



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월22일  
 (11) 등록번호 10-1057964  
 (24) 등록일자 2011년08월12일

(51) Int. Cl.

*C09C 1/00* (2006.01) *C09C 1/28* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7013628

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월15일

심사청구일자 2009년01월14일

(85) 번역문제출일자 2005년07월22일

(65) 공개번호 10-2005-0103908

(43) 공개일자 2005년11월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/000249

(87) 국제공개번호 WO 2004/065492

국제공개일자 2004년08월05일

(30) 우선권주장

03405026.0 2003년01월23일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP10060303 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

시바 홀딩 임크

스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자

부자르 파트리스

스위스 체하-1784 쿠르트民营经济 그랑드-民营经济 19

(74) 대리인

이범래, 장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 최영희

(54) 작은판 형상의 안료

**(57) 요 약**

본 발명은  $\text{SiO}_2$ (여기서, z는 0.03 내지 2.0이다)와 금속을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층(a)을 포함하는 작은판 형상의 안료, 이의 제조방법, 및 페인트, 텍스타일, 잉크-젯 인쇄, 화장품, 피복 조성물, 플라스틱, 인쇄용 잉크 및 세라믹 및 유리용 글레이즈에서의 이의 용도에 관한 것이다. 상기한 공정으로 평면-평행도가 높고 평균 두께의  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$  범위로 한정된 두께를 갖는 작은판 형상의 안료를 제조할 수 있다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

작은판 형상의 안료(platelet-shaped pigment)로서, 상기 안료의 입자가 길이  $2\mu\text{m}$  내지  $5\text{mm}$ , 폭  $2\mu\text{m}$  내지  $2\text{mm}$ , 두께  $20\text{nm}$  내지  $1.5\mu\text{m}$  및 길이 대 두께의 비  $2:1$  이상을 갖고, 상기 안료가  $\text{SiO}_z$ (여기서,  $z$ 는  $0.03$  내지  $2.0$ 이다)의 매트릭스와 이에 함입된 금속으로 이루어진 복합층을  $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 비-산화성 기체 대기하에 하소시켜 수득한 층(a)을 포함하는, 작은판 형상의 안료.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서,

(b1)  $\text{SiO}_z$  층,

(a)  $\text{SiO}_z$ 의 매트릭스와 이에 함입된 금속으로 이루어진 복합층을  $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 비-산화성 기체 대기하에 하소시켜 수득한 층, 및

(b2)  $\text{SiO}_z$  층을 포함하는(여기서,  $z$ 는  $0.03$  내지  $2.0$ 이다), 작은판 형상의 안료.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

(c1) 굴절률이 높은 금속 산화물 층,

(b1)  $\text{SiO}_z$  층,

(a)  $\text{SiO}_z$ 의 매트릭스와 이에 함입된 금속으로 이루어진 복합층을  $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 비-산화성 기체 대기하에 하소시켜 수득한 층,

(b2)  $\text{SiO}_z$  층, 및

(c2) 굴절률이 높은 금속 산화물 층을 포함하거나(여기서,  $z$ 는  $0.03$  내지  $2.0$ 이다),

(c1) 탄소층,

(b1)  $\text{SiO}_z$  층,

(a)  $\text{SiO}_z$ 의 매트릭스와 이에 함입된 금속으로 이루어진 복합층을  $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 비-산화성 기체 대기하에 하소시켜 수득한 층,

(b2)  $\text{SiO}_z$  층, 및

(c2) 탄소층을 포함하거나(여기서,  $z$ 는  $0.03$  내지  $2.0$ 이다),

(c1) 탄화규소( $\text{SiC}$ )를 포함하는 층,

(b1)  $\text{SiO}_z$  층,

(a)  $\text{SiO}_z$ 의 매트릭스와 이에 함입된 금속으로 이루어진 복합층을  $600^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 비-산화성 기체 대기하에 하소시켜 수득한 층,

(b2)  $\text{SiO}_z$  층, 및

(c2) 탄화규소( $\text{SiC}$ )를 포함하는 층을 포함하는(여기서,  $z$ 는  $0.03$  내지  $2.0$ 이다), 작은판 형상의 안료.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속이 Al, Cu, Mo, V, Ag, Cr, Zr, Nb, Ni, Fe, Co, Ti 또는 이들의 합금인, 작은판 형상의 안료.

**청구항 8**

분리제 층을 캐리어상에 증착시키는 단계(a),

금속과  $\text{SiO}_2$ (여기서, z는 0.03 내지 2.0이다)를 상기 분리제 층상에 동시에 증착시키는 단계(b),

상기 분리제를 용매에 용해시키는 단계(c),

상기 용매로부터 생성물을 분리시키는 단계(d), 및

상기 생성물을  $600^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 비-산화성 기체 대기하에 하소시키는 단계(e)를 포함하는, 제1항 또는 제3항에 기재된 작은판 형상의 안료의 제조방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제8항에 기재된 방법에 의해 수득할 수 있는 작은판 형상의 안료.

**청구항 12**

제1항 또는 제3항에 있어서, 페인트, 텍스타일, 잉크-젯 인쇄, 화장품, 피복 조성물, 플라스틱, 인쇄용 잉크, 또는 세라믹 및 유리용 글레이즈에 사용되는, 작은판 형상의 안료.

**명세서****[0001]**

본 발명은  $\text{SiO}_2$ (여기서, z는 0.03 내지 2.0이다)와 금속을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층(a)을 포함하는 작은판 형상의 안료, 이의 제조방법, 및 페인트, 텍스타일, 잉크-젯 인쇄, 화장품, 피복 조성물, 플라스틱, 인쇄용 잉크, 및 세라믹 및 유리용 글레이즈에서의 이의 용도에 관한 것이다. 상기한 공정으로 평면-평행도가 높고 평균 두께의  $\pm 10\%$ , 바람직하게는  $\pm 5\%$  범위로 한정된 두께를 갖는 작은판 형상의 안료를 제조할 수 있다.

**[0002]**

국제 공개공보 제W0 93/19131호에는 이산화티탄, 하나 이상의 티탄의 아산화물 및 하나 이상의 금속(티탄 제외) 또는 비-금속의 산화물(들)을 함유하는 작은판 형상의 착색 안료가 기재되어 있으며, 여기서 피복 층에서 산화티탄의 농도는 기재 표면 근처에서 최대이고, 안료 표면을 향하여 점진적으로 감소한다.

**[0003]**

국제 공개공보 제W0 00/34395호, 국제 공개공보 제W0 00/69975호 및 국제 공개공보 제W0 02/31058호에는 밝은 금속 플레이크인  $\text{SiO}_{y_1}/\text{Al}/\text{SiO}_{y_1}$ (여기서,  $y_1$ 은 약 1 내지 약 2이다)이 기재되어 있다. 알루미늄 층의 두께는 약 40nm 이상이고,  $\text{SiO}_{y_1}$  층 두께는 10nm 이상이다.

**[0004]**

국제 공개공보 제W0 03/68868호에는  $\text{SiO}_y$  플레이크의 제조방법이 기재되어 있다.  $\text{SiO}_y$  플레이크를 500 내지

1500°C, 바람직하게는 500 내지 1000°C에서 바람직하게는 산소의 배제하에 탄소 함유 기체로 처리할 수 있으며, 여기서,  $\text{SiC}$  층은  $\text{SiO}_y$  플레이크 상에 형성된다. 또는,  $\text{SiO}_y$  플레이크를 산소 함유 대기에서 가열함으로써,  $\text{SiO}_y$  플레이크를  $\text{SiO}_2$  플레이크로 전환시킬 수 있다.  $\text{SiO}_2$  플레이크는 간접 안료용 기재로서 사용될 수 있다.

[0005] 제PCT/EP03/09296호에는  $z$ 가 0.03 내지 2.0인  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z$ 를 하소시켜 수득한 층을 포함하는 작은판 형상의 안료, 및 페인트, 텍스타일, 잉크-젯 인쇄, 화장품, 피복물, 플라스틱 물질, 인쇄용 잉크, 세라믹 및 유리용 유액 및 보안 인쇄(security printing)에서의 이의 용도가 기재되어 있다.

[0006] 유럽 공개특허공보 제803549호에는 본질적으로 투명하거나 금속성 반사 물질로 이루어진 코어(a) 및 본질적으로 하나 이상의 산화규소로 이루어진 하나 이상의 피복물(b)을 함유하는 착색 안료가 기재되어 있고, 여기서 규소에 대한 산소의 몰 비는 0.25 내지 0.95이다.

[0007] 본 발명은  $\text{SiO}_z$ (여기서,  $z$ 는 0.03 내지 2.0이다)와 금속을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층(a)을 포함하는 작은판 형상의 안료에 관한 것으로서, 이의 입자는 일반적으로 길이가  $2\mu\text{m}$  내지  $5\text{mm}$ 이고, 폭이  $2\mu\text{m}$  내지  $2\text{mm}$ 이며, 두께가  $20\text{nm}$  내지  $1.5\mu\text{m}$ 이며, 길이 대 두께 비가 2:1 이상, 바람직하게는 6.5:1 이상, 특히 50:1 내지 500:1이다. 입자는 실질적으로 두개의 평행면을 갖고, 이들 사이의 거리는 코어의 최단 축이다. 안료(플레이크)는 균일한 형태가 아니다. 그럼에도 불구하고, 간단하게, 플레이크는 "직경"을 갖는 것으로 언급될 것이다. 플레이크는 평면-평행성이 높고, 평균 두께의  $\pm 10\%$ , 특히  $\pm 5\%$  범위로 한정된 두께를 갖는다. 플레이크는 두께가 20 내지  $2000\text{nm}$ , 매우 특히 100 내지  $350\text{nm}$ 이다. 플레이크의 직경이 바람직하게는 약 1 내지  $60\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 약 5 내지  $40\mu\text{m}$  범위인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 플레이크의 종횡비(aspect ratio)는 바람직하게는 약 14 내지 400이다.

[0010] 작은판 형상의 입자는 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0011] 분리제층을 캐리어상에 증착시키는 단계(a),

[0012] 금속과  $\text{SiO}_z$ (여기서,  $z$ 는 0.03 내지 2.0이다)를 분리제 층상에 동시에 증착시키는 단계(b),

[0013] 분리제를 용매에 용해시키는 단계(c),

[0014] 생성물을 용매로부터 분리시키는 단계(d) 및

[0015] 생성물을 비-산화성 대기에서 하소시키는 단계(e).

[0016] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 수득할 수 있는 작은판 형상의 입자에 관한 것이기도 한다.

[0017] 신규한 안료는, 특히 자동차 마감재, 산업용 피복 조성물, 플라스틱, 인쇄용 잉크 및 화장품 제형에 사용될 수 있다.

[0018] 안료 입자는 바람직하게는 길이와 폭이 5 내지  $50\mu\text{m}$ , 특히 5 내지  $25\mu\text{m}$ 이고, 두께가  $20\text{nm}$  내지  $1.0\mu\text{m}$ 이다.

[0019]  $z$ 가 0.03 내지 2.0인  $\text{SiO}_z$ 는 규소에 대한 산소의 몰 비가 평균 0.03 내지 2.0임을 의미한다.

[0020] 따라서,  $z$ 가 0.70 내지 1.80인  $\text{SiO}_y$ 는 규소에 대한 산소의 몰 비가 평균 0.70 내지 1.80임을 의미한다.

[0021] 본 발명에 따르면,  $\text{SiO}_z$ 와 금속을 포함하는 층은  $\text{SiO}_z$ 의 매트릭스와 이에 함입된 금속으로 이루어진 복합층을 의미하나,  $\text{SiO}_z$ 와 Al의 개별층으로 이루어진 다층 구조물, 예를 들면,  $\text{SiO}_z/\text{Al}/\text{SiO}_z$ 를 포함하는 것을 의미하지는 않는다.

[0022] 층(a)의 금속은 일반적으로 하소 단계에서  $\text{SiO}_z$ , Al, Cu, Mo, V, Ag, Cr, Zr, Nb, Ni, Fe, Co, Ti 또는 이의 합금과 반응하는 임의의 금속일 수 있으며, 예를 들면, 크롬-니켈, 철-니켈, 철-크롬 및 니켈-코발트가 바람직 하며, Al이 가장 바람직하다.

