인 실온에서 제거할 수 있다.
- [0095] SiO<sub>y</sub>에서 SiC로의 전환 공정에 대한 온도는 500 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃이고, 공정 지속 시간은 약 1 내지 약 20시간이다. 반응은 평면 평행 구조물의 표면으로부터 출발하여 발생하고, 따라서 급격한 전이보다는 경사진 전이가 수득된다. 두께가 약 20 내지 약 2000nm인 SiO<sub>y</sub> 구조물은 SiO<sub>y</sub> 분자의 최상층에만 한정되지 않는 이러한 반응에 충분히 다공성이다.
- [0096] 온도, 지속 시간 및 기류의 파라미터는 넓은 범위 내에서 변화할 수 있고 상이한 전환도 및 상이한 전환 프로파일을 발생시키며, 이는 생성물의 특성에 영향을 미칠 수 있음을 의미한다.
- [0097] 탄화물 형성이 종결된 후, 임의로, 평면 평행 구조물에 여전히 존재하는 잔여 SiO<sub>y</sub>를 형성된 SiC를 파괴시키지 않고 산소 함유 기체로 산화시켜 SiO<sub>2</sub>로 전환시킬 수 있다. 평면 평행 구조물의 넓은 표면적 때문에, 이러한 경우, 전체적으로 SiC의 구조와는 대조적으로, 산소의 존재하에 약 400℃의 온도를 초과하지 않아야 하며, 이는 약 1300℃ 이하의 공기중에서 사용될 수 있고, 여기서 두께가 약 1000nm인 형성된 SiO<sub>2</sub>의 보호 층은 추가의 산화를 방지한다. 그러나, 본 발명에 따라 제조된 구조물의 두께는 20 내지 2000nm, 바람직하게는 대부분의 적용에 대하여 100 내지 350nm이다. SiC에서 SiO<sub>2</sub>로의 완전한 전환은 과도하게 높은 산화 온도가 사용되어야 하는 경우의 결과일 것이다.
- [0098] 이러한 전환에 의해 수득된 생성물은 <http://www.cvdmaterials.com>(Rohm & Haas)과 유사하게도, 10μm 초과 범위의 적외선에서 약 80% 이하를 반사한다. 따라서, 이의 투명도에서 생성물은 거의 단색 필터의 특성을 갖는다. 이러한 생성물은 실온에서 열 방출을 감소시키기 위한 도료용 표면 피막과 함께 특히 적합하다. 금속과 대조적으로, 이러한 생성물은 매우 내식성이다. 본 발명은 또한 적외선 범위에서 선택적으로 반사하는 내식성 첨가제의 용도에 관한 것이다.
- [0099] 평면 평행 구조물의 표면에서의 SiO<sub>y</sub>에서 SiC로의 이러한 전환에 의해 표면에서 상이한 화학적, 기계적 및 적외선 특성을 수득할 수 있다는 것은 생성물의 실질적 이점이다. SiC로 전환된 표면은 이러한 평면 평행 구조물의 추가의 가공을 촉진시킨다. 이의 두께에 따라, 후자의 비표면적은 20m<sup>2</sup>/g 이하이고, SiO<sub>2</sub> 구조와 대조적으로, 고체 물질이 추가로 가공되어 사용되는 경우, 측정 면에서 흡입에 대한 보호를 덜 필요로 한다.
- [0100] 반응 시간이 더 길고 반응기의 온도가 더 높으면 내부 SiO<sub>y</sub> 구역의 비용으로 외부 SiC 구역이 더 두꺼워진다는 사실에 의해, 표면 특성은 통상적인 방식으로 변화시킬 수 있다. SiC/SiO<sub>y</sub> 전이는 연속적이어서 층보다는 구역으로 이루어진다.
- [0101] 이러한 구역은 다층 구조로서 기능하지만, 단일 층, 즉 SiO<sub>y</sub> 층만이 진공하의 증착에 의해 생성되고, 평면 평행 구조물의 외부 구역은 진공 장치 외부의 복잡하지 않은 공정에서 SiC로 단순히 전환된다.
- [0102] 이러한 평면 평행 구조물은 신규하고 본 발명은 또한 이에 관한 것이다. 이의 제조방법에 대해서도 역시 사실이다. 이러한 평면 평행 구조물은 투명 또는 반투명 표면 피막 또는 분산물에 대한 첨가제로서 적합하고, 이는 열 및 또는 UV 내성이고, 알루미늄 구조와는 달리, 수계 표면 피막에서 물과 반응하지 않아서, 오늘날 생태학적으로 중요성을 더해가고 있다.
- [0103] 본 발명에 따르는 SiO<sub>2</sub>/SiC 안료는 가시광에서 투명도가 높고 IR 범위, 특히 NIR 범위에서 반사율이 높기 때문에, 다음 영역에서 사용하기에 적합하다:
- [0104] (a) 예를 들면, 제WO 97/42261호 및 미국 특허 제5,387,458호에 기재된 역반사 필름,

