(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09C 3/00

(45) 공고일자 2003년01월29일
(11) 등록번호 10-0363369
(24) 등록일자 2002년11월20일

(21) 출원번호 10-1994-0030985
(22) 출원일자 1994년11월24일

(65) 공개번호 특1995-0014235
(43) 공개일자 1995년06월15일

(30) 우선권주장 P4340146.5 1993년11월25일 독일(DE)

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자
크리스토프쉬미트
독일연방공화국65830크리프텔브레슬라우어스트라세25
마르가레테헤르브스키
독일연방공화국64372오베르-람스타트라이프찌거스트라세14
클라우디아자이벨
독일연방공화국64853오츠베르그하우프트스트라세3
랄프엠메르트
독일연방공화국64807디이부르그주커스트라세15
클라우스암브로시우스
독일연방공화국64807디이부르그암스클로쉬스토카우1

(74) 대리인
김창세
장성구

심사관 : 주영식

(54) 무광택안료

요약

본 발명은 소판상 무기 기재를 건식-분쇄한 후 선별하고, 하나 이상의 약한 용해성의 강하게 부착하는 무기 또는 유기 착색제를 함유하는 층을 1층 이상 적용함으로써 수득되는 고 착색강도 및 고 은폐력을 갖는 무광택 안료에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 입자크기가 15㎛ 미만인 습식-분쇄된 운모의 REM 사진이다.

제 2 도는 건식-분쇄된 무스코비트(muscovite) 운모의 REM 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 개선된 특성을 갖는 무광택 안료에 관한 것이다.

예컨대, 산화티탄 또는 산화철 등의 종래의 흡수 안료는 특정 파장 또는 파장 영역의 입사광을 흡수하고/하거나 강하게 산란시기는 보통 0.1내지 1㎛ 크기의 매우 작은 입자로 이루어지며, 이 때 착색효과는 입사광의 나머지 성분들에 기인한다.

이러한 안료는 높은 은폐력을 갖고 이들의 광학 특성을 평균 입자크기에 의해 영향을 받을 수 있다. 일반적으로, 평균 입자크기가 감소함에 따라 착색순도 및 착색강도의 증가가 관찰된다.

그러나, 이들의 광학 특성에 관한 이러한 장점들은 실제 적용 면에서 여러 심각한 단점들을 수반한다. 일반적으로, 매우 미세한 입자크기의 안료는 입자크기 감소에 따라 더 나빠지는 만족스럽지 않은 분산성을 나타낸다. 이는, 매우 미세한 입자들은 응집체를 형성하는 경향이 큰 데에 기인하는 것으로 보이며, 이러한 응집체는 다량의 에너지 및 시간을 소비하고 특별한 분산 장치를 사용하여야만 제거할 수 있다.

이러한 응집체 형성 경향은 안료 배합물의 착색 품질을 저하시키는 동시에 특정 착색 포화도를 얻기 위해 안료 배합물 내에 요구되는 안료의 양을 증가시키며, 이는 다시 배합물의 점도에 나쁜 영향을 끼친다.

따라서, 종래의 무광택 안료의 사용은 하기 경험에 의해 지배된다: 이들 안료의 광학 품질이 높을수록 가공이 더 어렵고 가공비용이 더 많이 든다 (G.D.Parfitt. Dispersion of powders in liquids, Elsevier Science Publishing Co., New York 1986 참조).

또한, 통상의 흡수 안료는 배합물의 오일 흡수능의 크고 피부 감촉이 나쁜 것이 특징이다.

통상의 무광택 안료와는 달리, 진주 광택 안료는 하나 이상의 금속 산화물층 1층 이상으로 덮여지며 소판상(platelet-like) 기재(특히 운모로 제조된)에 기초하고, 이들 소판상 기재는 평균 직경이 보통 15 내지 200㎛이다. 매끄러운 표면 및 더 큰 평균 입자 직경으로 인하여, 이들 안료는 배합물에서 실질적으로 향상된 가공성을 갖는다. 광학 특성은 고광택 및 저은폐력을 특징으로 하며, 이는 투명 또는 반-투명 기재 물질에 기인한 것이다.

