



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월18일
(11) 등록번호 10-2375756
(24) 등록일자 2022년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/40 (2006.01) *C01F 7/02* (2022.01)
C09C 1/00 (2006.01) *C09C 1/28* (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
 (52) CPC특허분류
C09C 1/407 (2013.01)
C01F 7/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2021-0089170(분할)
 (22) 출원일자 2021년07월07일
 심사청구일자 2021년08월06일
 (65) 공개번호 10-2021-0091078
 (43) 공개일자 2021년07월21일
 (62) 원출원 특허 10-2014-0051448
 원출원일자 2014년04월29일
 심사청구일자 2019년04월25일
 (30) 우선권주장
 13002294.0 2013년04월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100459800 B1*
 KR1019970015682 A
 Technical Data Sheet (Xirallic® pigment
 F60-51) (2002.10.)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
 (72) 발명자
스즈키 류타
 일본 후쿠시마켄 이와키시 이즈미모에기다이
 1-36-3
파프 게르하르트
 독일 64839 윈스터 탄넨스트라췌 2데
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **α-알루미나 플레이크**

(57) 요약

본 발명은 정해진 두께 및 입자 크기 분포를 갖는 알루미나 플레이크, 및 바니쉬, 페인트, 자동차용 코팅, 인쇄용 잉크, 마스터벳치, 플라스틱 및 화장품 제형에 있어서의, 및 효과 안료용 기재로서의 그의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C01F 7/021 (2022.01)
C09C 1/0018 (2013.01)
C09C 1/0021 (2013.01)
C09C 1/0024 (2013.01)
C09C 1/0039 (2013.01)
C09C 1/0051 (2013.01)
C09C 1/0066 (2013.01)
C09C 1/28 (2013.01)
C09C 3/063 (2013.01)

(72) 발명자

쇼엔 사비네

독일 45701 헤르텐 아우구스트-슈미트-스트라쎄 35

사사키 후미코

일본 이와키 이즈미마치 2-10-11 벨-원즈 101

고바야시 사토루

일본 후쿠시마켄 이와키시 이즈미타마츠유 1-23-3

구나이 고시로

일본 후쿠시마켄 이와키시 다이라 시모타카쿠 아자
가와와쿠 32

다케나카 유지

일본 이와키 오나하라 스미요시 이즈카 43-2

넷타 가츠히사

일본 후쿠시마켄 이와키시 쇼난다이 1-3-2

명세서

청구범위

청구항 1

550 내지 1000 nm의 입자 두께와 15 내지 30 μm 의 D_{50} 값 및 30 내지 45 μm 의 D_{90} 값을 갖는, 코팅 및/또는 비코팅된 Al_2O_3 플레이크; 및

하나 이상의 유기 염료, 유기 안료, 투명 안료, 불투명 백색 안료, 유색 안료, 흑색 안료, 플레이크 형태의 산화철, 홀로그램 안료, 액정 중합체, 금속산화물-코팅된 운모 또는 SiO_2 플레이크에 기반한 투명, 유색 또는 흑색 광택 안료, 또는 충전제

를 포함하는 혼합물로서,

상기 Al_2O_3 플레이크가 α -알루미나 플레이크인, 혼합물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

D_{90} 값이 30 내지 40 μm 인 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 Al_2O_3 플레이크가 TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , ZnO 또는 이들의 조합으로 도핑된 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

도핑의 양이 Al_2O_3 플레이크를 기준으로 0.01 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 Al_2O_3 플레이크가 TiO_2 로 도핑된 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 Al_2O_3 플레이크가 금속 산화물, 2종 이상의 금속 산화물의 혼합물, 금속, 금속 황화물, 티탄 아산화물, 티탄 옥시나이트라이드, $\text{FeO}(\text{OH})$, 금속 합금 또는 희토류 화합물의 하나 이상의 층으로 코팅된 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 Al_2O_3 플레이크가 금속 산화물 또는 2종 이상의 금속 산화물의 혼합물의 하나 이상의 층으로 코팅된 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 Al_2O_3 플레이크가 하기 적층체로 코팅된 것을 특징으로 하는, 혼합물:

Al_2O_3 플레이크 + TiO_2

Al_2O_3 플레이크 + TiO_2/Fe_2O_3

Al_2O_3 플레이크 + Fe_2O_3

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + Fe_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + Fe_3O_4$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + SiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + SiO_2/Al_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + $TiO_2 + Al_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + SnO_2

Al_2O_3 플레이크 + $SnO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $SnO_2 + Fe_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + SiO_2

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + Fe_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2 + Fe_3O_4$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2$

Al_2O_3 플레이크 + $SiO_2 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3$

Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂ + TiO₂ + SiO₂

Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂ + TiO₂ + SiO₂/Al₂O₃

Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂ + TiO₂ + Al₂O₃

Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + 프리시안 블루

Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + 카민 레드.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 Al₂O₃ 플레이크가 루타일(rutile) 또는 아나타제(anatase) 변형 상태의 TiO₂로 코팅된 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 Al₂O₃ 플레이크가 루타일 변형 상태의 TiO₂로 코팅된 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 코팅된 Al₂O₃ 플레이크가 총 코팅된 Al₂O₃ 플레이크를 기준으로 40 내지 90 중량%의 Al₂O₃ 플레이크 및 10 내지 60 중량%의 코팅으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 혼합물.

청구항 14

제 1 항, 제 3 항 및 제 5 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

효과 안료용 기재로서; 페인트, 코팅, 자동차용 코팅, 자동차용 피니싱, 산업적 코팅, 페인트, 분말 코팅, 인쇄용 잉크, 보안인쇄용 잉크, 플라스틱, 세라믹 재료, 화장품, 유리, 종이, 종이 코팅, 전자 사진 인쇄용 토너, 시드, 온실 시딩 또는 타폴린, 기계 또는 장치의 절연을 위한 열전도성, 자립성, 전기절연성, 가요성 시트 분야에서; 종이 또는 플라스틱의 레이저 마킹에서의 흡수제, 플라스틱의 레이저 용접에서의 흡수제, 물, 유기 및/또는 수성 용매를 포함하는 안료 페이스트로서; 또는 안료 제제 또는 건조 제제에서 사용되는, 혼합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 α-Al₂O₃ 플레이크, 및 페인트, 산업적 코팅, 자동차용 코팅, 인쇄 잉크, 화장품 제형에서의 그의 용도, 및 특히, 효과 안료용 투명 기재로서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 진주광택, 금속광택, 컬러 플롭(color flop) 또는 다중색 효과를 부여하는 것은 천연 또는 합성 투명 플레이크에 기반한 진주광택 안료를 사용함으로써 달성될 수 있다. α-Al₂O₃ 플레이크에 기반한 진주광택 안료는 문헌에 잘 알려져 있으며, 메르크(Merck)사의 상표명 시라릭(Xirallic®) 하에 상업적으로 이용가능하다.