- [0105] (b) 예를 들면, 독일 특허공보 제2 012 668호, 유럽 특허공보 제355 962호 및 미국 특허 제3,290,203호, 제3,681,179호, 제3,776,805호 및 제4,095,013호에 기재된 다양한 구조의 태양 에너지 조절 필름,
- [0106] (c) 예를 들면, 미국 특허 제4,645,714호에 기재된 내식성 은 거울 및 태양 반사기,
- [0107] (d) 예를 들면, 미국 특허 제5,564,843호에 기재된 반사 프린팅을 갖는 레이블,
- [0108] (e) 예를 들면, 미국 특허 제5,372,889호, 제5,426,204호, 제5,683,804호 및 제5,618,626호에 기재된 UV 흡수 유리 및 유리 피막,
- [0109] (f) 태양의 IR 방사선을 막아서 과도한 가열을 방지하기 위한, 예를 들면, 온실용 농업용 필름,
- [0110] (g) 예를 들면, 제W0 92/01557호, 일본 공개특허공보 제75-33286호, 제93-143668호, 제95-3217호 및 제96-143831호 및 미국 특허 제5,643,676호에 기재된 필름/글레이즈,
- [0111] (h) 예를 들면, 일본 공개특허공보 제80-40018호, 제90-192118호, 제90-33507호, 제90-335038호, 제92-110128호, 제94-127591호 및 미국 특허 제5,618,863호에 기재된 전면유리 및 중간층,
- [0112] (i) 예를 들면, 제W0 97/32225호, 미국 특허 제4,871,784호 및 제5,217,794호에 기재된 광학 필름 및
- [0113] (j) 예를 들면, 미국 특허 제5,814,367호에 기재된 IR 센서 및/또는 IR 유도된 무기에 대한 감성을 감소시키기 위하여, 군 시스템의 방출 적외선(IR) 에너지를 감소시키거나 변화시키는 필름.
- [0114] 위에 기재된 방법은 또한 기저 표면이 아닌 상부 표면에 및  $\text{SiO}_z$  층의 측면 표면에 탄화규소(SiC)를 포함하는 층을 포함하는, 하나 이상의  $\text{SiO}_z$  층(여기서,  $z$ 는 0.95 내지 2이다)을 포함하는 평면 평행 안료를 제조하는 데 사용될 수도 있다. 이러한 안료는 예를 들면, 3층 구조,  $\text{SiO}_y$ /기관/ $\text{SiO}_y$ 의 PVD에 이어서 3층 구조를 탄소 함유 기체 중에서 가열하여 제조할 수 있으며, 여기서, 기관은 예를 들면, Mo, Nb, Zr, Ti, Hf 및 W와 같이 융점이 1000℃를 초과하는 전이 금속이다.
- [0115] 위에 기재된 전환에서, 탄소와 질소를 모두 함유하는 기체, 예를 들면, 암모니아, 질소, 1급, 2급 또는 3급 아민이 탄소 함유 기체 대신 사용되는 경우, SiC 함유 층이  $(\text{SiO}_y)_a$ ,  $(\text{SiC})_b$  및  $(\text{Si}_3\text{N}_4)_c$ (여기서,  $a$ 는 0 이상 1 미만이고,  $b$ 는 0 초과 1 미만이며,  $c$ 는 0 초과 1 미만이다)로 이루어지는 안료가 수득되며,  $a$ 는 안료의 표면에 근접한 0이고, SiC 및  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 양은  $\text{SiO}_y$  기관의 경계에 근접한 0에 가깝다. 모든  $\text{SiO}_y$ 가 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 를 형성하도록 할 수 있으며, 바람직하게는  $\text{SiO}_y$  5 내지 90중량%가 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 를 형성한다.
- [0116] 온도, 지속 시간 및 기체 유동의 파라미터는 넓은 범위 내에서 변화할 수 있고, 상이한 전환도 및 상이한 전환 프로파일을 초래하며, 이는 생성물의 특성에 영향을 미칠 수 있음을 의미한다.
- [0117] 탄화물 형성 및 질화물 형성이 종결된 후, 임의로 평면 평행 구조물로 여전히 존재하는 잔여  $\text{SiO}_y$ 를 형성된  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 를 파괴시키지 않고 산소 함유 기체를 사용하여 산화시켜  $\text{SiO}_2$ 로 전환시킬 수 있다. 평면 평행 구조물의 넓은 비표면적 때문에, 이러한 경우, 산소의 존재하에 약 400℃의 온도를 초과하지 않아야 한다.
- [0118] 부분적으로  $\text{SiO}_y$ 의 기관을 이의 표면으로부터 출발하여 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )로 전환시킬 수도 있다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 부분적 전환 후,  $\text{SiO}_y$  구조의 표면이  $\text{SiO}_2$ 와 비교하여, 더 큰 경도, 높은 강도, 탁월한 내마모성 및 매우 우수한 내약품성으로 구별된다. 본 발명에 따라, 전환은 모든 면에서 즉, 구조의 측면 가장자리에서도 수행된다. 이러한 전환은  $\text{SiO}_y$ 가 질소 함유 기체의 존재하에 승온에서 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 형성한다는 사실을 이용한다.
- [0119] 이를 위하여, 평면 평행  $\text{SiO}_y$  구조물은 건조시킨 후, 최대 약 1500℃로 가열 가능한 기밀 반응기에서, 바람직하게는 느슨한 물질의 형태로 질소 함유 기체, 예를 들면, 암모니아, 질소 또는 이들의 혼합물과, 500 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃에서, 유리하게는 산소를 배제시켜 반응시킨다. 반응을 조절하기 위하여, 불활성 기체, 예를 들면, 아르곤 또는 헬륨을 질소 함유 기체와 혼합할 수 있다.
- [0120] 모든  $\text{SiO}_y$ 가 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 형성할 수 있으며, 바람직하게는,  $\text{SiO}_y$  5 내지 90중량%가 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 를 형성한다.  $\text{SiO}_y$ 에서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로의 전환 공정에 대한 온도는 500 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃이다. 반응은 평면 평행 구조물의 표면으로부터 출발하여 발생하고, 이에 따라 급격한 전이보다는 경사진 전이를



발생시킨다. 이는 당해 양태에서,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  함유 층이  $(\text{SiO}_y)_a$  및  $(\text{Si}_3\text{N}_4)_b$ (여기서,  $a$ 는 0 이상 1 미만이고,  $d$ 는 0 초과 1 이하이다)로 이루어져 있음을 의미하며,  $d$ 가 1이면,  $a$ 는 안료의 표면에 가까운 0이고,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 양은  $\text{SiO}_y$  기판과의 경계에 근접한 0에 가깝다.