통상적인 안료의 특성(고 착색 순도, 무광택)과 입자직경이 큰 안료의 우수한 가공성을 결합한 안료가 이미 문헌에 제안된 바가 있다. 즉, 예컨대 EP 0 406 657 호에는 균일하고 치밀한 금속 산화물 피복 대신에 미크론보다 작은 단위의 개별 안료 입자들을 운모 기재 상에 침착시키는 것이 제안되어 있다. 이로부터 수득된 안료(이는 또한 투명색으로 지정됨)는 미크론보다 작은 안료입자 상에서의 광산란의 증가로 진주 광택 안료와는 달리 광택을 전혀 나타내지 않으나, 진주 광택 안료와 같이 낮은 은폐력을 특징으로 한다.

따라서. 유리한 광학 특성, 특히 고 착색강도 및 높은 은폐력과 우수한 가공성 및 우수한 피부 감촉을 특징으로 하는 무광택 안료가 매우 요구되고 있다.

본 발명의 한 목적은 이 요구 조건을 크게 만족시키는 신규 안료를 제공하고자 하는 것이다. 당해 분야 숙련인은 하기 발명의 상세한 설명에서 본 발명의 또 다른 목적을 인지할 수 있을 것이다.

본 발명은 소판상 무기 기재를 건식 분쇄한 후 선별하고, 하나 이상의 약한 용해성의 강하게 부착하는 무기 또는 유기 착색제를 함유하는 층을 1층 이상 적용함으로써 수득할 수 있는 고 착색 강도 및 고 은폐력의 무광택 안료에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이들 안료를 제조하는 방법과 플라스틱, 도료, 피복제, 인쇄 배합물 및 향장제제(cosmetic preparation)에서의 안료의 용도에 관한 것이다.

운모는 천연산 무기 소판상 물질의 예이다. 운모는 또한 통상의 진주 광택 안료의 제조에도 사용된다. 이것은 운모를 습식 분쇄하고 이어서 상이한 입자크기 분포를 갖는 다수의 분획을 수득하도록 하는 방식으로 공기 분리하여 가공하는 것에 의해 이루어진다.

습식 분쇄에서는, 무기 소판상 기재 물질의 축축한 페이스트를 예컨대 서로에 대하여 이동하는 표면들 사이에서 분쇄한다. 이렇게 하여, 원래의 소판 형태를 필수적으로 유지하면서 주로 전단에 의해 기재 입자를 잘게 부순다. 제 1도는 입자크기가 15㎛ 미만인 음식 분쇄된 운모의 REM 사진을 도시하고 있다.

소판 구조를 유지하는 것은, 음식 분쇄된 운모를 금속 산화물 층으로 피복하여 얻어진 진주 광택 안료가 15㎛ 미만의 입자크기를 갖는 분획을 기재로서 사용하더라도 뚜렷한 광택을 특징으로 하게 되는 효과를 갖는다. 따라서. 예를 들어, 비교예 1에서 산화철로 피복된 15㎛ 미만의 입자크기를 갖는 운모는 비교적 높은 광택을 갖는다.

본 발명에 따라 놀랍게도, 건식 분쇄된 무기 소판상 기재 입자들은 그들의 원래의 소판 형태를 실질적으로 상실하고 무광택인 것으로 밝혀졌다. 즉, 예를 들어 볼 밀 내에서 무스코비트(muscovite) 운모를 건식 분쇄하면 필수적으로 불규칙 형상 입자로 이루어지고 광택이 없는 백색 분말이 얻어진다.

제 2 도는 건식 분쇄된 무스코비트 운모의 REM 사진을 도시하고 있다. 제 1 도의 입자크기 15㎛ 미만의 습식 분쇄된 운모의 REM 사진과 비교할 때, 건식 분쇄 된 운모(입자크기 1 내지 22㎛)의 개별 입자들이, 얻어질 안료에 광택을 부여할 매끄러운 표면을 더 이상 갖지 않는 것을 알 수 있으며 이는 기재 입자가 표면에 부착하기 때문이다.

제 2 도는 또한 한편으로 건식-분쇄된 운모의 개별 입자들이 그들의 소판상 구조를 크게 잃더라도, 다른 한편으로 특정 소판상 또는 2-차원의 긴 치수 범위가 건식-분쇄된 기재 물질 내에서 다소 유지된다는 것을 보여준다. 즉, 밝혀진 바에 의하면, 소판상이 아닌 3차원의 규칙 또는 불규칙 형상 무기 기재의 건식-분쇄로 얻어진 입자들은 2차원의 긴 치수 범위 없이 상이한 3차원의 무질서한 구조를 갖는다.

