



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0104634
 (43) 공개일자 2012년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09C 1/00 (2006.01) C09C 3/06 (2006.01)
 C09D 7/12 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7021092
 (22) 출원일자(국제) 2010년12월17일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년08월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/007742
 (87) 국제공개번호 WO 2011/085780
 국제공개일자 2011년07월21일
 (30) 우선권주장
 10 000 338.3 2010년01월15일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
크니스 헬게 베티나
 독일 64380 로스도르프 괴테스트라세 2
 (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **효과 안료**

(57) 요약

본 발명은 구리, 철 및 망간을 포함하는 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅을 갖는 기질을 갖는 효과 안료, 효과 안료의 제조 방법, 페인트, 코팅, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 플라스틱, 세라믹 재료, 유리, 화장용 제제에서의, 레이저 마킹 및 안료 제제 및 건조 제제의 제조를 위한 효과 안료의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

구리, 철 및 망간을 포함하는 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅을 갖는 기질을 갖는 효과 안료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

금속 산화물 착체가 스피넬 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

금속 산화물 착체의 양이 기질에 기초하여 2.5 내지 60 중량%, 특히 20 내지 50 중량%인 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

금속 산화물 착체가 식 $Cu_xFe_yMn_{3-x-y}O_4$ (식 중, x는 1 내지 1.4 이고 y는 0.1 내지 1)에 따르는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

금속 산화물 착체가 알루미늄 양이온, 코발트 양이온 및/또는 티타늄 양이온을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

금속 산화물 착체가 $Cu(Fe,Mn)_2O_4$ 의 구리 스피넬 형태인 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

코팅이 부분적으로 티타늄 이산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

코팅이 1 내지 350 nm, 바람직하게는 100 내지 250 nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

기질이 플레이크(flake) 형태인 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

기질이 천연 또는 합성 운모, $BiOCl$ 플레이크, 유리 플레이크, Fe_2O_3 플레이크, 그래파이트 플레이트, Al_2O_3 플레이크, SiO_2 플레이크 또는 TiO_2 플레이크 또는 이들 플레이크의 혼합물, 특히 천연 또는 합성 운모인 것을 특

징으로 하는 효과 안료.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

기질이 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅의 아래 또는 위에 고-굴절률 및/또는 저-굴절률의, 투명 또는 반투명한 금속 화합물을 포함하는 하나 이상의 층을 갖는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

금속 화합물은 TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , $SiO(OH)_2$, Al_2O_3 , $AlO(OH)$, B_2O_3 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 또는 유기 후-코팅을 갖는 것을 특징으로 하는 효과 안료.

청구항 14

플레이크-형태 기질의 코팅이 습윤-화학(wet-chemical) 방법, CVD 방법 또는 PVD 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 효과 안료의 제조 방법.

청구항 15

페인트, 코팅, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 플라스틱, 세라믹 재료, 유리, 화장용 제제에 있어서, 레이저 마킹 및 안료 제제 및 건조 제제의 제조를 위한 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 효과 안료의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 구리, 철 및 망간을 포함하는 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅을 갖는 기질을 갖는 효과 안료, 효과 안료의 제조 방법 및 페인트, 코팅, 분말 코팅, 인쇄 잉크, 플라스틱, 세라믹 재료, 유리, 화장용 제제에서의, 레이저 마킹 및 안료 제제 및 건조 제제의 제조를 위한 효과 안료의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 예를 들어 독일 특허 제2522572호를 통해 알려진 광택제 또는 효과 안료는 많은 산업 분야, 특히 자동차 페인트, 장식용 코팅, 플라스틱, 페인트, 인쇄 잉크 및 화장용 제제의 분야에서 사용된다.

[0003] 어두운-회색을 갖는 효과 안료가, 예를 들면, 국제 특허 공개 공보 제W09319131호, 독일 특허 제19522267호, 유럽 특허 제0735115호 및 유럽 특허 제0601761호에 개시된다. 그러나, 이러한 안료들의 단점은 감소된 티타늄 이산화물(아산화물)의 함량으로 인해 이들이 항상 다소 푸르스름한-회색을 갖는다는 것이다.