[0023] 본 발명에 따르면, 용어 "알루미늄"은 알루미늄 및 이의 합금을 포함한다. 알루미늄의 합금은, 예를 들면, 문

현[참조: G. Wassermann in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, S. 281 to 292]에 기재되어 있다. 알루미늄 외에 규소, 마그네슘, 망간, 구리, 아연, 니켈, 바나듐, 납, 안티몬, 주석, 카드뮴, 비스무트, 티탄, 크롬 및/또는 철을 20중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만의 양으로 포함하는, 국제 공개공보 제WO 00/12634호의 제10면 내지 제12면에 기재되어 있는 부식 안정성 알루미늄 합금이 특히 적합하다.

[0024] 혼합층의 두께는 사용한 금속에 좌우된다. 알루미늄과  $\text{SiO}_z$ (여기서,  $z$ 는 0.03 내지 2이다)가 동시에 승화하는 경우, 여기서 알루미늄과  $\text{SiO}_z$ 로 이루어진 혼합층은 금속 산화물로 이루어진 추가의 층이 침착되어 있는 간접 안료의 코어를 형성하는데, 두께는 일반적으로 5 내지 100nm, 바람직하게는 30 내지 60nm이다.

[0025] 층(a)은 바람직하게는 안료의 코어를 형성한다. 추가의 층은 단지 코어의 한 평행면 상에만 위치할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 추가의 층은 코어 주변에 대칭적으로 배열되어 있다.  $\text{SiO}_z$ (여기서,  $z$ 는 0.03 내지 2.0이다)와 금속, 특히 알루미늄을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층만으로 이루어진 작은판 형상의 구조물은, 간접 안료용 기재로서 특히 적합하고 본 발명의 바람직한 양태(A)를 형성한다.

[0026] 본 발명의 추가의 목적은 잉크-젯 인쇄(제PCT/EP03/11189호), 텍스타일 염색(제PCT/EP03/11188호), 피복물, 인쇄용 잉크, 플라스틱 및 화장품 착색(제PCT/EP03/09296호), 세라믹 및 유리용 글레이즈, 및 보안 인쇄에서의 안료의 용도이다.

[0027] 바람직한 양태(B)에서, 작은판 형상의 안료는,

[0028] (b1)  $\text{SiO}_z$  층,

[0029] (a)  $\text{SiO}_z$ 와 금속, 특히 알루미늄을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층 및

[0030] (b2)  $\text{SiO}_z$  층을 포함하며, 여기서  $z$ 는 0.03 내지 2.0이다.

[0031] 이러한 양태에서, 층(a)은 바람직하게는 안료의 코어를 형성하는데, 여기서 층(b1) 및 층(b2)은 단지 코어의 평행면 상에만 존재한다.

[0032]  $\text{SiO}_z$  층의 두께는 목적하는 색상에 좌우되나, 일반적으로 10 내지 1000nm이다. 두께가 500nm 이상이면, 무광택 색상이 수득된다.

[0033] 본 발명의 하나의 바람직한 양태에서, 간접 안료는, 약 1.65를 초과하는 굴절률로서 본원에 정의되는 굴절률이 "높은" 물질과, 약 1.65 이하인 굴절률로서 본원에 정의되어 있는 굴절률이 "낮은" 임의의 물질을 포함한다. 사용될 수 있는 각종 (유전) 물질은 무기 물질, 예를 들면, 금속 산화물, 금속 아산화물, 금속 불화물, 금속 옥시할라이드, 금속 황화물, 금속 칼코게나이드(chalcogenide), 금속 질화물, 금속 옥시니트라이드(oxynitride), 금속 탄화물, 이들의 배합물 등 뿐만 아니라 유기 유전 물질을 포함한다. 이들 물질은 용이하게 입수할 수 있으며, 물리적 또는 화학적 증착 공정 또는 습윤 화학적 피복 공정에 의해 용이하게 피복된다.

[0034] 굴절률이 "높은" 유전 물질의 예는 황화아연( $\text{ZnS}$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 산화지르코늄( $\text{ZrO}_2$ ), 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ ), 탄소, 산화인듐( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), 산화주석인듐( $\text{ITO}$ ), 오산화탄탈( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 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( $\text{W}_2\text{O}_3$ ), 또는 이들의 배합물이다. 유전 물질은 바람직하게는 금속 산화물이다. 금속 산화물은, 흡수 특성을 갖든 갖지 않든, 예를 들어  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 티탄산철, 산화철 수화물, 아산화티탄, 또는  $\text{ZnO}$ 의 단독 산화물이거나 산화물의 혼합물일 수 있으며,  $\text{TiO}_2$ 가 특히 바람직하다.

[0035] 굴절률이 "높은" 유전 물질 층, 특히  $\text{TiO}_2$  층 위에, 굴절률이 낮은 금속 산화물을 피복시킴으로써 색상이 보다 진하고 보다 투명한 안료를 수득할 수 있다. 사용할 수 있는 굴절률이 낮은 적합한 유전 물질의 비제한적인 예에는 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 및 금속 불화물, 예를 들면, 불화마그네슘( $\text{MgF}_2$ ), 불화알루미늄( $\text{AlF}_3$ ), 불화세륨( $\text{CeF}_3$ ), 불화란탄( $\text{LaF}_3$ ), 불화알루미늄나트륨(예:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  또는  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), 불화네오디뮴( $\text{NdF}_3$ ),

불화사마륨( $\text{SmF}_3$ ), 불화바륨( $\text{BaF}_2$ ), 불화칼슘( $\text{CaF}_2$ ), 불화리튬( $\text{LiF}$ ), 이들의 배합물 또는, 굴절률이 약 1.65 이하인 저굴절률의 임의의 기타 물질이 포함된다. 예를 들면, 디엔 또는 알켄, 예를 들면, 아크릴레이트(예: 메타크릴레이트), 퍼플루오로알켄의 중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌(TEFLON), 불화 에틸렌 프로필렌(FEP)의 중합체, 파릴렌, p-크실렌, 이들의 배합물 등을 포함하는 유기 단량체 및 중합체를 저굴절률 물질로서 사용할 수 있다. 추가로, 상기 물질은 본원에서 참조문헌으로 인용되는 미국 특허 제5,877,895호에 기재되어 있는 방법에 의해 침착시킬 수 있는, 증발되고 농축된 가교 결합 투명 아크릴레이트 층을 포함한다.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.  $\text{SiO}_2$ 가 가장 바람직하다.

[0036] 양태(A) 또는 양태(B)를 기본으로 하는 특히 바람직한 간접 안료는 바람직하게는 안료의 전체 표면에 걸쳐 굴절률이 높은 금속 산화물, 특히  $\text{TiO}_2$  또는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 추가로 포함하고, 임의로 굴절률이 높은 금속 산화물로 이루어진 층 위에 금속 산화물, 특히 굴절률이 낮은  $\text{SiO}_2$ 를 추가로 포함한다.

[0037] 따라서, 본 발명은 또한

[0038] (c1) 굴절률이 높은 금속 산화물, 특히  $\text{TiO}_2$  또는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 층,

[0039] (b1) 임의로,  $\text{SiO}_z$  층,

[0040] (a)  $\text{SiO}_z$ 와 금속을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층,

[0041] (b2) 임의의,  $\text{SiO}_z$  층 및

[0042] (c2) 굴절률이 높은 금속 산화물, 특히  $\text{TiO}_2$  또는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 으로 이루어진 층을 포함하는(여기서,  $z$ 는 0.03 내지 2.0이다), 작은판 형상의 안료에 관한 것이다.

[0043] 이러한 양태에서, 층(a)은 바람직하게는 안료의 코어를 형성하는데, 여기서 층(b1) 및 층(c2)은 바람직하게는 단지 코어의 평행면 위에만 존재한다. 굴절률이 높은 물질, 특히  $\text{TiO}_2$ 로 이루어진 층(c1) 및 층(c2)은 단지 층(c1) 및 층(c2) 위에만 존재하지만, 바람직하게는 안료의 전체면 위에 존재한다.

[0044] 굴절률이 높은 금속 산화물은 바람직하게는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  및 이들 산화물의 혼합물, 티탄산철, 산화철 수화물, 아산화티탄 및 이들 화합물, 특히  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$ 의 혼합물 또는 혼합상으로부터 선택된다. 굴절률이 낮은 금속 산화물은 바람직하게  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 임의로, 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물이 추가 성분으로서 존재할 수 있다.

[0045]  $\text{SiO}_z$ 와 금속, 특히 알루미늄을 포함하는 층을 하소시켜 수득한 층을 포함하는 신규한 안료를 사용하여 성취할 수 있는 특성은 다음과 같이 요약할 수 있다:

[0046] - 개선된 기재 특성

[0047] - 정밀하게 조절할 수 있는 균일한 기재 두께,

[0048] - 매끄럽고 균일한 기재 표면,

[0049] - 고유한 색상을 갖고 있지 않은 투명한 기재,

[0050] - 개선된 광반사 및 광굴절

[0051] - 개선된 색상 강도 및 색상 순도,

[0052] - 새로운 색상-변화 효과.

[0053] 양태(A) 또는 양태(B)를 기본으로 하는 추가의 바람직한 간접 안료는 금속 또는 금속 합금(여기서, 금속 또는 금속 합금은, 예를 들면, 크롬, 니켈, 은, 비스무트, 구리, 주석 및 하스텔로이(Hastelloy)(니켈계 합금)로부터 선택된다)으로 이루어진 하나 이상의 층 또는 금속 황화물(예: 텅스텐, 몰리브덴, 세륨, 란탄 또는 희토류 금속의 금속 황화물)로 괴복시킬 수 있다.

[0054] 추가의 층이 금속 또는 금속 합금으로 이루어진 층인 경우, 코어의 두께는 사용한 금속과 목적하는 색상에 따라 10 내지 1000nm이며, 바람직하게는 500nm 미만일 수 있다. 추가의 층은 습윤 화학법, 또는 PVD 또는 CVD 방법

에 의해 피복될 수 있다.

[0055] 양태(A) 또는 양태(B)를 기분으로 하고, 임의로 습윤 화학적 방법에 의해, 언급한 순서로  $TiO_2$ (코어:  $SiO_2/Al$ ; 층:  $TiO_2$ ,  $(SnO_2)TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ (코어:  $SiO_2/Al$ ; 층:  $Fe_2O_3$ 와  $TiO_2$ 로 이루어진 혼합층),  $TiO_2/Fe_2O_3$ (코어:  $SiO_2/Al$ ; 제1 층:  $TiO_2$ ; 제2 층:  $Fe_2O_3$ ),  $TiO_2$ /프러시안 블루,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/FeTiO_3$ ,  $TiO_2/SiO_2/TiO_2$ ,  $(SnO_2)TiO_2/SiO_2/TiO_2$ ,  $TiO_2/SiO_2/TiO_2/SiO_2/TiO_2$  또는  $TiO_2/SiO_2/Fe_2O_3$ 로 피복된 간접 안료가 특히 바람직하다.

[0056]  $TiO_2$ 는 임의로 통상의 방법:

[0057] 미국 특허 제4,948,631호( $NH_3$ , 750 내지 850°C), 국제 공개공보 제WO 93/19131호( $H_2$ , > 900°C) 또는 독일 공개특허공보 제198 43 014호(고체 환원제, 예를 들면, 규소, > 600°C)에 의해 환원시킬 수 있다.