- [0121] 온도, 지속 시간 및 기류의 파라미터는 넓은 범위 내에서 변화할 수 있으며, 상이한 전환도 및 상이한 전환 프로파일이 발생하고, 이는 생성물의 특성에 영향을 미칠 수 있음을 의미한다.
- [0122] 질화물 형성이 종결된 후, 임의로, 평면 평행 구조물에 여전히 존재하는 잔여  $\text{SiO}_y$ 를 산소 함유 기체로 산화시켜  $\text{SiO}_2$ 로 전환시킬 수 있다. 평면 평행 구조물의 넓은 비표면적 때문에, 이러한 경우, 산소의 존재하에 약 400℃의 온도를 초과하지 않아야 한다.
- [0123] 본 발명은 추가로,  $\text{SiO}_2$  기판의 표면에 탄화규소( $\text{SiC}$ )를 포함하는 층을 갖는 헥소관 형태의  $\text{SiO}_2$  기판을 기초로 한 신규한 (평면 평행) 안료에 관한 것이다. 안료는 매우 전단 안정성이고, 플라스틱, 표면 피막 또는 인쇄용 잉크에서 높은 포화도 및 탁월한 견뢰도 특성을 발생시키며, 또한 간섭 안료의 경우, 높은 각염색성(goniochromicity)을 수득한다.
- [0124] 안료 입자는 일반적으로 길이 2 $\mu\text{m}$  내지 5mm, 폭 2 $\mu\text{m}$  내지 2mm, 두께 20nm 내지 1.5 $\mu\text{m}$ 이고, 길이 대 두께 비가 2:1 이상이고,  $\text{SiO}_2$ 의 코어를 갖는 입자는 두 개의 실질적으로 평행한 면 및 코어의 최단 축 사이의 거리를 갖고, 코어의 전체 표면 및 임의로 추가의 층에 적용된  $\text{SiC}$  함유 층을 갖는다.
- [0125] 강한 색상을 갖는 안료를 수득하기 위하여, 아래에 기재된 안료의  $\text{SiC}$  및/또는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  층에 추가의 층을 도포할 수 있다.
- [0126] 추가의 양태에서, 안료는 굴절률이 "높은", 즉 굴절률이 약 1.65를 초과하는 유전 재료의 추가의 층을 포함하며, 이는  $\text{SiC}$  함유 층의 전체 표면에 도포된다. 이러한 유전 재료의 예로는 황화아연( $\text{ZnS}$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ ), 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ ), 탄소, 산화인듐( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), 산화인듐주석(ITO), 오산화탄탈륨( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), 산화세륨( $\text{CeO}_2$ ), 산화이트륨( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 산화유로퓸( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 산화철, 예를 들면, 산화철(II)/산화철(III)( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 및 산화철(III)( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 질화하프늄( $\text{HfN}$ ), 탄화하프늄( $\text{HfC}$ ), 산화하프늄( $\text{HfO}_2$ ), 산화란탄( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 산화마그네슘( $\text{MgO}$ ), 산화네오디뮴( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), 산화프라세오디뮴( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), 산화사마륨( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), 삼산화안티몬( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 일산화규소( $\text{SiO}$ ), 삼산화셀레늄( $\text{Se}_2\text{O}_3$ ), 산화주석( $\text{SnO}_2$ ), 삼산화텅스텐( $\text{WO}_3$ ) 또는 이들의 배합물이 있다. 유전 재료는 바람직하게는 금속 산화물이며, 금속 산화물이 흡수 특성의 존재 또는 부재하에, 단일 산화물 또는 산화물의 혼합물, 예를 들면,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  또는  $\text{ZnO}$ 일 수 있고,  $\text{TiO}_2$ 가 특히 바람직하다.
- [0127] 당해 양태에서  $\text{SiO}_2$  층의 두께는 일반적으로 20 내지 1000nm, 바람직하게는 50 내지 500nm이고,  $\text{SiC}$  층의 두께는 1 내지 500nm, 바람직하게는 10 내지 50nm이며,  $\text{TiO}_2$  층의 두께는 일반적으로 1 내지 100nm, 바람직하게는 5 내지 50nm이다.
- [0128] 날씨 및 광에 대한 안정성을 목적으로 자체 공지된 방식으로 추가의 피막을 도포할 수 있다.
- [0129] 금속 산화물 층은 CVD(화학적 증착)에 의해 또는 습식 화학 피복에 의해 도포할 수 있다. 금속 산화물 층은 수증기(마그네타이트 등의 상대적으로 낮은 분자량 금속 산화물)의 존재하에 또는 산소의 존재하에, 필요한 경우, 수증기(예: 산화니켈 및 산화코발트) 금속 카보닐을 분해시켜 수득할 수 있다. 금속 산화물 층은 특히 금속 카보닐의 산화적 기체상 분해(예: 철 펜타카보닐, 크롬 헥사카보닐, 유럽 특허공보 제45 851호)에 의해, 금속 알콜레이트(예: 티탄 및 지르코늄 테트라- $n$ - 및 -이소-프로판올레이트, 독일 특허공보 제41 40 900호) 또는 금속 할라이드(예: 사염화티탄, 유럽 특허공보 제338 428호)의 가수분해적 기체상 분해에 의해, 오르가닐 주석 화합물(특히 테트라부틸주석 및 테트라메틸주석 등의 알킬 주석 화합물, 독일 특허공보 제44 03 678호)의 산화적 분해에 의해, 또는 유럽 특허공보 제668 329호에 기재된 오르가닐 규소 화합물(특히 디-3급-부톡시아세톡시실란)의 기체상 가수분해에 의해 도포하며, 도포 공정은 유동상 반응기에서 수행할 수 있다(유럽 특허공보 제045 851호 및 제106 235호).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  층(B)은 유리하게는 알루미늄 피복된 안료의 냉각 동안 조절된 산화에 의해 수득할 수 있으며, 이는 그렇지 않으면 불활성 기체하에 수행한다(독일 특허공보 제195 16 181호).
- [0130] 포스페이트, 크로메이트 및/또는 바나데이트 함유 및 또한 포스페이트 및  $\text{SiO}_2$  함유 금속 산화물 층은 독일 특허

공보 제42 36 332호 및 유럽 특허공보 제678 561호에 기재된 부동화 방법에 따라 금속의 옥사이드-할라이드(예:  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$ ), 특히 인 옥시할라이드(예:  $\text{POCl}_3$ ), 인 및 인산 에스테르(예: 디- 및 트리-메틸 및 디- 및 트리-에틸 포스파이트) 및 아미노 그룹 함유 오르가닐 규소 화합물(예: 3-아미노프로필-트리에톡시- 및 -트리메톡시-실란)의 가수분해적 또는 산화적 기체상 분해에 의해 도포할 수 있다.

[0131] 금속 지르코늄, 티탄, 철 및 아연의 옥사이드, 당해 금속의 옥사이드 수화물, 티탄산철, 아산화티탄 또는 이들의 혼합물 층은 바람직하게는 습윤 화학적 방법으로 침전시켜 도포하며, 필요한 경우, 금속 산화물을 환원시킬 수 있다. 습식 화학 피복의 경우, 진주광 안료의 제조를 위해 개발된 습식 화학 피복법을 사용할 수 있으며, 이는, 예를 들면, 독일 특허공보 제14 67 468호, 제19 59 988호, 제20 09 566호, 제22 14 545호, 제22 15 191호, 제22 44 298호, 제23 13 331호, 제25 22 572호, 제31 37 808호, 제31 37 809호, 제31 51 343호, 제31 51 354호, 제31 51 355호, 제32 11 602호 및 제32 35 017호에 기재되어 있다.

[0132] 피복을 위하여, 기관 입자를 물에 현탁시키고, 하나 이상의 가수분해성 금속 염을 가수분해에 적합한 pH에서 가하며, 이는 금속 산화물 또는 금속 산화물 수화물이 보조 침전이 발생하지 않고 입자에 직접 침전되도록 선택된다. pH는 통상적으로 염기에서 유사하게 계량하여 일정하게 유지시킨다. 이어서, 안료는 분리하고, 세척하고, 건조시키고, 필요한 경우, 베이킹하며, 문제의 피복에 대하여 베이킹 온도를 최적화시킬 수 있다. 필요한 경우, 개별적인 피막을 도포한 후, 안료를 분리하고, 건조시키고, 필요한 경우, 베이킹한 다음, 추가의 층을 침전시키기 위하여 다시 재현탁시킨다.

[0133] 금속 산화물 층은, 예를 들면, 독일 특허공보 제195 01 307호에 기재된 방법과 유사하게, 필요한 경우, 유기 용매 및 염기성 촉매의 존재하에, 졸-겔 공정에 의해 하나 이상의 금속 산 에스테르를 조절 가수분해시켜 금속 산화물 층을 제조함으로써 수득 가능하다. 적합한 염기성 촉매는 예를 들면, 아민, 예를 들면, 트리에틸아민, 에틸렌디아민, 트리부틸아민, 디메틸에탄올아민 및 메톡시-프로필아민이다. 유기 용매는 수 혼화성 유기 용매, 예를 들면,  $\text{C}_{1-4}$  알콜, 특히 이소프로판올이다.

[0134] 적합한 금속 산 에스테르는 바나듐, 티탄, 지르코늄, 규소, 알루미늄 및 붕소의 알킬 및 아릴 알콜레이트, 카복실레이트 및 카복실 라디칼, 알킬 라디칼 또는 아릴 라디칼 치환된 알킬 알콕실레이트 또는 카복실레이트로부터 선택된다. 트리아이소프로필 알루미늄에이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라이소프로필 지르코네이트, 테트라에틸 오르토실리케이트 및 트리에틸 보레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 추가로, 상기 금속의 아세틸아세토네이트 및 아세토아세틸아세토네이트가 사용될 수 있다. 이러한 유형의 금속 산 에스테르의 바람직한 예는 지르코늄 아세틸아세토네이트, 알루미늄 아세틸아세토네이트, 티탄 아세틸아세토네이트 및 다이소부틸올레일 아세토아세틸알루미늄에이트 또는 다이소프로필올레일 아세토아세틸아세토네이트 및 금속산 에스테르의 혼합물, 예를 들면, 다이나실(Dynasil®)(Huls), 혼합된 알루미늄/규소 금속 산 에스테르이다.