[0004] 또한, 회색 효과 안료는 티타늄 이산화물-코팅된 플레이크(flake)-형태 기질의 표면에 $Cu_xMn_{3-x}O_4$ (x는 1.4 또는 1.5)를 적용시키는 것에 의해 그의 색이 생성되는 것으로 알려져 있다(유럽 특허 제0719843호). 이 안료는 마찬가지로 중간-흑색 또는 회색이 아니라, 대신 항상 푸르스름하거나 녹색을 띠는 색을 갖는다.

[0005] 미국 특허 제2811463호는 하소(calcination) 산물로서, 망간 산화물, 구리 산화물 및 철 산화물로 이루어진, 흑색, 무-기질 안료의 제조를 기술한다. 그러나 이 안료는 전혀 광택이 없다.

[0006] 흑색 효과 안료는 많은 경우 탄소를 기초로 한다. 이러한 형태의 안료는 독일 특허 제4227082호 A1, 독일 특허 제3636076호 A1, 독일 특허 제3617430호 A1 및 유럽 특허 제0246523호에 개시된다. 흑색 광택 안료는 카본 블랙의 사용을 통해, 유기 화합물의 분해 공정 또는 탄화수소의 온도-의존 하소에 의해 제조된다. 유럽 특허 제1520883호는 조절가능한 순색량, 즉, 금색, 녹색, 적색 또는 청색 색조를 갖는 흑색의 광택성 간섭

(interference) 안료를 개시한다.

[0007] 선행기술에 알려진 흑색 안료는 흐릿한 광택 및 회색빛 흑색 또는 갈색빛 흑색을 갖거나, 또는 대부분의 용도에 바람직하지 않은, 보는 각도에 매우 높게 의존하는 간섭 색을 나타낸다는 단점을 갖는다. 또한, 이러한 안료는 일부 경우에 있어 제조 또는 재현하기 매우 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 중간-회색 또는 중간-회색 내지 중간-흑색 매스 톤(mass tone)을 갖는 광택 효과 안료를 제조하는 것이다.

[0009] 놀랍게도, 고온폐력 및 양호한 가공성에 의해 구별되고, 확연한 각색도(goniochromaticity)를 갖지 않거나 또는 각색도를 전혀 갖지 않고, 동시에 제조하기 쉬운, 신규한, 중간-색의, 광택 효과 안료를 찾아내었다. 그러므로 본 발명은 구리, 철 및 망간을 포함하는 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅을 갖는 기질을 갖는 효과 안료에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 기본적인 코팅은 바람직하게는 구리 산화물, 철 산화물 및 망간 산화물의 단일-상 혼합 결정을 포함하는 금속 산화물 착체를 포함한다. 금속 산화물 착체는 바람직하게는 스피넬(spinel) 구조를 나타낸다. 스피넬 구조에서, 두 개 이상의 상이한 종류의 양이온(2가 및 3가 또는 4가 양이온)은 상이한 유형의 격자 위치, 즉 구성 성분 셀(cell) 당 사면체의 배위(coordination)를 갖는 8개의 점 위치 및 팔면체의 배위를 갖는 16개의 점 위치를 차지한다. 정상 스피넬의 경우, 모든 16개의 3가 또는 4가 양이온은 팔면체 격자 위치에 위치하고, 역 스피넬의 경우, 8개의 3가 또는 4가 양이온 및 8개의 2가 양이온이 팔면체 배위를 갖는다. 일정한 자유도로 인해, 스피넬 내의 양이온 분포는 자주 정렬되거나(ordered)/정렬되지 않은 상태를 갖는다.

[0011] 철 및 망간은 금속 산화물 착체에서 2가 및 3가 형태 모두가 될 수 있다. 금속 산화물 착체는 추가적인 3가 및/또는 2가 양이온, 바람직하게는 알루미늄, 코발트 및/또는 티타늄 양이온을 추가적으로 포함할 수 있다. 본원에서 알루미늄 산화물, 코발트 산화물 및/또는 티타늄 산화물의 바람직한 양은 금속 산화물 착체를 기초로 0 내지 10 중량%이다.

[0012] 금속 산화물 착체는 바람직하게는 식 $Cu_xFe_yMn_{3-x-y}O_4$ (x=1 내지 1.4, y= 0.1 내지 1)를 따른다. 금속 산화물 착체는 특히 바람직하게는 화학량적인 스피넬(stoichiometric spinel)이다. $Cu(Fe,Mn)_2O_4$ 형태의 구리 스피넬이 특히 바람직하다.