[0058] 금속 산화물 층은 CVD(화학적 증착) 또는 습윤 화학적 피복에 의해 피복될 수 있다. 금속 산화물 층은 수증기(비교적 저분자량 금속 산화물, 예를 들면, 마그네타이트) 또는 산소 및, 경우에 따라, 수증기(예: 산화니켈 및 산화코발트)의 존재하에 금속 카보닐의 분해에 의해 수득할 수 있다. 금속 산화물 층은 특히 금속 카보닐의 산화성 기상 분해(예: 철 웨타카보닐, 크롬 헥사카보닐: 유럽 공개특허공보 제45 851호), 금속 알콜레이트의 가수분해성 기상 분해(예: 티탄 및 지르코늄 테트라- $n$ - 및 -이소-프로판올레이트; 독일 공개특허공보 제41 40 900호) 또는 금속 할라이드의 가수분해성 기상 분해(예: 사염화티탄; 유럽 공개특허공보 제338 428호), 유기 주석 화합물의 산화성 분해(특히 알킬 주석 화합물, 예를 들면, 테트라부틸주석 및 테트라메틸주석; 독일 공개특허공보 제44 03 678호), 또는 유럽 공개특허공보 제668 329호에 기재되어 있는 유기 규소 화합물의 기상 가수분해(특히, 디-3급-부독시아세톡시실란)에 의해 피복되며, 피복 조작은 유동상 반응기에서 수행할 수 있다(유럽 공개특허공보 제045 851호 및 유럽 공개특허공보 제106 235호).  $Al_2O_3$  층(B)은 유리하게는 알루미늄-피복 안료의 냉각 중 산화를 조절하여 수득될 수 있으며, 그렇지 않으면 불활성 기체하에서 수행된다(독일 공개특허공보 제195 16 181호).

[0059] 금속 지르코늄, 티탄, 철 및 아연의 산화물, 이들 금속의 산화 수화물, 티탄산철, 아산화티탄 또는 이들의 혼합물로 이루어진 층들은 바람직하게는 습윤 화학적 방법에 의해 침강시킴으로써 피복되며, 경우에 따라, 금속 산화물을 환원시킬 수 있다. 습윤 화학적 피복의 경우에서, 진주광택 안료의 제조용으로 개발된 습윤 화학적 피복 방법이 사용될 수 있으며, 이는, 예를 들면, 독일 공개특허공보 제14 67 468호, 독일 공개특허공보 제19 59 988호, 독일 공개특허공보 제20 09 566호, 독일 공개특허공보 제22 14 545호, 독일 공개특허공보 제22 15 191호, 독일 공개특허공보 제22 44 298호, 독일 공개특허공보 제23 13 331호, 독일 공개특허공보 제25 22 572호, 독일 공개특허공보 제31 37 808호, 독일 공개특허공보 제31 37 809호, 독일 공개특허공보 제31 51 343호, 독일 공개특허공보 제31 51 354호, 독일 공개특허공보 제31 51 355호, 독일 공개특허공보 제32 11 602호, 독일 공개특허공보 제32 35 017호, 독일 특허 제195 99 88호, 국제 공개공보 제WO 93/08237호, 국제 공개공보 제WO 98/53001호 및 국제 공개공보 제WO 03/6558호에 기재되어 있다.

[0060] 굴절률이 높은 금속 산화물은 바람직하게는  $TiO_2$ 이고, 굴절률이 낮은 금속 산화물은 바람직하게는  $SiO_2$ 이다.  $TiO_2$  층들은 금홍석 또는 아나스타제(anastase) 변형일 수 있으며, 금홍석 변형이 바람직하다. 또한,  $TiO_2$  층들은 공지된 방법으로, 예를 들면, 암모니아, 수소, 탄화수소 증기 또는 이들의 혼합물, 또는 금속 분말에 의해 환원시킬 수 있다[참조: 유럽 공개특허공보 제735,114호, 독일 공개특허공보 제3433657, 독일 공개특허공보 제4125134호, 유럽 공개특허공보 제332071호, 유럽 공개특허공보 제707,050호 또는 국제 공개공보 제WO 93/19131호].

[0061] 피복을 위해, 기재 입자를 물 또는 HCl에 혼탁시키고, 여기에, 하나 이상의 가수분해 가능한 금속염을, 금속 산화물 또는 금속 산화 수화물이 부수적인 침강이 일어나지 않으면서 입자상에 직접 침강되도록 선택되고, 가수분해에 적합한 pH 값에서 첨가한다. 염기를 동시에 계량함으로써 pH값을 일정하게 유지시킬 수 있다. 이후, 안료를 분리 제거하고, 세척한 다음, 건조하고, 임의로 하소시키며, 하소 온도를 당해 특정 피복물에 대해 최적화 할 수 있다. 경우에 따라, 개개 피복물을 피복시킨 후, 안료를 분리 제거하고, 건조하고, 임의로 하소시킨 다음, 추가의 층을 침강시키기 위해 재현탁시킬 수 있다. 또한, 기상 피복에 의해 유동상 반응기에서 피복을 수행할 수도 있는데, 이를 위해 진주광택 안료를 제조하기 위해 유럽 공개특허공보 제045 851호와 유럽 공개특허공보 제106 235호에 제안된 방법들이 사용될 수 있다.

[0062] 다층 안료의 경우에 있어서, 간접 색상은 특정 파장의 증폭에 의해 측정하고, 다층 안료에서 복수의 층이 동일

한 광학 두께를 갖는 경우, 층수가 클수록, 반사광의 색상은 보다 진해지고 짙어진다. 또한, 층 두께를 적합하게 선택함으로써, 시야각에 따라 색상에 있어서의 특히 큰 변화를 성취할 수 있다. 두드러진 색상 플롭(flop)이 형성되어, 본 발명에 따르는 안료에 바람직할 수 있다. 따라서, 각각의 금속 산화물 층의 두께는 이들의 굴절률에 관계없이 20 내지 500nm, 바람직하게는 50 내지 300nm이다.

[0063] 이산화티탄 층을 피복하기 위해, 미국 특허 제3,553,001호에 기재되어 있는 방법이 바람직하다.

[0064] 티탄염 수용액을 피복된 물질의 혼탁액에 서서히 첨가하고, 당해 혼탁액을 약 50 내지 100°C, 특히 70 내지 80로 가열하고, pH 값은 염기, 예를 들면, 암모니아 수용액 또는 알칼리 금속 수산화물 수용액을 동시에 계량하여 약 0.5 내지 5, 특히 약 1.5 내지 2.5로 실질적으로 일정하게 유지한다. 침강된 TiO<sub>2</sub>의 목적하는 층 두께가 성취되면, 티탄염 용액과 염기의 첨가를 중지한다. 적정법이라고도 불리우는 이러한 방법은 과량의 티탄염이 배제되는 것이 특징이다. 이는, 수화된 TiO<sub>2</sub>로 평편하게 피복하기에 필요하고, 피복된 입자의 유효한 표면으로 단위 시간당 용해될 수 있는 양만을 가수분해를 위해 단위 시간당 공급함으로써 성취된다. 따라서, 수화된 이산화티탄 입자는 형성되지 않으며, 피복된 표면에 침강되지 않는다. TiO<sub>2</sub>의 아나스타제 형태는 상기 방법에 의해 수득된다. TiO<sub>2</sub>의 금홍석 형태는 TiO<sub>2</sub> 층을 침착시키기 전에 SnO<sub>2</sub>를 침착시킨 다음, 약 700 내지 900°C에서 안료를 하소시킴으로써 수득할 수 있다. 0 내지 60°C의 온도에서 염산을 사용하여 TiCl<sub>4</sub>를 가수분해함으로써, 입자 크기가 1 내지 50nm인 금홍석 유형의 나노-TiO<sub>2</sub>를 침강시킬 수도 있다[참조: R. J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort and P. Smith, Journal of Nanoparticle Research 2002, 4, 319-323; Anpo et al., J. Phys. Chem. 1987, 91, 4305]. 0 내지 50°C에서 물을 사용하여 Ti(OiPr)<sub>4</sub>(= 티탄 테트라이소프로포록사이드)를 가수분해한 다음, 형성된 이소프로판올을 약한 진공(압력: 약 200torr)하에 50 내지 100°C의 온도에서 분리 제거함으로써 입자 크기가 10 내지 40nm(결정 크기: < 10nm)인 아나스타제 형태의 나노-TiO<sub>2</sub>를 침강시킬 수도 있다[참조: K. I. Gnanasekar et al. Journal of Materials Research 2002, 17(6), 1507-1512]. 수산화암모늄을 사용한 가수분해에 이어, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 산화에 의해 TiCl<sub>4</sub>로부터 제조된 티탄산 용액을 Al/SiO<sub>2</sub> 플레이크의 수용액에 첨가할 수도 있으며, 100 내지 250°C에서 가열함으로써, 상기 용액으로부터 입자 크기가 약 10nm인 아나스타제 형태의 나노-TiO<sub>2</sub> 입자가 자발적으로 형성된다[참조: H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition 1996, 104(8), 715-718]. 이러한 용액과 분산액은 현재 시판 중에 있다[참조: Kon Corporation, 91-115 Miyano Yamauchi, Kishimagun Saga-prefecture, Japan 849-2305]. 이 후, 티탄, 지르코늄 또는 철로 피복된 Al/SiO<sub>2</sub> 플레이크는 공지된 방법에 의해 유기 또는 무기 화합물로 피복시킬 수 있다.

[0065] 이산화규소 층을 피복시키기 위해, 다음 방법이 사용될 수 있다: 소다 물유리 용액(soda waterglass solution)을 피복될 물질의 혼탁액으로 계량하고, 혼탁액을 약 50 내지 100°C, 특히 70 내지 80°C로 가열한다.

[0066] pH 값을 10% 염산을 동시에 가함으로써 4 내지 10, 바람직하게는 6.5 내지 8.5에서 일정하게 유지시킨다. 물유리 용액을 첨가한 후, 30분 동안 추가로 교반한다.

[0067] 기후 및 광 안정성을 증진시키기 위해, 다층 플레이크를 적용 분야에 따라 표면 처리할 수 있다. 유용한 표면 처리는, 예를 들면, 독일 특허공보 제2215191호, 독일 공개특허공보 제3151354호, 독일 공개특허공보 제3235017호, 독일 공개특허공보 제3334598호, 독일 공개특허공보 제4030727호, 유럽 공개특허공보 제649886호, 국제 공개공보 제W0 97/29059호, 국제 공개공보 제W0 99/57204호 및 미국 특허 제5,759,255호에 기재되어 있다. 상기 표면 처리는 안료의 취급성, 특히 각종 적용 매질로의 이의 혼입을 용이하게 할 수도 있다.

[0068] 또한, 양태(A) 또는 양태(B)를 기본으로 하는 간접 안료는 하나의 평행면, 바람직하게는 평행면 양쪽에 얇은 반투명 금속층을 가질 수 있다. 얇은 반투명 금속층은 통상적으로 두께가 5 내지 25nm, 특히 5 내지 15nm이며, 예를 들면, Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au 또는 Ni로 이루어진다.

[0069] 반투명 금속층은 PVD에 의해 피복시킬 수 있다. 또한, 금속층은 습윤 화학적 피복법 또는 화학적 증착법에 의해, 예를 들면, 금속 카보닐의 기상 침착법에 의해 수득될 수 있다. 기재를 금속 화합물의 존재하에 수성 및/ 또는 유기 용매 함유 용매에 혼탁시키고, 환원제를 가하여 기재상에 침착시킨다. 금속 화합물은, 예를 들면, 질산은 또는 니켈 아세틸 아세토네이트이다(국제 공개공보 제W0 03/37993호).

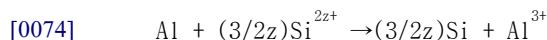
[0070] 미국 특허 제3,536,520호에 따라, 염화니켈을 금속 화합물로서 사용하고, 하이포포스파이트를 환원제로서 사용

할 수 있다. 유럽 공개특허공보 제353544호에 따라, 다음 화합물을 습윤 화학적 피복용 환원제로서 사용할 수 있다: 알데하이드(포름알데하이드, 아세트알데하이드, 벤즈알데하이드), 케톤(아세톤), 카복실산 및 이의 염(타르타르산, 아스코르브산), 리덕톤(이소아스코르브산, 트리오세리덕톤, 리덕트산) 및 환원 당(글루코즈).

[0071] 안료의 하소는 비-산화성 기체 대기, 경우에 따라, 산소 함유 대기에서의 안료의 하소를 포함한다. 비-산화성 기체 대기, 예를 들면, Ar 및/또는 He, 바람직하게는 Ar 하에서 안료의 하소는, 경우에 따라, 감압하에, 바람직하게는  $0.9333 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  (700 torr) 미만의 압력하에, 600°C 이상, 바람직하게는 700 내지 1100°C의 온도에서 10분 이상, 바람직하게는 수시간 동안 수행한다. 굴절률이 높은 금속 산화물로 피복시킨 후에 하소시킬 수 있으나, 굴절률이 높은 금속 산화물로 피복시키기 전에 하소시키는 것이 바람직하다.

