(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월12일
(11) 등록번호 10-1665258
(24) 등록일자 2016년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/00 (2006.01) *C09C 1/36* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09C 1/0084 (2013.01)
C09C 1/3661 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0098235
(22) 출원일자 2015년07월10일
심사청구일자 2015년07월10일
(56) 선행기술조사문헌
US04097300 A*
JP2010150087 A
JOURNAL OF METALS, MATERIALS AND MINERALS(2013)
JOURNAL OF APPLIED PHYSICS(2006)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호
조덕연
충청남도 공주시 신금1길 72, 301동 404호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **무기 안료 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지한 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 천연 뇌록과 명도, 채도 및 분광반사율이 매우 흡사하여 뇌록을 대체할 수 있는 무기 안료로 사용 가능하다.

대 표 도 - 도3



(72) 발명자

안병찬

경기도 과천시 별양로 180, 805동 203호

도진영

경상북도 경주시 북성로29번길 6-11

정종미

서울특별시 종로구 자하문로17길 12-7

명 세 서

청구범위

청구항 1

타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지한 무기 안료로, 상기 코발트의 함량이 칼슘의 함량보다 많은 무기 안료로,

상기 칼슘은 코발트 몰 수에 대하여 0.2 내지 1의 몰비로 포함되며,

상기 안료는 뇌록 대체용인 것을 특징으로 하는 무기 안료.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 타이타니아 담체는 루틸(rutile) 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 안료.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 칼슘은 코발트 몰 수에 대하여 0.3 내지 0.7의 몰비로 포함되는 것을 특징으로 하는 무기 안료.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 무기 안료는 50 내지 200㎚의 구형의 입자이며, 상기 구형의 입자가 10 내지 15㎛의 크기로 응집되어 있는 것을 특징으로 하는 무기 안료.

청구항 6

(1)소성된 타이타니아를 물에 용해 후 가열하여 타이타니아 용액을 제조하는 단계;

(2)코발트 전구체 및 칼슘 전구체를 물에 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

(3)상기 타이타니아 용액 및 전구체 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액을 pH 8 내지 10으로 유지시키는 단계; 및

(4)상기 pH 8 내지 10로 유지된 용액을 필터, 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 무기 안료 제조방법으로,

상기 칼슘은 코발트 몰 수에 대하여 0.2 내지 1의 몰비로 포함되며,

상기 무기 안료는 뇌록 대체용인 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 (1)단계의 소성된 타이타니아는 아나타제(anatase) 상인 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 (1)단계의 소성은 400 내지 500℃의 온도에서 4 내지 6시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서, 상기 타이타니아 용액은 물 총 중량에 대하여, 소성된 타이타니아를 1 내지 2 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서, 상기 코발트 전구체는 염화 코발트, 코발트 아세테이트 및 질산 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고,

상기 칼슘 전구체는 염화 칼슘, 칼슘 아세테이트, 질산 칼슘 및 산화 칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 코발트 전구체는 염화 코발트이며, 상기 칼슘 전구체는 염화 칼슘인 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 12

청구항 6에 있어서, 상기 코발트 전구체는 소성된 타이타니아 총 중량에 대하여 5 내지 15 중량%의 코발트 금속을 포함하는 코발트 전구체의 중량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 13

청구항 6에 있어서, 상기 칼슘 전구체는 코발트 전구체 중 코발트 총 몰수에 대하여 0.3 내지 0.7의 칼슘 몰비를 포함하는 칼슘 전구체로 포함되는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 14

청구항 6에 있어서, 상기 (4)단계의 소성은 600 내지 1000℃의 온도로 30분 내지 1시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 15

청구항 6에 있어서, 상기 (4)단계의 소성 후 타이타니아 담체는 루틸(rutile) 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

청구항 16

청구항 6에 있어서, 상기 무기 안료는 50 내지 200㎚의 구형의 입자이며, 상기 구형의 입자가 10 내지 15㎛의 크기로 응집되어 있는 것을 특징으로 하는 무기 안료 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 무기 안료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$) 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 경상북도 포항시 뇌성산의 현무암질 화산쇄설암에서 주로 산출되는 뇌록석은 예로부터 전통 단청 가칠의 바탕재로 사용되어왔다. 상기 전통 단청 가칠의 바탕재로 사용되는 뇌록은 셀라도나이트(celadonite)로 이루어진 철, 마그네슘 및 칼륨의 화합물로 명확한 화학식이 규명되지 않았으며, 금속의 함유량이 매우 다양하다. 또한, 국내 생산량이 매우 적고, 고가의 가격대가 형성되어 있어 이를 계속 사용하기엔 비용 측면에서 많은 문제점이 따른다.

[0003] 일반적으로, 뇌록석을 안료로 사용하기 위하여 수비 및 연마의 가공과정을 거친 뒤, 입자를 균일화시키고 콜라겐 성분의 아교액과 적절히 혼합하는 과정을 거쳐 가칠의 바탕재로 사용하였다.

[0004] 옛 문화재들의 경우, 상기와 같은 가공과정을 거쳐 만들어진 뇌록을 가칠의 바탕재로 사용하였으나, 현재 수비, 연마 및 입자의 균일화 방법에 대한 문헌이 전해져 내려오지 않아 이를 재현하는데 어려움이 따른다. 특히, 뇌록 입자의 평균 크기가 달라질수록 분광반사율이 달라져 서로 다른 밝기 차이가 나타나므로, 옛 문화재에서 검

출된 뇌록과 입도 크기가 같은 대체 안료 합성이 필요한 상황이다.

