



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월12일

(11) 등록번호 10-1429315

(24) 등록일자 2014년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 23/00 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7014792

(22) 출원일자(국제) 2007년12월17일

심사청구일자 2012년12월17일

(85) 번역문제출일자 2009년07월15일

(65) 공개번호 10-2009-0115713

(43) 공개일자 2009년11월05일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/064049

(87) 국제공개번호 WO 2008/083897

국제공개일자 2008년07월17일

(30) 우선권주장

07100489.9 2007년01월12일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

US4448608 A

EP0113229 A

EP1690523 A

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 주석 및 회토류 원소를 함유하는 안료

(57) 요약

하기의 실현상 조성을 갖는 안료:

 $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d(\text{RE}_x\text{O}_y)_e(\text{AEO})_f(\text{M}_u\text{O}_v)_g$

[여기서, RE는 3족 전이족 유래 금속 또는 회토류 금속이고, AE는 알칼리 토금속이고, M은 임의 다른 금속이고, $a = 0.8\sim3$; $b = 0.5\sim1.3$; $c = 0.5\sim1.3$; $d = 0\sim0.5$; $e = 0\sim0.3$; $f = 0\sim0.3$; 및 $g = 0\sim0.1$ 이고, $e + f \geq 0.01$ 임].

바람직하게 RE는 Y, La, Ce 및 Pr 원소에서 선택된다.

본 안료는 착색 페인트, 잉크, 플라스틱 및 고무용 착색제로 이용된다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 실험식을 갖는 안료:



[여기서, REO_y 는 RE가 3족 전이족 금속 또는 희토류 금속이고, y 는 1 내지 2 범위인 것인 산화물이며, AE는 알칼리 토금속이고, MO는 임의의 다른 금속인 금속 M의 산화물이고, $a = 0.8\sim 3$; $b = 0.5\sim 1.3$; $c = 0.5\sim 1.3$; $d = 0\sim 0.5$; $e = 0\sim 0.3$; $f = 0\sim 0.3$; 및 $g = 0\sim 0.1$ 이고, $e + f \geq 0.01$ 임].

청구항 2

제1항에 있어서, RE는 이트륨, 란탄, 세륨 및 프라세오디뮴 원소 및 이의 혼합물에서 선택되는 것인 안료.

청구항 3

제1항에 있어서, AE는 칼슘, 스트론튬 및 바륨 원소 및 이의 혼합물에서 선택되는 것인 안료.

청구항 4

제1항에 있어서, $a = 1.0\sim 3$; $b = 0.7\sim 1.3$; 및 $c = 0.7\sim 1.3$ 인 것인 안료.

청구항 5

제1항에 있어서, $f = 0$ 인 것인 안료.

청구항 6

제1항에 있어서, e 및 f 가 각각 $0.01\sim 0.3$ 인 것인 안료.

청구항 7

제1항에 있어서, $e = 0$ 인 것인 안료.

청구항 8

제1항에서 정의된 안료의 제조 방법으로서, TiO_2 , ZnO , SnO , 필요한 경우 SnO_2 , REO_y 및/또는 AEO 및, 필요한 경우 MO 또는 이의 전구체 화합물을 건조 분말로 혼합하는 단계, 이 분말 혼합물을 비활성 가스 분위기 하에 $800\sim 1100^\circ C$ 사이의 온도에서 하소시키는 단계, 및 얻어진 노 클링커(furnace clinker)를 마쇄하는 단계를 포함하는 안료의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, REO_y 는 Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 및 Pr_6O_{11} 로 이루어진 군에서 선택된 것인 안료의 제조 방법.

청구항 10

a) 제1항에 따른 안료 1 내지 90 중량%, 및

b) 하나 이상의 추가적인 유기 또는 무기 안료 및/또는 하나 이상의 판형(platelet-shaped) 금속성 또는 산화성 효과 안료 10 내지 99 중량%

를 포함하는 안료 혼합물.

청구항 11

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 희토류 산화물 및/또는 알칼리토금속 산화물을 포함하는, 산화티타늄, 산화아연 및 산화주석계 안료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

$(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d$ 의 조성을 갖는 착색제(colorant)는 US 4,448,608에 기술되어 있다. 이 안료의 결정 구조는 공지되어 있지 않다. X-선 분말 회절도(Cu K α 방사)에서, 이 착색제는 2θ (상대 강도) = 20.69° (10), 31.24° (100), 36.22° (20), 52.14° (22) 및 62.03° (20)에서 5개의 주요 피크를 갖는다. 금속 산화물 중 a, b, c 및 d의 몰 분율에 따라, 상이한 색채를 갖는 안료들이 얻어진다. 엘로우 및 오렌지 색조는 물론, 그린, 브라운 및 그레이 색조도 가능하다. 바람직한 색조는 오렌지와 엘로우이다. 결정 중 Sn(II)(SnO로서)의 분율이 색깔에 있어 결정적이다. 바람직한 오렌지 안료용 조성물은 $a = 1\sim 3$, $b = 1$, $c = 1$ 및 $d = 0$ 의 조성을 특징으로 한다. SnO_2 의 양이 증가함에 따라($d > 0$), 색조는 엘로우를 향해 변화한다. SnO 의 분율이 감소하는 경우, 안료는 최종적으로 화이트 또는 페일 그레이 안료가 얻어질 때까지 색채가 점차 흐려지고 약해진다.