[0072] 작은판 형상의 물질은 단지 두가지 공정 파라미터(금속과 SiO<sub>2</sub>로 이루어진 혼합층의 진공 피복물의 두께와, 혼합층에 함입된 금속 비율)에 의해 다수의 미분가능하고 재생가능한 변형체로 생성될 수 있다.

[0073] 혼합층과 분리제층은 증착법에 의해 피복되며, 금속은 진공하에서의 동시 증발법에 의해 SiO<sub>2</sub>와 혼합된다. SiO<sub>2</sub>에 대한 금속, 특히 알루미늄의 비는 일반적으로 60중량% 미만, 바람직하게는 50중량% 이하이다. Al과 SiO<sub>2</sub>가 동시에 증발되는 경우, 알루미늄을 하소하여 Al<sup>3+</sup>로 모두 전환시키는 것이 바람직하다:



[0075] 금속/SiO<sub>2</sub>를 비-산화성 대기에서 하소시킴으로써 복합층이 수득되며, 이로써 굴절률의 변화가 야기되는 것으로 생각된다. 굴절률 변화는, SiO<sub>2</sub>에 의한 금속의 산화에 근거한 것으로 생각된다. 예를 들면, SiO와 알루미늄을 650°C에서 가열함으로써 Si와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되고, SiO와 티탄을 900°C에서 가열함으로써 규화티탄이 형성되는 것이 공지되어 있다[참조: New J. Chem., 2001, 25, 994-998].

[0076] 혼합층이 두대의 증발기에 의해 생성되는 경우, 증발기의 증기 분출물이 오버랩되어, 혼합층이 오버랩된 영역에서 생성되기 때문에, 제조가 특히 간단하다. 이에 대한 대안으로서, 두가지 성분을 동시에 또는 교호로 증발시키는 단일 증발기를 사용하여 증발을 수행할 수도 있다.

[0077] 당해 물질은, 가열하여 진공하에 1 내지 10<sup>-3</sup>Pa의 압력 범위에서 증발될 물질을 증발시킴으로써 증착법에 의해 생성된다. 증기를 차가운 기재 표면에 응축시켜 목적하는 얇은 층들을 형성한다. 전류를 통과시키거나 전자빔으로 충돌시켜 직접 가열시킨 금속 용기(텅스텐, 몰리브덴 또는 탄탈 플레이트로 이루어진 보트형)에서 증발을 수행한다.

[0078] 스퍼터링법 또는 음극원자화의 경우에 있어서, 가스 방출물(플라즈마)을, 플레이트 형태(표적)로 존재하는 피복 물질과 캐리어 사이에서 점화시킨다. 플라즈마로부터 고에너지 이온(예: 아르곤 이온)으로 피복 물질을 충돌시켜, 그 결과로 이를 제거하고 원자화한다. 원자화된 피복 물질의 원자 또는 분자는 캐리어에 침착되고, 목적하는 얇은 층을 형성한다.

[0079] 금속 또는 합금은 특히 스퍼터링법에 적합하다. 금속 또는 합금을, 소위 DC 마그네트론법(DC magnetron method)으로 고속으로 원자화할 수 있다. 산화물, 아산화물 또는 산화물의 혼합물과 같은 화합물을 고주파 스퍼터링법을 사용하여 원자화할 수도 있다. 층들의 화학 조성은 피복 물질(표적)의 조성에 의해 좌우되지만, 플라즈마를 형성하는 가스에 첨가됨으로써 영향받을 수 있다. 특히, 산화물 또는 아질산염 층들은 산소 또는 질소를 가스 공간에 첨가함으로써 생성된다[참조: 미국 특허 제5,440,446호 및 유럽 공개특허공보 제0 733 919 호].

[0080] 증발기로서는, 내열성 증발기, 전자빔에 의해 가열된 증발기, 유도 가열된 증발기 또는 아크-작동 증발기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0081] 간단하게 분리하기 위해, 캐리어 물질은 매끄럽거나 구조화된 표면을 가져야 한다. 특히 적합한 캐리어 물질은 폴리이미드 필름 또는 금속 호일 또는 이들 물질의 배합물인 것으로 밝혀졌다. 미국 특허 제6,270,840호에 기재되어 있는 바와 같이, 캐리어 물질이 순환 벨트 형태인 것이 바람직해서, 물질의 연속 생산이 가능하다.

[0082] 캐리어 상에 놓축된 분리제는 피복물, 중합체, 예를 들면, (열가소성) 중합체, 예컨대 아크릴 또는 스티렌 중합체 또는 이의 혼합물(참조: 미국 특허 제6,398,999호), 유기 용매 또는 물에 가용성이고 진공하에 기화가능한 유기 물질, 예를 들면, 안트라센, 안트라퀴논, 아세트아미도페놀, 아세틸살리실산, 캄포르산 무수물, 벤즈이미

다졸, 벤젠-1,2,4-트리카복실산, 비페닐-2,2-디카복실산, 비스(4-하이드록시페닐)설폰, 디하이드록시안트라퀴논, 하이단토인, 3-하이드록시벤조산, 8-하이드록시퀴놀린-5-설폰산 일수화물, 4-하이드록시코우마린, 7-하이드록시코우마린, 3-하이드록시나프탈렌-2-카복실산, 이소프탈산, 4,4-메틸렌-비스-3-하이드록시나프탈렌-2-카복실산, 나프탈렌-1,8-디카복실산 무수물, 프탈이미드 및 이의 칼륨염, 페놀프탈레이인, 페놀티아진, 사카린 및 이의 염, 테트라페닐메탄, 트리페닐렌, 트리페닐메탄을 또는 이들 물질 2개 이상의 혼합물일 수 있다. 분리제는 바람직하게는 물에 가용성이고 진공하에 증발 가능한 무기 염(참조: 독일 특허 제198 44 357호), 예를 들면, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화리튬, 불화나트륨, 불화칼륨, 불화리튬, 불화칼슘, 불화알루미늄나트륨 또는 사봉산이나트륨이다.

[0083] 본 발명의 바람직한 구체적인 예는 이후에 보다 상세히 기재될 것이다.

[0084] 본 발명에 따르는 방법의 바람직한 구체적인 예에서, 진공하에, 바람직하게는 1 내지  $10^{-3}$ Pa의 압력 범위에서 PVD법에 따라 열증착시킴으로써:

- 분리제층 및

[0086] - 분리제의 상부에 배열되어 있으며, 추가의 공급원 또는 동일한 공급원으로부터 동시 증착법에 의해 도입된 SiO<sub>y</sub>의 자유롭게 선택가능한 부분과 함께 금속을 포함하는 혼합층을 차례로 피복시킨다.

[0087] 본 발명에 따르는 방법에서, 일반적으로 하소 중 혼합층에 존재하는 SiO<sub>y</sub>와 반응하는 임의의 무기 금속을 사용할 수 있다. 니켈, 철, 코발트, 은, 크롬, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 바나듐, 티탄 또는 이의 합금, 예를 들면, 크롬-니켈, 철-니켈, 철-크롬 및 니켈-코발트가 바람직하며, 알루미늄을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 합금의 기화는 유리하게는 필요한 몰 비를 갖는 개개의 공급원으로부터 수행한다.

[0088] 본 발명의 특히 바람직한 양태는, y가 0.70 내지 1.8, 특히 1.0 내지 1.8인 SiO<sub>y</sub>/Al 플레이크 제조를 목적으로 한다.

[0089] 보다 상세하게, 염, 예를 들면, NaCl, 이어서 아산화규소(SiO<sub>y</sub>) 및 알루미늄의 층을 0.5Pa 미만의 진공하에 증발기에 의해 통과되는 연속 금속 벨트일 수 있는 캐리어상에 증착시킨다. 아산화규소(SiO<sub>y</sub>)와 알루미늄으로 이루어진 혼합층은 두대의 증발기를 사용하여 수득되는데, 각각의 증발기는 두가지 물질 중의 하나로 충전되고, 증발기의 증기 콘(vapour cone)이 오버랩되며, 금속은 혼합층의 1 내지 50몰%의 비율로 혼합된다. 분리제(특히, 염)의 증착 두께는 약 20 내지 100nm, 바람직하게는 30 내지 60nm인 한편, 혼합층의 두께는 생성물의 의도된 용도에 따라 10 내지 1000nm이다. 이의 추가의 진행시, 밀폐되어 루프를 형성하는 벨트형 캐리어가 공지된 모드의 구조(참조: 미국 특허 제6,270,840호)를 갖는 동적 진공 락 챔버를 통해 1 내지  $5 \times 10^{-4}$ Pa 압력 영역, 바람직하게는 600 내지  $10^9$ Pa 압력 영역, 특히  $10^3$  내지  $5 \times 10^3$ Pa 압력 영역에 이르고, 여기서 용해 욕내에 침지된다. 용해욕 중의 용매의 온도는 이의 증기압이 지시된 압력 범위 내에 존재하도록 선택되어야 한다. 기계의 도움으로, 분리제 층이 빠르게 용해하고, 생성물 층이 플레이크가 되도록 분쇄된 다음, 혼탁액 형태로 용매에 존재한다. 바람직한 양태에서, 물에 용해되는 NaCl는 분리제층의 분리제로서 사용된다. 이의 추가의 진행시, 벨트를 건조시키고, 이에 여전히 부착되어 있는 임의의 오염물질을 제거한다. 이를 제2 그룹의 동적 진공 락 챔버를 통해 증발 챔버로 보내고, 여기서 분리제와, SiO<sub>y</sub>/분리제로 이루어진 혼합층으로 피복 공정을 반복한다.

[0090] 이 후, 생성 구조물과 용매, 및 이에 용해되어 있는 분리제를 포함하는, 존재하는 혼탁액을 공지된 기술에 따라 추가의 작업으로 분리한다. 이러한 목적을 위해, 생성 구조물을 먼저 액체에서 농축시키고, 용해된 분리제를 세척하기 위해 신선한 용매로 수회 세정한다. 여전히 습한 고체 형태의 생성물을 여과, 침강, 원심분리, 경사 또는 증발에 의해 분리 제거한다.

[0091] 추가의 바람직한 구체적인 예에 따라, 진공하에, 바람직하게는 1 내지  $10^{-3}$ Pa의 압력 범위에서 PVD법에 따라 열증착시킴으로써:

