

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
 C09D 17/00

(11) 공개번호 특2001-0012561  
 (43) 공개일자 2001년02월15일

---

(21) 출원번호	10-1999-7010516
(22) 출원일자	1999년 11월 13일
번역문제출일자	1999년 11월 13일
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/08881
(86) 국제출원출원일자	1998년 05월 12일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 핀란드 사이프러스 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 멕시코 싱가포르
(30) 우선권주장	8/856,062 1997년 05월 14일 미국(US)
(71) 출원인	이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 메리 이. 보울러 미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시 마아켓트 스트리아트 1007
(72) 발명자	마르간스키, 로버트, 엘로이 미국 19711 델라웨어주 네바다 워크우드 송서클 1 오토, 마이클, 워렌 미국 19711 델라웨어주 네바다 워크버나드 스트리트 14
(74) 대리인	주성민, 김영

---

**심사청구 : 없음**

**(54) 광내구성 수성 이산화 티타늄 안료 슬러리의 제조 방법**

**요약**

본 발명은 광내구성 수성 이산화 티타늄( $TiO_2$ ) 안료 슬러리의 신규한 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 무정형 알루미나,  $TiO_2$  안료 입자, 물 및 1 종 이상의 분산제를 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다. 초기 슬러리는 약 78 중량 % 이상의  $TiO_2$  고체 및 약 3 중량 % 이상의 알루미나를 포함한다. 이산화 티타늄 안료 슬러리는 페인트와 같은 코팅용 도료에 사용하는데 적절하다.

**대표도**

**도1**

**색인어**

광내구성 수성 이산화 티타늄 안료 슬러리, 페인트, 사염화 티타늄, 염화물법, 황산염법

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 광내구성 수성 이산화 티타늄( $TiO_2$ ) 안료 슬러리의 신규한 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 무정형 알루미나,  $TiO_2$  안료 입자, 물 및 1 종 이상의 분산제를 혼합하여 슬러리를 형성시키는 단계를 포함한다. 생성된 광내구성 수성  $TiO_2$  슬러리는 페인트와 같은 코팅용 도료에 혼합하는데 특히 유용하다.

**배경기술**

일반적으로, 이산화 티타늄( $TiO_2$ ) 안료는 "염화물" 또는 "황산염" 공정에 의하여 상업적으로 제조되고 있다. "염화물" 공정에 있어서, 사염화 티타늄( $TiCl_4$ )은 전형적으로는 염화 알루미늄( $AlCl_3$ )의 존재하에 중기상중에서 산소-함유 가스로 산화되어  $TiO_2$  고체 미립자의 고온 가스상 혼탁액을 생성시킨다. 이어서, 이 조  $TiO_2$  미립자는 최종  $TiO_2$  안료 생성물의 목적하는 형태에 따라 특정 마무리 처리 및 연마 처리된다.

일반적으로, 마무리 처리 및 연마 처리는 (a) 조  $TiO_2$  입자를 수성 매질중에 분산시켜 낮은  $TiO_2$  고체 농도를 갖는 슬러리를 형성시키는 단계, (b) 무기 산화물 코팅[예를 들어, 알루미나 및(또는) 실리카]을  $TiO_2$  입자의 표면상에 침전시키는 단계, (c) 무기 산화물 표면 처리된  $TiO_2$  입자를 여과하여 수성 매질로

부터 회수하는 단계, (d)  $TiO_2$  입자를 세척하고 여과하여 이로부터 부산물 염 및 불순물을 제거하는 단계, (e) 세척된  $TiO_2$  안료 입자를 건조하는 단계, (f) 건조된  $TiO_2$  안료 입자를 유동에너지 밀을 사용하여 목적하는 입도까지 건조-연마하는 단계, 및 임의로는 수성 슬리리가 바람직한 경우, (g) 안료 생성물을 물 중에 분산시켜 전형적으로는 72 내지 76 중량 %의  $TiO_2$  고체 함량을 갖는 슬러리를 생성시키는 단계를 포함한다.

생성된 수성  $TiO_2$  안료 슬러리는 코팅(예를 들어, 페인트)의 제조와 같은 다양한 최종 용도로 사용할 수 있다.  $TiO_2$  안료는 코팅용 도료에 혼합되었을 때 가시 광선을 효과적으로 분산시킴으로써 백도, 휘도, 및 불투명도를 부여한다.  $TiO_2$  안료를 함유하는 다양한 코팅이 심각한 기후 조건에 노출되기 때문에,  $TiO_2$  안료가 광내구성이어서 이들 코팅에 우수한 내백아화성 및 내변색성을 제공하는 것이 중요하다. 특히, 다양한 페인트가 유기 결합제를 함유하고, 태양광, 습기, 온도 변화, 및 다른 조건에 노출될 때 광화학적 공격을 받아 변성되어 페인트의 표면으로부터 용해되어 씻겨져 버리는 산소화된 종을 생성시킬 위험이 있다. 유기 결합제의 양이 증가됨에 따라 발생되는 백아화는 페인트의 표면으로부터 제거되어,  $TiO_2$  및 증량제가 페인트의 표면을 통하여 빠져나오게 되고, 백색의 백아화된 외양을 형성시킨다. 이것만으로,  $TiO_2$  안료 입자의 표면이 광화학적으로 활성화되고, 특정 조건하에서 유기 결합제의 변성을 촉진시킬 수 있다. 그러나, 이러한 형태의 변성은 무기 산화물 코팅[예를 들어, 알루미나 및(또는) 실리카]을  $TiO_2$  입자의 표면상에 도포함으로써 조절할 수 있다. 무기 산화물 표면 처리는  $TiO_2$  입자의 표면과 유기 결합제 사이에 차단층을 형성시킨다.

상기에 기술한 방법이 코팅 용도로 사용하는데 적절한  $TiO_2$  안료 슬러리를 효과적으로 생성시킴에도 불구하고, 이 방법은 몇 가지의 에너지-집약적 단계를 포함하고 공정 장치는 많은 자본 투자를 필요로 한다. 따라서,  $TiO_2$  입자의 여과, 세척, 건조 및 연마 및 재슬러리화 단계를 없앤 직접 슬러리-제조 방법을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 당업계의 다른 숙련자들이 상이한 단계를 포함하는 이러한 직접 슬러리-제조 방법을 개선하려고 시도해왔다.