[0003] 효과 안료용 기재의 중요한 인자들로는 입자 크기, 형태, 표면 성질, 굴절률 등이 있다. 크고 작은 입자들은 입자 표면상에서 상이한 빛의 반사율 및 투과율을 갖기 때문에, 입자 크기의 균일성은 선명하고 균일한 색을 위해 필수적이다. 또한, 입자 크기는 빛의 파장과 밀접한 연관이 있기 때문에 진주광택 안료의 착색에 크게 영향을 미친다. 즉, 입자 크기가 작을수록 표면적은 커지며, 그에 의해 착색을 증가시키고, 반사율을 향상시키며, 보다 선명한 색을 부여한다. 그러나 Al₂O₃ 플레이크의 표면상에 금속 또는 금속 산화물을 코팅함에 있어서 상기

표면상에 균일한 코팅을 제공하는 것은 통상적으로 쉽지 않으며, 따라서 형상비(aspect ratio)의 감소를 초래하고, 이는 빛 간섭 효과를 감소시킴으로써 얻어지는 진주광택 색의 윤기를 저하시킨다.

- [0004] 10 μm 초과인 입경 및 5 내지 10의 형상비(입경/두께)를 갖는 6각형의 플레이크 형태의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 일본 특허공보 제111239/1982호에 공지되어 있다.
- [0005] 일본 특허공보 제72572/1991호는 0.5 내지 3 μm 의 평균 입경을 갖는 플레이크 형태의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 개시하고 있다.
- [0006] 일본 특허공보 제39362/1992호는 플레이트 내로 성장한 c축에 수직인 평면을 갖는 육방정계의 미세한 편평 입자 형태인, Al_2O_3 를 개시하고 있다.
- [0007] (주성분으로서) 산화 알루미늄 및 (미량 성분으로서) 이산화티탄으로 이루어진 Al_2O_3 플레이크가 미국 특허 제 5,702,519호에 개시되어 있다. 상기 Al_2O_3 플레이크는 약 5 내지 60 μm 의 평균 입경, 1 μm 미만의 두께 및 20 초과인 형상비를 갖는다.
- [0008] 국제특허공개 제WO 2006/101306 A1호 및 제WO 2008/026829 A1호는 아연 도핑된 Al_2O_3 플레이크 및 이러한 Al_2O_3 플레이크에 기반한 진주광택 안료에 관한 것이다. 상기 Al_2O_3 플레이크는 0.5 μm 이하의 평균 두께 및 15 μm 이상의 평균 입경을 가지며, 50 μm 이상의 큰 형상비(직경/두께)를 갖는다. 이들 아연 도핑된 Al_2O_3 플레이크는 산성 조건 하에서 안정하지 않으며, 따라서 모든 적용에 있어서 적합하지는 않다.
- [0009] 종래기술의 Al_2O_3 플레이크는 높은 화학적 안정성을 갖지 않고/않거나, 화장품 및 페인트 용도에서 상기 플레이크를 사용하기 위한 바람직한 평활도(smoothness)를 갖지 않는다는 단점을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 높은 화학적 안정성, 매끄러운 표면 및 높은 백색도를 동시에 갖는 개선된 Al_2O_3 플레이크를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 놀랍게도, 그와 같은 알루미늄 플레이크 또는 알루미늄 플레이크에 기반한 효과 안료의 특성은 정확하게 정의된 치수 및 입자 크기 분포를 갖는 알루미늄 플레이크를 사용함으로써 증대될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 특히 알루미늄 플레이크 및 알루미늄 플레이크에 기반한 효과 안료의 광학적 특성은 입자 크기 분포를 변화시키는 것에 의해 영향받을 수 있다.
- [0012] 따라서, 본 발명은 500 nm 이상의 두께 및 30 내지 45 nm의 D_{90} 값 및 15 내지 30 μm 의 D_{50} 값을 갖는다는 점에서 차별화되는, 투명한 알루미늄 플레이크에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0013] 종래기술에 비해, 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 특히 증가된 채도 및 광택과 결합된, 쉬머(shimmer) 및 글리머(glimmer) 효과에 의해 개선된 광학적 특성을 나타내고, 동시에 모든 적용에 있어서 높은 화학적 안정성을 나타낸다.
- [0014] 본 발명에 따른 코팅 및 비-코팅된 Al_2O_3 플레이크는 높은 광택과, 강한 간섭색 및 매우 확연한 글리터(glitter) 효과를 결합시키므로, 이를 사용함으로써 다양한 적용 매체에서 특별히 유효한 효과가 달성될 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 알루미늄 플레이크는, 특히 산업적 적용에 사용하기 위한 효과 안료용 기재로서 특별히 사용된다. 그러나, 이들은 또한 알루미늄 플레이크가 통상적으로 사용되는 모든 제형, 예컨대, 잉크, 코팅, 바람직하게는 자동차용 코팅, 플라스틱, 화장품 제형에 사용될 수 있고, 효과 안료용 기재로서 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 Al_2O_3 플레이크는 체적 크기 비(volume size fraction)가 다음과 같이 분포된, 가우스(Gaussian) 분포

를 특징으로 하는 입자 크기 분포를 갖는다.