우수한 광학 특성, 특히 고 착색 강도 및 고 은폐력 및 유사하게는 우수한 가공성을 특징으로 하는, 본 발명에 따르는 안료의 특히 바람직한 특성들은 소판상 무기 물질의 건식-분쇄에 의해 얻어지는, 이들의 제조에 사용되는 기재물질의 특정 특성들에 기인한다.

바람직한 건식-분쇄법에서는, 운모를 교반식 볼 밀 내로 도입하고 예컨대 강옥으로 제조한 연마 매질을 사용하여 연속적으로 잘게 부순다. 분쇄 조건은 건식-분쇄된 기재 물질의 기술한 구조가 보유되도록 선택한다. 밝혀진 바에 의하면, 분쇄 조건의 선택은 그다지 중요하지 않으며 이 분야 숙련인이라면 어떠한 발명활동 없이 용이한 방식으로 주어진 분쇄 수단에 대해 최적화할 수 있다. 필수적으로, 요구되는 것은, 주어진 분쇄 수단을 사용하여 선택된 분쇄 시간 및 전력 사용량이 2차원의 긴 차수 범위를 파괴할 만큼 과도하게 되지 않도록 주의를 기울이는 것이 전부이다.

본 발명에서 사용되는 상기 과도한 분쇄는 건식-분쇄를 의미하는 것으로 이해되지 않는다. 본 발명에서 사용되는 건식-분쇄는, 각 경우에 사용되는 건식-분쇄 수단 내에서의 무기 소판상 기재의 분쇄 동안의 분쇄 조건을, 분쇄된 기재 물질의 개별 입자들이 실제로 더 이상 소판 형태가 아니면서, 기재 물질이 특정한 다소현저한 2차원의 긴 치수 범위를 여전히 나타내도록 선택하는 것을 의미한다.

기술한 건식-분쇄법은 단지 예로써 주어지며, 다른 건식-분쇄법도 가능하다.

이어, 건식-분개된 기재 물질을 선별한다. 바람직하게는 공기 분리에 의해 선별한다.

건식-분쇄된 기재 입자를 바람직하게는 50㎛ 미만, 바람직하게는 35㎛ 미만의 d_{95} 컷(cut)을 제공하도록 선별하며; d_{95} 는 잔여 분획 내 입자의 95%가 그 수치 이하인 직경을 가리킨다. d_{95} 가 20㎛ 미만인 건식-분쇄된 무기 입사가 특히 바람 직하다. 95%의 입자가 0.1 내지 30㎛, 특히 0.2 내지 20㎛의 크기를 갖는 건식-분쇄된 무기 입자들의 분획이 매우 특히 바람직하다.

사용되는 무기 소판상 기재는 특히 바람직하게는 시이트(sheet) 실리케이트이고, 매우 바람직하게는 운모이다. 바람직한 시이트 실리케이트는 활석, 카올린 또는 세리사이트(sericiti)인 한편, 특히 바람직하게 사용되는 운모는 무스코비트, 비오타이트(biotite), 플로고파이트(phlogopite), 베어미클라이트(vermiculite) 및 합성 운모이다. 이들과는 별도로 예컨대 유리소판, SiO2 플레이크, 합성 플레이크, 세라믹 플레이크, 비스무트 옥시클로라이드, 소판상 황산 바륨, 소판상 알루미나 또는 MIO(운모질 산화철) 등의 다른 무기 소판상 물질, 및 다른 물질도 역시 사용할 수 있다. 이들은 천연산 물질 또는 합성 물질일 수 있다.

사용되는 소판상 기재의 기하학적 치수는 중요하지 않다. 따라서, 예를 들어, 평균 직경이 예컨대 2 cm 이하 또는 그 이상인 비교적 큰 천연 운모 입자를 사용할 수 있으나, 평균 직경이 50 ㎛ 이하인 실질적으로 더 작은 소판상 입자도 사용할 수 있다. 이 분야 숙련인은 어떠한 발명 활동 없이도 사용되는 소판상 물질과 관련하여 건식-분쇄 조건(예컨대 연마 매질의 크기 및 양, 사용전력 등)을 변경 및 최적화할 수 있다.

무기 소판상 물질과 목록은 단지 예로써 주어지고, 다른 물질을 사용하는 것도 가능하며, 이들은 다소 투명하거나 또는 불투명할 수 있다.