예를 들어, 오트(Ott) 등의 미국 특허 제5,356,470호에는 슬러리중에서 1 마이크론을 초과하는 입도를 갖는 너무 큰  $TiO_2$  입자의 양을 감소시키는 수성  $TiO_2$  안료 슬러리의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 슬러리가 점성 전단-가공되는 약 79 내지 83 중량 %의  $TiO_2$  고체를 갖는 수성 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다. 이어서, 슬러리는 슬러리 취급 및 이송에 충분한 지점까지 희석된다. 이어서, 슬러리는 매질-분쇄되어  $TiO_2$  입자의 입도가 감소된다. 생성된  $TiO_2$  슬러리는 코팅 페이퍼 제품에 특히 적절하나, 이 슬러리는 알루미나 또는 실리카 코팅을 사용하는  $TiO_2$  입자의 습윤처리를 하지 않기 때문에 우수한 광내구성을 갖지 않는다.

페터슨(Patterson)의 미국 특허 제3,187,050호에는 안정하고 밝고 내후성인  $TiO_2$  안료의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 황산 알루미늄의 용액을 제조하는 단계 및 이 용액을 교반하면서 수소화된 산화 알루미늄의 침전물이 수득될 때까지 수산화 암모늄과 같은 염기성 침전제를 가하는 단계를 포함한다. 이를 세척 및 여과한 후, 수소화된 산화 알루미늄의 수성 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를  $TiO_2$  안료의 수성 슬러리에 가한다. 이어서,  $TiO_2$  안료 수성 슬러리를 여과하고, 생성된  $TiO_2$  안료를 건조하고 연마한다. 이 특허 명세서 제2면에서,  $TiO_2$  안료에 가해진 산화 암모늄의 양은 일반적으로  $TiO_2$ 의 중량을 기준으로 하여 실질적으로 2 중량 %를 초과하지 않는 것으로 기술되어 있으나, 이 특허 명세서는 5-10 중량 % 만큼의 큰 양을 사용할 수 있다고도 언급하고 있다.

웨버(Weber)의 미국 특허 제4,376,655호에는 코팅 페이퍼 보드 제품에 사용하고 다른 수기재 코팅 제품에 혼합시키는데 적절한 이산화 티타늄 수성 슬러리의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 미립자 이산화 티타늄, 물 및 무정형 수산화 알루미늄을 블렌딩하는 단계를 포함한다. 실시예에서, 다양한  $TiO_2$  슬러리에 가해지는 알루미나 젤[ $Al_2O_3$ 로서 계산한  $Al(OH)_3$ ]의 농도는 0 내지 1.91 중량 % 범위이다. 이 특허에서, 슬러리중의 전형적인  $TiO_2$  함량은 약 72 중량 %로서 기술하고 있고, 이 특허는 약 50 중량 % 내지 약 77 중량 %의 고체 함량을 사용할 수 있다고 언급하고 있다.

본 발명은 슬러리의 광내구성이 현저하게 개선된 광내구성 수성  $TiO_2$  안료 슬러리의 신규한 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 직접 슬러리 제조 방법에 있어서, 비용집약적이고 통상적인 여과, 건조 및 연마 처리 단계를 없앴다. 생성된 광내구성 수성  $TiO_2$  안료 슬러리는 페인트와 같은 코팅용 도료에 혼합시킬 수 있다.

#### 〈발명의 요약〉

본 발명은 무정형 알루미나,  $TiO_2$  안료 입자, 물, 1 종 이상의 분산제를 혼합하여 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 중량 % 이상의  $TiO_2$  고체 및  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 중량 % 이상의 알루미나를 포함하는 광내구성 수성  $TiO_2$  슬러리를 제조하는 단계를 포함하는, 광내구성 수성 이산화 티타늄 안료 슬러리의 제조 방법을 제공한다. 바람직하게는, 슬러리는 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 내지 약 88 중량 %의  $TiO_2$  고체를 포함하고, 알루미나 함량은  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 내지 약 5 중량 %이다. 바람직한 분산제는 시트르산, 폴리아크릴레이트, 트리에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 모노이소프로필아민, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것들을 포함한다. 슬러리의 pH는 바람직하게는 알콜아민을 슬러리에 가하여 약 6.0 내지 약 9.0 수준으로 조정한다. 초기에 슬러리를 제조하는데 사용되는 기재 금홍석형  $TiO_2$  입자는 약 0.1 내지 약 0.5 중량 %의  $P_2O_5$ 를 포함하는 코팅을 가질 수 있다.

또다른 실시 태양에 있어서, 상기에 기술한 비교적 큰  $TiO_2$  고체 함량을 갖는 생성된 수성  $TiO_2$  안료 슬러리는 약 80 중량 % 미만, 바람직하게는 약 72 내지 약 78 중량 %의 보다 작은  $TiO_2$  고체 함량까지 연속적으로 희석된다. 이어서 이와 같이 낮은  $TiO_2$  고체 함량을 갖는 슬러리가 스크리닝되어 그것이 제거되고, 매질-분쇄되어  $TiO_2$  입자의 크기가 감소된다.

#### 〈도면의 간단한 설명〉

도 1은 본 발명의 광내구성 수성  $TiO_2$  슬러리의 제조 방법에 대한 바람직한 실시 태양의 개략도이다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 광내구성 수성 이산화 티타늄( $TiO_2$ ) 안료 슬러리의 신규한 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 무정형 매질,  $TiO_2$  안료 입자, 물 및 1 종 이상의 분산제를 혼합하여 슬러리를 형성시키는 단계를 포함한다.

종래의  $TiO_2$  안료를 본 발명의 수성 슬러리를 제조하는데 사용할 수 있다. 전형적으로는,  $TiO_2$  안료는 염화물법 또는 황산염법에 의하여 상업적으로 제조되고 있다. 바람직하게는, 염화물법으로 제조된 금홍석형  $TiO_2$  안료를 본 발명에 사용하였다. 일반적으로, 금홍석형  $TiO_2$  안료를 제조하기 위한 염화물법에 있어서, 증기상중의 사염화 티타늄( $TiCl_4$ )과 같은 티탐늄 사할로겐화물을 반응기중에서 약 900 내지 1,600 °C에서 산소-함유 가스와 반응시켜  $TiO_2$  고체 미립자와 유리 염소의 고온 가스상 혼탁액을 제조한다.