- [0017] - D_{50} 은 15 내지 30 μm , 바람직하게는 15 내지 25 μm 의 범위이다.
- [0018] - D_{90} 은 30~45 μm , 바람직하게는 30~40 μm 의 범위이다.
- [0019] 본 특허출원에서, 알루미늄나 플레이크의 D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 은 말번(Malvern) MS 2000을 사용하여 평가된다.
- [0020] 입자 크기 분포 D_{50} 은 중앙 직경 또는 입자 크기 분포의 중간값으로도 알려져 있으며, 누적 분포의 50%에서의 입경의 값이고, 안료의 입자 크기 특성을 규정하는 중요한 파라미터 중 하나이다.
- [0021] 이에 대응하여, D_{90} 값은 모든 Al_2O_3 입자 전체를 기준으로, 입자의 90%가 갖는 최대 또는 그 미만의, 구 상당 (sphere equivalent) 형태에서 레이저 입도분석에 의해 측정된 Al_2O_3 플레이크의 최대 길이방향 치수를 의미한다.
- [0022] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 80 미만, 바람직하게는 5 내지 60, 및 특히 10 내지 50의, 두께 분포의 표준 편차를 갖는다.
- [0023] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 알루미늄나 플레이크의 D_{10} 값은 9.5 μm 미만, 바람직하게는 9.0 μm 이하이다.
- [0024] D_{10} 값은 모든 Al_2O_3 플레이크 전체를 기준으로, 상기 플레이크의 10%가 달성하는 최대 또는 그 미만의, 구 상당 형태에서 레이저 입도분석에 의해 측정된 Al_2O_3 플레이크의 길이방향 치수의 값을 의미한다.
- [0025] 평균 두께는 Al_2O_3 플레이크가 기재에 대해 실질적으로 평면-평행하게 배향되어 있는, 경화된 페인트 필름을 기초로 하여 결정된다. 이러한 목적으로, 경화된 페인트 필름의 횡단면을 주사전자현미경(SEM) 하에서 검사하여, 100개의 Al_2O_3 플레이크의 두께를 확인하고 통계적 평균을 산출한다.
- [0026] 바람직한 크기 및 두께 분포는 예컨대, 선택 스크린 등을 통과시켜 분류하는 방법에 의한, 플레이크의 적절한 분류에 의해 얻어질 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 500 nm 이상, 바람직하게는 550 내지 1000 nm, 특히 600 내지 900 nm의 두께를 갖는다.
- [0028] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 바람직하게는 15 내지 60, 특히 20 내지 45의 형상비(직경/두께 비)를 갖는다.
- [0029] 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 플레이크이다.
- [0030] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 문헌에 기술된 바와 같은, 그 자체로 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0031] 바람직한 실시양태에서, Al_2O_3 플레이크는 알루미늄염 수용액을 알칼리 카보네이트 수용액을 사용하여 침전시키는 것에서 시작하여 제조된다. 황산나트륨 또는 황산칼륨과 같은 알칼리 금속염, 및 인산 또는 인산염과, 티탄 화합물과 같은 도판트를 출발 용액에 첨가한다. 침전 단계 후에, 건조(가열에 의한 증발, 탈수) 및 용융염 처리가 수반되며, 하기 단계들을 포함한다:
- [0032] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크는 문헌에 기술된 바와 같은, 그 자체로 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0033] 바람직한 실시양태에서, Al_2O_3 플레이크는 알루미늄염 수용액을 알칼리 카보네이트 수용액을 사용하여 침전시키는 것에서 시작하여 제조된다. 황산나트륨 또는 황산칼륨과 같은 알칼리 금속염, 및 인산 또는 인산염과, 선택적으로 하나 이상의 도판트, 예컨대 티탄, 지르코늄, 실리카, 인듐, 주석, 아연 또는 인듐 화합물을 시작 용액에 첨가한다. 침전 단계 후에, 건조(가열에 의한 증발, 탈수) 및 용융염 처리가 수반되며, 하기 단계들을 포함한다:
- [0034] (1) 1종 이상의 수용성 및/또는 불용성 알루미늄염의 수용액 또는 슬러리를 제조하는 단계,
- [0035] (2) 상기 알루미늄염 용액에 알칼리 용액을 첨가하여 수산화 알루미늄 입자를 침전시키고, 인 화합물 및 선

택적으로 1종 이상의 도판트를 침전의 전, 중간 또는 후에 상기 수용액에 첨가하는 단계,

- [0036] (3) 물을 증발시키고, 뒤이어 단계 (2)의 침전된 생성물을 건조시켜 입자 및 알칼리염을 함유하는 건조 형태의 알루미늄을 생성하는 단계,
- [0037] (4) 상기 단계 (3)에서 수득된 건조 형태를 0.5 내지 10시간, 바람직하게는 1 내지 6 시간 동안, 바람직하게는 900 내지 1400 °C의 온도에서 하소(calcination)시켜 용융염 상태의 Al₂O₃ 플레이크를 수득하는 단계,
- [0038] (5) 단계 (4)에서 수득된 하소된 물질의 수용성 부분을 제거하는 단계,
- [0039] (6) 예컨대, 사분, 제분 및/또는 침강에 의해 입자 크기 및 두께를 조절하는 단계.
- [0040] 적합한 알루미늄염의 예로는 황산알루미늄, 염화알루미늄, 질산알루미늄, 폴리염화알루미늄, 수산화알루미늄, 베마이트, 염기성 황산알루미늄 및 이들의 조합이 있다.
- [0041] 광화제로서 작용하는 적합한 알칼리 금속염의 예로는 황산나트륨, 황산칼륨, 황산리튬, 황산마그네슘, 염화나트륨 및 염화칼륨이 있다.
- [0042] 인 화합물은 바람직하게는, 인산, 인산염, 이인산(diphosphoric acid), 인산나트륨, 이염기성(dibasic) 인산암모늄 및 인산칼륨으로부터 선택된다. 1종 이상의 인 화합물의 양은 알루미늄 플레이크를 기준으로 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%이다.
- [0043] 침전을 위한 pH 조절제의 바람직한 예로는, 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 이들의 조합이 있다.
- [0044] 입자 크기, 두께, 광학적 특성 및/또는 표면 형태를 제어하기 위해, 1종 이상의 도판트를 Al₂O₃ 플레이크를 기준으로 0.01 내지 5 중량%의 양으로 첨가하는 것이 유용할 수 있다.
- [0045] 도판트는 바람직하게는 하기 화합물의 군으로부터 선택된다: TiO₂, ZrO₂, SiO₂, In₂O₃, SnO₂, ZnO 및 이들의 조합.
- [0046] 바람직한 실시양태에서, 도판트는 바람직하게는 Al₂O₃ 플레이크를 기준으로 0.05 내지 3 중량%의 양으로 사용되는 TiO₂이다.
- [0047] 본 발명에 따른 Al₂O₃ 플레이크는 효과 안료의 제조에서 기재로서 매우 적합하다. 이러한 면에서, 상기 Al₂O₃ 플레이크는 바람직하게는, 예컨대, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, ZnO, Ce₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeTiO₅, Cr₂O₃, CoO, Co₃O₄, VO₂, V₂O₃, NiO와 같은 금속산화물, 나아가 티탄 아산화물(저가 산화물 Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO와 같은, 2 내지 4 미만의 산화 상태를 갖는 부분 환원된 TiO₂), 티탄 옥시나이트라이드, FeO(OH)의 하나 이상의 층, 예컨대 Al, Fe, Cr, Ag, Au, Pt 또는 Pd를 포함하는 반투명 금속 박층, 또는 이들의 조합과 같은, 하나 이상의 고굴절률 층으로 코팅된다. TiO₂ 층은 루타일(rutile) 또는 아나타제(anatase) 변형 상태일 수 있다. 일반적으로, 최고의 품질 및 광택 및 동시에 가장 안정한 효과 안료는, TiO₂가 루타일 변형된 상태에서 얻어진다. 루타일 변형을 얻기 위해서, TiO₂를 루타일 변형 상태로 유도할 수 있는 첨가제가 사용될 수 있다. 이산화주석과 같은 유용한 루타일 유도제가 미국 특허 제4,038,099호 및 미국 특허 제5,433,779호 및 유럽 특허 제0 271 767호에 개시되어 있다. Al₂O₃ 플레이크에 기반한 바람직한 효과 안료는 하나 이상의 금속 산화물 층, 바람직하게는 단 하나의 금속 산화물 층, 특히 TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, SnO₂, ZrO₂ 또는 Cr₂O₃으로 코팅된다. 특히 바람직한 것은 TiO₂ 또는 Fe₂O₃로 코팅된 Al₂O₃ 플레이크이다.
- [0048] 각각의 고-굴절률 층의 두께는 원하는 간섭색에 의해 좌우된다. Al₂O₃ 플레이크 표면상의 각 층의 두께는 바람직하게는 20 내지 400 nm, 바람직하게는 30 내지 300 nm, 특히 30 내지 200 nm이다.
- [0049] Al₂O₃ 플레이크 표면상의 층의 개수는 바람직하게는 1개 또는 2개, 나아가 3개, 4개, 5개, 6개 또는 7개 층일 수 있다.
- [0050] 특히, Al₂O₃ 플레이크 표면상의 고-굴절률 및 저-굴절률 층으로 이루어진 간섭 패키지는 증가된 광택 및 더욱 증