[0005] 현재, 뇌록을 대체하기 위한 채색 안료로 외국에서 수입되는 프탈로시아닌 그린과 울트라마린 블루 안료를 혼합하여 채색하나, 가격이 높으며 명도가 상당히 높아 우리나라 고유 바탕재의 은은한 색감을 구현하기 힘들며, 프탈로시아닌계 안료는 유기 화합물로 내광성, 내후성 및 내구성이 떨어지는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있는 뇌록의 대체 안료가 필요한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 천연 뇌록을 대체하기 위한 무기 안료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 천연 뇌록을 대체하기 위한 무기 안료의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명은 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지한 무기 안료로, 상기 코발트의 함량이 칼슘의 함량보다 많은 무기 안료를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 (1)소성된 타이타니아를 물에 혼합 후 가열하여 타이타니아 용액을 제조하는 단계;

[0012] (2)코발트 전구체 및 칼슘 전구체를 물에 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0013] (3)상기 타이타니아 용액 및 전구체 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액을 pH 8 내지 10으로 유지시키는 단계;

[0014] (4)상기 pH 8 내지 10으로 유지된 용액을 필터, 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 상기 본 발명의 무기 안료 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 무기 안료는 천연 뇌록과 명도가 매우 유사하며, 내광성이 우수한 특성을 지니고 있어 천연 뇌록을 대체할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 무기 안료는 입도가 낮아 아교액과 혼합 및 분산이 용이하다.

[0017] 또한, 본 발명의 무기 안료는 염가의 시약으로 제조하여 가격 경쟁력을 높일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 무기 안료 제조방법으로 무기 안료를 대량 생산할 수 있으며, 무기 안료의 순도를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 뇌록석의 평균 입자 크기별 분광반사율을 측정한 그래프이다.

도 2는 실시예 1의 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$)의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 실시예 1의 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$)의 발색 사진이다.

도 4는 비교예 1의 무기 안료($CoO/MgO@TiO_2$)의 발색 사진이다.

도 5는 비교예 2의 무기 안료($CoO/ZnO@TiO_2$)의 발색 사진이다.

도 6은 아나타제 상의 타이타니아(TiO_2)의 SEM 사진이다.

도 7은 실시예 1의 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$)의 SEM 사진이다.

도 8은 비교예 1의 무기 안료($CoO/MgO@TiO_2$)의 SEM 사진이다.

도 9는 비교예 2의 무기 안료($CoO/ZnO@TiO_2$)의 SEM 사진이다.

도 10은 아나타제 상의 타이타니아(TiO_2), 실시예 1($CoO/CaO@TiO_2$), 비교예 1($CoO/MgO@TiO_2$) 및 비교예 2($CoO/ZnO@TiO_2$)의 무기 안료의 XRD 그래프이다.

도 11은 천연 뇌록 분말의 색도 분석 결과이다.

도 12는 실시예 1의 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$)의 색도 분석 결과이다.

도 13은 비교예 1의 무기 안료($CoO/MgO@TiO_2$)의 색도 분석 결과이다.

도 14는 비교예 2의 무기 안료($CoO/ZnO@TiO_2$)의 색도 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0021] 본 발명은 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지하여 소성시킨 무기 안료로, 상기 코발트의 함량이 칼슘의 함량보다 많은 무기 안료에 관한 것이다.

[0022] 상기 무기 안료는 $CoO/CaO@TiO_2$로 표시될 수 있다.

[0023] 뇌록은 전통단청 가칠의 바탕재로 사용되어 온 안료로, 상기 뇌록은 수비 및 연마의 가공과정을 거친 뒤, 입자를 균일화시키고 아교액과 혼합하여 가칠에 사용하였다.

[0024] 그러나 현재 수비, 연마 및 입자 균일화 과정에 관한 문헌이 전해 내려오지 않아 이를 대체하기 위한 안료가 필요한 상황이다.

[0025] 기존에는 상기 뇌록을 대체하기 위하여 유기 안료인 프탈로시아닌 그린 및 울트라마린 블루 안료를 혼합하여 사용하였으나, 가격이 높으며, 내광성 및 내후성이 우수하지 못하며, 명도가 매우 높아 우리나라 고유 바탕재의 은은한 색감을 구현하기 힘든 문제가 있다.

[0026] 전통단청 가칠의 바탕재로 사용된 뇌록의 입도 및 색상도는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0027]

시료명(사찰/건물)	입도(㎛)	뇌록 색상도		
		L*	a*	b*
직지사 소조사천왕 내부출토 뇌록분말	0.5~15	50.69	-5.50	11.02
직지사 박물관 내 벽화 1	5~15	62.30	-7.96	7.88
직지사 박물관 내 벽화 2	0.5~15	62.81	-7.75	8.98
불국사 대웅전	0.5~10	46.39	-7.32	11.16
백율사 대웅전	0.5~5	49.42	-5.76	9.81
기림사 대적광전	0.5~10	50.45	-11.51	12.38
운문사 대웅보전	0.5~10	54.26	-12.39	6.63

[0028] 상기 표 1에서 red vs. green을 의미하는 a값에서 음의 값을 보였으며, yellow vs. blue를 나타내는 b값에서 약 10 정도의 높지 않은 값을 보였다. 이는 CIE 색도도의 중앙에 위치하는 값으로 뇌록 고유의 색상을 의미하는 것이다.