특히, 이러한 방법에 있어서,  $TiCl_4$ 는 우선 증발되고 약 300 내지 약 600 °C의 온도까지 예열되고 반응기의 반응 대역으로 도입된다. 알루미늄 화합물, 예를 들어,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ , 및(또는)  $AlI_3$ , 바람직하게는  $AlCl_3$ 가  $TiCl_4$ 와 완전하게 혼합된 후 반응 대역으로 도입된다. 바람직하게는,  $AlCl_3$ 를 본 발명에서 사용한다. 알루미늄 화합물이 산화 알루미늄( $Al_2O_3$ )로서  $TiO_2$  입자의 표면상에 혼합된다. 가해진 알루미늄 화합물의 양은 산화 반응중에 형성된 총  $TiO_2$  고체를 기준으로 하여 약 0.5 내지 약 1.5 중량 %의  $Al_2O_3$ 를 제공하는데 충분하다. 산소-함유 가스는 1,200 °C 이상까지 예열되고,  $TiO_2$  공급 스트림을 위한 유입구로부터 개별적인 유입구를 통하여 반응 대역으로 연속적으로 도입된다.  $O_2$  와 증기상중의  $TiO_2$ 의 반응은 극도로 빠르고  $TiO_2$  고체 미립자의 고온 가스상 혼탁액을 형성한다. 다른 조-산화제 및 금홍석형 프로모터를 알루미늄 화합물의 첨가 지점에서 가하거나, 공정중에 추가의 하부스트림으로 가할 수 있다. 예를 들어,  $PCl_3$ 를 하부스트림중 1 곳 이상의 지점에서 가하여,  $TiCl_4$ 와 산소-함유 가스를 문헌[Glaeser, U.S. Patent 4,214,913]에 기술되어 있는 바와 같이 초기에 접촉시킬 수 있고, 이는 본 명세서에 참고 문헌으로 포함되어 있다. 인화합물이 산화 인( $P_2O_5$ )로서  $TiO_2$  입자의 표면상에 혼합된다. 본 발명에 있어서,  $P_2O_5$ 가 기재  $TiO_2$  안료의 탈응집을 개선시키기 때문에  $TiO_2$  안료가 약 0.1 내지 0.5 중량 %의  $P_2O_5$ 를 함유하는 거시 유익할 수 있다.

이어서,  $TiO_2$  고체 미립자의 고온 가스상 혼탁액은 빠르게 냉각되어 바람직하지 않은 입도 성장이 방지된다. 고온 가스상 혼탁액의 냉각은 당업계에 공지된 방법에 의하여 수행될 수 있다. 이들 방법은 전형적으로는 고온 가스상 혼탁액을 가스상 혼탁액과 비교하여 비교적 찬 벽을 갖는 냉각 도관(파이프)를 통과시키는 단계를 포함한다. 소성된  $TiO_2$ ,  $NaCl$ , 모래 및 이들의 혼합물과 같은 과립형으로 세척된 입자(세척제)를 파이프에 가하여 파이프의 내벽상으로의  $TiO_2$  미립자 침착을 감소시킬 수 있다.

다른 방법으로서 황산염법에 있어서, 티타늄 광석을 황산에 용해시킨 후, 여과 단계를 거쳐 임의의 불용성 금속 황산염을 제거하고, 황산 티타닐을 수산화 티타늄으로 가수분해시킨 후, 하소 단계로 금홍석형 또는 예추석형  $TiO_2$  안료를 제조한다.

종래의 금홍석형 또는 예추석형  $TiO_2$  안료가 본 발명에 사용하는데 적절하다. 예를 들어, 상기에 기술한 바와 같이, 통상적으로 염화물법 및 황산염법으로 제조된 후 임의로 표면 처리된 기재  $TiO_2$  안료 입자를 사용할 수 있다. 염화물법중에서 산화 반응기로부터 사이클론 방출물로서 수집된 원료  $TiO_2$  안료 입자는 염화물 잔사를 함유하나, 이들 입자는 이들을 처리하여 염화물 잔사를 제거한 후 사용할 수 있다. 과열된 스트림 및 고온 습윤 공기를 사용한 입자의 처리와 같은 통상적인 방법을 사용하여 염화물 잔사를 제거할 수 있다. 미국 특허 제4,083,946호(본 명세서에 참고 문헌으로 포함되어 있음)에 기술되어 있는 방법에 따라 450 °C 스트림을 사용한 분사-처리(IT)되는 기재  $TiO_2$  안료를 사용할 수 있다. 분사-처리는 pH 조절을 위하여 필요한 알콜아민의 양을 감소시키는 기재  $TiO_2$  안료의 산성도/염화물을 감소시킨다. 기재 안료에 부분적인 탈집을 부여함으로써, 분사-처리된 안료는 분산 단계 동안 증진된 고체 함량에서 가공될 수 있다.

또다른 실시 태양에 있어서, 알루미나, 실리카, 아연 및(또는) 봉소와 같은 무기 산화물로 표면 처리된  $TiO_2$  안료 입자를 사용할 수도 있다. 또한, 스트림에 의하여 목적하는 입도까지 미분되고, 표면 처리되지 않은  $TiO_2$  안료 입자가 사용하기에 적절하다.