[0003]

채색용 안료로 사용하기 위해, 높은 색채 휘도(채도) 및 높은 밝기를 갖는 착색제가 일반적으로 바람직하다. 이로써 탐색된 조성은 최대의 색채 청결도(color clearness)와 밝기를 갖는 안료를 생산하는 것이다. 추가적으로, 높은 색채 강도가 바람직하다. 높은 색채 강도를 갖는 안료는 바니시(varnish)나 플라스틱에서 주어진 색채 깊이를 부여하는데 적은 양의 안료가 요구되기 때문에 보다 생산적이다.

[0004]

US 4,448,608은 2가지 상이한 안료 제조 방법을 서술한다. 한 제조 방법은 티타늄, 아연 및 주석 원소의 염을 산을 첨가하여 물에 용해시키는 단계를 포함한다. 그 후, 비산화 비활성 분위기 하에서(예, 질소 분위기), 수성 알칼리 금속 수산화물 용액을 첨가하여 금속의 수산화물 또는 산화 수화물을 침전시킨 후, 이를 여과하고, 알칼리가 존재하지 않도록 세척하고, 건조한 후, 질소 하에 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 하소시킨다. 이러한 조업 단계 모두는 Sn(II)가 Sn(IV)으로 산화되는 것을 방지하기 위해 비활성 가스 분위기에서 수행되어야만 한다. 하소 이후에는 형성된 응집체의 크기 감소를 위한 마쇄 조업이 뒤 따른다.

[0005]

대안적인 제조 방법은 원료 TiO_2 , ZnO 및 SnO (및 필요한 경우 SnO_2)를 건조 혼합하는 단계, 이 혼합물을 비활성 가스 분위기 하에 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 하소시키는 단계, 및 얻어진 노 클링커(furnace clinker)를 마쇄하는 단계를 포함한다.

[0006]

색채 청결도와 색채 강도에 있어서 중요한 것은 하소 이전에 각각의 성분들을 아주 균일하게 혼합하는 것이다. 그러므로 성분들을 수산화물 및/또는 산화 수화물의 형태로 침전시켜 최적의 혼합이 일어나도록 하는 제조 방법이 바람직하다. 그러나, 이 방법은 수행되어야 하는 모든 단계들을 산소를 완전히 배제하고 수행해야 한다는 단점에 구속된다.

발명의 상세한 설명

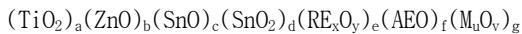
[0007]

본 발명의 목적은 보다 밝고, 깨끗한 색채를 가지며 강한 색채를 갖는 안료를 제공하는 것이다. 특정 목적은 선행기술의 산화티타늄, 산화아연 및 산화주석계 안료를 밝기, 색채의 청결도 및 색채 강도의 면에서 개선시키는 것이다.

[0008]

이러한 목적은 하기의 실험상 조성을 갖는 안료에 의해 달성된다:

[0009]



[0010]

[여기서, RE는 3족 전이족 유래 금속 또는 희토류 금속이고, AE는 알칼리 토금속이고, M은 임의의 다른 금속이고, $a = 0.8\sim 3$; $b = 0.5\sim 1.3$; $c = 0.5\sim 1.3$; $d = 0\sim 0.5$; $e = 0\sim 0.3$; $f = 0\sim 0.3$; 및 $g = 0\sim 0.1$ 이고, $e + f \geq 0.01$ 임].

[0011]

놀랍게도, 공지된 성분들인 TiO_2 , ZnO 및 SnO , 및 필요한 경우 SnO_2 에 희토류 금속 산화물을 및/또는 알칼리 토금속 산화물이 보충되는 경우에 밝고, 깨끗한 색채를 가지며 강한 색채를 갖는 안료가 얻어짐을 밝혔다.