[0013] 금속 산화물 착체의 양은, 기질에 기초하여 2.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 특히 20 내지 50 중량%이다. 바람직한 구체예에서, 본 발명에 기본적인 코팅은 금속 산화물 착체에 더하여 부분적으로 티타늄 이산화물을 포함할 수 있다. 본 발명에 기본적인 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅의 두께는 바람직하게는 1 내지 350 nm, 특히 10 내지 300 nm, 특히 바람직하게는 20 내지 200 nm이다.

[0014] 본 발명에 따른 효과 안료를 위한 적절한 기질은 예를 들면 알려진 모든 플레이크-형태의 지지 재료, 바람직하게는 투명하거나 반투명한 플레이크이다. 바람직한 것은 하나 이상의 고- 또는 저-굴절률의, 투명하거나 반투명한 금속-산화물 층으로 코팅된 플레이크 형태 지지 재료이다. 티타늄 이산화물-코팅된 운모가 특히 바람직하다.

[0015] 적절한 지지 재료는, 예를 들면 필로실리케이트, 특히 합성 또는 천연 운모, 유리 플레이크, 금속 플레이크, SiO_x 플레이크(x는 2.0 이하, 바람직하게는 x는 2), Al_2O_3 플레이크, TiO_2 플레이크, 합성 또는 천연 철-산화물 플레이크, 그래파이트 플레이크, 구조화된 안료(structured pigment), 합성 무-지지 플레이크, 액체 결정 폴리머(LCP), 홀로그래픽 안료, $BiOCl$ 플레이크 또는 상기 플레이크들의 혼합물이다. 바람직한 것은 합성 또는 천연 운모를 포함하는 플레이크, 유리 플레이크, SiO_2 플레이크 및 Al_2O_3 플레이크, 특히 운모 플레이크이다.

[0016] 일반적으로, 플레이크-형태 지지 재료는 0.05 내지 5 μm , 특히 0.1 내지 4.5 μm 의 두께를 갖는다. 유리 플레이크는 바람직하게는 1 μm 이하, 특히 900 nm 이하, 특히 바람직하게는 500 nm 이하의 두께를 갖는다. 지지 재료의 크기는 그 자체로 중요하지 않고 특정 용도에 맞춰질 수 있다. 입자 크기는 보통 1 내지 350 μm , 바람직하

게는 2 내지 200 μm , 특히 5 내지 150 μm 이다. 일반적으로 10 내지 200 μm , 바람직하게는 40 내지 200 μm , 특히 10 내지 130 μm 의 입자 크기를 갖는 굵은 플레이크, 및 1 내지 60 μm , 바람직하게는 5 내지 60 μm , 특히 10 내지 40 μm 의 입자 크기를 갖는 미세한 플레이크 모두가 사용될 수 있다. 바람직하게는 상이한 입자 크기를 갖는 플레이크로 이루어진 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0017] 입자 크기는 통상의 기술자에게 알려진 상업적으로 구매가능한 기기(예를 들면, Malvern, Horiba)를 사용하여 분말 또는 안료 현탁액 상의 레이저 회절에 의해 측정된다. 기질은 바람직하게는 5 내지 750, 특히 10 내지 300, 특히 바람직하게는 20 내지 200의 형태 인자(form factor)(종횡비:직경/두께 비율)를 갖는다. 또한, 상기 언급된 층에 포함될 수 있는 다른 기질, 예를 들면 구체 입자 또는 바늘-모양 기질의 사용도 가능하다.