운모가 매우 특히 바람직하다.

운모 외의 소판상 무기 기재도 또한 건식 분쇄 후, 필수적으로 상기 기술한 건식-분쇄된 운모의 구조(즉, 필수적으로 소판형이 아닌 개별 입자 및 하나의 다소 현저한 2차원의 긴 치수 범위)를 갖는 물질을 제공한다.

이제 밝혀진 바에 의하면, 건식-분쇄된 소판상 무기 기재를 약한 용해성의 강하게 부착하는 하나 이상의 무기 또는 유기 착색제를 함유하는 하나 이상의 층으로 피복하여 얻어진 안료는 유리한 특성, 특히 고 착색강도, 고 착색선명도 및 고 은폐력과 우수한 가공성 및 우수한 피부 감촉을 특징으로 한다.

피복에 사용할 수 있는 착색제는 예컨대 금속 칼코겐화물 또는 금속 칼코겔화물 수화물, 컬러 레이크, 착염 안료, 카본 블랙 입자 및/또는 유기 착색제 등의 광범위한 착색제를 포함한다.

피복의 경우, 착색 또는 무색 금속 산화물/수산화물 또는 금속 산화물 수화물, 예컨대 산화티탄, 산화주석, 산화아연, 산화지르코늄, 산화철, 괴타이트 (goethite) 형태의 황색 FeO(OH), 산화크롬, 산화코발트, 이산화구리, 산화니켈, 산화망간, 이산화규소 또는 다른 금속 산화물을 단독으로 또는 혼합물로서 건식-분쇄된 기재에 적응하는 것이 특히 바람직하며, 하나 이상의 연속층을 참착시킬 수 있다. 나열된 금속 산화물은 단지 예로써 주어지며 본 발명을 제한하지 않고 예시하는 것이 목적이다. 만약 금속이 예컨대 산화철(Fe_2O_3, Fe_3O_4, 혼합 산화물, 예컨대 $TiO_2 \times Fe_2O_2$)과 같이 다수의 산화들을 형성하는 경우, 일반적으로 적당한 침착수단을 선택함으로써 이들 산화물을 선택적으로 적용할 수 있다. 일부 금속을 사용하여, 금속 산화물층을 환원시킴으로써 예컨대 저급 티탄산화물 또는 티타늄 옥시 나이트라이드 등의 일반적으로 비화학양론적인 안정한 저급 산화물층을 얻는 것 또한 가능하다.

금속 산화물층은 바람직하게는 습식 화학적 방법으로 적용하며, 이를 위하여 진주 광택 안료의 제조를 위해 개발된 음식 화학적 피복법을 사용할 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어, DE 1,467,468호, DE 1,959,988호, DE 2,009,566호,

DE 2.214,545호, DE 2,215,191호, DE 2,244,298호, DE 2,313,331호, DE 2,522,572호, DE 3,137,808호, DE 3,137,809호, DE 3,151,343호, DE 3,151,354호, DE 3,151,355호, DE 3,211,602호, DE 3,235,017호 또는 또다른 특허문헌 및 다른 간행물에 기재되어 있다.

습식 피복에서는, 건식 분쇄된 입자들을 바람직하게는 물에 현탁시키고, 금속 산화물 또는 수화된 금속 산화물이 임의의 2차 침전없이 직접 입자에 침착되도록 하는 방식으로 선택된 가수분해에 적합한 pH에서 하나 이상의 가수분해성 금속염을 첨가한다. pH는 보통 염기의 동시 계량 첨가에 의해 일정하게 유지한다. 다음에 안료를 분리제거하고, 세척 및 건조시키고, 필요한 경우 소성시키는데, 소성 온도는 특정 경우에 존재하는 피복에 대하여 최적화될 수 있다. 다층 안료의 경우, 개별 피복의 적용 후, 필요한 경우 안료를 분리제거, 건조 및 경우에 따라 소성한 다음, 침전에 의해 또다른 층을 침착시키기 위하여 이들을 재현탁할 수 있다.

또한, 금속 산화물/수화된 금속 산화물에 의한 건식-분쇄된 입자의 피복은 예컨대 유동상 반응기 내에서의 기상 피복에 의해 이루어질 수 있으며, 이를 위하여 EP 0,045,851호 및 EP 0,106,235호에 제안된 진주 광택 안료의 제조방법을 적용할 수 있다.