가된 간섭색 또는 컬러 플롭을 갖는 효과 안료를 생성한다.

- [0051] 코팅에 적합한 무색 저-굴절률 물질은, 바람직하게는, 예컨대 SiO₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃와 같은 금속 산화물 또는 상응하는 산화물의 수화물, MgF₂와 같은 화합물 또는 상기 금속 산화물들의 혼합물이다.
- [0052] Al₂O₃ 플레이크 표면상에 적용되는 다중층의 경우, 간섭 시스템은 특히 TiO₂-SiO₂-TiO₂ 적층체이다.
- [0053] 또한, 본 발명에 따른 효과 안료는 외층으로서 반투명 금속층을 또한 가질 수 있다. 이러한 종류의 코팅은 예를 들면, 독일특허공개 제38 25 702 A1호에 의해 공지되어 있다. 상기 금속층은 바람직하게는 5 내지 25 nm의 층 두께를 갖는 크롬 또는 알루미늄 층이다.
- [0054] 또한, Al₂O₃ 플레이크는 예를 들면, 크롬, 니켈, 은, 비스무스, 구리, 주석 또는 하스탈로이(Hastalloy)로부터 선택되는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금의 층으로 코팅될 수 있다. 금속 황화물로 코팅된 Al₂O₃ 플레이크는 예를 들면, 텅스텐, 몰리브덴, 세륨, 란타넘 또는 희토류 원소의 황화물로 코팅된다.
- [0055] 또한, Al₂O₃ 플레이크에 기반한 효과 안료는 탐 코트로서 유기 염료, 바람직하게는 프러시안 블루(Prussian blue) 또는 카민 레드로 최종적으로 코팅될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 Al₂O₃ 플레이크에 기반한 특히 바람직한 효과 안료는 다음과 같은 적층체(들)를 갖는다.
- [0057] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂
- [0058] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂/Fe₂O₃
- [0059] Al₂O₃ 플레이크 + Fe₂O₃
- [0060] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + Fe₂O₃
- [0061] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + Fe₃O₄
- [0062] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂
- [0063] Al₂O₃ 플레이크 + Fe₂O₃ + SiO₂ + TiO₂
- [0064] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂/Fe₂O₃ + SiO₂ + TiO₂
- [0065] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + SiO₂ + TiO₂/Fe₂O₃
- [0066] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + SiO₂
- [0067] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + SiO₂/Al₂O₃
- [0068] Al₂O₃ 플레이크 + TiO₂ + Al₂O₃
- [0069] Al₂O₃ 플레이크 + SnO₂
- [0070] Al₂O₃ 플레이크 + SnO₂ + TiO₂
- [0071] Al₂O₃ 플레이크 + SnO₂ + Fe₂O₃
- [0072] Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂
- [0073] Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂ + TiO₂
- [0074] Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂ + TiO₂/Fe₂O₃
- [0075] Al₂O₃ 플레이크 + SiO₂ + Fe₂O₃