[0018] 바람직한 실시양태에서, 지지 재료는 금속 산화물, 금속 산화 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 플루오라이드, 금속 니트라이드, 금속 옥시니트라이드 또는 이들 재료들의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 투명한, 반투명한 및/또는 불투명한 층으로 코팅될 수 있다. 금속 산화물, 금속 산화 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 플루오라이드, 금속 니트라이드, 금속 옥시니트라이드 층 또는 이들의 혼합물은 낮은 굴절률(1.8 미만의 굴절률) 또는 높은 굴절률(1.8 이상의 굴절률, 바람직하게는 2.0 이상)을 가질 수 있다. 적절한 금속 산화물 및 금속 산화 수화물은 통상의 기술자에게 알려진 모든 금속 산화물 또는 금속 산화 수화물, 예를 들면 알루미늄 산화물, 알루미늄 산화 수화물, 규소 산화물, 규소 산화 수화물, 철 산화물, 주석 산화물, 세륨 산화물, 아연 산화물, 지르코늄 산화물, 크로뮴 산화물, 티타늄 산화물이고, 특히 티타늄 산화물, 금홍석 또는 예추석 변형 중의 티타늄 산화 수화물 및 그의 혼합물, 예를 들면 일메나이트 또는 수도-보루카이트이다. 사용될 수 있는 금속 아산화물은 예를 들면, 티타늄 아산화물이다. 적절한 금속은 예를 들면, 크로뮴, 알루미늄, 니켈, 은, 금, 티타늄, 구리 또는 합금이고, 적절한 금속 플루오라이드는 예를 들면 마그네슘 플루오라이드이다. 사용될 수 있는 금속 니트라이드 또는 금속 옥시니트라이드는, 예를 들면 금속 티타늄, 지르코늄 및/또는 탄탈륨의 니트라이드 또는 옥시 니트라이드이다. 바람직하게는 금속 산화물, 금속, 금속 플루오라이드 및/또는 금속 산화 수화물 층, 특히 바람직하게는 금속 산화물 및/또는 금속 산화 수화물 층이 지지체에 적용된다. 특히 바람직한 것은 알루미늄, 규소, 철, 주석 및 티타늄의 산화물 및/또는 산화 수화물, 특히 금홍석 또는 예추석 변형 중의 티타늄 이산화물, 및 이러한 화합물의 혼합물이다. 바람직하게는 고-굴절률 및 저-굴절률 층이 번갈아 나오는, 고-굴절률 및 저-굴절률 금속 산화물, 금속 산화 수화물, 금속 또는 금속 플루오라이드 층을 포함하는 다중 층 구조가 추가적으로 존재할 수 있다. 특히 바람직한 것은 고-굴절률 층 및 저-굴절률 층을 포함하는 층 패키지이고, 하나 이상의 이러한 층 패키지가 지지체에 적용될 수 있다. 연속적인 고-굴절률 및 저-굴절률 층은 다중 층 구조로 지지체를 통합시키기 위해 본원의 지지체에 맞춰질 수 있다.

[0019] 적절한 기질은 특히 하나 이상의 고-굴절률 또는 저-굴절률, 투명 또는 반투명 금속 산화물 층으로 코팅된 플레이크-형태 지지 재료이다. 바람직한 것은 하나 이상의 금속 산화물 층으로 코팅된 지지체이다. 특히 바람직한 것은 티타늄 이산화물 코팅된 운모 또는 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 로 단일 또는 다중 코팅된 운모이다.

[0020] 금속 산화물, 수산화물 및/또는 산화 수화물 층은 바람직하게는 습윤-화학(wet-chemical) 방법에 의해 적용될 수 있다. 이러한 형태의 방법은 통상의 기술자에게, 예를 들면 독일 특허 제2522572호에 알려져 있다. 또한, 상기 언급된 재료 및 안료 구조의 예 및 실시양태가 예를 들면, 연구 개시물(Research Disclosures) RD 471001 및 RD 472005에 개시되어 있다. 습윤 코팅의 경우, 기질은 물 중에 현탁되고, 금속 산화물 또는 금속 산화 수화물이 2차 침전 발생 없이 플레이크 상에 직접 침전되도록 선택된, 하나 이상의 가수분해 가능한 금속염이 가수분해에 적절한 pH에서 첨가된다. pH는 보통 염기 또는 산의 동시 정량 첨가에 의해 일정하게 유지된다. 원하는 경우 안료는 개개의 코팅의 적용 후 분리되고, 건조되고, 선택적으로 하소되고, 그 이후 추가적인 층의 침전을 위해 재-현탁될 수 있다. 또한 코팅은 가스상 코팅에 의해 유동층 반응기에서 수행될 수 있다.

[0021] 지지 재료 상의 코팅은 바람직하게는 단순한 또는 복합적인 금속 산화물, 금속, 니트라이드 또는 옥시니트라이드, 예를 들면 TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 또는 이의 혼합물 또는 BiOCl 또는 MgF_2 로 이루어진다. TiO_2 가 특히 바람직하다.