[0135] 굴절률이 높은 금속 산화물로서, 이산화티탄이 바람직하게 사용되고, 본 발명의 양태에 따라, 이산화티탄 층을 도포하기 위하여 미국 특허 제3,553,001호에 기재된 방법이 사용된다.

[0136] 티탄 염 수용액을 약 50 내지 100℃, 특히 70 내지 80℃로 가열한 피복되는 물질의 현탁액에 서서히 가하고, 0.5 내지 5, 특히 약 1.2 내지 2.5의 실질적으로 일정한 pH 값이 염기, 예를 들면, 암모니아 수용액 또는 알칼리 금속 하이드록사이드 수용액 중에서 동시에 계량하여 유지된다. 침전된  $\text{TiO}_2$ 의 목적하는 층 두께가 달성되자마자, 티탄 염 용액 및 염기 첨가를 중단한다.

[0137] 티탄화 방법으로도 언급하는 당해 방법은 과량의 티탄 염을 피한다는 사실로 구별된다. 이는 단위 시간당 가수분해를 위하여 가수분해된  $\text{TiO}_2$ 로 피복하는 데에도 필요하고 피복되는 입자의 유효 표면에 의한 단위 시간당 흡수될 수 있는 양으로 공급함으로써 달성된다. 원칙적으로,  $\text{TiO}_2$ 의 예추석 형태는 출발 안료의 표면에 형성된다. 그러나, 소량의  $\text{SnO}_2$ 를 가하여, 금홍색 구조를 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 제W0 93/08237호에 기재된 바와 같이, 이산화주석을 이산화티탄이 침전하기 전에 부착시킬 수 있으며, 이산화티탄으로 피복된 생성물은 800 내지 900℃에서 하소시킬 수 있다.

[0138] 필요한 경우,  $\text{SiO}_2$  보호 층은 이산화티탄 층의 상부에 도포할 수 있으며, 이를 위하여 다음 방법을 사용할 수 있다: 소다 물유리 용액을 약 50 내지 100℃, 특히 70 내지 80℃로 가열한 피복되는 물질의 현탁액에 계량 투입한다. pH를 4 내지 10, 바람직하게는 6.5 내지 8.5로 유지시키는 동시에, 10% 염산을 가한다. 물유리 용액을 가한 후, 30분 동안 교반한다.

- [0139]  $\text{TiO}_2$  층 상부에 굴절률이 "낮은", 즉 굴절률이 약 1.65 미만인 금속 산화물, 예를 들면,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  또는 이들의 혼합물, 바람직하게는  $\text{SiO}_2$ 를 도포하고, 후자의 층 상부에 추가의  $\text{TiO}_2$  층을 도포하여 색상이 보다 강하고 보다 투명한 안료를 획득할 수 있다.
- [0140] 또한, 추가의 층, 예를 들면, 금속 산화물 또는 Berlin Blue, 전이금속 화합물, 예를 들면, Fe, Cu, Ni, Co, Cr 또는 염료 또는 레이크 안료 등의 유기 화합물을 도포하여 안료의 분말 색상을 개질시킬 수 있다.
- [0141] 추가로, 가공완료된 안료를 피복시키거나 후속적 처리하여 광, 날씨 및 화학적 안정성을 추가로 증가시키거나 안료의 취급, 특히 다양한 매질로의 혼입을 촉진시킬 수 있다. 예를 들면, 독일 특허공보 제22 15 191호, 제31 51 354호, 제32 35 017호 또는 제33 34 598호에 기재된 공정이 후속적 처리 또는 후속적 피복에 적합하다.
- [0142] 또한, 본 발명에 따르는 안료는 난용성의 고정 부착성 무기 또는 유기 착색제로 피복할 수도 있다. 레이크 안료, 특히 알루미늄 레이크 안료를 사용하는 것이 바람직하다. 이를 위하여 수산화알루미늄 층을 침전시키고, 제2 단계에서, 레이크 안료로 레이크한다(독일 특허공보 제24 29 762호 및 제29 28 287호).
- [0143] 추가로, 본 발명에 따르는 안료는 착체 염 안료, 특히 시아노페레이트 착체의 추가의 피막을 포함할 수도 있다(유럽 특허공보 제141 173호 및 독일 특허공보 제23 13 332호).
- [0144] 본 발명의 방법에서  $\text{SiO}_2$ , SiC 및 SiN 층 및 유전 재료의 층 사이에서 매우 우수한 결합이 획득된다는 사실로부터, 본 발명에 따르는 안료는 매우 전단 안정성이다.
- [0145] 본 발명에 따르는 안료는, 예를 들면, 대량의 표면 피막(자동차 부문에 대한 피막을 포함한 효과 마감재 포함) 및 인쇄용 잉크에서의 착색 중합체 및 또한, 예를 들면, 화장품에서의 적용에 대한 모든 통상적인 목적에 사용될 수 있다. 이러한 응용은 참고 문헌, 예를 들면, 문헌[참조: "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst and K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2nd, completely revised edition, 1995)]으로부터 공지되어 있다.
- [0146] 본 발명에 따르는 안료가 간접 안료(유효 안료)인 경우, 이는 각염색성이고 빛나는 매우 포화된(광택있는) 색상을 발생시킨다. 따라서, 이는 통상적인 투명 안료, 예를 들면, 유기 안료, 예를 들면, 디케토피롤로피롤, 퀴나크리돈, 디옥사진, 페릴렌, 이소인돌린 등과 배합하는 데 매우 특히 적합하며, 투명 안료를 유효 안료와 유사한 색상을 갖도록 할 수 있다. 그러나, 특히 흥미로운 배합 효과는 투명 안료의 색상 및 유효 안료의 색상이 상보적인 경우, 예를 들면, 유럽 특허공보 제388 932호 또는 제402 943호와 유사하게 획득된다.
- [0147] 본 발명에 따르는 안료는 고분자량 유기 물질을 착색시키는 데 탁월한 결과로 사용될 수 있다.
- [0148] 본 발명에 따르는 안료 또는 안료 조성물이 사용될 수 있는 착색용 고분자량 유기 물질은 천연 또는 합성 원료로 이루어질 수 있다. 고분자량 유기 물질은 통상적으로 분자량이 약  $10^3$  내지  $10^8$  g/mol 또는 그 이상이다. 이는, 예를 들면, 천연 수지, 건조 오일, 고무 또는 카세인, 또는 이로부터 유도된 천연 물질, 예를 들면, 염소화 고무, 오일 개질된 알키드 수지, 비스코스, 셀룰로스 에테르 또는 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로스, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 프로피오네이트, 셀룰로스 아세토부티레이트 또는 니트로셀룰로스일 수 있지만, 특히 중합, 중축합 또는 중부가에 의해 획득되는 바와 같은, 전체 합성 유기 중합체(열경화성 플라스틱 및 열가소성 플라스틱)일 수 있다. 중합 수지 종류로부터, 특히 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌, 또한 치환된 폴리올레핀, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 또는 부타디엔의 중합 생성물, 또한 당해 단량체의 공중합 생성물, 예를 들면, 특히 ABS 또는 EVA를 언급할 수 있다.
- [0149] 중부가 수지 및 중축합 수지 계열로부터, 예를 들면, 포름알데히드와 페놀과의 축합 생성물, 이른바 페노플라스틱, 포름알데히드와 우레아, 티오우레아 또는 멜라민과의 축합 생성물, 이른바 아미노플라스틱, 및 알키드 수지 등의 포화되거나 말레이이트 수지 등의 불포화된 표면 피복 수지로서 사용되는 폴리에스테르, 또한선형 폴리에스테르 및 폴리아미드, 폴리우레탄 및 실리콘을 언급할 수 있다.
- [0150] 당해 고분자량 화합물은 플라스틱 피상 또는 용융물 형태로 단독으로 또는 혼합물로 존재할 수 있다. 이는 또한, 예를 들면, 비등 아마인유, 니트로셀룰로스, 알키드 수지, 멜라민 수지 및 우레아-포름알데히드 수지 또는 아크릴 수지 등의 표면 피막 또는 인쇄용 잉크용 막 형성제 또는 결합제로서 용해된 형태의 중합된 상태로 또는 단량체 형태로 존재할 수도 있다.