- 분리제층,

- 분리제의 상부에 배열된 SiO<sub>y</sub> 층

- [0094] -  $\text{SiO}_y$  층의 상부에 배열되어 있으며, 추가의 공급원 또는 동일한 공급원으로부터 동시에 증착법에 의해 도입된  $\text{SiO}_z$ 의 자유롭게 선택가능한 부분과 함께 알루미늄을 포함하는 혼합층 및
- [0095] - 혼합층의 상부에 배열된  $\text{SiO}_y$  층을 차례로 피복시킨다.
- [0096]  $\text{SiO}_{1.00-1.8}$  층이 바람직하게는 1300°C 이상의 온도에서 Si와  $\text{SiO}_2$ 와의 혼합물의 반응에 의해 증발기에서 생성된 일산화규소 증기로부터 형성된다.  $\text{SiO}_{0.70-0.99}$  층은 바람직하게는 1300°C 이상의 온도에서 규소를 20중량% 이하의 양으로 함유하는 일산화규소를 증발시켜 형성된다.
- [0097]  $10^{-2}\text{Pa}$  단위의 산업용 진공하에 Si를  $\text{SiO}$ (산화규소) 대신에 증발시키는 경우, 등몰 미만의 산소 함량을 갖는 산화규소, 즉  $\text{SiO}_x$ (여기서, x는 0.03 내지 0.95, 특히 0.05 내지 0.5이다)를 수득한다.
- [0098] 이러한 양태에서 각각의  $\text{SiO}_y$  층 두께는 10 내지 1000nm로 변한다. 바람직한 두께는 목적하는 색상에 따라 좌우된다. 약 500nm를 초과하는  $\text{SiO}_z$  층 두께는 무광택 색상을 수득한다.
- [0099] 본 발명의 추가의 바람직한 주제는 위에서 기재한 방법에 의해 수득한 입자로 이루어지며, 비-산화성 대기중에 하소될 수 있는  $\text{SiO}_y$ /( $\text{SiO}_y$ 와 Al로 이루어진 혼합층 = 코어)/ $\text{SiO}_y$ 의 층 구조를 갖는다. 이러한 플레이크의 하소는 보호 기체(예: 헬륨 또는 아르곤) 대기하에, 경우에 따라, 감압( $< 0.93 \times 10^5\text{Pa}$ )하에 600°C 이상, 바람직하게는 700 내지 1100°C 범위의 온도에서, 10분 이상, 바람직하게는 2시간 이상 수행된다.
- [0100] 하소시킨 후에, 생성물을 산화성 열처리시킬 수 있다. 공지된 방법들을 이러한 목적에 이용할 수 있다. 공기 또는 몇몇 기타 산소 함유 기체를 200°C 이상, 바람직하게는 400°C 이상, 특히 500 내지 1000°C에서 유리물(loose material) 형태 또는 유동상으로 평면-평행 구조물에 통과시킨다. 이 후, 생성물을 초음파 또는, 액체 매질 속에서 고속 교반기를 사용하는 기계적 방법에 의하거나, 회전 분류기를 갖는 에어-젯 밀에서 단편을 건조시킨 후 또는 분쇄 또는 공기-체질을 사용하여 목적하는 입자 크기로 만든 다음, 추가의 사용을 위해 인도한다.
- [0101]  $\text{SiO}_y$ 로 피복된 플레이크의 추가의 가공에서 상이한 변형이 가능하다:
- [0102] 변형(1)( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_z$ /코어'/ $\text{SiO}_z/\text{TiO}_2$ )(여기서, 코어'는  $\text{SiO}_y$ 와 Al로 이루어진 층의 하소에 의해 수득된 층이다):
- [0103]  $\text{SiO}_y$  피복된 작은판( $\text{SiO}_y$ /( $\text{SiO}_y$ 와 Al로 이루어진 혼합층 = 코어)/ $\text{SiO}_y$ )을 비-산화성 기체 대기에서 600°C 이상, 바람직하게는 700 내지 1100°C 범위의 온도에서, 10분 이상, 바람직하게는 수시간 동안 하소시킨다. 임의로 감압하에, 바람직하게는 700torr( $0.9333 \times 10^5\text{N/m}^2$ ) 미만의 압력하에 비-산화성 기체 대기, 예를 들면, Ar 및/또는 He, 바람직하게는 Ar중에서 하소를 수행한다.
- [0104] 이 후, 수득한 작은판을 산화성 열처리시킬 수 있다. 예를 들면, 공기 또는 몇몇 기타 산소 함유 기체를 200°C 이상, 바람직하게는 400°C 이상, 특히 500 내지 1000°C의 온도에서 유리물 형태 또는 유동상으로 작은판에 통과시키면,  $\text{SiO}_y$ 가  $\text{SiO}_z$ 로 산화된다.
- [0105]  $\text{TiO}_2$  피복물을, 물리적 또는 화학적 증착 방법 또는 습윤 화학적 피복 방법에 의해  $\text{SiO}_y$  피복된 금속 작은판에 용이하게 피복시킬 수 있다.
- [0106] 피복시킬 목적으로, 기재 입자를 물에 혼탁시키고, 하나 이상의 가수분해 가능한 티탄염을, 금속 산화물 또는 금속 산화 수화물의 부수적인 침강이 일어나지 않으면서 입자상에 직접 침강되도록 선택된, 가수분해에 적합한 pH에서 첨가한다. pH는 일반적으로 염기를 동시에 계량함으로써 일정하게 유지시킨다. 이 후, 안료를 분리 제거하고, 세척한 다음, 건조시키고, 경우에 따라, 하소시키며, 하소 온도는 당해 피복에 대하여 최적화할 수 있다. 경우에 따라, 각각의 피복물을 피복시킨 후에, 안료를 분리 제거하고, 건조시킨 다음, 경우에 따라, 하소시키고, 추가의 층을 침강시킬 목적으로 다시 재현탁시킨다.
- [0107] 본 발명의 양태에 따라, 미국 특허 제3,553,001호에 기재되어 있는 방법을 이산화티탄 층의 피복에 사용한다.
- [0108] 티탄염 수용액을 피복될 물질의 혼탁액에 서서히 가하고, 혼탁액을 약 50 내지 100°C, 특히 70 내지 80°C로 가열한 다음, 염기, 예를 들면, 수성 암모니아 용액 또는 수성 일칼리 금속 수산화물 용액을 동시에 계량하여, 약 0.5 내지 5, 특히 약 1.2 내지 2.5의 pH 값으로 사실상 일정하게 유지한다. 침강된  $\text{TiO}_2$ 의 목적하는 층 두께가

달성되자마자, 티탄염 용액과 염기의 첨가를 중지한다.

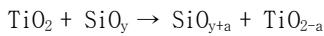
[0109] 또한 적정법이라고도 불리우는 이러한 방법은 과량의 티탄염이 배제됨을 특징으로 한다. 이는, 수화된  $TiO_2$ 를 갖는 평편한 피복물에 필요하고, 피복된 입자의 유효한 표면에 의해 단위 시간당 용해될 수 있는 양만을 단위 시간당 가수분해를 위해 공급함으로써 성취된다. 일반적으로,  $TiO_2$ 의 아나타제 형태는 출발 안료의 표면에 형성된다. 그러나, 소량의  $SnO_2$ 를 가함으로써 금홍석 구조를 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 93/08237호에 기재되어 있는 바와 같이, 이산화주석을 이산화티탄 침강 전에 침착시키고, 이산화티탄으로 피복된 생성물을 800 내지 900°C로 하소시킬 수 있다.

[0110] 결합체 시스템에 대한 최적의 적합을 동시에 야기하는 추가의 피복물을 사용하여 내후성을 증진시킬 수 있다(참조: 유럽 공개특허공보 제268918호 및 유럽 공개특허공보 제632109호).

[0111] 변형(2) ( $TiO_2/\text{충}(E)/SiO_z/\text{코어}'/SiO_z/\text{충}(E)/TiO_2$ ):

[0112] 위에서 기재한 바와 같이,  $SiO_y$  피복된 작은판( $SiO_y/(SiO_y$ 와 Al로 이루어진 혼합층 = 코어)/ $SiO_y$ )을  $TiO_2$ 로 피복한 다음, 비-산화성 대기에서 하소시킨다. 이러한 방법으로 추가의 충(E)이 충(a) 옆에 생성되며, 이는  $TiO_2/SiO_y$ 를 하소시켜 형성한다.  $TiO_2/SiO_y$ 를 비-산화성 대기에서 하소시켜 굴절률 변화를 야기하는 중간층을 생성하는 것으로 생각된다. 그러나, 중간층이 연속 충이 아니고, 오히려  $TiO_2$ 와  $SiO_y$ 의 계면에서 각각의 영역만이 굴절률 변화를 야기하는 전환이 일어나는 가능성을 배제할 수 없다. 추가로, 굴절률 변화가  $SiO_y$ 에 의한  $TiO_2$ 의 환원에 기인하는 것으로 생각된다.

[0113] 따라서, 본 발명에 따르는 원리는  $TiO_2$ 의  $SiO_y$ 에 의한 환원에 의한 굴절률 변화를 야기하는 중간층의 생성에 근거한다.



[0115] 따라서, 본 발명의 추가의 바람직한 형태는 충 구조  $TiO_2/SiO_z/\text{코어}'/SiO_z/TiO_2$ (여기서,  $SiO_z$  충은 단지 평면-평행면에 존재하나 측면에는 존재하지 않고,  $TiO_2$  충은 전체면에 피복된다)를 갖는 안료와 충 구조  $TiO_2/\text{충}(E)/SiO_z/\text{코어}'/SiO_z/\text{충}(E)/TiO_2$ (여기서,  $SiO_z$  충과 충(E)은 평면-평행면에만 존재하나 측면에는 존재하지 않고,  $TiO_2$  충은 전체면에 피복된다)를 갖는 안료에 관한 것이다.

[0116] 또는, 안료는 다음 방법에 의해 수득될 수 있다:

[0117] 변형(3):

[0118] 비-산화성 대기에서 하소( $\rightarrow\text{충}(a)$ ), 수득된 안료의  $TiO_2$ 로의 피복( $TiO_2/SiO_y/\text{코어}'/SiO_y/TiO_2$ ) 및 산소의 존재하에 임의의 하소( $SiO_y \rightarrow SiO_z$ )( $TiO_2/SiO_z/\text{코어}'/SiO_z/TiO_2$ ).

[0119] 변형(4):

[0120] 비-산화성 대기에서 하소( $\rightarrow\text{충}(a)$ ), 수득된 안료의  $TiO_2$ 로의 피복, 비-산화성 대기에서 하소( $\rightarrow\text{충}(E)$ )( $TiO_2/\text{충}(E)/SiO_y/\text{코어}'/SiO_y/\text{충}(E)/TiO_2$ ) 및 산소의 존재하에 임의의 하소( $SiO_y \rightarrow SiO_z$ )( $TiO_2/\text{충}(E)/SiO_z/\text{코어}'/SiO_z/\text{충}(E)/TiO_2$ ).

[0121] 경우에 따라, 예를 들면, 미국 특허 제4,948,631호, 일본 특허 제H4-20031호, 독일 공개특허공보 제19618562 및 독일 공개특허공보 제198 43 014에 기재되어 있는 바와 같이 통상의 방법으로 아산화티탄으로,  $TiO_2$ 를 환원시킬 수 있다.

[0122]  $TiO_2$  충의 상단에 굴절률이 "낮은", 즉 굴절률이 약 1.65 이하인 금속 산화물, 예를 들면,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlOOH$ ,  $B_2O_3$  또는 이들의 혼합물, 바람직하게는  $SiO_2$ 를 피복시키고, 후자의 충 상단에 추가의  $Fe_2O_3$  및/또는  $TiO_2$  충을 피복시켜 색상이 보다 진하고 보다 투명한 안료를 수득할 수 있다. 산화규소 기재와, 굴절률이 높고 낮은 교호 금속 산화물 충을 포함하는 이러한 다층 피복 간섭 안료는 국제 공개공보 제WO 98/53011호와 국제 공개공보 제

W0 99/20695호에 기재되어 있는 방법과 유사하게 제조할 수 있다.

[0123] 경우에 따라,  $\text{SiO}_2$ (보호) 층을 이산화티탄 층의 상부에 피복시킬 수 있으며, 이를 위해 다음 방법이 사용될 수 있다: 소다 물유리 용액을 피복될 물질의 혼탁액에 계량하고, 혼탁액을 약 50 내지 100°C, 특히 70 내지 80°C로 가열한다. pH를 10% 염산을 동시에 가하여 4 내지 10, 바람직하게는 6.5 내지 8.5로 유지시킨다. 물유리 용액을 첨가한 후, 30분 동안 교반한다.

[0124] 또한, 추가의 층, 예를 들면, 착색 금속 산화물 또는 베를린 블루, 전이 금속, 예를 들면, Fe, Cu, Ni, Co, Cr의 화합물, 또는 유기 화합물, 예를 들면, 염료 또는 칼라 레이크를 적용시켜 안료의 분말 색상을 개질시킬 수 있다.

[0125] 또한, 완성된 안료를 광, 기후 및 화학적 안정성을 추가로 증진시키거나, 안료의 취급성, 특히 각종 매질로의 이의 도입을 용이하게 하기 위한 후속 처리 또는 후속 피복 공정으로 처리할 수 있다. 예를 들면, 독일 공개특허공보 제22 15 191호, 독일 공개특허공보 제31 51 354호, 독일 공개특허공보 제32 35 017호, 독일 공개특허공보 제33 34 598호, 유럽 공개특허공보 제4030727호, 유럽 공개특허공보 제649886호, 국제 공개공보 제W0 97/29059호, 국제 공개공보 제W0 99/57204호 및 미국 특허 제5,759,255호에 기재되어 있는 방법이 후속 처리 또는 후속 피복에 적합하다.