천연 또는 합성 운모, 특히 천연 운모, 아주 특별하게는 무스코비트의 건식-분쇄에 의해 얻어지는 이산화티탄 및/또는 산화철로 피복된 입자가 특히 바람직하다. 이들 안료는 바람직하게는 하나 또는 둘, 특히 하나의 피복을 나타낸다.

괴타이트 형태의 황색 FeO(OH)로 피복된 입자가 또한 바람직하다. 이들 황색 안료는 승온에서 및 적당한 pH 조건에서 산소공급 하에 $FeCl_2$, $FeSO_4$ 등의 철 (II) 염의 습식-화학적 침전에 의해 바람직하게 제조된다.

기재에 대한 금속 산화물 피복의 중량 백분율은 5 내지 350 %, 바람직하게는 10 내지 300 %이다.

건식-분쇄된 기재 물질은 바람직하게는 또한 컬러 레이크로, 특히 Al 컬러 레이크로 피복될 수 있다. 이를 위하여, 먼저 수산화알루미늄층을 기재입자 상에 침전시킨 후, 이 층을 둘째 단계에서 염료로 레이크(lake)한다. Al 컬러 레이크를 적용하는 한 바람직한 방법이 예컨데 DE 2,429,762 호에 기재되어 있으며, 거기에 열거된 컬러 레이크가 또한 바람직하다. 마찬가지로 바람직한 변형 방법이 DE 2,928,287 호에 기재되어 있다. 매우 특히 바람직한 Al 컬러 레이크는 카민 (carmine)이다.

또한, 건식-분쇄된 기재 물질을 바람직하게는 착염 안료, 특히 바람직하게는 시안화철산염 착체로 또한 피복할 수 있으며; 프러시안 블루(Prussian Blue) 및/또는 턴불즈 블루(Turnbull's Blue)를 함유하는 피복이 매우 특히 바람직하다. 이를 위하여, 시안화철산염 용액과 철 염 용액을 건식-분쇄된 기재 물질의 수성 현탁액에 첨가한 후, 필요하다면 예컨대 EP 0,141,173호 또는 DE 2,313,332호에 기재된 것과 같은, 통상의 진주 광택 안료의 산화반응을 수행할 수 있다.

또한, 건식-분쇄된 기재 물질을 유기 염료, 특히 프탈로시아닌 또는 금속 프탈로시아닌 및/또는 인단트렌 염료를 피복하는 것이 바람직하다. 이를 위하여, 염료 용액중 건식-분쇄된 기재의 현탁액을 통상적으로 제조하고, 이 현탄액을 예컨대 통상의 진주 광택 안료에 대해 DE 4,009,567호에 기재된 바와 같이 염료가 약하게 용해되거나 용해되지 않는 용매와 혼합시킨다.

예컨대 벤조퀴논, 니트로, 니트로소, 아조, 프리아릴메탄, 크산텐, 퀴놀린, 시아닌, 메틴, 옥사진, 안트라퀴논 또는 인디고계의 다른 염료 및 안료를 또하 사용할 수 있다.

기술한 피복은 단지 예로써 주어지며 본 발명을 제한하지 않고 예시하는 것만이 목적이다. 건식-분쇄된 기재 물질을 또한 다른 착색제로 피복할 수 있다.

본 발명에 따르는 안료는 높은 착색강도, 착색선명도 및 높은 은폐력을 특징으로 한다. 통상의 흡수 안료와는 달리, 본 발명의 안료는 피부 감촉, 유리하게는 오일 흡수치가 개선되기 때문에, 바람직하게는 수성 또는 비수성 향장 배합물 및 예컨대 파우더 등의 고형 향장 제제에도 사용할 수 있다.

또한 본 발명에 따른 안료는 우수한 분산성 및 재분산성을 가지며, 따라서 인쇄용, 도료용 및 피복용 섹터(sector)로부터의 수성 또는 비수성 피복 시스템에 바람직하게 사용된다. 이 유형의 안료 제제는 식품 포장재 및 직물에 또한 특히 바람직하게 사용된다. 본 발명의 안료는 나아가 색조의 재현성이 극히 우수한 점에서 주목되는데, 종래의 배합물은 종종 그렇지 않다.

또한, 본 발명에 따르는 안료는 플라스틱 착색에도 매우 적합하다.

본 발명에 따르는 안료제제는 다양한 용도에 사용할 수 있으며 경제적 중요성이 매우 높다.