[0029] 또한, 뇌록의 평균 입자 크기에 따른 분광반사율은 입자 크기에 따라 분광반사율 피크(peak)의 차이가 조금씩 나타났으며, 약 500 내지 550nm 부근에서 피크가 관찰되었다. 또한, 피크의 형태가 날카롭지 않으며, 넓은 범위

의 형태로 나타났으며, 이를 통해서 뇌록은 여러 파장대의 빛을 반사하여 우리나라 고유 바탕재의 은은한 빛을 나타낼 수 있는 것을 알 수 있다(도 1).

[0030] 따라서, 본 발명에서는 상기 문제점을 해결할 수 있으며, 상기 뇌록의 특성과 가장 유사한 채도, 명도 및 분광반사율을 가지는 뇌록을 대체할 수 있는 무기 안료를 제공하고자 한다.

[0031] 본 발명의 무기 안료는 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지하여 소성시킨 것이다.

[0032] 뇌록의 특성을 만족시키기 위하여 타이타니아 담체를 사용하였으며, 일반적인 토질의 구성 성분인 실리카 또는 알루미나 담체는 결정 특유의 반짝임 현상으로 본 발명에서는 제외하였다.

[0033] 소성 전의 타이타니아 담체는 얇은 판 형태의 아나타제(anatase) 상이며, 상기 아나타제 상 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘 금속을 담지 후 소성한다.

[0034] 상기 코발트 금속을 담지함으로써 푸른색 계열을 나타낼 수 있으며, 상기 칼슘 금속을 담지함으로써 푸른색 계열의 채도를 청록색에 가깝게 할 수 있어 뇌록의 색과 가장 유사한 색을 낼 수 있다.

[0035] 상기 코발트 및 칼슘 금속은 전구체 형태로 담지된다.

[0036] 상기 코발트 전구체는 염화 코발트, 코발트 아세테이트 및 질산 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 바람직하게는 염화 코발트를 포함한다.

[0037] 상기 칼슘 전구체는 염화 칼슘, 칼슘 아세테이트, 질산 칼슘 및 산화 칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 바람직하게는 염화 칼슘을 포함하여 가격 경쟁력을 확보할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 코발트 전구체 및 칼슘 전구체는 동일한 종류의 염을 사용하는 것이 바람직하며, 그에 따라 다른 종류의 염에 의한 오염을 방지할 수 있다.

[0039] 본 발명에서는 염화 코발트 및 염화 칼슘을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0040] 상기 코발트는 칼슘보다 함량이 많으며, 보다 자세하게는 칼슘은 코발트 몰 수에 대하여 0.2 내지 1의 몰비로 포함되며, 바람직하게는 0.3 내지 0.7의 몰비로 포함된다.

[0041] 상기 소성은 600 내지 1000℃의 온도로 30분 내지 1시간 동안 이루어지며, 상기 소성 과정을 거쳐 아나타제 상의 타이타니아 담체가 가장 안정한 상인 루틸(rutile) 상으로 상 변화가 일어나며, 소성 후, 타이타니아 담체는 아나타제 상과 루틸 상이 공존한다.

[0042] 따라서, 본 발명의 무기 안료의 타이타니아 담체는 루틸 상을 포함한다.

[0043] 오랜 시간 열 또는 빛에 노출되어야 하는 전통단청 가칠의 바탕재로 사용되는 안료의 특성상 안정성은 필수적인 요소이다. 상기 루틸 상의 타이타니아는 가장 안정한 상이므로, 본 발명의 무기 안료는 열 또는 빛에 노출되어도 안정성을 나타낼 수 있어 뇌록을 대체할 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명의 무기 안료는 50 내지 200㎚의 구형의 입자이며, 상기 구형의 입자가 10 내지 15㎛의 크기로 응집되어 있다.

[0045] 상기 응집의 크기는 기존 문화재에 사용된 뇌록과 유사한 크기이므로 상기 뇌록과 유사한 분광반사율을 나타내므로 뇌록을 대체할 수 있는 무기 안료로 사용 가능하다.

[0046] 즉, 본 발명의 무기 안료는 뇌록 대체용인 것을 특징으로 한다.

[0047] 또한, 상기 뇌록 대체용 무기 안료를 아교액에 혼합 및 분산하면 응집의 크기를 감소시킬 수 있어 착색력 및 은폐력을 더욱 높일 수 있다. 특히, 상기 무기 안료를 나무에 채색할 때, 나무의 붉은색 빛을 제거하는 은폐력에 큰 효과를 나타낼 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명은

[0049] (1)소성된 타이타니아를 물에 용해 후 가열하여 타이타니아 용액을 제조하는 단계;

[0050] (2)코발트 전구체 및 칼슘 전구체를 물에 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

[0051] (3)상기 타이타니아 용액 및 전구체 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액을 pH 8 내지 10으로 유지시키는 단계; 및

[0052] (4)상기 pH 8 내지 10으로 유지된 용액을 필터, 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 상기 본 발명의 무기안료 제조방법에 관한 것이다.

[0053] 상기 (1)단계는 담체로 사용되는 타이타니아 용액을 제조하는 단계이다.

[0054] 상기 타이타니아는 400 내지 500℃의 온도에서 4 내지 6시간 동안 소성된 아나타제 상의 타이타니아이다.

[0055] 상기 타이타니아 용액은 아나타제 상의 타이타니아를 물 총 중량에 대하여 1 내지 2 중량%로 포함한 용액이다.

[0056] 상기 제조된 타이타니아 용액을 60 내지 100℃의 온도로 가열한다.

[0057] 상기 (2)단계는 코발트 전구체 및 칼슘 전구체 용액을 제조하는 단계이다.