[0012]

RE는 3족 전이족 유래 금속 또는 희토류 금속이다. 고려될 수 있는 원소들로는 상세하게 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu를 들 수 있다. 본 발명의 안료 이내에서, 이들 원소들은 순수

한 2가 산화물 REO , 순수 3가 산화물 RE_2O_3 또는 순수 4가 산화물 REO_2 , 또한 혼합된 산화 상태의 산화물, 즉, 2가 금속 $RE(II)$ 뿐만 아니라 3가 금속 $RE(III)$ 도 포함하는 경우, 또는 3가 금속 $RE(III)$ 뿐만 아니라 4가 금속 $RE(IV)$ 도 포함하는 경우로 존재할 수 있다. 결론적으로, 화학량론적 조성은 REO 와 RE_2O_3 사이에서 및/또는 RE_2O_3 와 REO_2 사이에서 다양할 수 있다; 다시 말하여, RE_xO_y 에서 $x = 1$ 인 경우 y 는 1 내지 2로 다양하다. 그러므로, 이트륨 및 란탄 원소는 일반적으로 본 발명의 안료 중에 각각 Y_2O_3 또는 La_2O_3 로 존재한다. 세륨 원소는 일반적으로 CeO_2 로 존재한다. 프라세오디뮴 원소는 Pr_2O_3 및 PrO_2 로, 또는 $Pr(III)/Pr(IV)$ 혼합 산화물의 형태로 존재할 수 있으며, 예를 들어, Pr_6O_{11} 의 화학량론적 조성을 가질 수 있다. 프라세오디뮴의 추가적인 혼합 산화물로서는 $Pr_{12}O_{22}$, $Pr_{11}O_{20}$, $Pr_{10}O_{18}$, Pr_9O_{16} , Pr_8O_{14} , Pr_7O_{12} 및 Pr_6O_{10} 를 들 수 있다. 원소 Eu 및 Yb는 또한 안정한 2가 산화물인 EuO 및 YbO 로 각각 존재할 수도 있다.

- [0013] 본 발명의 바람직한 안료는 이트륨, 란탄, 세륨 및 프라세오디뮴 원소 중 1 이상, 또는 이들 원소들 중 2 이상을 포함한다.
- [0014] 본 발명의 안료는 알칼리 토금속 AE를 더 포함할 수 있다. 바람직한 알칼리 토금속은 Ca, Sr 및 Ba이며, Mg은 덜 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 한 구체예에서, $e = 0.01\sim0.3$ 및 $f = 0.01\sim0.3$ 이고; 다시 말해서 이 안료는 AE와 RE를 포함한다. AE는 바람직하게는 Ca, Sr 및 Ba에서 선택된다. 추가 구체예에서, $e = 0.01\sim0.3$ 및 $f = 0$ 이고; 다시 말해서 이 안료는 AE를 포함하지 않는다. 두 가지 경우에 있어, RE는 바람직하게는 Y, La, Ce 및 Pr에서 선택된다. 다른 구체예에서, $e = 0$ 및 $f = 0.01\sim0.3$ 이고; 다시 말해서 이 안료는 RE를 포함하지 않는다.
- [0016] 바람직하게 $a = 1.0\sim3$, $b = 0.7\sim1.3$ 및 $c = 0.7\sim1.3$ 이다.
- [0017] e 와 f 가 각각 $0.02\sim0.15$ 범위인 것이 바람직하며, $0.02\sim0.125$ 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0018] 본 발명의 안료는 금속 M을 더 포함할 수 있다. 바람직한 추가 금속 M은 Zr, Al 및 Si에서 선택되며, 일반적으로 ZrO_2 , Al_2O_3 또는 SiO_2 로 존재하거나, 언급한 금속의 2개 이상의 혼합 산화물로 존재할 수 있다. 덜 바람직한 금속 M은 V, Nb, Mo, W, Sb, Bi 및 Pb이다.
- [0019] 본 발명은 또한 본 발명 안료의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 한 방법에서, 산화 원료인 TiO_2 , ZnO , SnO , 필요한 경우 SnO_2 , RE_xO_y 및/또는 AE_2O_3 및, 필요한 경우 M_uO_v 또는 이들 산화물의 전구체를 건조 분말의 형태로 혼합하고, 이 혼합물을 비활성 가스 분위기 하에 $800\sim1100^\circ C$ 사이의 온도에서 하소시키고, 얻어진 노 클링커를 마쇄한다.
- [0021] 모든 원료들을 혼합하고, 원료 혼합물을 하소시키고, 이후 통상적으로 마쇄(습윤 마쇄 또는 건조 마쇄)하는 개별적인 단계들로 구성되는 건조 합성의 결과, 산업적인 규모로 실시하는 경우 조차도 비정상적인 비용이나 불편함없이 본 발명의 안료를 제조하는 것이 가능하다.
- [0022] 언급한 원소들의 산화물에서, 가열시 언급한 원소들의 산화물, 예를 들어, 수산화물, 탄화물, 산화 수화물 및 기본 탄화물로 변형되는 산화물 전구체를 사용하는 것 또한 가능한다.
- [0023] 일반적으로 언급하여, Y는 Y_2O_3 로, La는 La_2O_3 로, Ce는 CeO_2 로, Pr은 Pr_6O_{11} 로 첨가된다.
- [0024] 대안적으로, 비산화성 비활성 분위기(예, 질소 분위기) 내에서, 티타늄, 아연, 주석, RE 및 필요한 경우 AE 원소의 염을 산을 첨가하여 물에 용해하고, 티타늄, 아연, 주석, RE 및/또는 AE의 수산화물 또는 산화 수화물을 수성 알칼리금속 수산화물 용액을 첨가하여 침전시키고, 여과, 세척, 건조 및 비활성 가스 분위기 내에서 $800\sim1100^\circ C$ 사이의 온도에서 하소하여, 본 발명의 안료를 제조하는 것도 가능하다. 언급한 원소들은 염화물 또는 질화물의 형태로 용해되는 것이 바람직하다.
- [0025] 보조적인 원소인 RE 및/또는 AE의 존재는, 이러한 보조적인 원소들이 존재하지 않는 화학식 $(TiO_2)_a(ZnO)_b(SnO)_c(SnO_2)_d$ 를 갖는 안료와 비교하여, 채색 청결도(채도)의 현저한 증가, 색채 강도의 상당한 상승, 및 엘로우로 약간의 색채 변화와 함께 안료 밝기의 상당한 증가를 유발한다. 본 발명의 안료 중 보조적인 원소인 RE 및/또는 AE의 분율은 높은 휘도를 갖는 밝고 강한 색채의 안료를 산출한다.
- [0026] 본 발명의 안료는 착색제로 다양하게 사용될 수 있다. 본 발명 안료의 바람직한 이용 분야는 착색 페인트, 인쇄