본 발명의 수성 슬러리를 제조하는데 사용되는 무정형 알루미나( $Al_2O_3$ )는 전형적으로는 10 중량 % 이상의 무정형 알루미나를 함유하여 물의 함량을 최소화시킴으로써 페인트 또는 다른 코팅 제품의 제조 방법에 있어 나중의 희석 단계중에서 물 빨런스 문제점을 회피하는 압착 케이크, 분말, 수성 슬러리, 습윤 겔, 또는 건조된 겔 형태를 포함하는 임의의 적절한 형태일 수 있다. 알루미나는 완성된 코팅 제품의 유기 결합제 시스템중에 우수한 광내구성을 부여하기 위하여 무정형 형태인 것이 중요하다. 또한, 알루미나는

상기 결합제 시스템에 유해한 효과를 회피하기 위하여 이온성 염 잔사가 적어야 하는 것이 중요하다. 무정형 알루미나는 정제된 형태이어야 한다. 상업적으로 시판되는 무정형 알루미나 겔을 이용하거나, i) 60 °C에서 시트르산을 약 0.5 중량 % 이하까지 가하여 시트르산 용액을 형성시키는 단계, ii) 알루민산 나트륨(약 7.5 중량 %)을 시트르산 용액에 가하는 단계, iii) 이 용액을 교반하면서, 농축된 염산(또는 알루민산 나트륨을 중화시킬 수 있는 다른 산)을 약 4.8 중량 % 까지 가하는 단계, iv) 수산화 나트륨 용액을 사용하여 용액의 pH를 약 8.0까지 조정하는 단계, v) 생성된 알루미나 혼탁액을 약 1 시간 동안 교반하는 단계 및 vi) 알루미나를 세척수의 전도성이 약 1 마이크로옴이 될 때까지 여과하고 세척하는 단계에 의하여 알루미나 겔을 제조할 수 있다.

상업적으로 시판되는 분산제를 사용하여 본 발명의 수성  $TiO_2$  안료 슬러리를 제조할 수 있다. 이들 분산제는, 예를 들어, 피로인산 나트륨 또는 칼륨; 헥사메타인산 나트륨; 폴리인산 나트륨, 칼륨 또는 암모늄; 지방족 카르복실산; 시트르산; 폴리히드록시 알콜; 폴리 아크릴레이트 등; 및 알콜아민, 예를 들어, 1-아미노-2-에탄올, 2-아미노-1-에탄올, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 디에탄올아민, 디-이소프로판올아민, 2-메틸아미노-1-에탄올, 모노이소프로판올아민, 트리에탄올아민 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 슬리리의 pH는 슬러리에 상기에서 언급한 알콜아민 중 1 종 이상을 가하여 바람직하게는 약 6.0 내지 약 9.0 범위의 수준까지 조정한다.

$TiO_2$  안료 입자, 무정형 알루미나, 1 종 이상의 분산제 및 물을 함께 혼합하여 본 발명의 수성  $TiO_2$  안료 슬러리를 형성시킨다. 이들 성분들의 혼합은 탈응집을 가져오고 미립자 알루미나가  $TiO_2$  안료 입자의 표면상에서 침착되게 한다. 다른 성분, 예를 들어, 염화물 이온을 슬러리에 가할 수 있다는 사실이 이해된다. 혼합 공정은 연속식 또는 회분식으로 수행될 수 있다.

하기의 실시예에서 추가로 상세하게 설명하고 있는 바와 같이 회분식 공정의 하나의 예에 있어서, 우선 무정형 알루미나의 압착 케이크를 제조한 후,  $TiO_2$  안료의 수성 슬러리에 가하고, 혼합물을 고응력 조건하에서 고속 혼합기를 사용하여 교반하였다. 이 슬러리에 1 종 이상의 분산제를 가하여 슬리리의 pH를 약 6.0 내지 약 9.0의 수준까지 조정하고, 슬리리를 추가로 교반하여 목적하는 고체 함량까지 연속적으로 희석하였다.

$TiO_2$  고체 함량이 증가함에 따라, 슬러리의 정도가 증가하고, 슬러리를 고응력 조건하에서 고속 혼합기를 사용하여 교반하였다.  $TiO_2$  입자를 충분하게 분산시키고 슬러리로 혼합되는 것이 중요하다. 높은 고체 함량에서 고응력 조건하에서,  $TiO_2$  입자 응집체는 고응력 강압 대역에 의하여 붕괴되어 슬러리로의 개선된  $TiO_2$  입자의 분산을 가져왔다. 이러한 공정 조건을 사용함으로써, 혼합기의 혼합 속도 증가에 의하여 슬러리로의  $TiO_2$  입자의 혼합이 개선되었다.

연속 방법에 있어서,  $TiO_2$  안료는 연속적이고 동시적으로 무정형 알루미나, 물 및 1 종 이상의 분산제와 함께 탱크로 가해져서, 탱크는 항상 우수한 고응력 가공을 위하여 필요한  $TiO_2$  고체 함량에서 유지되었다. 동시에, 신규한 물질을 가함에 따라, 탱크중의 가공된 수성  $TiO_2$  슬러리 부분이 제거되었다. 가공된  $TiO_2$  슬러리는 임의의 적절한 수단에 의하여, 전형적으로는 탱크의 바닥으로부터 구배 유동 또는 운반 스크류에 의하여 제거될 수 있다.

슬러리의 물 함량은 슬러리의 목적하는 정도 및  $TiO_2$  고체 함량에 따른다. 그러나, 초기  $TiO_2$  고체 함량이 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 중량 % 이상이어서, 슬러리의 점성 응력 가공 동안 고응력 강압 대역을 생성시키는 것이 중요하다.  $TiO_2$  입자 응집체는 고응력 강압 대역에 의하여 붕괴되어 슬러리로의  $TiO_2$  입자의 개선된 분산을 가져온다. 일반적으로, 슬러리의 초기  $TiO_2$  고체 함량은 약 78 중량 % 이상, 바람직하게는 약 78 내지 약 88 중량 %이다. 또한, 슬러리의 알루미나( $Al_2O_3$ ) 함량이  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 중량 % 이상이 되어서 본 발명에 따른 광내구성 슬러리를 생성시키는 것이 중요하다. 알루미나는  $TiO_2$  입자의 표면상에 혼합되고, 슬러리중의  $TiO_2$  입자에 광내구성을 부여한다. 바람직하게는, 슬러리의 알루미나 함량은  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 내지 약 5 중량 %이다.

이어서, 슬러리는 목적하는  $TiO_2$  고체 함량까지 희석되어 보다 손쉽게 페인트 제조 장치와 같은 다른 위치로 이송할 수 있는 수성 슬러리를 제공한다. 예를 들어, 다양한 용도에 있어서, 슬러리는 약 80 중량 % 이하, 바람직하게는 약 68 내지 약 78 중량 %, 보다 바람직하게는 약 72 내지 약 78 중량 %의 최종  $TiO_2$  고체 함량까지 희석되는 것이 바람직하다. 이 생성된 수성 슬러리는 미소화된  $TiO_2$  안료 압자를 물 및 분산제와 혼합하여 제조된 통상적인 슬러리의 유사한 레올로지 특성을 갖는다.