[0058] 상기 전구체 용액은 0.01 내지 0.03mol/L 의 농도로 제조하며 0℃에서 물과의 용해도를 고려하여 10 내지 15mL의 용액에 충분히 해리시켜 제조한다.

[0059] 상기 코발트 전구체는 염화 코발트, 질산 코발트 및 산화 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 바람직하게는 염화 코발트를 포함한다.

[0060] 상기 코발트 전구체는 소성된 타이타니아 총 중량에 대하여 5 내지 15 중량%의 코발트 금속을 포함하는 코발트 전구체의 중량으로 포함되며, 바람직하게는 7 내지 12 중량%로 포함된다.

[0061] 상기 코발트의 중량이 5 중량% 미만으로 포함되면 무기 안료의 발색이 타이타니아의 흰색 발색과 유사해지며, 15 중량%를 초과하여 포함되면 최종 공침시 염이 타이타니아에 모두 분산되지 않아 시료가 낭비된다.

[0062] 또한, 상기 칼슘 전구체는 염화 칼슘, 칼슘 아세테이트, 질산칼슘 및 산화칼슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 바람직하게는 염화 칼슘을 포함하여 가격 경쟁력을 확보할 수 있다.

[0063] 상기 칼슘 전구체는 코발트 전구체 중 코발트 총 몰수에 대하여 0.2 내지 1의 칼슘 몰비를 포함하는 칼슘 전구체로 포함되며, 바람직하게는 0.3 내지 0.7의 몰비로 포함된다.

[0064] 상기 칼슘의 몰비가 0.2 미만으로 포함되면 청색계열 무기안료의 발색이 나타나 뇌록을 대체하는 무기안료로 사용할 수 없으며, 1을 초과하여 포함되면 무기안료의 발색이 지나치게 높은 명도로 증가한다.

[0065] 또한, 상기 코발트 전구체 및 칼슘 전구체는 동일한 종류의 염을 사용하는 것이 바람직하며, 그에 따라 다른 종류의 염에 의한 오염을 방지할 수 있다.

[0066] 본 발명에서는 염화 코발트 및 염화 칼슘을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0067] 상기 (3)단계는 상기 (1)단계의 타이타니아 용액 및 상기 (2)단계의 전구체 용액을 혼합하고, 상기 혼합 용액을 pH 8 내지 10으로 유지시키는 단계이다.

[0068] 상기 (1)단계의 타이타니아 용액 및 상기 (2)단계의 전구체 용액을 혼합함으로써 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지할 수 있다.

[0069] 또한, 상기 혼합 용액의 pH를 8 내지 10으로 유지시켜주며, 바람직하게는 pH 9로 유지시켜준다.

[0070] pH를 유지함으로써 음이온을 제외한 전구체 양이온을 별도의 추가 공정 없이 타이타니아에 골고루 도포시킬 수 있다. 만약, 상기 pH를 상기 범위로 유지하지 못한다면 전구체 양이온들이 용매로 떨어져나가거나 타이타니아가 용해될 수 있다.

[0071] 상기 pH 유지에 사용되는 용액은 그 종류를 특별히 한정하지는 않으나, 바람직하게는 수산화 나트륨 용액을 사용하여 pH를 유지시켜 준다.

[0072] 상기 (4)단계는 상기 pH 8 내지 10으로 유지된 용액을 필터, 건조 및 소성하는 단계이며, 상기 과정을 거쳐 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 무기 안료를 제조할 수 있다.

[0073] 상기 용액을 필터함으로써 코발트 전구체 및 칼슘 전구체의 음이온을 제거할 수 있으며, 이때 사용되는 세척 용액은 물이다.

[0074] 상기 필터 후, 건조 과정을 거치며, 그 후 600 내지 1000℃의 온도로 30분 내지 1시간 동안 소성 과정을 거쳐 최종적으로 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$)를 제조할 수 있다.

[0075] 소성 과정을 거쳐 아나타제 상의 타이타니아 담체가 가장 안정한 상인 루틸 상으로 상 변이가 일어나며, 소성 후 상기 타이타니아 담체는 아나타제 상 및 루틸 상이 공존하고 있다.

[0076] 상기 소성 온도가 600℃ 미만이면 루틸 상으로 상 변이가 이루어지지 않아 공침 후의 갈색 발색 그대로를 유지하며, 1000℃를 초과하면 코발트 전구체 및 칼슘 전구체가 표면에서 응집현상이 일어나 발색의 균일도가 달라지게 된다. 특히, 상기 소성 시간에서 800℃까지 서서히 승온시키면 루틸 상의 상 변이가 일어나며, 승온 속도는 10℃/분 이하가 바람직하다.

[0077] 소성 후의 타이타니아 담체는 아나타제 상에서 루틸(rutile) 상으로 상 변이가 일어나며, 그에 따라 상기 무기 안료가 열 및 빛에 노출되더라도 안정하게 유지될 수 있다.

[0078] 상기 제조방법으로 제조된 무기 안료는 50 내지 200nm의 구형의 입자이며, 상기 구형의 입자가 10 내지 15㎛의 크기로 응집되어 있다.

[0079] 상기 응집의 크기는 기존 문화재에 사용된 뇌록과 유사한 크기이므로 상기 뇌록과 유사한 분광반사율을 나타내므로 뇌록을 대체할 수 있는 무기 안료로 사용 가능하다.

[0080] 즉, 본 발명의 무기 안료는 기존 문화재에 사용된 뇌록과 매우 유사한 분광반사율, 채도 및 명도를 나타낼 수 있어 상기 뇌록을 대체하여 사용할 수 있다.