- [0076] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3
- [0077] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + Fe_3O_4
- [0078] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2
- [0079] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
- [0080] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2
- [0081] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2/Fe_2O_3
- [0082] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2
- [0083] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2/Al_2O_3
- [0084] Al_2O_3 플레이트 + SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3
- [0085] Al_2O_3 플레이트 + TiO_2 + 프러시안 블루
- [0086] Al_2O_3 플레이트 + TiO_2 + 카민 레드
- [0087] 상기 언급된 바람직한 실시양태에서 TiO_2 층(들)은 루타일 또는 아나타제 변형 상태일 수 있다. 상기 바람직한 실시양태에서 언급된 Al_2O_3 플레이트는 도핑되거나 도핑되지 않은 것일 수 있다.
- [0088] 본 출원에서, 용어 "코팅" 또는 "층"은 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이트의 완전한 포장(enveloping)을 의미하는 것으로 간주된다.
- [0089] 도핑되거나 도핑되지 않은 Al_2O_3 플레이트에 기반한 효과 안료는, 바람직하게는 총 안료 기준으로 40 내지 90 중량%의 Al_2O_3 플레이트 및 10 내지 60 중량%의 코팅으로 이루어진다.
- [0090] Al_2O_3 플레이트는 CVD 또는 PVD 공정에 의하여, 습식 화학 코팅에 의해 코팅될 수 있다.
- [0091] 하나 이상의 층, 바람직하게는 하나 이상의 금속 산화물 층으로 $\alpha-Al_2O_3$ 플레이트를 코팅하는 것은 바람직하게는 습식 화학 공정에 의해 수행되며, 진주광택 안료의 제조를 위해 개발된 습식 화학 코팅법을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 종류의 방법은 예를 들면, 독일특허 제14 67 468호, 독일특허 제19 59 988호, 독일특허 제20 09 566호, 독일특허 제22 14 545호, 독일특허 제22 15 191호, 독일특허 제22 44 298호, 독일특허 제23 13 331호, 독일특허 제15 22 572호, 독일특허 제31 37 808호, 독일특허 제31 37 809호, 독일특허 제31 51 343호, 독일특허 제31 51 354호, 독일특허 제31 51 355호, 독일특허 제32 11 602호, 독일특허 제32 35 017호, 또는 통상의 기술자에게 알려진 추가의 특허 문헌 및 기타 간행물들에 기술되어 있다.
- [0092] 습식 코팅의 경우, Al_2O_3 플레이트를 물에 현탁시키고, 1중 이상의 가수분해성 금속염을 가수분해되기에 적합한 pH에서 첨가하며, 상기 pH는 금속 산화물 또는 금속 산화물의 수화물이 상기 플레이트 상으로 직접 침전되고 2차 침전을 유발하지 않도록 하는 방식으로 선택된다. 상기 pH는 염기 및/또는 산의 동시적인 정량 첨가에 의해 통상적으로 일정하게 유지된다. 뒤이어 안료를 분리해내고, 세척하고, 6 내지 18시간 동안 50 내지 150 °C에서 건조시키고, 0.5 내지 3시간 동안 하소시키되, 상기 하소 온도는 존재하는 각각의 코팅과 관련하여 최적화될 수 있다. 일반적으로, 하소 온도는 500 내지 1000 °C, 바람직하게는 600 내지 900 °C이다. 바람직한 경우, 안료를 개별 코팅의 적용 후에 분리해내고, 건조시키고, 선택적으로 하소시킨 후에, 추가적인 층의 적용을 위해 다시 재현탁시킬 수 있다.
- [0093] Al_2O_3 플레이트 및/또는 이미 코팅된 Al_2O_3 플레이트에 대한 SiO_2 층의 적용은, 적절한 pH에서 칼륨 또는 나트륨 물-유리 용액을 첨가하는 것에 의해 일반적으로 수행된다.
- [0094] 또한, 코팅은 유동층 반응기에서 기상 코팅에 의해 수행될 수도 있고, 그에 상응하여 진주광택 안료의 제조를 위해, 예를 들면, 유럽특허 제0 045 851호 및 유럽특허 제0 106 235호에 제안되어 있는 방법들을 사용하는 것이

가능하다.

- [0095] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료의 색조 및 채도는 상이한 코팅량 및 그에 기인하는 층 두께의 선택에 의해 매우 넓은 범위 내에서 달라질 수 있다. 특정 색조 및 채도에 대한 미세 조정(tuning)은 시각 또는 측정기술 제어 하에 원하는 색에 접근함으로써 순수한 양의 선택을 넘어서 달성될 수 있다.
- [0096] 빛, 물 및 기후 안정성을 증가시키기 위해, 적용 분야에 따라, 완성된 안료를 후-코팅하거나 후-처리하는 것이 흔히 권장된다. 적합한 후-코팅 또는 후-처리는 예를 들면, 독일특허 제22 15 191 C2호, 독일특허출원 제31 51 354호, 독일특허출원 제32 35 017호 또는 독일특허출원 제33 34 598호에 기술되어 있는 방법들이다. 후-코팅은 화학적 및 광화학적 안정성을 더욱 증가시키거나, 안료의 취급, 특히 다양한 매체 내로의 혼입을 간편하게 한다. 내후성, 분산성 및/또는 사용 매체와의 상용성(compatibility)을 개선시키기 위해, 예를 들면, Al_2O_3 또는 ZrO_2 또는 이들의 혼합물의 기능적 코팅을 안료 표면에 도포하는 것이 가능하다. 또한, 예를 들면, 유럽특허 제0 090 259호, 유럽특허 제0 634 459호, 국제특허공개 제WO 99/57204호, 국제특허공개 제WO 96/32446호, 국제특허공개 제WO99/57204호, 미국특허 제5,759,255호, 미국특허 제5,571,851호, 국제특허공개 제WO 01/92425호, 또는 문헌[J.J. Ponjee, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff.] 및 문헌[P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11, No. 4, pp. 471-493]에 기술되어 있는 실레인을 사용하여, 유기 후-코팅이 가능하다.
- [0097] 본 발명에 따르면, 원하는 크기 분포를 갖는 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는 플라스틱, 화장품 및 특히 자동차용 페인트를 포함한 모든 종류의 조성물에 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0098] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는, 바람직하게는 페인트, 자동차용 코팅, 산업적 코팅 및 인쇄용 잉크 및 화장품 제형 분야의 다수의 컬러 시스템과 상용가능하다. 예컨대, 그라비아(gravure) 인쇄, 플렉서(flexographic) 인쇄, 오프셋 인쇄 및 오프셋 오버바니싱(overvarnishing)을 위한, 인쇄용 잉크의 제조를 위해서는, 다수의 결합제, 특히, 예컨대 바스프(BASF), 마라부(Marabu), 프롤(Proll), 세리콜(Sericol), 하트만(Hartmann), 게브루더 슈미트(Gebr. Schmidt), 시크파(Sicpa), 아버그(Aarberg), 시그버그(Siegberg), GSB-Wahl, 폴만(Follmann), 루코(Ruco) 또는 코테스 스크린 잉크 게이메하(Coates Screen INKS GmbH)에 의해 시판되는 것과 같은 수용성 등급이 적합하다. 인쇄용 잉크는 수성 또는 용매성일 수 있다. 나아가, 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 및 효과 안료는 종이 및 플라스틱의 레이저 마킹 및 농업 분야에서의 적용, 예를 들면 온실 시팅(greenhouse sheeting) 및 예를 들면 텐트 차양의 착색에도 적합하다.
- [0099] 다양한 적용을 위해, 본 발명에 따른 코팅되거나 비-코팅된 Al_2O_3 플레이크가, 또한 유기 염료, 유기 안료, 또는 예컨대 투명 및 불투명 백색, 유색 및 흑색 안료와 같은 기타 안료, 및 플레이크 형태의 산화철, 유기 안료, 홀로그램 안료, LCP(액정 중합체) 및 금속산화물-코팅된 운모 및 SiO_2 플레이크 등에 기반한 통상의 투명, 유색 및 흑색 광택 안료와 혼합되어 유리하게 사용될 수 있음은 당연하다. 본 발명에 따른 안료는 상업적으로 이용 가능한 안료 및 충전제와 임의의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0100] 언급될 수 있는 충전제로는, 예컨대, 천연 및 합성 운모, 나일론 분말, 정제되거나 충전된 멜라민 수지, 탈크, SiO_2 , 유리, 카올린, 알루미늄, 마그네슘, 갈슘 또는 아연의 산화물 또는 가수분해물, $BiOCl$, 황산바륨, 황산칼슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄소, 및 이 물질들의 물리적 또는 화학적 조합이 있다. 충전제의 입자 형태에 대해서는 제한이 없다. 상기 충전제는 예를 들면, 필요에 따라 플레이크 형태, 구상 또는 침상일 수 있다.
- [0101] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는 취급하기 간편하고 용이하다. 상기 Al_2O_3 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는 단순 교반에 의해 사용되는 시스템에 혼입될 수 있다. Al_2O_3 플레이크 및 효과 안료의 까다로운 제분 및 분산은 필요하지 않다.
- [0102] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는 코팅 물질, 인쇄용 잉크, 플라스틱, 농업용 필름, 버튼 페이스트의 착색, 시드의 코팅, 음식의 착색, 의약 또는 화장품 제형의 코팅에 사용될 수 있다. 착색을 위해 사용되는 시스템 내에서의 상기 Al_2O_3 플레이크 및 효과 안료의 농도는 시스템의 전체 고체 함량을 기준으로, 통상적으로 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%이다. 이 농도는 일반적으로 특정한 적용에 따라 좌우된다.