하기 실시예는 본 발명을 제한하기 않고 예시하고자 하는 것이다.

실시예 1

a) 건식-분쇄된 운모의 제조

250 kg의 천연 발생 운모(판 직경 2 cm 이하)를 공업용 교반식 볼 밀(약 4 t의 강옥 연마 매질: 연마매질의 직경 약 5 mm) 내에서 약 200 kW의 최대 전력투입량으로 건식-분쇄한다.

이어, 밀 베이스(mill base)를 공기 분리기에서 선별하여 하기 분획을 얻는다.

	d_{95}/㎛	d_{50}/㎛
분 획 I	24	8
분 획 II	12	4.5

d_{95} 및 d_{50} 은 잔류하는 분쇄된 입자의 95% 및 50%가 이 수치 이하인 직경값이다.

b) Fe_2O_3에 의한 피복

분획 I의 건식-분쇄된 운모 100g을 완저 탈이온소 2ℓ에 현탁시키고, 현탁액을 교반하면서 75 ℃까지 가열한다. pH를 32 % HCl로 4.0으로 만들고, 32 % NaOH의 계량 첨가로써 pH를 일정하게 유지하면서 $FeCl_3$ 수용액(완전 탈이온수 1500 ml 중 270.82 g의 $FeCl_3 \times 6 H_2O$)을 4 ml/분의 비율로 계량해 넣는다.

첨가 후, 가열을 중지하고 현탁액의 교반을 다시 15 분간 계속한다. 이어, 생성물을 흡입으로 여과제거하고 30ℓ의 완전 탈이온수로 염화물이 없을 때까지 씻는다. 안료를 110℃에서 8 시간 동안 건조시키고 850 ℃에서 1 시간 동안 소성시켜, 고 은폐력 및 고 착색강도를 갖고 40 %의 Fe_2O_3를 함유하는 적색 안료를 얻는다.

실시예 2

a) 건식-분쇄된 운모의 제조

실시예 1a)에 주어진 방법으로 제조함.

b) 프러시안 블루에 의한 피복

분획 I의 건식-분쇄된 운모 100g을 완전 탈이온수 2ℓ에 현탁시키고, 현탁액을 교반하면서 75℃까지 가열한다. 32% HCl로 pH를 4.0으로 만들고, 이어 $K_4[Fe(CN)_6]$수용액(완전 탈이온수 375ml중 36.45g의 $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$)과 $FeCl_3/NH_4Cl$ 수용액(32% HCl 10ml로 산성화시킨 완전 탈이온수 중 31.06g 의 $FeCl_3 \times 6H_2O$, 11.6g의 NH_4Cl, 총부피 375ml)을 동시에, 그러나 별도로 0.3ml/분의 비율로 첨가한다. 매 15분 후, 계량비율을 0.7ml/분으로 올린 다음에 1.3ml/분 및 2.0ml/분으로 올리고, 두 용액이 모두 소비될 때까지 이 수치에서 피복을 수행한다. pH는 10% $(NH_4)_2CO_3$ 용액으로 일정하게 유지한다.

첨가 후, 가열을 중단하고 현탁액의 교반을 15 분간 계속한다. 이어 생성물을 흡입에 의해 여과제거하고 15ℓ의 완전 탈이온수로 염화물이 없어질 때까지 씻는다. 다음에 안료를 110℃에서 8시간동안 건조시켜, 고은폐력 및 고착색강도를 갖고 20%의 프러시안 블루를 함유하는 청색 안료를 얻는다.

실시예 3

a) 건식-분쇄된 운모의 제조

실시예 1a)에 주어진 방법으로 제조함.

b) 턴불즈 블루에 의한 피복

분획 I의 건식-분쇄된 운모 100g을 2ℓ의 완전 탈이온수에 현탁시키고, 현탁액을 교반하면서 75℃까지 가열한다. pH를 20% H_2SO_4로 4.0으로 만들고, 다음에 $K_4[Fe(CN)_4]$ 수용액(완전 탈이온수 1500ml중 109.88g의 $K_4[Fe(CN)_6] \times 3H_2O$)과 $FeSO_4$ 수용액(20% H_2SO_4 80ml로 산성화시킨 완전 탈이온수 중 139.16g 의 $FeSO_4$ 46.4g의 NH_4Cl, 총부피 1500ml)을 동시에, 그러나 별도로 0.3ml/분의 비율로 첨가한다. 매 15분 후, 계량비율을 0.7ml/분으로 올린 다음에 1.3ml/분 및 2.0ml/분으로 올리고, 두 용액이 모두 소비될 때까지 이 수치에서 피복을 수행한다. pH는 10% $(NH_4)_2CO_3$ 용액으로 일정하게 유지한다.