[0081] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0082] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0083] **<무기 안료 제조>**

[0084] **실시예 1. $CoO/CaO@TiO_2$의 제조**

[0085] 400℃의 온도에서 4시간 동안 소성한 아나타제(anatase) 상의 타이타니아(TiO_2) 5g을 300mL의 물에 혼합하여 80℃의 온도로 예열시켜 타이타니아 담체 용액을 제조하였다.

[0086] 상기 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 10 중량%의 코발트 금속을 포함하는 중량의 염화 코발트($CoCl_2$)를 물에 용해시켜 코발트 전구체 용액을 제조하였다.

[0087] 상기 염화 코발트 중 코발트 금속 총 몰수에 대하여 0.5 몰비의 칼슘을 포함하는 중량의 염화 칼슘($CaCl_2$)을 물에 용해시켜 칼슘 전구체 용액을 제조하였다.

[0088] 상기 타이타니아 담체 용액, 코발트 전구체 용액 및 칼슘 전구체 용액을 교반하며 혼합시켰으며, 수산화 나트륨 용액(NaOH)을 적정하여 pH를 9로 유지시켰다.

[0089] 30분 동안 교반한 뒤, 상기에서 사용한 물의 10배만큼을 추가로 부어주고 필터링하여 남은 염화이온을 제거하였으며, 하룻동안 오븐에서 건조시켰다.

[0090] 건조 후, 800℃에서 30분 동안 소성시켜 루틸 상의 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘이 담지된 무기 안료($CoO/CaO@TiO_2$)를 제조하였다(도 3).

[0091] 또한, SEM을 이용하여 관찰한 결과, 약 100nm 크기의 구형의 입자이며, 상기 입자들이 응집하여 약 10㎛ 크기

로 응집되어 있는 것을 확인하였다(도 7).

[0092] **비교예 1. CoO/MgO@TiO_2의 제조**

[0093] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 염화 칼슘 대신 염화 마그네슘을 사용하여 루틸 상의 타이타니아 담체에 코발트 및 마그네슘이 담지된 무기 안료(CoO/MgO@TiO_2)를 제조하였다(도 4).

[0094] 또한, SEM을 이용하여 관찰한 결과, 약 100nm 크기의 구형의 입자이며, 상기 입자들이 응집하여 약 10㎛ 크기로 응집되어 있는 것을 확인하였다(도 8).

[0095] **비교예 2. CoO/ZnO@TiO_2의 제조**

[0096] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 염화 칼슘 대신 염화 아연을 사용하여 루틸 상의 타이타니아 담체에 코발트 및 아연이 담지된 무기 안료(CoO/ZnO@TiO_2)를 제조하였다(도 5).

[0097] 또한, SEM을 이용하여 관찰한 결과, 약 100nm 크기의 구형의 입자이며, 상기 입자들이 응집하여 약 10㎛ 크기로 응집되어 있는 것을 확인하였다(도 9).

[0098] **실험예 1. 무기 안료의 물성 분석**

[0099] **1-1. XRD 분석**

[0100] 아나타제 상의 타이타니아(TiO_2), 상기 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료의 XRD를 분석하였다.

[0101] XRD 분석 결과, 상기 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료는 타이타니아의 아나타제 상 및 루틸 상이 공존하고 있으며, 특히 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2)의 무기 안료의 코발트 및 칼슘 원소의 피크가 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있었다(도 10).

[0102] **1-2. ICP-AES 분석**

[0103] 상기 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료의 ICP-AES를 분석하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0104]

Atom (molar percentage)	실시예 1 CoO/CaO@TiO_2	비교예 1 CoO/MgO@TiO_2	비교예 2 CoO/ZnO@TiO_2
Titanium(Ti)	83.84	85.16	78.26
Cobalt(Co)	15.23	14.31	14.37
Calcium(Ca)	0.93	-	-
Magnesium(Mg)	-	0.54	-
Zinc(Zn)	-	-	7.37

[0105] 상기 표 2의 결과에서, 타이타니아 담체 총 중량에 대하여 10 중량%의 코발트 금속을 담지하였을 때, 코발트 금속은 약 15% 정도의 함량을 나타냈다.

[0106] 또한, 코발트:칼슘의 몰비를 2:1로 하여 실시한 결과, 칼슘의 몰 비율은 전체의 약 1%를 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0107] **실험예 2. 무기 안료의 색도 및 내광성 측정**

[0108] 천연 뇌록 분말, 상기 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료의 색도 및 내광성(△E)을 측정하였다.

[0109] 색도를 측정하기 위하여 색도 분석을 실시(UV 0 시간)하였으며, 내광성을 측정하기 위하여 자외선을 96 시간 동안 노출(UV 96 시간)시킨 뒤, 색도도를 측정하여 내광성을 구하였으며, 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0110]

시료구분	색도(UV 0시간)			UV 96시간			내광성
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	(△E)
천연 뇌록 분말	53.41	-10.68	0.16	53.41	-10.43	0.35	1.05
실시예 1 (CoO/CaO@TiO_2)	71.42	-10.44	5.20	73.73	-9.93	5.59	2.40
비교예 1 (CoO/MgO@TiO_2)	73.00	-12.53	2.51	75.50	-11.72	2.78	2.64
비교예 2 (CoO/ZnO@TiO_2)	76.53	-7.16	-0.77	76.34	-6.80	-0.20	0.70

[0111] 상기 표 3의 결과 및 상기 천연 뇌록 분말, 상기 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료의 CIE 색도도 좌표의 결과(도 11 내지 14)에서, 천연 뇌록 분말과 비교하여 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료의 명도를 나타내는 L*값은 다소 밝은 것을 확인할 수 있었다.