이어서, 슬러리는 오트등의 미국 특허 제5,356,470,호에 기술되어 있는 바와 같은 당업계에 공지되어 있는 기술에 의하여 스크리닝 처리되어 임의의 그릇이 제거되고, 스크리닝된 슬러리는 매질-분쇄되어  $TiO_2$  입자의 크기를 감소시킬 수 있다. 이를 스크리닝 및 매질-분쇄 단계는 안료의 광내구성에는 영향을 미치지 않으나, 이들은 레올로지 및 최종용도 특성, 예를 들어, 이들 안료를 함유하는 페인트의 광택을 증진 시킬 수 있다.

본 발명의 방법의 바람직한 실시 태양을 도 1의 개략도로서 예시하였다.

본 발명을 하기의 실시예에 의하여 추가로 예시하였으나, 이들 실시예로 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 하기의 시험 방법을 사용하여 실시예에서 제조한 슬러리의 다양한 성질을 측정하였다.

## 시험 방법

## 1. 촉매 활성 계수(CAC)

안료의 내구성은 통상적으로 안료를 함유하는 페인트의 장기간(예를 들어, 2년)에 걸친 옥외 노출 시험에서의 내츄킹성으로서 측정한다.  $TiO_2$  안료를 함유하는 페인트 외부의 초크/변색 퇴화는 자외선, 산소 및 수증기의 존재하에 유기 결합제의 산화에 있어서  $TiO_2$  표면의 촉매 활성에 부분적으로 기여한다(H.B. Clark, "Titanium Dioxide Pigments", Treatise on Coatings, Vol. Pigments, Marcel Dekker, 1975).

이어지는 실시예에 있어서, 본 발명에 따라 제조한  $TiO_2$ 의 자외선 반응성을 납 금속으로 탄산 납의  $TiO_2$  촉매화된 환원에 기초한 시험으로 측정하였다. 공기 밀봉된 비내구성  $TiO_2$  안료의 분산액 및 유기 매질중의 탄산 납이 자외선에 노출됨에 따라 백색에서 거의 흑색으로 변하였다. 내구성  $TiO_2$  안료를 사용함으로써, 페이스트는 얇은 회색으로 변하였다. 염기성 탄산 납, 글리세롤, 훈증 실리카, 및  $TiO_2$  안료의 페이스트 한 방울은 두 개의 유리 현미경 슬라이드사이에 떨어뜨리고, 약 5시간 동안 자외선에 노출시켰다. 이들 슬라이드의 암을 문셀 침과 비교하고, 촉매적 활성 계수(CAC)값을 측정하였다. 보다 낮은 CAC값은 보다 내구성인  $TiO_2$  안료를 의미한다. 상업적인 안료의 전형적인 CAC값은 하기와 같다 :

R-900 0.50

R-902 R 0.10

R-960 0.01

(R-900, R-902 R 및 R-960은 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캠퍼니에서 제조한  $TiO_2$  안료의 상표명임)

## 2. 점도

하기의 실시예에서, 슬러리 점도 데이타는 25 °C, 100 rpm에서 2000 센티포이즈(cp) 이하의 값에 대하여는 4번 스피드 및 보다 높은 점도에 대하여는 적절한 스피드들을 사용하여 얻은 브록필드 점도 측정값을 기준으로 하였다.

## 3. 레올로지

실시예에서는,  $2,000 s^{-1}$ 의 응력 속도로 조작되는 허큘러스 고응력 장치로 측정하여 슬러리 레올로지 데이타를 얻었다. 미국 미시간주 노비 소재 칼텍 사이언티픽에서 제조한 허큘러스 유량계는 응력을 통과하고 스프링을 반사하는 슬러리로 채워진 컵 내부에 회전하는 보브를 가졌다. 결과는 센티포이즈 단위로 기록하였다.

## 4. 초크/페이드 (C/F)

하기의 실시예에서  $TiO_2$  안료를 함유하는 페인트의 초크/페이드 변형을 측정하기 위하여 사용되는 방법은 문헌[W.H.Daiger and W.H.Madson in "Chalk-Fade Evaluation of Pigmented Finishes By Use of Instrumentation and Computer Analysis", Journal of Paint Technology, 1967, vol. 39, no. 510, pp. 399-410]에 기술되어 있다.

이 시험의 백색 개체( $TiO_2$  입자 포함)가 가시 광선의 모든 파장을 산란시킨다는 사실을 기초로 한다. 페인트를 목적하는 안료로 제조한 후, 구리 프탈로시아닌 안료를 사용하여 청색으로 염색하였다. 이들 페인트로 코팅된 패널을 플로리다에서 특정 기간 동안 노출시켰다. 패널로부터의 적색 광의 반사율을 색체계를 사용하여 측정하였다. 적색 반사율은 안료 입자가 노출됨에 따라 증가하고, 가시 광선의 모든 파장을 동일하게 산란시킨다.

초킹의 절대 속도가 변수의 수에 의존하기 때문에, 표준이 사용되고, 샘플 결과는 표준에 대한 것으로서 고려되어야 한다.

## 실시예

하기의 실시예에서, 방법 "X" 또는 "Y"로 제조한 상이한 형태의 알루미나를 사용하여 수성  $TiO_2$  안료 슬러리를 제조하였다.

알루미나를 제조하기 위한 방법 X

1. 시트르산 380 g을 60 °C에서 물 40 L에 가하여 용액을 제조하였다.
2. 이어서, 알루민산 나트륨(28 중량 %의  $Al_2O_3$  농도 또는 용액 1 L 당  $Al_2O_3$  400 g) 8.6 kg를 이 용액에 가하였다.
3. 이 용액의 pH를 농축된 HCl을 사용하여 6.8 내지 8.0로 조정하였다.
4. 침전된 알루미나를 1시간 동안 교반하였다.
5. 이어서, 알루미나를 여과하고 연속 세척 시스템을 장착한 18" 플라스틱 필터로 세척하여 2 마이크로미만의 세척수 전도성까지 알루미나를 정제하였다.
6. (임의로) 알루미나 필터케이크를 고응력가공하에서 전단하였다.