첨가 후, 가열을 중단하고 현탁액의 교반을 15분간 계속한다. 생성물을 흡입에 의해 여과제거하고 45ℓ의 완전 탈이온수로 염화물이 없어질 때까지 씻는다. 다음에 안료를 110℃에서 8시간동안 건조시켜, 고은폐력 및 고착색강도를 갖고 50%의 턴불즈 블루를 함유하는 청색 안료를 얻는다.

실시예 4

a) 건식-분쇄된 운모의 제조

실시예 1a)에 주어진 방법으로 제조함.

b) Fe2O4에 의한 피복

분획 I의 건식-분쇄된 운모 100g을 2ℓ의 완전 탈이온수에 현탁시키고, 현탁액을 교반하면서 75℃까지 가열한다. 32% NaOH로 pH를 8.0으로 만들고, 현탁액을 질소(130ℓ/h)로 정화한다. 다음에 $FeSO_4$ 수용액(40ml의 20% H_2SO_4로 산성화시킨 완전 탈이온수중 720.4g의 $FeSO_4 \times 7H_2O$ 및 119.4g의 KNO_3, 총부피 2000ml)을 1 시간에 걸쳐 2 ml/분의 비율로 첨가하고 다음에 나머지를 4ml/분의 비율로 첨가한다. pH는 10% NaOH 용액의 계량첨가에 의해 일정하게 유지한다.

첨가 후 가열을 중단하고 현탁액의 교반을 30분간 계속한다. 생성물을 흡입에 의해 여과제거하고 45ℓ의 완전 탈이온수로 황산염이 없어질 때까지 씻는다. 다음에 안료를 100℃에서 8시간 동안 건조시켜, 고은폐력 및 고착색강도를 갖고 67%의 Fe_3O_4를 함유하는 흑색 안료를 얻는다.

실시예 5

분획 I의 건식-분쇄된 운모(실시예 1a) 100g을 2ℓ의 물에 현탁시키고 교반하면서 75℃까지 가열한다. 이 온도에 도달한 후, 10% 염산을 가하여 pH를 2.2로 조정한다. 32% 수산화나트륨 용액으로 pH를 일정하게 유지하면서, 594ml의 $TiCl_4$ 용액($TiCl_4$ 400g/H_2O ℓ)을 운모 현탁액 내로 계량해 넣는다. 피복을 완료한 후, 뱃치를 0.5 시간동안 교반한 다음에 32% 수산화나트륨 용액으로 pH 7.0으로 조정한다. 다음에 $ZnCl_2$ 수용액(H_2O 330ml에서 HCl 11ml중 $ZnCl_2$ 9.31g)을 현탁액에 0.5 시간동안 첨가한다. 뱃치를 연속하여 실온에서 0.5 시간동안 교반하고 물로 씻어 염화물을 제거하고, 안료를 110℃에서 8시간동안 건조시킨다. 마지막으로 안료를 700℃ 에서 1시간동안 소성하고 100㎛로 체질한다.

얻어진 생성물은 고선명도의 백색 안료이다.

실시예 6

분획 I의 건식-분쇄된 운모(실시예 1a) 502을 1ℓ의 물에 현탁시키고 75℃ 및 pH 2.2에서 30% $TiCl_4$ 용액과 15분에 걸쳐 교반하면서 혼합한다. 피복 단계 동안 pH를 32% 수산화나트륨 용액으로 일정하게 유지한다. 생성물을 10ℓ의 물로 씻어 염화물을 제거하고 500ml의 물에 현탁시킨다. 70℃에서 질소 분위기하에 이 안료 현탁액에 $FeSO_4$ 수용액(물 500ml중 50g의 $FeSO_4 \times 7 H_2O$, 20% H_2SO_4로 pH 1.5로 조정)을 적가한다. 다음에 10% Na_2CO_3 용액을 사용하여 pH를 4로 조정하고, 산소를 5ℓ/시간의 비율로 도입한다. 반응 동안에 pH를 10% Na_2CO_3 용액으로 pH 4로 일정하게 유지한다. 반응은 6 시간 후에 종결된다. 뱃치를 연속하여 0.5 시간동안 교반하고 물로 씻어 황산염을 제거하고, 생성물을 110℃에서 건조시키고 100㎛로 체질한다.