[0112] 또한, 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2)의 무기 안료는 천연 뇌록 분말과 녹색도(a*)가 가장 유사하였으며, 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료는 천연 뇌록 분말과 녹색도에서 많은 차이를 보였다.

[0113] 따라서, 타이타니아 담체에 코발트 및 칼슘을 담지한 본 발명의 무기 안료(CoO/CaO@TiO_2)가 뇌록을 대체할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0114] 또한, 본 발명의 무기 안료(CoO/CaO@TiO_2)는 천연 뇌록 분말과 함께 내광성(△E)이 우수한 것을 확인할 수 있었으며, 그에 따라 햇빛에 의해 변색 및 변질될 위험성이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 또한, 기존에 뇌록을 대체하기 위해 사용한 유기 안료인 프탈로시아닌 그린 및 울트라마린 블루와 상기 실시예 1(CoO/CaO@TiO_2), 비교예 1(CoO/MgO@TiO_2) 및 비교예 2(CoO/ZnO@TiO_2)에서 제조한 무기 안료를 전색제인 아교 및 포리졸에 각각 혼합하여 바탕재인 목판에 채색하였을 때의 색도와 내광성을 측정하였으며, 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0116]

시료 구분	전색제	색도(UV 0시간)			UV 96시간			내광성
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	(△E)
프탈로시아닌그린	아교	23.02	3.21	-6.74	12.71	-9.48	-2.97	16.78
	포리졸	23.26	4.8	-7.58	18.76	-5.97	-3.65	12.32
울트라마린 블루	아교	33.54	19.82	-54.42	33.82	15.82	-47.21	8.25
	포리졸	31.05	20.78	-53.67	34.6	16.15	-47.78	8.29
실시예 1 (CoO/CaO@TiO_2)	아교	63.16	-8.47	4.57	65.01	-9.00	2.78	2.63
	포리졸	63.72	-7.76	5.85	65.06	-8.12	3.98	3.02
비교예 1 (CoO/MgO@TiO_2)	아교	64.86	-9.36	2.15	66.54	-9.88	1.25	1.98
	포리졸	60.51	-6.84	3.76	62.41	-7.14	2.81	2.15

비교예 2 (CoO/ZnO@TiO_2)	아교	63.24	-4.50	0.95	65.05	-4.75	0.15	1.99
	포리졸	59.76	-3.39	3.61	62.46	-3.87	2.58	2.93

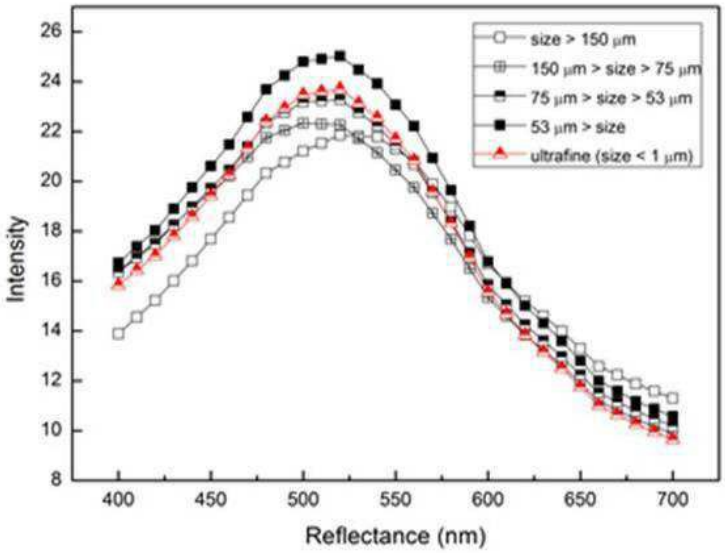
[0117] 상기 표 4의 결과에서, 기존에 사용되어 왔던 유기 안료인 프탈로시아닌 그린 및 울트라마린 블루의 내광성은 우수하지 못한 결과를 나타냈다.

[0118] 또한, 본 발명의 무기 안료(CoO/CaO@TiO_2)의 내광성은 전색제의 종류와 상관없이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

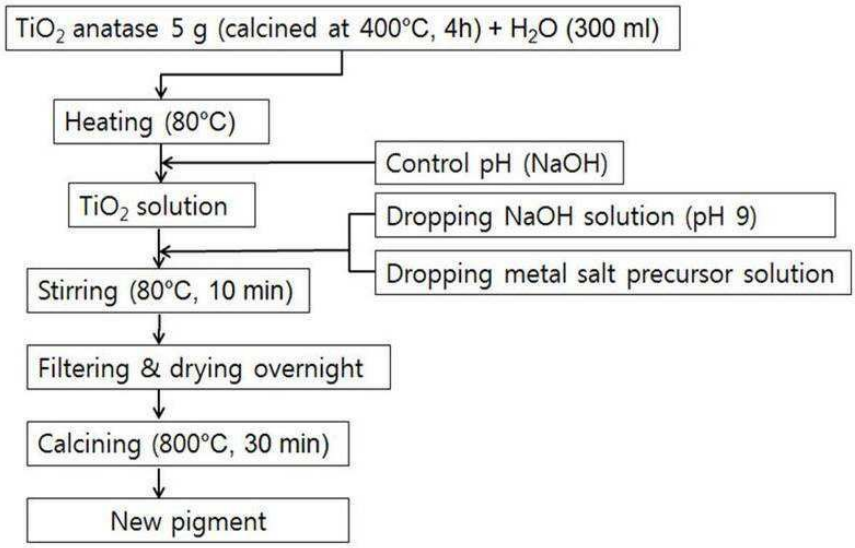
[0119] 따라서, 본 발명의 무기 안료(CoO/CaO@TiO_2)는 천연 뇌록과 가장 유사한 명도 및 채도를 나타내며, 입자의 크기도 유사하여 천연 뇌록과 유사한 분광반사율을 나타낼 수 있어, 뇌록을 대체할 수 있는 무기 안료로 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3