[0126] 또한, 본 발명에 따르는 안료는 난용성이고 견고하게 부착되는 무기 또는 유기 착색제로 피복될 수 있다. 칼라 레이크, 특히 알루미늄 칼라 레이크를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위해, 수산화알루미늄 층을 침강시키고, 제2 단계에서 칼라 레이크를 사용하여 레이싱한다(참조: 독일 공개특허공보 제24 29 762호 및 독일 특허 제29 28 287호).

[0127] 또한, 본 발명에 따르는 안료는 착물 염 안료, 특히 시안 페레이트 착물을 갖는 추가의 피복물을 포함할 수도 있다(참조: 유럽 공개특허공보 제141 173호 및 독일 공개특허공보 제23 13 332호).

[0128]  $\text{SiO}_y$  피복된 플레이크( $\text{SiO}_y$ /( $\text{SiO}_y$ 와 Al로 이루어진 혼합층 = 코어)/ $\text{SiO}_y$ )를 변형(1)에서 기재한 바와 같이 비-산화성 기체 대기에서 600°C 이상, 바람직하게는 700 내지 1100°C의 온도에서 10분 이상, 바람직하게는 수시간 동안 하소시킨 후, 이들을 최대 약 1500°C로 가열 가능한 기밀 반응기에서 바람직하게는 유리를 형태로, 알컨, 예를 들면, 아세틸렌, 알켄, 예를 들면, 메탄, 알켄, 방향족 화합물 등 및 이의 혼합물로부터 선택된 탄소함유 기체와 임의로 산소 함유 화합물, 예를 들면, 알데하이드, 케톤, 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등 또는 이의 혼합물과의 혼합물 중의, 500 내지 1500°C, 바람직하게는 500 내지 1000°C에서 유리하게는 산소의 배제하에 반응이 촉발될 수도 있다. 반응을 완화하기 위해, 불활성 기체, 예를 들면, 아르곤 또는 헬륨을 탄소 함유 기체와 혼합할 수 있다(참조: 국제 공개공보 제W0 03/68868호).

[0129] 약 1Pa 미만의 압력에서, 반응은 일반적으로 매우 서서히 진행되는 반면, 특히 탄소 함유 기체가 덜 반응성이거나 불활성 기체로 고도로 희석된 경우, 예를 들면, HIP("고온 등용매 프레싱") 시스템에서 통상 사용되는 바와 같은 약 4000bar 이하의 압력에서 작동시키는 것이 정확하다.

[0130] 이러한 탄화에서, 모든  $\text{SiO}_y$ 를 반응시켜  $\text{SiC}$ 를 형성시키고, 바람직하게는  $\text{SiO}_y$ 의 5 내지 90중량%를 반응시켜  $\text{SiC}$ 를 형성시킨다.  $\text{SiO}_y$ 의  $\text{SiC}$ 로의 전환을 위한 공정 온도는 500 내지 1500°C, 바람직하게는 500 내지 1000°C이고, 압력은 약 1 내지 약 20시간 동안 지속한다. 반응은 평면-평행 구조물의 표면부터 개시되고 따라서, 가파른 전이보다는 구배를 초래한다. 이는, 이러한 양태에서,  $\text{SiC}$ -함유 층이 인  $(\text{SiO}_y)_a$ (여기서, a는 0 내지 1이다)와  $(\text{SiC})_b$ (여기서, b는 0 내지 1이다)로 이루어짐을 의미하고, b가 1이고 a가 0인 경우는 안료의 표면에 가깝고, 0에 가까운  $\text{SiC}$ 의 양은  $\text{SiO}_y$  기재를 갖는 경계에 가깝다.  $\text{SiO}_y$  구조물은  $\text{SiO}_y$  분자의 최상 층으로만 한정되지 않는 이러한 반응에 충분히 다공성이다.

[0131] 이러한 공정에 따라 층 구조  $\text{SiC}/\text{SiO}_y/\text{코어}'/\text{SiO}_y/\text{SiC}$ 를 갖는 다양한 안료가 수득될 수 있고, 산소의 존재하에 하소시켜 층 구조  $\text{SiC}/\text{SiO}_z/\text{코어}'/\text{SiO}_z/\text{SiC}$ 를 갖는 안료로 전환시킬 수 있다. 이러한 방법으로 수득된 안료는 신규하며, 본 발명의 추가의 목적이다.

[0132] 굴절률이 높은 금속 산화물 층 대신, 미국 특허 제6,524,381호의 물질, 예를 들면, 다이아몬드-형 탄소 및 무정형 탄소를, 예를 들면, 미국 특허 제6,524,381호에 기재되어 있는 바와 같이  $\text{SiO}_z$ -피복된 기재 상에 플라즈마-보조 진공 방법(진동 콘베이어, 회전 드럼 피복기, 진동 드럼 피복기 및 자유 낙하 챔버를 사용함)에 의해 침착

시킬 수 있다.

[0133] 따라서, 본 발명은 또한 표면에 탄소 층, 특히 두께가 5 내지 150nm, 특히 20 내지 50nm인 다이아몬드-형 탄소 층을 갖는 SiO<sub>2</sub>/코어'/SiO<sub>2</sub> 기재를 기본으로 하는 평면-평행 구조물(안료)에 관한 것이다.

[0134] 예를 들면, 미국 특히 제6,015,597호에 기재되어 있는 방법에서, 다이아몬드형 망상구조(DLN) 피복물을 탄소 함유 기체, 예를 들면, 아세틸렌, 메탄, 부타디엔 및 이들의 혼합물 및 임의로 Ar, 및 임의로 추가의 성분을 함유하는 기체로부터 플라즈마 침착에 의해 입자상에 침착된다. 침착은 감압(대기압에 비해)에서 조절된 환경에서 발생한다. 탄소 풍부 플라즈마를 반응 챔버에서 전기장을 탄소 함유 기체에 적용시켜 생성시킨다. 피복될 입자를 반응기 중의 용기 또는 콘테이너에 위치시키고, 플라즈마 부근에서 교반한다. 플라즈마 내의 종을 입자 표면 상에서 반응시켜 공유 결합을 형성시킴으로써 입자의 표면에 DLN을 생성한다.

[0135] 용어 "다이아몬드형 망상구조물"(DLN)은 탄소로 이루어지고 임의로 수소, 질소, 산소, 불소, 규소, 황, 티탄 및 구리로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 무정형 필름 또는 피복물을 나타낸다. 다이아몬드-형 망상구조물은 약 30 내지 100원자% 탄소를 포함하고, 나머지는 임의의 추가 성분이다.

[0136] 작은판 형상의 Al/SiO<sub>2</sub> 입자는, 예를 들면, 효과 안료용 기재로서 사용될 수 있다. 간접 효과를 위해 필요한 추가의 층은, 이미 이전에 상세히 기재되어 있으며 운모, SiO<sub>2</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코어를 갖는 효과 안료에 대해 공지되어 있는 통상의 방법에 따라 피복시킬 수 있다.

[0137] 본 발명에 따르는 안료는 높은 광택도와 매우 균일한 두께가 특징이며, 그 결과 매우 높은 색상 순도와 색상 강도를 성취한다. 본 발명에 따르는 안료는 모든 통상의 목적, 예를 들면, 텍스타일 염색, 광상 내의 중합체, 피복물(효과 마감, 자동차 섹터에 대한 효과 마감 포함), 세라믹 및 유리용 글레이즈 및 인쇄용 잉크(보안 프린팅)의 용도, 또한 예를 들어 화장품 및 잉크-젯 인쇄의 용도에 사용될 수 있다. 이러한 용도는, 예를 들면, 문헌에 공지되어 있다[참조: "Industrielle Organische Pigmente"(W. Herbst and K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2nd, completely revised edition, 1995)].

[0138] 금속 또는 비-금속 무기 작은판 형상의 입자 또는 안료는 효과 안료(특히, 금속 효과 안료 또는 간접 안료), 즉 적용 매질에 색상을 부여하는 것과 더불어, 추가의 특성, 예를 들면, 색상(플롭), 광택(표면 광택 아님) 또는 텍스타일의 각 의존성을 부여하는 안료이다. 금속 효과 안료에 대하여, 실질적으로 배향된 반사가 지향적으로 배향된 안료 입자에서 나타난다. 간접 안료의 경우에서, 색상-부여 효과는 얇은 고도의 굴절 층에서 광의 간접 현상에 기인한다.

[0139] 본 발명에 따르는 안료가 간접 안료(효과 안료)인 경우, 이들은 각색채이며, 밝은 고포화(광택) 색상을 제공한다. 따라서, 이들은 통상의 투명 안료, 예를 들면, 유기 안료, 예를 들면, 디케토피클로피롤, 퀴나크리돈, 디옥사진, 페릴렌, 이소인돌리논 등과의 배합에 매우 특히 적합하다. 투명 안료는 효과 안료와 유사한 색상을 가질 수 있다. 그러나, 특히 흥미로운 배합 효과는 투명 안료의 색상 및 효과 안료의 색상이 보색인 경우, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제388 932호 또는 유럽 공개특허공보 제402 943호와 유사하게 수득한다.

[0140] 본 발명에 따르는 안료는 고분자량 유기 물질의 착색에 우수한 결과로서 사용될 수 있다.

[0141] 본 발명의 안료 또는 안료 조성물이 사용될 수 있는 착색용 고분자량 유기 물질은 천연 또는 합성 기원일 수 있다. 고분자량 유기 물질은 통상적으로 분자량이 약 10<sup>3</sup> 내지 10<sup>8</sup> g/mol 또는 그 이상이다. 이들은, 예를 들면, 천연 수지, 건성유, 고무 또는 카세인 또는 이들로부터 유도된 천연 물질, 예를 들면, 염소화 고무, 오일 변성 알카드 수지, 비스코스, 셀룰로즈 에테르 또는 에스테르, 예를 들면, 에틸셀룰로즈, 셀룰로즈 아세테이트, 셀룰로즈 프로피오네이트, 셀룰로즈 아세토부티레이트 또는 니트로셀룰로즈이나, 특히 중합, 중축합 또는 중부가에 의해 수득되는 완전 합성 유기 중합체(열경화성 및 열가소성)일 수 있다. 중합 수지의 부류로부터, 특히 폴리올레핀, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리이소부틸렌 및 또한 치환된 폴리올레핀, 예를 들면, 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 스티렌, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르, 메타크릴산 에스테르 또는 부타디엔의 중합 생성물 및 또한 상기 단량체의 공중합 생성물, 예를 들면, 특히 ABS 또는 EVA를 언급할 수 있다.

[0142] 중부가 수지 및 중축합 수지 계열로부터, 예를 들면, 포름알데하이드와 폐놀의 축합 생성물, 소위 폐노플라스트 및, 포름알데하이드와 우레아, 티오우레아 또는 멜라민의 축합 생성물, 소위 아미노플라스트 및, 표면 피복 수지로서 사용되는 폴리에스테르, 예를 들면 포화 폴리에스테르, 예를 들면, 알카드 수지 또는 불포화 폴리에스테르, 예를 들면, 말레이이트 수지; 또한 선형 폴리에스테르 및 폴리아미드, 폴리우레тан 또는 실리콘을 언급할 수

있다.

[0143] 상기 고분자량 화합물은 플라스틱 괴상 또는 용융물 형태로 단독으로 존재하거나 혼합물로 존재할 수 있다. 이들은 또한 이들의 단량체 형태로 또는, 피복 또는 인쇄용 잉크용 필름 형성제 또는 결합제, 예를 들면, 비등 아마인유, 니트로셀룰로즈, 알카드 수지, 멜라민 수지 및 우레아-포름알데하이드 수지 또는 아크릴 수지로서 용해된 형태의 중합 상태로 존재할 수 있다.