- [0103] 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료를 0.1 내지 50 중량%, 특히 0.5 내지 7 중량%의 양으로 함유하는 플라스틱은, 특별한 광택 및 쉬머 효과에 있어서 종종 주목할 만하다.
- [0104] 코팅 분야, 특히 자동차용 코팅 및 자동차용 피니싱에 있어서, 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는 0.5 내지 10 중량%의 양으로 사용된다.
- [0105] 코팅 물질에 있어서, 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료는 단일층 코팅(단일-코트 시스템, 또는 이중-코트 시스템에서의 베이스 코트)에 의해 원하는 색 및 광택이 얻어진다는 이점을 갖는다.
- [0106] 결합제 시스템의 착색에 있어서, 예를 들면 페인트 및 요판, 오프셋 또는 스크린 인쇄용 잉크에 대해서는 스타파(Stapa[®]-알루미늄 및 에카르트 게임베하(Eckart GmbH)로부터의 금청동(gold bronze) 페이스트와 조합된, Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료가 특히 적합한 것으로 나타났다. 상기 효과 안료는 인쇄용 잉크 내에 2 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량% 및, 특히, 8 내지 15 중량%의 양으로 혼입된다. 금속 효과 안료와 조합된 본 발명에 따른 효과 안료를 함유하는 인쇄용 잉크는, 보다 순수한 색조를 나타내고, 양호한 점도값으로 인해 개선된 인쇄적성(printability)을 갖는다.
- [0107] 본 발명은 마찬가지로, 본 발명에 따른 코팅되거나 코팅되지 않은 Al_2O_3 플레이크 및 추가로, 효과 안료, 결합제 및 바람직한 경우, 첨가제를 함유하는 안료 제제를 제공하며, 상기 제제는 실질적으로 용매를 함유하지 않는 자유 유동성 과립의 형태이다. 이와 같은 과립은 본 발명에 따른 Al_2O_3 플레이크 또는 효과 안료를 최대 95 중량% 함유한다. 본 발명의 Al_2O_3 플레이크에 기반한 효과 안료가 첨가제를 포함하거나 포함하지 않는, 결합제 및 물 및/또는 유기 용매와 함께 페이스트화되고, 이후 페이스트를 건조시키고, 압축된 입자 형태, 예컨대, 과립, 펠렛, брикет(briquettes), 마스터배치 또는 정제로 만든 안료 제제가, 인쇄용 잉크의 전구체로서 특히 적합하다.
- [0108] 따라서, 본 발명은 페인트, 코팅, 자동차용 코팅, 자동차용 피니싱, 산업적 코팅, 페인트, 분말 코팅, 인쇄용 잉크, 보안인쇄용 잉크, 플라스틱, 세라믹 재료, 화장품 분야의 제형에서의, 코팅되거나(= 효과 안료) 코팅되지 않은 Al_2O_3 플레이크의 용도에 관한 것이다. 상기 코팅되거나 코팅되지 않은 Al_2O_3 플레이크는 또한, 유리, 종이, 종이 코팅, 전자 사진 인쇄용 토너, 시트, 온실 시팅 및 타폴린, 기계 또는 장치의 절연을 위한 열전도성, 자립성, 전기절연성, 가요성 시트에, 종이 및 플라스틱의 레이저 마킹에서의 흡수체로서, 플라스틱의 레이저 용접에서의 흡수체로서, 물, 유기 및/또는 수성 용매를 사용한 안료 페이스트, 안료 제제 및 예컨대, 과립과 같은 건조 제제, 예컨대, 산업 및 자동차 분야에서 투명 코트, 선스크린에 충전체로서, 특히 자동차용 코팅 및 자동차용 피니싱에 사용될 수 있다.
- [0109] 본 출원에서 백분율로 표시된 모든 데이터는 달리 표시되지 않은 경우 중량 백분율이다.
- [0110] 하기 실시예들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것이나, 본 발명을 한정하지 않는다. 본 명세서에서, 모든 백분율은 중량 백분율이다.
- [0111] **실시예**
- [0112] 비교예 1 (미국특허 제5,702,519호의 실시예 2)
- [0113] 황산알루미늄 18-수화물 111.9 g, 무수 황산나트륨 57.3 g, 황산칼륨 46.9 g을, 60 °C 초과 온도에서 가열하여 탈이온수 300 mL에 용해시켰다. 생성된 용액에 황산티탄의 34.4% 용액 1.0 g을 첨가하였다. 생성된 용액을 수용액 (a)로 지칭하였다.
- [0114] 제3인산나트륨(sodium tertiary phosphate) 12-수화물 0.45 g 및 탄산나트륨 54.0 g을 탈이온수 150 mL에 용해시켰다. 생성된 용액을 수용액 (b)로 지칭하였다.
- [0115] 약 60 °C에서 유지시킨 수용액 (a)에 수용액 (b)를 교반하에 첨가하였다. 15분 동안 교반을 계속하였다. 그로부터 얻어진 상기 두 용액의 혼합물은 겔이었다. 이 겔을 건조 상태까지 증발시키고, 건조 생성물을 5시간 동안 1200 °C에서 가열하였다. 가열된 생성물에 물을 첨가하여 유리 황산염을 용해시켰다. 불용성 고체를 여과해내고, 물로 세척하고, 최종적으로 건조시켰다. 수득된 알루미나 플레이크를 X선 회절분석에 의해 검사하였다. 회절 패턴은 코런덤(corundum) 구조(α -알루미나 구조)에 기인한 피크만을 가졌다.