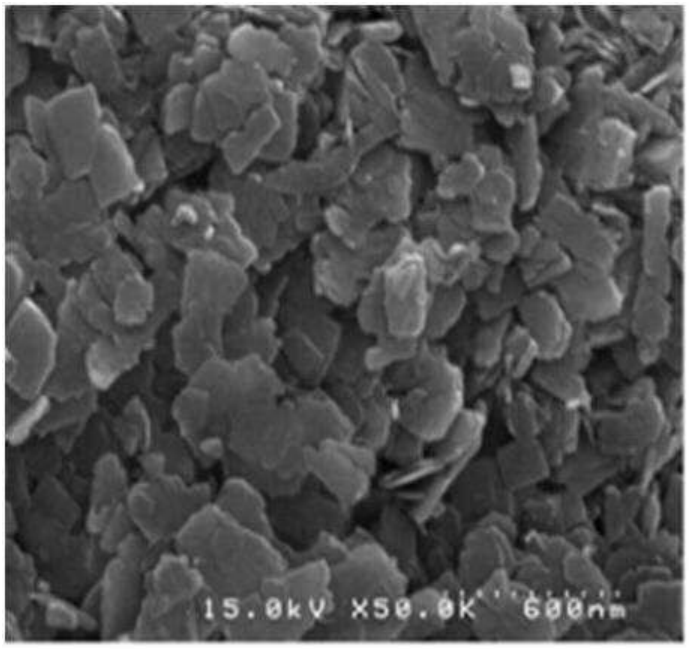
도면4



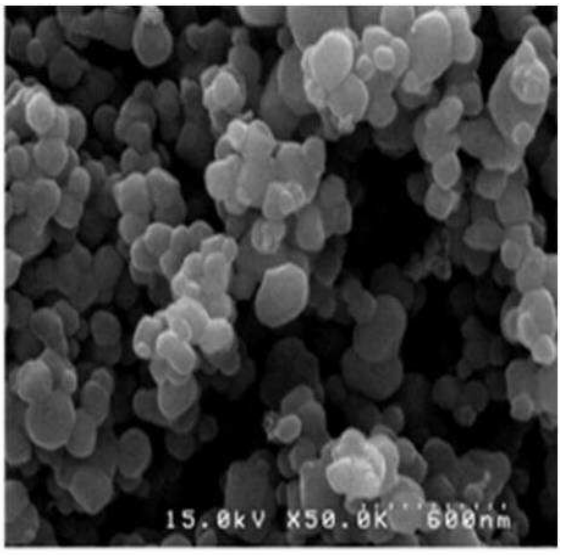
도면5



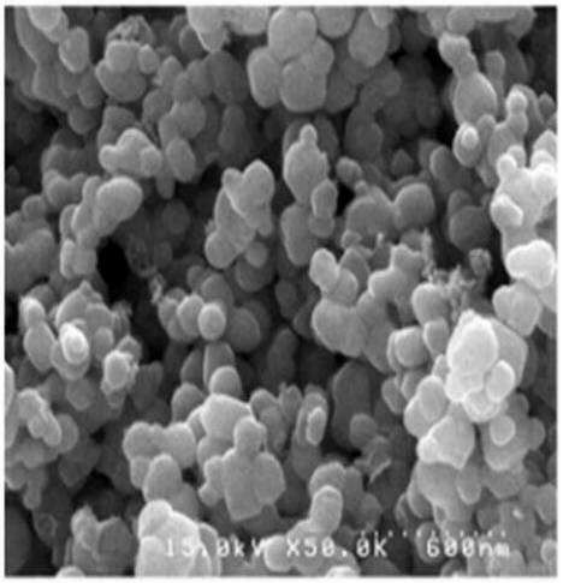
도면6



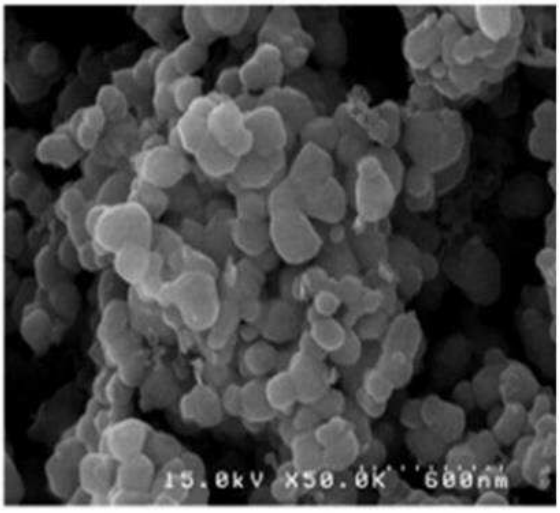
도면7



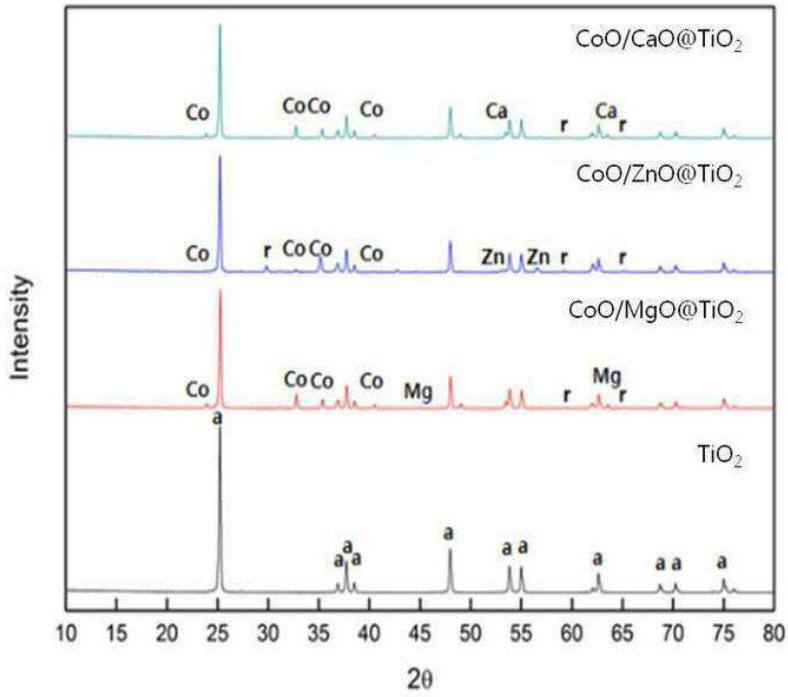
도면8



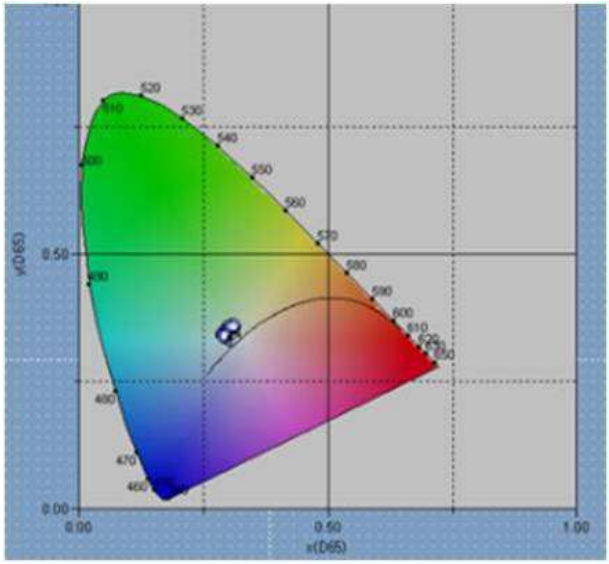