[0144] 의도된 목적에 따라, 본 발명에 따르는 안료 또는 안료 조성물을 토너로서 또는 제제의 형태로 사용하는 것이 유리한 것으로 증명되었다. 컨디셔닝 방법 또는 의도된 용도에 따라, 고분자량 유기 물질, 특히 폴리에틸렌의 착색에 대한 효과 안료의 사용에 역효과를 제공하지 않는다면 특정량의 텍스타일-증진제를 컨디셔닝 공정 전 또는 후에 안료에 가하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 제제는 특히 탄소수 18 이상의 지방산, 예를 들면, 스테아르산 또는 베헨산, 또는 이의 아미드 또는 금속 염, 특히 마그네슘 염이며, 또한 가소제, 액스, 수지 산, 예를 들면, 아비에트산, 로진 비누, 알킬페놀 또는 지방족 알콜, 예를 들면, 스테아릴 알콜 또는 탄소수 8 내지 22의 지방족 1,2-디하이드록시 화합물, 예를 들면, 1,2-도테칸디올이며, 또한 개질 콜로포늄 말레이트 수지 또는 푸마르산 콜로포늄 수지이다. 텍스타일 증진제는 최종 생성물을 기준으로 하여 바람직하게는 0.1 내지 30 중량%, 특히 2 내지 15중량%의 양으로 첨가한다.

[0145] 본 발명에 따르는 안료는 착색되는 고분자량 유기 물질에 임의의 착색 유효량으로 첨가할 수 있다. 고분자량 유기 물질 및 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여 본 발명에 따르는 안료 0.01 내지 80중량%, 바람직하게는 0.1 내지 30중량%를 포함하는 착색 물질 조성물이 유리하다. 1 내지 20중량%, 특히 약 10중량%의 농도가 실제로 종종 사용될 수 있다.

[0146] 고농도, 예를 들면, 30중량% 이상의 농도는 안료 함량이 비교적 낮은 착색 물질을 제조하기 위한 착색제로서 사용될 수 있는 농축물("마스터배취") 형태가 통상적이며, 본 발명에 따르는 안료는 이들이 여전히 잘 가공될 수 있는 통상의 제형에서 이례적으로 낮은 점도를 갖는다.

[0147] 유기 물질의 착색 목적으로, 본 발명에 따르는 안료는 단독으로 사용될 수 있다. 그러나, 상이한 색조 또는 색상 효과를 달성하기 위해, 임의의 목적하는 양의 기타 색상-부여 성분, 예를 들면, 백색, 유색, 흑색 또는 효과 안료를 본 발명에 따르는 효과 안료에 추가하여 고분자량 유기 물질에 가할 수 있다. 착색 안료가 본 발명에 따르는 효과 안료와의 혼합물로 사용되는 경우, 총량은 바람직하게는 고분자량 유기 물질을 기준으로 하여 0.1 내지 10중량%이다. 특히, 고도의 각색체는 본 발명에 따르는 효과 안료와 또 다른 색상, 특히 보색의 착색 안료의 바람직한 배합에 의해 제공되며, 착색은 효과 안료를 사용하여 제조되며, 착색은 10°의 측정 각에서 20 내지 340, 특히 150 내지 210의 색조 차( $\Delta H^*$ )를 갖는 착색 안료를 사용하여 제조된다.

[0148] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 효과 안료는 투명 착색 안료와 배합되며, 투명 착색 안료는 본 발명에 따르는 효과 안료와 동일한 매질에 존재하거나 이웃 매질에 존재하는 것이 가능하다. 효과 안료 및 착색 안료가 이웃 매질에 유익하게 존재하는 배열의 예는 다층 효과 피복이다.

[0149] 본 발명에 따르는 안료로 고분자량 유기 물질을 착색시키는 것은, 예를 들면, 경우에 따라 마스터배취의 형태로 이러한 안료를 를 밀 또는 혼합 또는 연마 장치를 사용하여 기재와 혼합하여 수행한다. 착색 물질을 그 자체가 공지된 방법, 예를 들면, 캘린더링, 압축 성형, 압출, 피복, 붓기 또는 사출 성형을 사용하여 목적하는 최종 형태로 만든다. 플라스틱 산업에서 통상적인 임의의 첨가제, 예를 들면, 가소제, 충전제 또는 안정화제를 안료를 혼입시키기 전 또는 후에 통상의 양으로 중합체에 가할 수 있다. 특히, 비-강성 형태의 제품을 제조하거나, 이의 취성을 감소시키기 위해, 가소제, 예를 들면, 인산, 프탈산 또는 세박산의 에스테르를 성형전에 고분자량 화합물에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0150] 피복물 및 인쇄용 잉크의 착색에서, 고분자량 유기 물질 및 본 발명에 따르는 안료를 경우에 따라, 통상의 첨가제, 예를 들면, 충전제, 기타 안료, 건조제 또는 가소제와 함께 동일한 유기 용매 또는 용매 혼합물에 미분산시키거나 용해시키고, 각각의 성분을 따로 용해 또는 분산시키거나 다수의 성분에 대하여 함께 용해 또는 분산시킨 다음, 이후 모든 성분을 함께 할 수 있다.

[0151] 본 발명에 따르는 안료를 착색되는 고분자량 유기 물질에 분산시키고, 본 발명에 따르는 안료 조성물을 가공하는 것은 바람직하게는 효과 안료가 보다 작은 부분으로 분쇄되지 않도록 하는 비교적 약한 전단력이 나타나는 조건하에 수행한다.

[0152] 예를 들면, 플라스틱, 피복물 또는 인쇄용 잉크, 특히 피복물 또는 인쇄용 잉크, 보다 특히 피복물에서 수득되

는 착색은 우수한 특성, 특히 매우 높은 포화, 우수한 견뢰도 특성 및 높은 각색채를 특징으로 한다.

[0153] 착색되는 고분자량 물질이 피복물인 경우, 이는 특히 특별 피복물, 매우 특히 자동차 마감이다.

[0154] 본 발명에 따르는 안료는 또한 입술 또는 피부 메이컵 및 모발 또는 손톱 착색에 적합하다.

[0155] 따라서, 본 발명은 화장품 제제 또는 제형의 전체 중량을 기준으로 하여, 규소/규소 산화물 플레이크 및/또는 본 발명에 따르는 안료 0.0001 내지 90중량%와 화장품에 적합한 캐리어 물질 10 내지 99.9999중량%를 포함하는 화장품 제제 또는 제형에 관한 것이다.

[0156] 이러한 화장품 제제 또는 제형은, 예를 들면, 립스틱, 볼연지, 파운데이션, 네일 바니시(nail varnish) 및 헤어 샴푸이다.

[0157] 안료는 단독으로 사용되거나 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 안료를, 예를 들면, 상기 기재한 배합물로 또는 화장품 제제로 공지된 기타 안료 및/또는 착색제와 함께 사용할 수 있다.

[0158] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은, 바람직하게는 본 발명에 따르는 안료를 제제의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 50중량%의 양으로 함유한다.

[0159] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형에 적합한 캐리어 물질은 이러한 조성물에서 사용되는 통상의 물질을 포함한다.

[0160] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은, 예를 들면, 스틱, 연고, 크림, 에멀젼, 혼탁액, 분산액, 파우더 또는 용액 형태일 수 있다. 이들은, 예를 들면, 립스틱, 마스카라 제제, 볼연지, 아이-샤도우, 파운데이션, 아이라이너, 파우더 또는 네일 바니시이다.

[0161] 제제가 스틱, 예를 들면, 립스틱, 아이-샤도우, 볼연지 또는 파운데이션 형태인 경우, 제제는 하나 이상의 왁스, 예를 들면, 지랍, 라놀린, 라놀린 알콜, 수소화 라놀린, 아세틸화 라놀린, 라놀린 왁스, 밀랍, 칸델릴라왁스, 미정질 왁스, 카르나우바 왁스, 세틸 알콜, 스테아릴 알콜, 코코아 버터, 라놀린 지방산, 광유, 석유 젤리, 25°C에서 고체인 모노-, 디- 또는 트리-글리세라이드 또는 이의 지방산 에스테르, 실리콘 왁스, 예를 들면, 메틸옥타데칸-옥시폴리실록산 및 폴리(디메틸실록시)-스테아록시실록산, 스테아르산 모노에탄올아민, 콜로판 및 이의 유도체, 예를 들면, 글리콜 아비에테이트 및 글리세롤 아비에테이트, 25°C에서 고체인 수소화 오일, 당 글리세라이드 및 칼슘, 마그네슘, 지르코늄 및 알루미늄의 올레아이트, 미리스테이트, 라놀레이트, 스테아레이트 및 디하이드록시스테아레이트로 이루어질 수 있는 상당한 부분의 지방 성분으로 이루어진다.

[0162] 지방 성분은 또한 하나 이상의 왁스 및 하나 이상의 오일의 혼합물로 이루어질 수 있고, 이러한 경우에, 예를 들면, 다음의 오일이 적합하다: 파라핀 오일, 퍼셀린(purcelline) 오일, 퍼하이드로스쿠알렌, 감미 아몬드 오일, 아보카도 오일, 칼로필룸 오일, 피마자유, 참깨 오일, 호호바 오일, 비점이 약 310 내지 410°C인 무기 오일, 실리콘 오일, 예를 들면, 디메틸폴리실록산, 리놀레일 알콜, 리놀레닐 알콜, 올레일 알콜, 곡물 오일, 예를 들면, 맥아 오일, 이소프로필 라놀레이트, 이소프로필 팔미테이트, 이소프로필 미리스테이트, 부틸 미리스테이트, 세틸 미리스테이트, 혼사데실 스테아레이트, 부틸 스테아레이트, 테실 올레아이트, 아세틸 글리세라이드, 알콜 및 폴리알콜, 예를 들면, 글리콜 및 글리세롤의 옥타노에이트 및 데카노에이트, 알콜 및 폴리알콜, 예를 들면, 세틸 알콜, 이소스테아릴 알콜, 이소세틸 라놀레이트, 이소프로필 아디페이트, 혼실 라우레이트 및 옥틸도데칸올의 리시놀레아이트.

[0163] 스틱 형태의 이러한 제제에서 지방 성분은 일반적으로 제제의 전체 중량의 99.91중량% 이하로 구성된다.

[0164] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 추가의 성분, 예를 들면, 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 모노알칸올아미드, 비-착색 중합체성, 무기 또는 유기 충전제, 방부제, UV 충전제 또는 화장품에서 통상적인 기타 보조제 및 첨가제, 예를 들면, 천연 또는 합성 또는 부분 합성 디- 또는 트리-글리세라이드, 무기 오일, 실리콘 오일, 왁스, 지방 알콜, 게르베(Guerbet) 알콜 또는 이의 에스테르, 일광 보호 필터를 포함하는 친유성 작용성 화장품 활성 성분 또는 이러한 물질의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0165] 스킨 화장품용으로 적합한 친유성 작용성 화장품 활성 성분, 활성 성분 조성물 또는 활성 성분 추출물은 피부 또는 국소 적용으로 인가된 성분 또는 성분의 혼합물이다. 다음을 예로 언급할 수 있다:

[0166] - 피부 표면 및 모발에 세정 작용을 갖는 활성 성분; 이들은 피부를 세정하는 역할을 하는 모든 물질, 예를 들면, 오일, 비누, 합성 세제 및 고체 물질을 포함한다;