- [0116] D_{50} 은 13.0 μm 이고, D_{90} 은 22.0 μm 이며, 두께는 200 nm이었다.
- [0117] 실시예 1: Al_2O_3 플레이크의 제조
- [0118] 황산알루미늄 18-수화물 74.6 g, 전이 알루미늄 (C10W: 니폰 라이트 메탈 캄파니, 리미티드(Nippon Light Metal Co., Ltd.)) 5.7 g, 무수 황산나트륨 57.3 g 및 황산칼륨 46.9 g을, 60 °C 초과의 온도로 가열하여 탈이온수 450 mL에 용해시켰다. 얻어진 용액에 34.4% 황산티탄 용액 1.2 g을 첨가하였다. 얻어진 용액을 수용액 (a)로 지칭하였다.
- [0119] 제3인산나트륨 12-수화물 0.010 g 및 탄산나트륨 55.0 g을 탈이온수 300 mL에 용해시켰다. 얻어진 용액을 수용액 (b)로 지칭하였다.
- [0120] 약 60 °C에서 유지시킨 수용액 (a)에 수용액 (b)를 교반하에 첨가하였다. 30분 동안 교반을 계속하였다. 그로부터 얻어진 상기 두 용액의 혼합물은 슬러리였다. 이 슬러리를 건조 상태까지 증발시키고, 건조 생성물을 4.5 시간 동안 1230 °C에서 가열하였다. 가열된 생성물에 물을 첨가하여 유리 황산염을 용해시켰다. 불용성 고체를 여과해내고, 물로 세척하고, 25 μm 기공을 갖는 체에 의해 여과하였다. 최종적으로 건조시켰다. 수득된 알루미늄 플레이크를 X선 회절분석에 의해 검사하였다. 회절 패턴은 코런덤(corundum) 구조(α -알루미늄 구조)에 기인한 피크만을 가졌다
- [0121] D_{50} 은 19.6 μm 이고, D_{90} 은 38.8 μm 이며, 두께는 700 nm이었다.
- [0122] 비교예 1.1: Al_2O_3 플레이크의 코팅
- [0123] 비교예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 65 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 125 g의 TiCl_4 을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 은색을 나타낼 때 TiCl_4 용액의 첨가를 중단하였다.
- [0124] 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 850 °C에서 하소시켜 약간의 광택을 띠는 백색의 진주광택 안료를 얻었다.
- [0125] 실시예 1.1: Al_2O_3 플레이크의 코팅
- [0126] 실시예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 65 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 125 g의 TiCl_4 을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 은색을 나타낼 때 TiCl_4 용액의 첨가를 중단하였다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 850 °C에서 하소시켜 강한 글리터 효과를 갖는 순백색의 광택성 진주광택 안료를 얻었다.
- [0127] 비교예 1.2: Al_2O_3 플레이크의 코팅
- [0128] 비교예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 75 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 300 g의 FeCl_3 을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 3.0로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 거의 적색을 나타낼 때 FeCl_3 용액의 첨가를 중단하였다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 800 °C에서 하소시켜 적당한 광택성의, 갈색을 띤 적색의 진주광택 안료를 얻었다.
- [0129] 실시예 1.2: Al_2O_3 플레이크의 코팅
- [0130] 실시예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 75 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 300 g의 FeCl_3 을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 3.0로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 거의 적색을 나타낼 때 FeCl_3 용액의 첨가를 중단하였다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 800 °C에서 하소시켜 강한 글리터 효과를 갖는, 순적색의 고풍택성 진주광택 안료를 얻었다.
- [0131] 비교예 1.3: Al_2O_3 플레이크의 코팅

[0132] 비교예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 65 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 50 g의 SnCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, SnCl₄ 용액의 총 첨가 부피가 17 mL가 될 때까지, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 그 다음, 얻어진 용액에 1 리터 당 125 g의 TiCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 은색을 나타낼 때 TiCl₄ 용액의 첨가를 중단한다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 850 °C에서 하소시켜 백색의, 약간의 광택을 띠는 진주광택 안료를 얻었다.

[0133] 실시예 1.3: Al₂O₃ 플레이크의 코팅

[0134] 실시예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 65 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 50 g의 SnCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, SnCl₄ 용액의 총 첨가 부피가 17 mL가 될 때까지, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 그 다음, 얻어진 용액에 1 리터 당 125 g의 TiCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 은색을 나타낼 때 TiCl₄ 용액의 첨가를 중단하였다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 850 °C에서 하소시켜 강한 글리터 효과를 갖는, 높은 광택성의 고도로 백색의 진주광택 안료를 얻었다. 광택 각도(luster angle)에서, 비교예 1.3에 비해 더 넓은 각도에서 광택 외관을 관찰할 수 있었다.

[0135] 비교예 1.4: Al₂O₃ 플레이크의 코팅

[0136] 비교예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 65 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 125 g의 TiCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 황색을 나타낼 때 TiCl₄ 용액의 첨가를 중단하였다. 그 다음, 1 리터 당 50g의 Na₂SiO₃를 함유하는 용액을 얻어진 현탁액에 첨가하였다. 동시에, 10% HCl 용액을 첨가하여 pH를 7로 유지시켰다. 그 다음, 얻어진 현탁액에 1 리터 당 125 g의 TiCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 청색을 나타낼 때, TiCl₄ 용액의 첨가를 중단하였다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 850 °C에서 하소시켜 청백색의, 약간의 광택을 띠는 진주광택 안료를 얻었다.