도면9



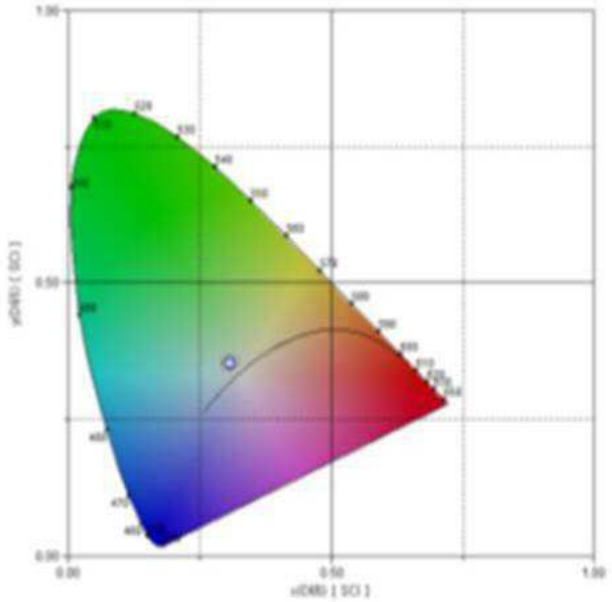
도면10


CoO/CaO@TiO2
CoO/ZnO@TiO2
CoO/MgO@TiO2
TiO2
Co
Ca
Zn
Mg
r
a
Intensity
2θ
10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80

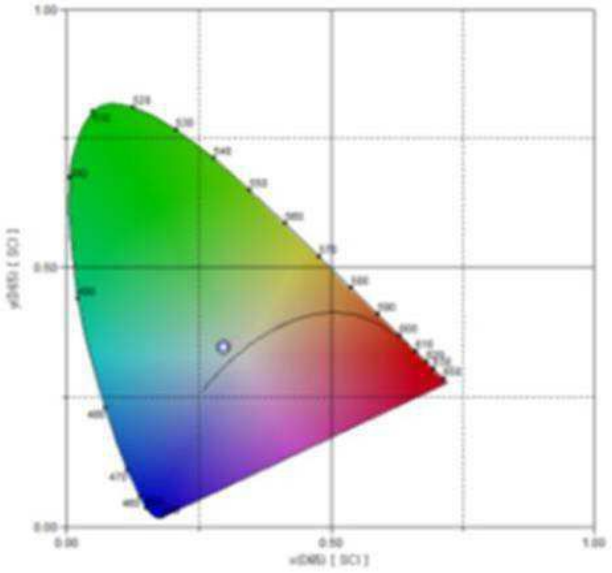
도면11


x(D65)
y(D65)
0.00
0.50
1.00

도면12



도면13



도면14