- [0167] - 탈취 및 발한-억제 작용을 갖는 활성 성분: 이들은 알루미늄염 또는 아연염을 기본으로 하는 제한제, 살균 또는 세균발육저해 탈취 물질을 포함하는 방취제, 예를 들면, 트리클로란, 헥사클로로펜, 알콜 및 양이온성 물질, 예를 들면, 4급 암모늄염, 및 냄새 흡수제, 예를 들면, <sup>R</sup>그릴로신(Grilocin)(아연 리시놀레이트 및 각종 첨가제의 배합물) 또는 트리에틸 시트레이트(임의로, 산화방지제, 예를 들면, 부틸 하이드록시톨루엔파의 배합물로) 또는 이온 교환 수지를 포함한다;
- [0168] - 일광을 차단하는 활성 성분(UV 필터): 적합한 활성 성분은 일광으로부터 UV 방사선을 흡수할 수 있고 이를 열로 전환시킬 수 있는 필터 물질(선스크린); 목적하는 작용에 따라, 다음의 일광-보호제가 바람직하다: 약 280 내지 315nm의 범위에서 화상을 유발하는 고에너지 UV 방사선을 선택적으로 흡수하고(UV-B 흡수제), 예를 들면, 315 내지 400nm의 장파장 범위(UV-A 범위)를 투과하는 일광-보호제 뿐만 아니라, 315 내지 400nm의 UV-A 범위의 보다 긴 파장의 방사선만을 흡수하는 일광-보호제(UV-A 흡수제); 적합한 일광-보호제는, 예를 들면, p-아미노벤조산 유도체, 살리실산 유도체, 벤조페논 유도체, 디벤조일메탄 유도체, 디페닐 아크릴레이트 유도체, 벤조푸란 유도체, 하나 이상의 유기 규소 라디칼을 포함하는 중합체성 UV 흡수제, 신남산 유도체, 캄포 유도체, 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 페닐-벤즈이미다졸설폰산 및 이의 염, 멘틸 안트라닐레이트, 벤조트리아졸 유도체 부류로부터의 유기 UV 흡수제 및/또는, 산화알루미늄 또는 이산화규소 피복된 TiO<sub>2</sub>, 산화아연 또는 운모로부터 선택된 무기 마이크로안료이다;
- [0169] - 곤충에 대한 활성 성분(방충제)은 곤충이 피부에 접촉하는 것을 방지하며, 피부에서 활성화될 것을 의도한 제제이며, 이들은 곤충을 퇴치하고 서서히 증발된다. 가장 흔히 사용되는 방충제는 디에틸톨루아미드(DEET)이고, 기타 통상의 방충제는, 예를 들면, 문헌[참조: "Pflegekosmetik" (W. Raab and U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991) on page 161]에 기재되어 있다:
- [0170] - 화학적 및 기계적 영향으로부터 보호하기 위한 활성 성분: 이들은 피부와 외부 유해 물질 사이에 장벽을 형성하는 모든 물질, 예를 들면, 파라핀 오일, 실리콘 오일, 식물성 오일, PCL 생성물 및 수용액에 대한 보호용 라놀린, 필름 형성제, 예를 들면, 나트륨 알기네이트, 트리에탄올아민 알기네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리비닐알콜 또는 유기 용매의 효과에 대한 보호용 셀룰로스 에테르 또는 피부에 대한 심한 기계적 응력 보호를 위한 "윤활제"로서 무기 오일, 식물성 오일 또는 실리콘 오일을 기본으로 하는 물질이다;
- [0171] - 보습 물질: 예를 들면 다음 물질을 수분 조절제(보습제)로서 사용한다: 나트륨 락테이트, 우레아, 알콜, 소르비톨, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 콜라겐, 엘라스틴 및 하이알루론산;
- [0172] - 각질 형성 효과를 갖는 활성 물질: 벤조일 퍼옥사이드, 레티노산, 콜로이드성 황 및 레조르시놀;
- [0173] - 항균제, 예를 들면, 트리클로란 또는 4급 암모늄 화합물;
- [0174] - 피부에 바를 수 있는 오일성 또는 지용성 비타민 또는 비타민 유도체; 예를 들면, 비타민 A(유리 산 형태의 레티놀 또는 이의 유도체), 판테놀, 판토텐산, 엽산 및 이의 배합물, 비타민 E(토코페롤), 비타민 F; 필수 지방산; 또는 니아신아미드(니코틴산 아미드);
- [0175] - 비타민계 태반 추출물: 특히 비타민 A, C, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, 엽산 및 비오틴, 아미노산 및 효소 뿐만 아니라, 미량 원소 마그네슘, 규소, 인, 칼슘, 망간, 철 또는 구리로 이루어진 화합물을 포함하는 활성 성분 조성물;
- [0176] - 비피더스 그룹의 박테리아의 불활성 및 분해 배양물로부터 수득 가능한 피부 회복 착물;
- [0177] - 식물 및 식물 추출물: 예를 들면, 아르니카, 알로에, 까락 이끼, 아이비, 가시 채기풀, 인삼, 헤나, 카모밀라, 메리골드, 로즈마리, 샐비어, 속새 또는 백리향;
- [0178] - 동물성 추출물: 예를 들면, 로얄 젤리, 밀랍, 단백질 또는 흉선 추출물;
- [0179] - 피부에 적용될 수 있는 화장품 오일: 미글리올(Miglyol) 812 형태의 중성 오일, 살구씨 오일, 아보카도 오일, 바바수 오일, 면실유, 지지 오일, 엉겅퀴 오일, 땅콩 오일, 감마-오리잔올, 들장미씨 오일, 대마 오일, 헤이즐넛 오일, 까막까치밤나무씨 오일, 호호바 오일, 벼찌씨 오일, 연어 오일, 아마인유, 옥수수씨 오일, 마카다미아너트 오일, 아몬드 오일, 앵초 오일, 링크 오일, 올리브 오일, 피칸 너트 오일, 복숭아씨 오일, 피스타치오 너트 오일, 평지 오일, 벼씨 오일, 페마자유, 홍화 오일, 참깨 오일, 콩기름, 해바라기 오일, 차나무 오일, 포도씨 오일 또는 맥아 오일.

- [0180] 스틱 형태의 제제는 바람직하게는 무수물이나 특정 경우에서 일정량의 물을 포함하나, 일반적으로 화장품 제제의 전체 중량을 기준으로 하여, 40중량%를 초과하지 않는다.
- [0181] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 반고체 생성물 형태, 즉 연고 또는 크림 형태로 존재하는 경우, 이들은 무수물 또는 수성일 수 있다. 이러한 제제 및 제형은, 예를 들면, 마스카라, 아이라이너, 파운데이션, 볼연지, 아이-섀도우 또는 눈 아래 환 처리용 조성물이다.
- [0182] 한편, 이러한 연고 또는 크림이 수성인 경우, 이들은, 특히 안료 이외에 지방상 1 내지 98.8중량%, 수성 상 1 내지 98.8중량% 및 유화제 0.2 내지 30중량%를 포함하는 유중수 형태 또는 수중유 형태의 에멀젼이다.
- [0183] 이러한 연고 및 크림은 추가의 통상의 첨가제, 예를 들면, 향료, 산화방지제, 방부제, 젤-형성제, UV 필터, 착색제, 안료, 진주광택제, 비-착색 중합체 뿐만 아니라, 무기 또는 유기 충전제를 포함할 수도 있다.
- [0184] 제제가 분말 형태인 경우, 이들은 실질적으로 광물 또는 무기 또는 유기 충전제, 예를 들면, 탈륨, 카올린, 전분, 폴리에틸렌 분말 또는 폴리아미드 분말 뿐만 아니라, 보조제, 예를 들면, 결합제, 착색제 등으로 이루어진다.
- [0185] 이러한 제제는 화장품에 통상적으로 사용되는 각종 보조제, 예를 들면, 방향제, 산화방지제, 방부제 등을 포함할 수 있다.
- [0186] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형이 네일 바니시인 경우, 이들은 용매 시스템에서 용액 형태의 니트로셀룰로즈 및 천연 또는 합성 중합체로 본질적으로 이루어지며, 용액은 기타 보조제, 예를 들면, 진주광택제를 포함할 수 있다.
- [0187] 이러한 양태에서, 착색 중합체는 약 0.1 내지 5중량%의 양으로 존재한다.
- [0188] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 모발 염색에 사용될 수도 있으며, 이러한 경우, 이들은 본 발명에 따르는 안료 및 화장품 산업에서 통상적으로 사용되는 기본 물질로 이루어진 샴푸, 크림 또는 젤 형태로 사용된다.
- [0189] 본 발명에 따르는 화장품 제제 및 제형은 통상적인 방법, 예를 들면, 임의로 혼합물이 용융되도록 가열하면서 성분을 함께 혼합하거나 교반하여 제조한다.
- [0190] 다음 실시예는 본 발명의 범주를 제한하지 않으면서 설명한다. 달리 언급하지 않는 한, %와 부는 각각 중량%와 중량부이다.

[0191] 실시예

[0192] 실시예 1

[0193] 표적 물질로서의 평편한 유리 단편( $4 \times 4\text{cm}$ )을 진공 챔버[BAK 600, 발처스 아게(Balzers AG)]내에 도입하는데, 이는 각종 도입된 물질을, 경우에 따라, 전자총 또는 줄열 가열(Joule heating)을 사용하여 증발시킬 수 있다. 먼저,  $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 의 압력에서, 금속 알루미늄과 SiO<sub>2</sub>의 혼합층을 도입된 알루미늄(줄열 가열, 1400 내지 1500°C)과 산화규소(전자총)로부터 적층시키고, 증기 분출물은 0.2nm/초의 증착 속도로 오버랩된다. 이 후, TiO<sub>2</sub> 층을, 도입된 이산화티탄으로부터 이러한 층의 상부에 증착(전자총)시킨다.

[0194] SiO/Al 층과 TiO<sub>2</sub> 층의 층 두께는 미세주사 장치를 사용하여 측정하고, SiO 층의 화학양론은 ESCA로 측정한다. 반사 색상(CIE-L\* C\* h\*)은 10° 와 45° 의 시야각에서 D<sub>65</sub> 표준 광으로의 조사하에 측정한다. 실시예 1에 따라 수득한 샘플(1) 및 샘플(2)의 SiO/Al 층과 TiO<sub>2</sub> 층의 층 두께는 표 1에 기재되어 있다. 10° 와 45° 의 시야각에서 샘플(1) 및 샘플(2)의 반사 색상은 표 2에 기재되어 있다.

[0195] 실시예 2

[0196] 알루미늄과 산화규소 대신에, 알루미늄과 이산화규소가 증발되는 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복한다. 실시예 2에 따라 수득한 샘플(3)의 SiO/Al 층과 TiO<sub>2</sub> 층의 층 두께는 표 1에 기재되어 있다. 10° 와 45° 의 시야각

에서 샘플(3)의 반사 색상은 표 2에 기재되어 있다.

[0197] 실시예 3

[0198] 이산화티탄 대신에, 이산화규소가 증발되고, 또한 산화규소가 이산화규소 이후에 증발되는 것을 제외하고는, 실시예 2를 반복한다. 실시예 3에 따라 수득한 샘플(4)의  $\text{SiO}_2/\text{Al}$  층,  $\text{SiO}_2$  층 및  $\text{SiO}$  층의 총 두께는 표 1에 기재되어 있다.  $10^\circ$  와  $45^\circ$  의 시야각에서 샘플(4)의 반사 색상은 표 2에 기재되어 있다.

[0199] 실시예 1 내지 3에서, 증발을 이와 같이 조절하여, 알루미늄 대  $\text{SiO}$  및/또는  $\text{SiO}_2$ 의 중량 비는 약 50:50이다.

**표 1**

실시예	샘플	캐리어	제1 층	제2 층	제3 층
1	1	유리	30nm $\text{Al}/\text{SiO}$	192nm $\text{TiO}_2$	
1	2	유리	28nm $\text{Al}/\text{SiO}$	192nm $\text{TiO}_2$	
2	3	유리	118nm $\text{Al}/\text{SiO}_2$	192nm $\text{TiO}_2$	
3	4	유리	118nm $\text{Al}/\text{SiO}_2$	330nm $\text{TiO}_2$	50nm $\text{SiO}$

**표 2**

샘플	시야각 [°]	L*	a	b	C*	h
1	10	75.4	-33.5	-17.2	37.6	207.2
1	45	69.8	-14.1	-29.2	32.5	244.3
2	10	62.7	-44.1	-23.1	49.8	207.6
2	45	55.8	-21.2	-36.5	42.2	239.9
3	10	99	-8.7	34.3	35.4	104.2
3	45	98	-13.5	27.4	30.6	116.3
4	10	82.7	-42.2	13.7	44.3	162
4	45	78	39.3	-7	39.9	349.9

[0202] 실시예 4

[0203] 샘플(2) 및 샘플(3)을 아르곤하에  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 가열한다.  $10^\circ$  와  $45^\circ$  의 시야각에서 이러한 방법으로 수득한 샘플(2') 및 샘플(3')의 반사 1'색상은 표 3에 기재되어 있다.

**표 3**

샘플	시야각 [°]	L*	a	b	C*	h
2'	10	52.5	-22.6	-11.9	25.5	207.8
2'	45	50.1	-14	-20.1	24.5	235.2
3'	10	56.4	-33.3	11.6	35.3	160.8
3'	45	57.6	-38	-6.9	38.7	190.3

[0204]