알루미나를 제조하기 위한 방법 Y(다른 방법)

1. 등량의  $Al_2O_3$  400 g 및 50 % 황산 670 mL를 함유하는 알루민산 나트륨 용액 1,030 mL를 제조하였다.

2. 물 7 갤론을 교반하면서 실험실용 탱크에 가하였다.
3. 알루민산 나트륨 용액 및 황산을 "마스터플렉스(Masterflex)" 튜빙 펌프를 사용하여 20 분에 걸쳐 물에 가하였다. pH를 매분 측정하고, 황산 첨가 속도로 약 5로 조절하였다. 얼음 약 1,600 g을 통하여 온도를 45 °C 이하로 유지하였다.
4. 이 혼합물을 교반하면서 약 1 시간 동안 약 40 °C에서 pH 5로 유지하였다.
5. 물질을 여과하고, 세척하고, 110 °C 오븐에서 건조하고, 18 메쉬를 통하여 스크리닝하여 임의의 럼프를 분쇄하였다.
6. 이 물질은 약 67 중량 %의 알루미나 및 약 33 중량 %의 수화 물을 함유하였다.

#### 〈비교예 1〉

이 실시예에서는, 표준 염화물법으로 제조한 기재  $TiO_2$  안료를 사용하여 슬러리를 제조하였다. 물 20 g, 50 % 시트르산 용액 0.5 g, 트리에탄올아민(TEA) 4 g 및 2-아미노-2-메틸-1-프로판올(AMP) 2 g(즉 알콜아민 6 g)로 구성되는 예비 혼합된 계면활성제를 개별적으로 제조하였다. 물 약 89 g을 교반하면서 IKA 혼합기가 장착된 용기에 가하였다. 이어서, 기재  $TiO_2$  안료(500 g)를 계면활성제 예비혼합물과 함께 이 용기에 가하였다. 슬러리 고체 및 정도가 증가함에 따라 첨가 속도를 감소시켜 pH 약 8.8에서  $TiO_2$  고체 80.3 %를 함유하는 슬러리를 생성시켰다. 5 분 동안 지속적으로 교반하여 균질한 탈응집된 슬러리를 수득하였다. 이어서, 물 28 g을 가하여 슬러리를 약 76 중량%의  $TiO_2$  고체까지 희석하였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

#### 〈비교예 2〉

이 실시예에서는, 비교예 1에서와 동일한 기재  $TiO_2$  안료를 우선 미국 특허 제4,083,946호에 기술되어 있는 방법에 따라 450 °C 스트림으로 사출-처리(IT)하였다. 사출-처리는 기재  $TiO_2$  안료의 산성도/염화물을 감소시켰고, 이는 pH 조절에 필요한 알콜아민 분산제의 양 감소시켰다. 기재 안료를 부분적으로 탈응집시킴으로써, 사출-처리된 안료를 분산 단계 동안 증진된 고체 함량으로 처리할 수 있었다.

사출-처리된 기재  $TiO_2$  안료를 사용하여 비교예 1에 기술되어 있는 바와 같은 유사한 공정에 따라 슬러리를 제조하였다. 물 20 g, 50 % 시트르산 용액 0.5 g, TEA 1.2 g 및 AMP 0.6 g(즉 알콜아민 1.8 g)으로 구성되는 예비 혼합된 계면활성제를 개별적으로 제조하였다. 물 약 78 g을 IKA 혼합기가 장착된 용기에 가하였다. 이어서, 사출-처리된 기재  $TiO_2$  안료(500 g)를 계면활성제 예비혼합물과 함께 이 용기에 가하였다. 슬러리 고체 및 정도가 증가함에 따라 첨가 속도를 감소시켜 pH 약 8.8에서  $TiO_2$  고체 84.9 %를 함유하는 슬러리를 생성시켰다. 5 분 동안 지속적으로 교반하여 균질한 탈응집된 슬러리를 수득하였다. 이어서, 물 60 g을 가하여 슬러리를 약 76 중량%의  $TiO_2$  고체까지 희석하였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

#### 〈실시예 3〉

비교예 1에서와 동일한 기재  $TiO_2$  안료를 사용하여 본 실시예의 슬러리를 제조하였다. 물 20 g, 50 % 시트르산 용액 1 g, TEA 5 g 및 AMP 2.5 g(즉 알콜아민 7.5 g)으로 구성되는 예비 혼합된 계면활성제를 개별적으로 제조하였다. 상기에서 기술한 "X" 방법으로 제조한 알루미늄 페이스트를 여과한 후, 전단 변형시켜 알루미나 16.8 g, 유리 수 58.0 g, 수화 물 8.2 g으로 이루어진 농후한 자유 유동 슬러리를 수득하였다. 물 약 54 g을 IKA 혼합기가 장착된 용기에 가하였다. 이어서, 기재  $TiO_2$  안료(500 g)를 알루미나 슬러리( $TiO_2$  고체의 중량을 기준으로 하여 3.3 중량 %) 및 계면활성제 예비 혼합물과 함께 이 용기에 가하였다. 슬러리 고체 및 정도가 증가함에 따라 첨가 속도를 감소시켜 pH 약 8.6에서  $TiO_2$  고체 80.4 %를 함유하는 슬러리를 생성시켰다. 5 분 동안 지속적으로 교반하여 균질한 탈응집된 슬러리를 수득하였다. 이어서, 물 28 g을 가하여 슬러리를 약 76 중량%의  $TiO_2$  고체까지 희석하였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