[0022] 금속 산화물, 금속 산화 수화물, 금속 아산화물, 금속, 금속 플루오라이드, 금속 니트라이드, 금속 옥시니트라이드 층 또는 이들의 혼합물의 두께는 보통 1 내지 1000 nm, 바람직하게는 1 내지 800 nm, 특히 1 내지 600 nm이다. 1 내지 300 nm, 특히 1 내지 100 nm의 층 두께가 특히 적합하다. 금속 층의 두께는 바람직하게는 4 내지 60 nm이다.

[0023] 본 발명에 기본적인 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅은 외부 산화물 코팅또는 하나 이상의 고-굴절률 또는 저

-굴절률, 투명 또는 반투명 금속 산화물 층, 바람직하게는 TiO_2 층으로 코팅되어 존재할 수 있다. 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅은 바람직하게는 외부에 존재한다.

- [0024] 본 발명에 기본적인 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅은 물-함유 산화물이 기질 상에 생성되고, 선택적으로 티타늄 이산화물 층과 부분적으로 혼합되는 방식으로 수용성 구리, 철 및 망간 염을 기질의 수성 현탁액에 첨가하는 것에 의해 기질 상에 금속 산화물 착체를 형성시키는 것에 의해 생산되며, 이때 수용성 구리, 철 및 망간 염은 동시 또는 연속적으로 첨가된다.
- [0025] 망간 염 용액이 먼저 첨가되고, 선택적으로 동시에 티타늄 염 용액이 첨가되고, 그 후 구리 염 용액 및 이어서 철 염 용액이 첨가되는 것이 바람직하다. 적절한 금속 염은 특히 할라이드, 니트레이트 및 설페이트, 특히 클로라이드 및 설페이트이다. 금속 산화물의 침전은 적절한 pH 및 온도 조건을 통해 얻을 수 있다. 원하는 안료 조성물에 필요한 사용량 및 농도는 통상의 기술자에 의해 통상적으로 결정될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 효과 안료는 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅 위에 고-굴절률 및/또는 저-굴절률의, 투명한 또는 반투명한 금속 화합물, 특히 TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , $SiO(OH)_2$, Al_2O_3 , $AlO(OH)$, B_2O_3 또는 이의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 층을 가질 수 있다.
- [0027] 기술된 공정에 의해 제조된 안료는 분리되고, 세척되고, 바람직하게는 80 내지 150°C에서 건조되고, 400 내지 850°C, 바람직하게는 500 내지 700°C에서 30 내지 60분 동안 공기 중에서 하소되어 금속 산화물 착체가 형성된다.
- [0028] 금속 산화물 착체를 포함하는 본 발명에 따른 코팅을 갖는 효과 안료의 추가적인 제조 방법은 a) TiO_2/CuO -코팅된 운모, b) TiO_2/FeO -코팅된 운모 및 c) TiO_2/MnO -코팅된 운모의 혼합물의 하소를 포함한다. 코팅된 운모는 상기 기술된 공정에 의해 별도로 코팅되고, 세척되고 건조된다. 이후 혼합물이 제조되고, 이러한 방식으로 코팅된 운모는 공동으로 공기 중에서 30 내지 60분 동안, 400 내지 850°C, 바람직하게는 500 내지 700°C에서 하소되어 금속 산화물 착체를 형성시킨다.
- [0029] 빛, 물 및 기후 안정성을 증가시키기 위해, 적용의 지역에 따라, 마감 안료를 후-코팅 또는 후-처리 하는 것이 바람직하다. 적절한 후-코팅 또는 후-처리는 통상의 기술자에게 알려진 모든 후-코팅이다. 이러한 후-코팅은 추가적으로 화학적 안정성을 증가시키고 안료의 취급, 특히 다양한 매질로의 통합을 단순화한다. 습윤성, 분산성 및/또는 사용 매질과의 혼화성을 증가시키기 위해, 추가적인 통상적인 기능성 코팅, 예를 들면 실레인 코팅을 적용할 수 있다.
- [0030] 특히 바람직한 것은 순서대로 운모 기질, 선택적으로 주석 이산화물 코팅, 티타늄 이산화물 코팅, $Cu(Fe,Mn)_2O_4$ 형태의 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅 및 선택적으로 후-코팅으로 이루어진 효과 안료이고, 티타늄 이산화물 코팅 및 금속 산화물 착체를 포함하는 코팅은 부분적으로 또는 전부, 바람직하게는 부분적으로 혼합될 수 있다.
- [0031] 다양한 적용을 위해, 본 발명에 따른 효과 안료는 충전제, 유기 염료 및/또는 안료, 예를 들면 투명하거나 불투명한 흰색, 유색 및 흑색 안료, 및 플레이크-형태 철 산화물, 유기 안료, 홀로그래픽 안료, LCP(액정 폴리머), 간섭 안료 및 운모, 유리, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 등에 기초한 금속 산화물 코팅된 플레이크에 기초한 통상적인 투명한, 유색 및 흑색 광택 안료와의 블렌드로서 유리하게 사용될 수도 있다. 본 발명에 따른 효과 안료는 상업적으로 구매가능한 안료 및 충전제와 임의의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0032] 본원에서 언급될 수 있는 충전제는 예를 들면 천연 및 합성 운모, 나일론 분말, 순수하거나 충전된 멜라닌 수지, 탈크, 유리, 카올린, 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 아연의 산화물 또는 수산화물, $BiOCl$, 바륨 설페이트, 칼슘 설페이트, 칼슘 카보네이트, 마그네슘 카보네이트, 카본 및 이들 물질들의 물리적 또는 화학적 조합이다. 충전제의 입자 모양에 대한 제한은 없다. 요건에 따라 예를 들면 플레이크 형태, 구형 또는 바늘 모양이 될 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0033] 본 발명에 따른 효과 안료는 페인트(자동차 및 산업용 코팅, 용매 및 물 기초한, 분말 코팅), 플라스틱, 인쇄 잉크, 세라믹 글레이즈 또는 화장용 제제에 사용될 수 있다. 또한 이는 예를 들면, 인쇄 잉크 또는 플라스틱에 사용되기 위한 제제(펄렛(pearlet), 페이스트)의 형태로서 사용될 수도 있다.