- [0151] 의도하는 목적에 따라, 토너로서 또는 제제의 형태로 본 발명에 따르는 유효 안료 또는 유효 안료 조성물을 사용하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 컨디셔닝 방법 또는 의도하는 용도에 따라, 고분자량 유기 물질, 특히 폴리에틸렌을 착색시키기 위한 유효 안료의 사용에 부정적인 영향을 미치지 않는 경우, 컨디셔닝 공정 전후에 특정한 양의 질감 개선제를 가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 제제는, 특히 탄소수 18 이상의 지방산, 예를 들면, 스테아르산 또는 베헨산, 아마이드 또는 이의 금속염, 특히 마그네슘 염, 및 또한 가소제, 왁스, 수지산, 예를 들면, 아비트산, 로진 비누, 알킬페놀 또는 지방산 알콜, 예를 들면, 스테아릴알콜 또는 탄소수 8 내지 22의 지방족 1,2-디하이드록시 화합물, 예를 들면, 1,2-도데칸디올 및 또한 개질된 콜로포늄 말레이이트 수지 또는 푸마르산 콜로포늄 수지이다. 질감 개선제는 최종 생성물을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 30중량%, 특히 2 내지 15중량%의 양으로 가한다.
- [0152] 본 발명에 따르는 (유효) 안료는 착색되는 고분자량 유기 물질에 대한 어떠한 착색적으로 유효한 양으로 가할 수 있다. 고분자량 유기 물질 및 본 발명에 따르는 안료를 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여, 0.01 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 30중량%를 포함하는 착색된 물질 조성물이 유리하다. 1 내지 20중량%, 특히 약 10중량%의 농도가 실질적으로 종종 사용될 수 있다.
- [0153] 고농도, 예를 들면, 30중량% 초과 농도가 상대적으로 안료 함량이 작은 착색 물질의 제조용 착색제로서 사용될 수 있는 농축물 형태("마스터배치")이며, 본 발명에 따르는 안료는 통상적인 제형에서 매우 낮은 점도를 가져서 여전히 가공된 웰일 수 있다.
- [0154] 유기 물질을 착색시키기 위하여, 본 발명에 따르는 유효 안료는 단독으로 사용될 수 있다. 그러나, 상이한 색조 또는 색상 효과를 달성하기 위하여, 백색, 착색된 흑색 또는 유효 안료 등의 기타 색상 부어 성분의 어떠한 목적하는 양이라도 본 발명에 따르는 유효 안료 외에 고분자량 유기 물질에 가할 수도 있다. 착색된 안료를 본 발명에 따르는 유효 안료와 혼합하여 사용하는 경우, 총량은 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이다.  $10^\circ$ 의 측정 각도에서 색조차( $\Delta H^*$ )가 20 내지 340, 특히 150 내지 210인 착색 안료를 사용하여 제조된 유효 안료 및 착색을 사용하여 제조된 착색으로, 또 다른 색상, 특히 상보적 색상의 착색 안료를 사용한 본 발명에 따르는 유효 안료의 바람직한 배합에 의해 특히 높은 각염색성이 제공된다.
- [0155] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 유효 안료는 투명 착색 안료와 합하여, 투명 착색 안료를 본 발명에 따르는 유효 안료와 동일한 매질에 또는 인접 매질에 존재하도록 할 수 있다. 유효 안료 및 착색 안료가 인접 매질에 유리하게 존재하는 예는 다층 유효 표면 피막이다.
- [0156] 본 발명에 따르는 안료로 고분자량 유기 물질을 착색하는 방법은, 예를 들면, 이러한 안료, 필요한 경우, 마스터배치 형태의 안료를 물 밑 또는 혼합 또는 연삭 장치를 사용하여 기관과 혼합하여 수행한다. 이어서, 착색된 물질을 자체 공지된 방법, 예를 들면, 캘린더링, 압축 성형, 압출, 피복, 푸어링 또는 사출 성형을 사용하여 목적하는 최종 형태가 되도록 한다. 플라스틱 산업에서 통상적인 어떠한 첨가제라도, 예를 들면, 가소제, 충전제 또는 안정제를 안료의 혼입 전후에 통상적인 양으로 중합체에 가할 수 있다. 특히, 비경질 성형품을 제조하거나 이의 취성을 감소시키기 위하여, 가소제, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르를 성형 전에 고분자량 화합물에 가하는 것이 바람직하다.
- [0157] 표면 피막 및 인쇄용 잉크를 착색시키기 위하여, 고분자량 유기 물질 및 본 발명에 따르는 유효 안료를 필요한 경우, 통상적인 첨가제, 예를 들면, 충전제, 기타 안료, 건조제 또는 가소제와 함께 동일한 유기 용매 또는 유기 혼합물에 미세하게 분산시키거나 용해시키며, 각각의 성분을 함께 용해하거나 분산시킬 수 있거나, 다수의 용매를 함께 용해시키거나 분산시킬 수 있고, 모든 성분에 대해서는 이후에만 함께 가져올 수 있다.
- [0158] 본 발명에 따르는 유효 안료를 착색되는 고분자량 유기 물질에 분산시키고, 본 발명에 따르는 안료 조성물을 가공하는 것은 유효 안료가 더 작은 부분으로 분쇄되지 않도록 상대적으로 약한 전단력만이 발생하는 조건으로 처리한다.
- [0159] 예를 들면, 플라스틱, 표면 피막 또는 또는 인쇄용 잉크, 보다 특히 표면 피막에서 수득한 색상은 탁월한 특성, 특히 매우 높은 포화, 현저한 견뢰도 특성 및 높은 각염색성으로 구별된다.
- [0160] 착색되는 고분자량 물질이 표면 피막인 경우, 이는 특히 특수 표면 피막, 매우 특히 자동차용 마감재이다.
- [0161] 본 발명에 따르는 유효 안료는 또한 입술 또는 피부를 메이크업하고 모발 또는 손톱을 착색시키는 데 적합하다.
- [0162] 따라서, 본 발명은 화장품 제제 또는 제형의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명에 따르는 안료, 특히 유효 안료 0.0001 내지 90중량% 및 화장품으로 적합한 캐리어 물질 10 내지 99.9999%를 포함하는 화장품 제제 또는 제형에



관한 것이다.