얻어진 생성물을 고선명도 색조 및 우수한 피부 감촉을 나타내는 황색 안료이다.

비교예 1

실시예 1b), 2b) 및 4b)의 방법에 따라서, 습식-분쇄된 M 운모(운모 입자의 95%가 1 내지 15㎛의 직경을 가짐)를 Fe_2O_3, 프러시안 블루 및 Fe_3O_4로 피복한다.

이렇게 하여 얻어진 안료와 실시예 1b), 2b) 및 4b)에 따른 안료를 사용하여 도막 시편을 제작하였으며 그의 광택 조건(20°/22.5°. DIN 5033, Hunter LAB)하에서의 색상 측정은 하기 광택 값을 나타낸다.

	L값		
	피복		
기재	Fe_2O_3	프러시안 블루	Fe_3O_4
건식-분쇄된 운모	33.90	25.92	27 63
입자크기 15㎛ 미만의 운모	72.86	31 20	32 40

(57) 청구의 범위

청구항 1.

소판상(platelet-like) 무기 기재를 건식-분쇄한 후 선별하고, 건식-분쇄되어 선별된 무기 기재에 하나 이상의 층(이때, 이 층은 각각 약한 용해성의 강하게 부착하는 무기 또는 유기 착색제를 하나 이상 함유함)을 적용함으로써 수득되는,

고 착색강도 및 고 은폐력의 무광택 안료.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 선별이 50㎛ 미만의 d_{95} 컷(cut)을 제공하도록 수행됨을 특징으로 하는

안료.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

운모 또는 다른 시이트(sheet) 실리케이트를 소판상 무기 기재로서 사용하는 것을 특징으로 하는

안료.

청구항 4.

제 1 항 또는 게 2 항에 있어서,

금속 칼코겐화물 또는 금속 칼코겐화물 수화물, 컬러 레이크, 착염 안료, 카본 블랙 입자 및/또는 유기 염료를 착색제로서 함유하는 것을 특징으로 하는

안료.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

금속 산화물/수화된 금속 산화물, 알루미늄 컬러 레이크, 시안화철산염 착체, 프탈로시아닌 또는 금속 프탈로시아닌 염료 및/또는 인단트렌 염료를 착색제로서 함유하는 것을 특징으로 하는

안료.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

금속 산화물이 이산화비탄 또는 산화철인 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 7.

제 5 항에 있어서,

착색제가 괴타이트(goethite) 형태의 황색 FeO(OH)인 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 8.

제 5 항에 있어서,

기재에 대한 금속 산화물/수화된 금속 산화물 피복의 비율이 5 내지 350 중량%인 것을 특징으로 하는

안료.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

1층 또는 2 층의 착색제 층을 나타내는 것을 특징으로 하는 안료.

청구항 10.

건식-분쇄되고 선별된 후 분산된 기재 입자 상에 습식 화학적 방법에 의해 착색제 층을 침전시키거나 또는 유동상 반응기 내에서 CVD에 의해 착색제 층을 적용한 다음, 세척, 건조 및 경우에 따라 소성하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 안료의 제조방법.

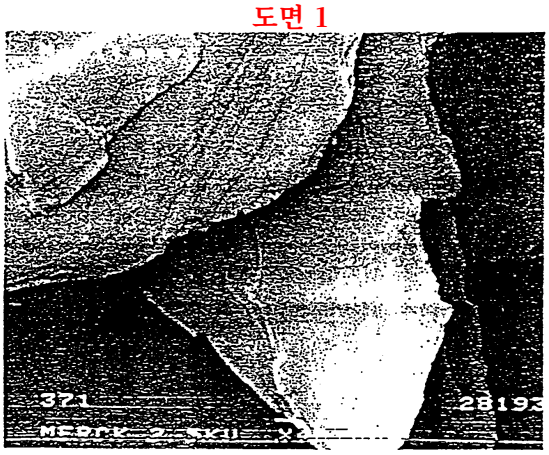
청구항 11.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

인쇄용 또는 도장용 및 피복 배합물, 향장제 및 플라스틱에 사용하기 위한 안료.

도면

도면 1



도면 2