- [0034] 또한 본 발명에 따른 효과 안료는 하나 이상의 본 발명에 따른 효과 안료, 결합제 및 선택적으로 하나 이상의 첨가제를 포함하는 유동성 안료 제제 및 건조 제제의 제조에 적절하다. 또한 건조 제제는 0 내지 8 중량%, 바람직하게는 2 내지 8 중량%, 특히 3 내지 6 중량%의 물 및/또는 용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 제제를 의미한다. 건조 제제는 바람직하게는 펠렛, 과립, 칩, 소시지 또는 브리켓의 형태이고 0.2 내지 80 mm의 입자 크기를 갖는다. 건조 제제는 특히 인쇄 잉크 및 화장용 제제의 제조에 사용된다.
- [0035] 본 발명에 따른 효과 안료는 색 시스템의 다양성에, 바람직하게는 페인트, 코팅 및 인쇄 잉크의 분야에 적합하다. 인쇄 잉크의 제조를 위해, 다양한 결합제, 특히 수용성 유형, 예를 들면 회사 BASF, Marabu, Proll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco 또는 Coates Screen INKS GmbH에 의해 시판되는 것이 적합하다. 인쇄 잉크는 물을 기반으로 또는 용매를 기반으로 구성될 수 있다. 또한 안료는 종이 및 플라스틱의 레이저 마킹, 및 농업부문에서의 적용, 예를 들면 온실 시트, 방수포의 착색에 적합하다.
- [0036] 또한 본 발명은 페인트, 인쇄 잉크, 보안 인쇄 잉크, 코팅, 분말 코팅, 플라스틱, 세라믹 재료, 유리와 같은 제제에서의, 화장용 제제에서의, 종이 및 플라스틱의 레이저 마킹을 위한 도판트로서의, 그리고 안료 제제 및 건조 제제의 제조를 위한, 효과 안료의 용도에 관한 것이다.
- [0037] 본원에 인용된 참조 문헌의 개시는 또한 본 출원의 개시된 내용에 명확히 속한다. 하기 실시예는 보호의 범위를 제한함이 없이 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] **실시예**
- [0039] **실시예 1**
- [0040] 운모, 주석 이산화물, 티타늄 이산화물, $Cu(Fe,Mn)_2O_4$ 의 조성을 갖는, 어두운-회색 매스 톤을 갖고 광택이 있는 반투명한 효과 안료의 제조:
- [0041] 10 내지 60 μm 의 입자 크기를 갖는 운모 100 g을 광물질을 제거한 물 1.5 L 중에서 교반시키면서 75°C까지 가열하였다. 이후, 5 %의 염산을 사용하여 현탁액의 pH를 1.8로 조정하였다. 계량된 주석 테트라클로라이드 용액(4.5 g의 50% $SnCl_4$ 용액 및 50 g의 탈이온화된 물 중의 12 g의 농축된 염산 포함)을 첨가하고, 동시에 20%의 수산화나트륨 용액을 적가하여 pH는 일정하게 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반시켰다. 계량된 티타늄 테트라클로라이드/망간 다이클로라이드 용액(340g의 $TiCl_4/L$ 의 함량을 갖는 250 ml의 $TiCl_4$ 용액 중에 용해된 34.8 g의 $MnCl_2 \cdot 2 H_2O$)을 첨가하고, 동시에 32%의 수산화나트륨 용액을 적가하여 pH를 일정하게 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반시켰다. 구리 클로라이드 용액(150 ml의 탈이온화된 물 중에 용해된 29 g의 $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$), 및 이어서 철 설페이트 용액(100 ml의 탈이온화된 물 중에 용해된 36.8 g의 $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$)을 계량하여 첨가하였다.
- [0042] 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반시켰다. 이어서 20% 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH를 천천히 9.8로 조정하고, 혼합물을 추가적으로 30분 동안 교반시켰다. 생성물을 여과시키고, 세척하고, 건조하고, 600 내지 700°C에서 하소시키고 100 μm 체를 통해 걸러내어, 은색 광택 및 중간-색 어두운-회색 매스 톤 및 고온폐력을 갖는 안료를 얻었다.
- [0043] 이어서, 니트로셀룰로오즈 래커에 통합시켜 효과 안료로부터 페인트 카드를 제조하였고, 이의 색채 효과를 측정하였다.
- [0044] 크로마 흑색 카드: 7.42
- [0045] 크로마 백색 카드: 1.58
- [0046] **비교예**
- [0047] 운모, 주석 이산화물, 티타늄 이산화물, 유럽 특허 제0719843호에 따른 $Cu_xMn_{3-x}O_4(x=1.4)$ 의 조성을 갖는, 어두운-회색 매스 톤을 갖고 광택이 있는 반투명한 효과 안료의 제조:
- [0048] 10 내지 60 μm 의 입자 크기를 갖는 운모 100 g을 광물질을 제거한 물 1.5 L 중에서 교반시키면서 75°C까지 가열