- [0163] 이러한 화장품 제제 또는 제형은 예를 들면, 립스틱, 블러셔, 파운데이션, 네일 바니쉬 및 헤어 샴푸이다.
- [0164] 안료는 단독으로 또는 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 이는 또한, 본 발명에 따르는 안료를 다른 안료 및/또는 착색제와 함께, 예를 들면, 아래에 기재한 바와 같은 또는 화장품 제제에 공지된 배합물로 사용할 수 있다.
- [0165] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 바람직하게는 제제의 총 중량을 기준으로 하여, 본 발명에 따르는 안료는 0.005 내지 50중량%의 양으로 함유한다.
- [0166] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형에 적합한 캐리어 물질은 이러한 조성물에 사용되는 통상적인 물질을 포함한다.
- [0167] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은, 예를 들면, 스틱, 연고, 크림, 에멀션, 현탁제, 분산제, 분말 또는 용액의 형태일 수 있다. 이는, 예를 들면, 립스틱, 마스크라 제제, 블러셔, 아이 쉼도우, 파운데이션, 아이라이너, 파우더 또는 네일 바니쉬이다.
- [0168] 제제가 스틱 형태, 예를 들면, 립스틱, 아이 쉼도우, 블러셔 또는 파운데이션인 경우, 제제는 현저한 부분의 지방 성분으로 구성되며, 이는 하나 이상의 왁스, 예를 들면, 오조케라이트, 라놀린, 라놀린 알콜, 수소화 라놀린, 아세틸화 라놀린, 라놀린 왁스, 밀랍, 캔델릴라 왁스, 미세결정성 왁스, 카나버 왁스, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 코코아 버터, 라올린 지방산, 석유, 석유 젤리, 모노-, 디- 또는 트리-글리세라이드 또는 25℃에서 고체인 이의 지방 에스테르, 실리콘 왁스, 예를 들면, 메틸옥타데칸-옥시폴리실록산 및 폴리(디메틸실록시)-스테아르옥시실록산, 스테아르산 모노에탄올아민, 클로로판 및 이들의 유도체, 예를 들면, 글리콜 아비테이트 및 글리세롤 아비테이트, 25℃에서 고체인 수소화 오일, 당 글리세라이드 및 칼슘, 마그네슘, 지르코늄 및 알루미늄의 올레에이트, 미리스테이트, 라놀레이트, 스테아레이트 및 디하이드록시스테아레이트로 이루어질 수 있다.
- [0169] 지방 성분은 또한 하나 이상의 왁스와 하나 이상의 오일의 혼합물로 이루어질 수도 있으며, 이러한 경우, 예를 들면, 다음 오일이 적합하다: 파라핀 오일, 푸르셀린 오일, 퍼하이드로스쿠알렌, 스위트 아몬드 오일, 아보카도 오일, 칼로필름 오일, 피마자유, 참깨유, 호호바 오일, 비점이 약 310 내지 410℃인 광유, 실리콘 오일, 예를 들면, 디메틸폴리실록산, 리놀레일 알콜, 리놀레닐 알콜, 올레일 알콜, 씨리얼 그레인 오일, 예를 들면, 맥아유, 이소프로필 라놀레이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸 미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 헥사데실 스테아레이트, 부틸 스테아레이트, 데실 올레에이트, 아세틸 글리세라이드, 알콜 및 폴리알콜의 옥타노에이트 및 데카노에이트, 예를 들면, 글리콜 및 글리세롤, 이소세틸 라놀레이트, 이소프로필 아디페이트, 헥실 라우레이트 및 옥틸 도데칸올.
- [0170] 스틱 형태의 이러한 제제의 지방 성분은 일반적으로 제제의 총 중량의 99.91중량% 이하를 구성할 수 있다.
- [0171] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 추가의 성분, 예를 들면, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 모노알칸올아미드, 비착색 중합체성, 무기 또는 유기 충전제, 방부제, UV 필터 또는 화장품에 통상적인 기타 보조제 및 첨가제, 예를 들면, 천연 또는 합성 또는 부분적으로 합성인 디- 또는 트리-글리세라이드, 광유, 실리콘 오일, 왁스, 지방 알콜, 구아버 알콜 또는 이의 에스테르, 친유성 기능성 화장품 활성 성분, 예를 들면, 일광 차단 필터 또는 이러한 물질의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [0172] 피부용 화장품, 활성 성분 조성물 또는 활성 성분 추출물에 적합한 친유성 기능성 화장품 활성성분은 피부 또는 국소 적용으로 인증된 성분 또는 성분들의 혼합물이다. 다음을 예를 들어 언급할 수 있다:
- [0173] - 피부 표면 및 모발에 대한 정화 작용이 있는 활성 성분; 이는 피부를 정화시키는 작용을 하는 모든 물질, 예를 들면, 오일, 비누, 합성 세제 및 고형 물질을 포함함,
- [0174] - 탈취 및 발한 억제 작용이 있는 활성 성분: 이는 알루미늄 염 또는 아연 염을 기본으로 한 발한 억제제, 살균성 또는 정균성 탈취 물질, 예를 들면, 트리클로산, 헥사클로로펜, 알콜 및 양이온성 물질, 예를 들면, 4급 암모늄 염을 포함하는 탈취제, 및 냄새 흡수제, 예를 들면, 그릴로신(Grillocin®)(아연 리시놀레이트와 다양한 첨가제의 배합물) 또는 트리에틸 시트레이트(임의로 산화방지제, 예를 들면, 부틸 하이드록시톨루엔) 또는 이온교환 수지,
- [0175] - 일광에 대한 보호를 제공하는 활성 성분(UV 필터): 적합한 활성 성분은 일광으로부터 UV 방사선을 흡수하여 이를 열로 전환시킬 수 있는 필터 물질(선스크린)임; 목적하는 작용에 따라, 다음의 일광 차단제가 바람직하다: 약 280 내지 315nm 범위의 화상을 초래하는 고에너지 UV 방사선을 선택적으로 흡수(UV-B 흡수제)하고 예를

들면, 315 내지 400nm의 장파장 범위(UV-A 범위)를 통과시키는 광 차단제, 및 315 내지 400nm의 UV-A 범위의 장파장 방사선만을 흡수하는(UV-A 흡수제) 일광 차단제; 적합한 광 차단제는 예를 들면, p-아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 벤조페논 유도체, 디벤조일메탄 유도체, 디페닐 아크릴레이트 유도체, 벤조푸란 유도체, 하나 이상의 유기규소 라디칼을 포함하는 중합체성 UV 흡수제, 신남산 유도체, 캄포 유도체, 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 페닐-벤즈이미다졸설폰산 및 이의 유도체, 메틸 안트라닐레이트, 벤조트리아졸 유도체 및/또는 산화알루미늄- 또는 이산화규소 피복된  $TiO_2$ , 산화아연 또는 운모로부터 선택된 무기 미세안료임,