#### 〈실시예 4〉

비교예 2에서 기술한 바와 같은 사출-처리시킨 동일한 기재  $TiO_2$  안료를 사용하여 사용하여 본 실시예의 슬러리를 제조하였다. 물 20 g, 50 % 시트르산 용액 1 g, TEA 2.6 g 및 AMP 1.3 g(즉 알콜아민 3.9 g)으로 구성되는 예비 혼합된 계면활성제를 개별적으로 제조하였다. 상기에서 기술한 "X" 방법으로 제조한 알루미늄 페이스트를 여과한 후, 전단 변형시켜 알루미나 16.8 g, 유리 수 58.0 g, 수화 물 8.2 g으로 이루어진 농후한 자유 유동 슬러리를 수득하였다. 물 약 39 g을 IKA 혼합기가 장착된 용기에 가하였다. 이어서, 기재  $TiO_2$  안료(500 g)를 알루미나 슬러리( $TiO_2$  고체의 중량을 기준으로 하여 3.3 중량 %) 및 계면활성제 예비 혼합물과 함께 이 용기에 가하였다. 슬러리 고체 및 정도가 증가함에 따라 첨가 속도를 감소시켜 pH 약 8.6에서  $TiO_2$  고체 83 %를 함유하는 슬러리를 생성시켰다. 5 분 동안 지속적으로 교반하여 균질한 탈응집된 슬러리를 수득하였다. 이어서, 물 42 g을 가하여 슬러리를 약 76 중량%의  $TiO_2$  고체까지 희석하였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

#### 〈실시예 5〉

이 실시예에서는, 상기에 언급한 바와 같은 글라에저의 미국 특허 제4,214,913호에 기술한 바와 같이  $TiCl_4$  및  $Al_2O_3$ 와 함께 보조산화제로서  $PCl_3$ 를 사용하는 표준 염화물법으로 제조한 기재  $TiO_2$  안료를 사용하여 약 0.3 중량%의  $P_2O_5$ 를 갖는 기재  $TiO_2$  안료를 수득하였다. 이 기재 안료를 더욱 탈응집시켰고, 이는 개선된 슬러리 가공 특성을 가질 것이라고 여겨진다. 우선, 기재 안료를 사출-처리하였다. 이어서,

사출-처리된 기재  $TiO_2$  안료를 사용하여 상기 실시예 4에 기술한 바와 같은 유사한 공정에 따라 슬러리를 제조하였다.

물 20 g, 50 % 시트르산 용액 5 g, TEA 10.7 g 및 AMP 5.3 g(즉 알콜아민 16 g)으로 구성되는 예비 혼합된 계면활성제를 개별적으로 제조하였다. 물 약 78 g을 IKA 혼합기가 장착된 용기에 가하였다. 상기에서 기술한 "X" 방법으로 제조한 알루미늄 페이스트를 여과한 후, 전단 변형시켜 알루미나 81.1 g, 수화물 8.2 g으로 이루어진 농후한 자유 유동 슬러리를 수득하였다. 물 약 80 g을 IKA 혼합기가 장착된 용기에 가하였다. 이어서, 사출-처리된 기재  $TiO_2$  안료(2,500 g)를 알루미나 슬러리( $TiO_2$  고체의 중량을 기준으로 하여 3.3 중량 %) 및 계면활성제 예비 혼합물과 함께 이 용기에 가하였다. 슬러리 고체 및 점도가 증가함에 따라 첨가 속도를 감소시켜 pH 약 8.6에서  $TiO_2$  고체 82.4 %를 함유하는 슬러리를 생성시켰다. 5 분 동안 지속적으로 교반하여 균질한 탈용접된 슬러리를 수득하였다. 이어서, 물 54 g, TEA 4.9 g 및 AMP 2.4 g을 가하여 pH 8.8에서 약 76 중량%의  $TiO_2$  고체를 갖는 슬러리를 수득하였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기 표 1에 나타내었다.

〈표 1〉

실시예	CAC	C/F	브록필드 정도	레올로지
1(비교예)	0.19	2	1530cp	48cp
2(비교예)	0.18	1	250cp	13cp
3	0.00	17	1326cp	48cp
4	0.00	17	598cp	21cp
5	0.03	10	700cp	34cp

표 1은 무정형 알루미나를 사용하여 슬러리를 제조하였을 때  $TiO_2$  슬러리의 광내구성의 개선을 나타낸다. 사출-처리된 (IT) 기재  $TiO_2$  안료를 사용하면 광내구성에 현저한 효과를 나타내지는 않았으나, 슬러리의 가공이 용이하게 되었고 최종 슬러리 생성물이 개선된 레올로지를 지녔다.

〈실시예 6A(비교예)〉

하기와 같은 방식으로  $TiO_2$  슬러리를 제조하였다:

1. 물 100 g, AMP 0.8 g 및 50 중량 %의 시트르산 용액 1.0 g을 1 L 비이커에 가하였다.
2. 물 10 g, AMP 3.2 g 및 50 중량 %의 시트르산 용액 4.0 g을 개별적인 비이커에 가하여 계면활성제 예비 혼합물을 형성시켰다.
3. 실시예 2에 기술한 방식으로 제조한 기재  $TiO_2$  안료 500 g을 오븐 건조에 의하여 제거되지 않는 약 33 %의 수화 물을 포함하는  $TiO_2$  고체 중량을 기준으로 하여 3 중량 %의 건조 알루미나를 생성시키는 상기에서 기술한 "Y" 방법으로 제조한 건조 무정형 알루미나 15 g과 건조 블렌딩하였다. 따라서, 순수한 알루미나의 양은  $TiO_2$  고체의 중량을 기준으로 하여 1.9 중량 %였다. 블렌드를 5 개의 동일한 단위로 나누었다.
4. 고속 혼합기를 사용하여, 안료/알루미나 블렌드 단위 중 하나를 단계 1의 비이커에 가하였다.
5. 혼합을 지속하면서, 계면활성제 예비 혼합물 1/4를 가한 후, 안료/알루미나 블렌드 중 또 다른 단위를 가하였다. 이러한 첨가를 3 회 반복하여 모든 계면활성제 예비 혼합물 및 안료/알루미나를 소비하였다. AMP를, 필요한 만큼, 추가로 가하여 pH를 7.0 이상으로 유지하였다. 생성된 슬러리는  $TiO_2$  80 중량 %를 가졌고, pH는 7.2 였다.
6. 고속 혼합을 추가로 30 분 동안 지속하였다.
7. 이어서, 물 및 AMP를 가하여 슬러리를  $TiO_2$  72 중량 % 및 pH 9.0으로 조정하였다.
8. 최종 슬러리를 스크리닝하여 그릿을 제거하였다.