하였다. 이후 5 %의 염산을 사용하여 현탁액의 pH를 1.8로 조정하였다. 이후, 계량된 주석 테트라클로라이드 용액(4.5 g의 50% SnCl₄ 용액 및 50 g의 탈이온화된 물 중의 12 g의 농축된 염산 포함)을 첨가하고, 동시에 20%의 수산화나트륨 용액을 적가하여 pH를 일정하게 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반시켰다. 계량된 티타늄 테트라클로라이드/망간 다이클로라이드 용액(340g의 TiCl₄/L의 함량을 갖는 250 ml의 TiCl₄ 용액 중에 용해된 34.8 g의 MnCl₂*2 H₂O)을 첨가하고, 동시에 32%의 수산화 나트륨 용액을 적가하여 pH를 일정하게 유지시켰다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반시켰다. 구리 클로라이드 용액(150 ml의 탈이온화된 물 중에 용해된 30.0 g의 CuCl₂*2 H₂O)을 계량하여 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 혼합물을 추가적으로 15분 동안 교반시켰다. 이어서 20% 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH를 천천히 9.8로 조정하고, 혼합물을 추가적으로 30분 동안 교반시켰다. 생성물을 여과시키고, 세척하고, 건조하고, 600 내지 700 °C에서 하소시키고 100 μm 체를 통해 걸러내어, 은색 광택 및 푸르스름한-회색 매스 톤 및 고온폐력을 갖는 효과 안료를 얻었다.

[0049] 이 후, 니트로셀룰로오즈 래커에 통합시켜 안료로부터 페인트 카드를 제조하였고, 이의 색채 효과를 측정하였다.

[0050] 크로마 흑색 카드: 13.30

[0051] 크로마 백색 카드: 1.81