- [0176] - 해충에 대한 활성 성분(방충제)은 해충이 피부에 접촉하여 활성이 되지 않도록 방지하려는 제제임; 이는 해충을 쫓아내고 서서히 증발함; 가장 종종 사용되는 방충제는 디에틸 톨루아미드(DEET)임; 기타 통상적인 방충제는 예를 들면, 문헌[참조: "Pflegekosmetik" (W. Raab and U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991), page 161]에서 찾을 수 있음,
- [0177] - 화학적 및 기계적 영향에 대한 보호용 활성 성분: 이는 피부와 내부의 유해 물질 사이에 차단체를 형성하는 모든 물질, 예를 들면, 파라핀 오일, 실리콘 오일, 식물유, PCL 생성물 및 수용액에 대한 보호용 라놀린, 막 형성제, 예를 들면, 알긴산나트륨, 트리에탄올아민 알기네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐 알콜 또는 유기 용매의 작용에 대한 보호용 셀룰로스 에테르 또는 피부에 대한 심한 기계적 응력에 대한 보호용 "윤활제"로서 광유, 식물유 또는 실리콘 오일계 물질을 포함함,
- [0178] - 습윤 물질: 예를 들면, 다음 물질이 수분 조절제(모이스처라이저)로서 사용됨: 나트륨 락테이트, 우레아, 알콜, 소르비톨, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 콜라겐, 엘라스틴 및 하이알루론산,
- [0179] - 각질형성 작용이 있는 활성 성분: 벤조일 퍼옥사이드, 레티노산, 콜로이드성 황 및 레조르시놀,
- [0180] - 항균성 제제, 예를 들면, 트리클로산 또는 4급 암모늄 화합물,
- [0181] - 피부에 외용할 수 있는 유성 또는 유용성 비타민 또는 비타민 유도체: 예를 들면, 비타민 A(유리산 또는 이의 유도체 형태의 레티놀), 판테놀, 판토텐산, 폴산 및 이들의 배합물, 비타민 E(토코페롤), 비타민 F; 피수 지방산; 또는 니아신아미드(니코틴산 아미드),
- [0182] - 비타민계 태반 추출물: 특히 비타민 A, C, E,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_6$ ,  $B_{12}$ , 폴산 및 비오틴, 아미노산 및 효소, 및 미량 원소로서 마그네슘, 규소, 인, 칼슘, 망간, 철 또는 구리 화합물을 포함하는 활성 성분 조성물,
- [0183] - 피부 회복 착제: 비피더스 그룹의 박테리아의 신타 및 봉해 배양물로부터 수득할 수 있음,
- [0184] - 식물 및 식물 추출물: 예를 들면, 아르니카, 알로에, 비어드 리첸, 서양 담쟁이 덩굴, 췌기풀, 인삼, 헤너, 카밀레, 금잔화, 로즈메리, 세이지, 쇠뜨기 또는 백리향,
- [0185] - 동물 추출물: 예를 들면, 로열 젤리, 프로폴리스, 단백질 또는 홍선 추출물,
- [0186] - 피부에 외용할 수 있는 화장품 오일: 미글리올 812형의 중성 오일, 아프리코트 커넬유, 아보카도유, 바바수유, 면실유, 지치유, 엉겅퀴유, 땅콩유, 감마-오리자놀, 로즈힙 종자유, 대마유, 헤이즐넛유, 블랙커런트 종자유, 호호바 오일, 버찌유, 연어유, 아마인유, 옥수수유, 마카다미아 땅콩유, 아몬드유, 달맞이꽃유, 민크유, 올리브유, 피칸 너트유, 피치 커넬유, 피스타치오 너트유, 평지유, 쌀유, 피마자유, 잇꽃유, 참깨유, 대두유, 해바라기유, 티 트리유, 그레이프씨드유 또는 맥아유.
- [0187] 스틱형 제제는 바람직하게는 무수물이지만, 특정한 경우 특정량의 물을 포함할 수 있으며, 이는 그러나, 화장품 제제의 총 중량을 기준으로 하여, 40중량%를 초과하지 않는다.
- [0188] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 반고체 생성물 형태인 경우, 즉 연고 또는 크림 형태인 경우, 이는 또한 무수 또는 수성일 수 있다. 이러한 제제 및 제형은 예를 들면, 마스크라, 아이라이너, 파운데이션, 플러셔, 아이 셰도우 또는 눈 밑의 다크 써클 치료용 조성물이다.
- [0189] 다른 한편으로, 이러한 연고 또는 크림이 수성인 경우, 이는 특히 안료와는 별도로, 지방 상 1 내지 98.8중량%, 수성 상 1 내지 98.8중량% 및 유화제 0.2 내지 30중량%를 포함하는 유중수형 또는 수중유형 에멀션이다.
- [0190] 이러한 연고 및 크림은 또한 통상적인 첨가제, 예를 들면, 향료, 산화방지제, 방부제, 겔 형성제, UV 필터, 착색제, 안료, 진주광 제제, 비착색 중합체, 및 무기 또는 유기 충전제를 포함할 수도 있다.
- [0191] 당해 제제가 분말 형태인 경우, 이는 광물 또는 무기 또는 유기 충전제, 예를 들면, 활석, 카올린, 진분, 폴리

에틸렌 분말 또는 폴리아미드 분말, 및 결합제, 착색제 등의 보조제로 실질적으로 이루어진다.

[0192] 또한, 이러한 제제는 화장품에 통상적으로 사용되는 다양한 보조제, 예를 들면, 방향제, 산화방지제, 방부제 등을 포함한다.

[0193] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 네일 바니쉬인 경우, 이는 니트로셀룰로스 및 용매 시스템 중의 용액 형태의 천연 또는 합성 중합체로 실질적으로 이루어지며, 용액에 기타 보조제, 예를 들면, 진주광 제제를 포함시킬 수 있다.

[0194] 당해 양태에서, 착색 중합체는 약 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다.

[0195] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 모발을 염색하는 데 사용될 수도 있으며, 이러한 경우, 이는 화장품 산업에서 통상적으로 사용되는 베이스 물질 및 본 발명에 따르는 안료로 구성되는 샴푸, 크림 또는 젤의 형태로 사용된다.

[0196] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 통상적인 방법, 예를 들면, 성분들을 함께 혼합 또는 교반하고, 임의로 가열하여 혼합물을 용융시킴으로써 제조한다.

[0197] 다음 실시예는 본 발명의 영역을 제한하지 않고 본 발명을 설명한다.

[0198] 실시예 1

[0199] 기본적인 면에서 미국 특허 제6,270,840호에 기재된 시스템과 유사하게 제작된 진공 시스템에서, 증발기로부터 다음을 연속적으로 증발시킨다: 약 900℃에서 분리제로서 염화나트륨(NaCl), 1350 내지 1550℃에서 Si와 SiO<sub>2</sub>의 반응 생성물로서 일산화규소. NaCl의 층 두께는 통상적으로 30 내지 40nm이고, SiO<sub>y</sub>의 두께는 의도하는 최종 생성물 용도에 따라, 100 내지 2000nm이고, 당해 경우에는 200nm이다. 약 0.02Pa에서 증발을 수행하여 분당 NaCl 약 11g 및 SiO 72g이 된다. 분리제를 용해시켜 층을 후속적으로 분리하기 위하여, 증착이 발생하는 캐리어에 탈이온수를 약 3000Pa로 분무하고, 스크래퍼를 사용한 기계적 보조 및 초음파로 처리한다. NaCl이 용해하고, 불용성인 SiO<sub>y</sub> 층이 플레이크로 분쇄된다. 용해 챔버로부터 현탁액을 연속적으로 제거하고, 대기압에서 여과시켜 농축시키고, 탈이온수로 수 회 행구어 존재하는 Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 이온을 제거한다. 이후, 건조 단계 및 (SiO<sub>y</sub>에서 SiO<sub>2</sub>로의 산화를 위한) 느슨한 물질 형태의 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조물의 700℃에서 2시간 동안의 가열 단계를 700℃로 가열된 공기를 통과시키는 오븐 속에서 수행한다. 냉각 후, 공기-씨빙으로 분쇄하고 연삭한다. 생성물을 추가의 용도를 위해 전달할 수 있다.