생성된 슬리리의 특성을 하기 표 2에 나타내었다.

〈실시예 6B(비교예)〉

슬러리에 가한 무정형 알루미나의 양이 오븐 건조에 의하여 제거되지 않는 수화 물 약 33 %를 포함하는  $TiO_2$ 의 중량을 기준으로 하여 2 중량 %의 건조 알루미나를 제공하는 것을 제외하고, 실시예 6A에 기술한 바와 같은 동일한 방식으로  $TiO_2$  슬러리를 제조하였다. 따라서, 순수한 알루미나의 양은  $TiO_2$  고체의 중량을 기준으로 하여 1.3 중량 %였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기의 표 2에 나타내었다.

〈실시예 6C(비교예)〉

슬러리에 가한 무정형 알루미나의 양이 오븐 건조에 의하여 제거되지 않는 수화 물 약 33 %를 포함하는  $TiO_2$ 의 중량을 기준으로 하여 1 중량 %의 건조 알루미나를 제공하는 것을 제외하고, 실시예 6A에 기술한 바와 같은 동일한 방식으로  $TiO_2$  슬러리를 제조하였다. 따라서, 순수한 알루미나의 양은  $TiO_2$  고체의 중량을 기준으로 하여 0.67 중량 %였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기의 표 2에 나타내었다.

〈실시예 6D(비교예)〉

슬러리에 무정형 알루미나를 가하지 않는 것을 제외하고, 실시예 6A에 기술한 바와 같은 동일한 방식으로

$TiO_2$  슬러리를 제조하였다. 생성된 슬러리의 특성을 하기의 표 2에 나타내었다.

〈표 2〉

실시예	알루미나 중량 %	C/F	CAC
6A(비교예)	1.90	4	0.09
6B(비교예)	1.30	3	0.17
6C(비교예)	0.67	2	0.22
6D(비교예)	0.00	1	0.38

비교예(6A-6D)는 알루미나 코팅의 중량 %를 증가시킴으로써 광내구성은 증진되나, 이 광내구성은 여전히 이를 비교예중에 사용되는 수준에서는 허용가능하지 않다는 사실을 나타낸다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

무정형 알루미나,  $TiO_2$  안료 입자, 물 및 1 종 이상의 분산제를 혼합하여, 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 중량 % 이상의  $TiO_2$  고체 및  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 중량 % 이상의 알루미나를 포함하는 광내구성 수성  $TiO_2$  안료 슬러리를 제조하는 단계를 포함하는, 광내구성 수성 이산화 티타늄 안료 슬러리의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 슬러리가 그의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 내지 약 88 중량 %의  $TiO_2$  고체를 포함하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 슬러리가  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 내지 약 5 중량 %의 알루미나를 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 분산제가 시트르산, 폴리아크릴레이트, 트리에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 모노이소프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 슬러리의 pH가 약 6.0 내지 약 9.0 범위의 수준인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 슬러리를 제조하기 위하여 사용되는  $TiO_2$  입자가 금홍석 형태인 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 금홍석형  $TiO_2$  입자가 약 0.1 내지 약 0.5 중량 %의  $P_2O_5$ 를 포함하는 코팅을 갖는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 슬러리를 제조하기 위하여 사용되는  $TiO_2$  입자가 예추석 형태인 방법.

#### 청구항 9

a) 무정형 알루미나,  $TiO_2$  안료 입자, 물 및 1 종 이상의 분산제를 혼합하여, 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 중량 % 이상의  $TiO_2$  고체 및  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 중량 % 이상의 알루미나를 포함하는 광내구성 수성  $TiO_2$  슬러리를 제조하는 단계,

b) 단계 a)에서 제조된 슬러리를  $TiO_2$  고체 함량이 약 78 중량 % 이하가 되도록 희석하는 단계

를 포함하는 광내구성 수성 이산화 티타늄 안료 슬러리의 제조 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 단계 a)에서 제조된 슬러리가 그의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 내지 약 88 중량 %의  $TiO_2$  고체를 포함하는 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 단계 a)에서 제조된 슬러리가  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 내지 약 5 중량 %의 알루미나를 포함하는 방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서, 단계 b)에서 제조된 슬러리가  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 68 내지 약 78 중량 %의  $TiO_2$  고체를 포함하는 방법.

#### 청구항 13

제9항에 있어서, 분산제가 시트르산, 폴리아크릴레이트, 트리에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 모노이소프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 슬러리의 pH가 약 6.0 내지 약 9.0 범위의 수준인 방법.

#### 청구항 15

a) 무정형 알루미나,  $TiO_2$  안료 입자, 물 및 1 종 이상의 분산제를 혼합하여, 슬러리의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 중량 % 이상의  $TiO_2$  고체 및  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 중량 % 이상의 알루미나를 포함하는 광내구성 수성  $TiO_2$  슬러리를 제조하는 단계,

b) 단계 a)에서 제조된 슬러리를  $TiO_2$  고체 함량이 약 78 중량 % 이하가 되도록 희석하는 단계,

c) 슬러리를 스크리닝하여 임의의 그릿을 제거하는 단계, 및

d) 슬러리를 매질-분쇄하여  $TiO_2$  입자의 크기를 감소시키는 단계

를 포함하는 광내구성 수성 이산화 티타늄 안료 슬러리의 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 단계 a)에서 제조된 슬러리가 그의 총 중량을 기준으로 하여 약 78 내지 약 88 중량 %의  $TiO_2$  고체를 포함하는 방법.

#### 청구항 17

제15항에 있어서, 단계 a)에서 제조된 슬러리가  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 3 내지 약 5 중량 %의 알루미나를 포함하는 방법.

#### 청구항 18

제15항에 있어서, 단계 b)에서 제조된 슬러리가  $TiO_2$  고체의 총 중량을 기준으로 하여 약 68 내지 약 78 중량 %의  $TiO_2$  고체를 포함하는 방법.

#### 청구항 19

제15항에 있어서, 분산제가 시트르산, 폴리아크릴레이트, 트리에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 모노이소프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 슬러리의 pH가 약 6.0 내지 약 9.0 범위 수준인 방법.

#### 도면

## 도면1