[0137] 실시예 1.4: Al₂O₃ 플레이크의 코팅

[0138] 실시예 1의 알루미늄 플레이크 20 g을 탈이온수 400 mL에 현탁시켰다. (약 65 °C에서 유지시킨) 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 125 g의 TiCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에, 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지시켰다. 얻어진 생성물이 황색을 나타낼 때 TiCl₄ 용액의 첨가를 중단하였다. 그 다음, 1 리터 당 50g의 Na₂SiO₃를 함유하는 용액을 얻어진 현탁액에 첨가하였다. 동시에, 10% HCl 용액을 첨가하여 pH를 7로 유지시켰다. 그 다음, 얻어진 현탁액에, 1 리터 당 125 g의 TiCl₄을 함유하는 용액을 첨가하였다. 동시에 10% NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2.1로 유지하였다. 얻어진 생성물이 청색을 나타낼 때, TiCl₄ 용액의 첨가를 중단하였다. 현탁 고체를 여과해내고, 물로 세척하고 건조시켰다. 최종적으로, 건조된 고체를 30분 동안 850 °C에서 하소시켜 강한 글리터 효과를 갖는, 고도로 청색의 고풍택성 진주광택 안료를 얻었다. 광택 각도에서, 비교예 1.4에 비해 보다 넓은 각도에서 더 강한 청색 색상 및 더 높은 광택 외관을 관찰할 수 있었다.

[0139] 측정

[0140] 입자 크기 D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀의 평가

[0141] 알루미늄 플레이크의 D₁₀, D₅₀ 및 D₉₀을 말번 MS2000을 사용하여 평가하였다.

[0142] 두께 및 입자 크기, 및 두께 분포의 결정

[0143] 알루미늄 플레이크 슬러리 0.01 g/L를 제조하고, 이 슬러리 0.1 mL를 실리콘 웨이퍼와 같은 편평한 기재 상에 점적하였다. 이 기재를 SEM(주사전자현미경)의 기재상에 거의 수직으로 기울여진 각도로 설치하고, 알루미늄 플

레이크의 두께를 측정하였다.

[0144] 두께 분포의 계산을 위해, 100개 초과인 알루미늄 플레이크의 두께를 측정하였다. 가우스 분포식을 사용하여 두께의 표준편차를 계산하였다.

[0145] 분사 패넬의 제조

[0146] 하기 제형에 따라 자동차용 베이스 코트 페인트를 제조하였다.

<베이스 코트 시스템> 아크릴-멜라민 수지 시스템	
"Acrylic [®] 47-712"*	70 pbw
"Superbakkamine [®] G821-60"**	30 pbw
톨루엔	30 pbw
에틸 아세테이트	50 pbw

[0147]

[0148] * 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈, 인코포레이티드(Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)의 아크릴 수지

[0149] ** 다이니폰 잉크 앤드 케미컬즈, 인코포레이티드의 멜라민 수지

<베이스 코트 시스템> 아크릴-멜라민 수지 시스템	
n-부탄올	110 pbw
Solvesso [®] #150	40 pbw

[0150]

[0151] 상기 아크릴-멜라민 수지 시스템(100 pbw)에, 상기 제시된 실시예들 중 하나에 따른 진주광택 안료 20 pbw를 혼합시켰다. 얻어진 화합물을 시너(thinner)를 사용하여 희석시켜, 그로부터 얻어진 페인트가 분사를 위한 충분한 점도(cup #4의 경우, 12 내지 15초)를 갖게 하였다. 이 페인트를 분사에 의해 기재에 적용하여, 베이스 코트층을 생성시켰다.

[0152] 베이스 코팅층을, 하기 제형에 따라 제조된 무색의 탑 투명 코트 페인트를 사용하여 추가로 코팅하였다.

[0153] <탑 투명 코트 시스템>

<탑 투명 코트 시스템>	
"Acrylic [®] 47-712"*	14 pbw
"Superbakkamine [®] L117-60"	6 pbw
톨루엔	4 pbw
MIBK	4 pbw
부틸 셀로솔브(cellosolve)	3 pbw

[0154]

[0155] 상기 탑 투명 코팅을 40 °C에서 30분 동안, 공기 중에 노출시킨 다음, 135 °C에서 30분 동안 경화시켰다.

[0156] 헤이즈-글로스(BYK)는 광택 및 헤이즈를 평가하기 위한 분석 장치이다. 본 특허출원에서, 60° 에서의 거울 광택(mirror gloss) 값은 헤이즈-글로스에 의해 측정되고, 광택의 값을 나타냈다. 종래기술에 비해, 코팅된 Al₂O₃ 플레이크는 광택에 대한 매우 높은 값을 나타냈다. 높은 광택값은 적용시 우수한 외관을 달성하는 데 필요하다. 상기 장치에 의해 측정된 헤이즈 값은 반사각도의 퍼짐(spreading)에 의해 영향을 받았다. 본 특허출원에서, 보다 넓은 퍼짐 각도는 진주광택 외관에 중요하다. 본 발명에 따른 코팅된 Al₂O₃ 플레이크는 매우 높은 헤이즈-글로스 값을 보였다. 평가 결과를 분별하기 위해, 헤이즈-글로스 측정을 위해 탑 투명 코트로 코팅하기 전에 베이스 코트를 분사시킨, 패넬을 사용하였다.

[0157] 샘플의 표면 평탄도를 측정하기 위해 분석 장치로서 웨이브-스캔 듀얼(BYK)을 사용한다. Wa 값은 0.1 내지 0.3 mm 범위 내의 원형 편평도를 나타냈다. 본 출원에서 보다 작은 값은 본 발명에 따른 안료의 이점을 보여주는, 보다 편평한 표면을 나타낸다.

[0158] 탑 투명 코트로 분사된 패넬의 Wa를 측정하였다. 플래터 표면은 보다 우수한 피니싱 외관을 가졌다.

[0159] 글리터 효과를 평가하기 위해 BYC-mac을 사용한다. SG 값은 글리터를 나타낸다.

[0160] 페인트의 피니싱 품질을 평가하기 위해 웨이브-스캔 듀얼(BYK)을 사용하였다.

[0161] 상기 실시예에 따른 진주광택 안료의 광학 특성을 하기 표에 요약하였다.

표 1

Al ₂ O ₃ 플레이크	TiO ₂ 로 코팅된 Al ₂ O ₃ 플레이크	Al ₂ O ₃ 플레이크의 입자 크기 분포(μm)			Al ₂ O ₃ 플레이크의 평균 두께 (nm)	TiO ₂ 로 코팅된 Al ₂ O ₃ 플레이크의 광학 특성	
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀		SG	Wa
E1	E1.1	9.0	19.6	38.8	700	8.5	13
CE1	CE1.1	4.8	13.0	22.0	200	2	21

[0162]