[0200] 실시예 2

[0201] 증발기가 시판중인 일산화규소, 규소 및 이산화규소의 혼합물로 충전됨을 제외하고는, 증착 및 용해 단계를 실시예 1과 동일하게 수행한다. 당해 혼합물은 약 1450℃에서 증발되고, 이 때 존재하는 SiO는 직접 증발되는 동시에, Si 및 SiO<sub>2</sub>의 일부가 반응하여 SiO를 형성한다. 수득한 증기는 통과 캐리어로 향하고, 여기서 응축된다.

Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 이온을 세척한 후, 고체를 여과에 의해 농축한다. 잔여수 약 25%를 함유한 여전히 습윤한 여과 물질을 -5℃에서 5mm 두께의 층의 형태의 시판중인 벨트 냉동기로 냉동시키고, 시판중인 냉동 건조 벨트 시스템으로 처리한다. 물의 삼중점 미만에서 얼음을 서서히 승화시킴으로써, SiO<sub>y</sub> 구조물은 증발방법과는 달리, 포획되지 않고 덩어리를 형성하지 않는다. 2시간의 지속 기간 후, 이를 건조 형태로 배출시키고, 공기중에서 800℃에서 SiO<sub>2</sub>로 산화시키고, 냉각 후 연삭 및 공기 씨빙 공정으로 전달한다.

[0202] 실시예 3

[0203] 실시예 1에서 제조된 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조물을 건조 후, 그 속으로 아르곤과 아세틸렌의 혼합물을 통과시키는 기밀 반응기에서 850℃의 온도로 가열한다. 처리 압력은 1bar이다.

[0204] 900℃의 아르곤 기체 스트림을 실시예 1에서와 같이 제조한, 이전에 건조시킨 평면 평행 SiO<sub>y</sub> 구조물의 느슨한 물질 20g을 함유하는 용적 2ℓ의 전기 가열된 반응기에 느슨한 물질이 당해 온도에 이를 때까지 가한다. 느슨



한 물질 위에 흡수된 물의 단분자 층이 그 결과 탈착되고, 아르곤 스트림에 의해 옮겨진다.

[0205] 느슨한 물질로부터 방출된 아르곤(이는 필요한 경우, 교반될 수 있음)이 고온 기체 진입에 대하여 10℃ 미만으로 온도 강하를 나타내자마자, 아세틸렌 10용적%를 아르곤과 혼합하고, 온도를 880℃에서 유지시킨다. 기체를 느슨한 물질의 다수의 장소에 도입하고, 내부 직경이 2mm인 INCONEL™ 튜브를 포함하는 다기관에 의해 공급한다.

[0206] 예비 시험의 실험에 의해 유리한 것으로 밝혀진 2시간, 4시간 및 7시간 동안의 처리 후, 아세틸렌 기체 스트림을 닫고 가열 스위치를 끄고, 기체 배출 온도가 500℃ 미만으로 강하될 때까지 순수한 아르곤으로 10분 더 후속적으로 플러싱한다.

[0207] 아르곤 공급을 400℃에서 공기 공급으로 대체시키고, 조절하면서 가열하고, 이를 15분에 걸쳐 유지시킨다. 평면 평행 구조물의 잔여  $SiO_y$ 는  $SiO_2$ 로 산화된다. 추가의 15분 후, 실온의 냉각 공기를 느슨한 물질로 통과시킨다. 추가로 15분 후, 생성물을 대략적인 실온에서 제거할 수 있다.

[0208] 처리 시간과는 관계 없이, 상이한 색상(반사율 및 투과율)이 수득된다:

실시예	처리 시간	색상(반사율)	색상(투과율)
3a	2	청색	황색
3b	4	녹색	적색조
3c	7	황색	청색

[0210] 실시예 4

[0211] a) 실시예 3a 내지 3c에서 수득한 안료를 습윤 화학적 방법에 의해 공지된 방법으로 이산화티탄으로 피복한다:

[0212] 실시예 3a, 3b 및 3c에서 수득한 안료는 각각의 경우, 전체적으로 탈염수에 현탁시키고, 75℃로 가열한다. 수성  $TiCl_4$  용액을 현탁액으로 계량 투입한다. pH를 첨가하는 동안 32% NaOH 용액을 사용하여 2.2로 유지한다. 첨가가 완료된 후, 75℃에서의 교반을 후속적으로 30분 동안 수행하여 침전을 완료한다.

[0213] 실시예 3a 내지 3c에 기재된 안료로부터 출발하여,  $TiO_2$  층 두께가 약 10nm인 안료가 수득되며, 이의 색상(반사율)은 다음과 같다:

실시예	실시예의 출발 물질	색상(반사율)
4a	3a	녹색
4b	3b	황색
4c	3c	적색조

[0215] 또한,  $TiO_2$ 를 사용한 피막은 보다 강한 색상을 나타낼 수 있다.

[0216] b) 필요한 경우,  $SiO_2$  층을 이러한 방법으로 수득한 안료에 도포할 수 있다:

[0217] 이를 위하여, 현탁액의 pH를 NaOH 용액을 사용하여 7.5로 증가시키고, 90분에 걸쳐 소다 물유리 용액( $SiO_2/\ell$ )을 75℃에서 계량 투입한다. pH를 10% 염산을 사용하여 일정하게 유지한다. 첨가를 완료한 후, 75℃에서 후속적으로 30분 동안 교반하여 침전을 완료한다.

[0218] 실시예 5

[0219] 다음 조성을 갖는 립스틱 베이스:

번호	물질	양(%)
1	세라 알바	11.4
2	칸테릴라 왁스	8.1
3	카르나우바 왁스	3.8
4	루나세라 M	6.0

5	피마자유		38.8
6	컨트록스(Controx) KS		0.1
7	아로마 오일		1.0
8	아말레이트 P		2.5
9	OH 1an		1.6
10	이소프로필 말미테이트		10.1
11	다우 코닝(Dow Corning) 556		2.8
12	다우 코닝 1401		3.3
13	TiO <sub>2</sub> 안료		2.3
14	실시예 4a에 따르는 안료		8.2
		합계	100.0

[0221] 물질 8 내지 10을 함께 혼합하고, 물질 13 및 14를 수득한 혼합물에 분산시킨다. 이어서, 수득한 페이스트를 3롤 장치를 통하여 수 회 통과시킨다. 그 동안, 물질 1 내지 6을 용융시키고, 균질해질 때까지 함께 교반한 다음, 물질 7, 11 및 12를 교반한다. 이어서, 두 혼합물을 뜨거운 상태에서 균질한 분포가 달성될 때까지 함께 혼합한다. 이어서, 뜨거운 피상을 립스틱 금형에 투입하고 냉각시킨다. 광 견뢰도가 뛰어나고 광택이 매우 우수하며 블리딩(bleeding)을 나타내지 않는, 강한 색상을 갖는 립스틱이 수득된다.