용 잉크, 액체 잉크, 플라스틱 및 고무용 착색제로서이다. 페인트는 수성 또는 용매성 코팅 재료, 또한 분말 코팅 재료를 의미하며, 본 발명의 안료는 단독으로 또는 증량제, 화이트 안료, 채색용 안료 또는 블랙 안료와 함께 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 결합제에는 코팅 분야에서 통상적인 모든 결합제가 포함된다. 본 발명의 안료로 착색될 수 있는 코팅 재료에는 보다 상세하게 하기의 것들이 포함된다:

- [0027] · 오일계 코팅 재료(아마씨 오일 또는 폴리우레탄 오일계),
- [0028] · 셀룰로오스계 코팅 재료(NC, CAB, CAP),
- [0029] · 염소화 고무계 코팅 재료,
- [0030] · 비닐 코팅 재료(PVC, PVDF, VC 공중합체, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 에스테르 분산액, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐 에테르, 폴리스티렌, 스티렌 공중합체계),
- [0031] · 아크릴레이트 코팅 재료,
- [0032] · 알키드 코팅 재료,
- [0033] · 불포화 폴리에스테르 코팅 재료,
- [0034] · 폴리우레탄 코팅 재료(1 팩, 2 팩),
- [0035] · 에폭시 코팅 재료,
- [0036] · 실리콘 코팅 재료,
- [0037] · 실리케이트 코팅 재료(물유리(waterglass), 알킬 실리케이트계).

이러한 코팅 시스템에 대해서는 문헌[D. Stoye, W. Freitag, Paints, Coatings and Solvents, Second Edition, 1998, Wiley-VCH]에 상세히 서술되어 있다.

[0039] 판형 금속성 또는 산화성 효과를 갖는 안료와의 조합 또한 가능하며, 흥미로운 고니오크로마틱(goniochromatic) 효과를 초래한다. 본 발명의 안료는 또한 안료 단독으로, 또는 화이트, 채색용, 및 블랙 안료와 함께, 그리고 모든 전형적인 첨가제 및 안정화제와 함께, 종래의 플라스틱 및 플라스틱 블렌드를 착색시키는데 유리하게 사용될 수 있다. 적합한 플라스틱에는 비가소화 PVC, 가소화 PVC, 폴리올레핀, 또한 모든 엔지니어링 플라스틱, 예를 들어, ABS, 폴리스티렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에테르캐톤, 및 또한 폴리우레탄 및 고무 시스템이 포함된다. 본 안료는 전형적인 혼합, 블렌딩, 니딩(kneading), 및 압출성형 기법으로 배합될 수 있다. 본 안료는 화학적으로 비활성이며, 고도로 내후성(weather-resistant) 및 내온성(temperature-resistant)을 가져, 실내용 및 실외용 응용에 모두 동등하게 적합하다. 화이트 리덕션(white reduction)의 경우, 본 안료는 US 4,448,608에 기술된 안료보다 실질적으로 높은 색채 강도를 보이므로, 보다 생산적이다.

[0040] 본 안료는 근적외선 영역에서 높은 반사율을 보이므로, 절연하에 내부 공간(예, 빌딩 및 자동차)의 가열이 제한되는 페인트 재료 또는 플라스틱 입자 내에서, 단독으로 또는 추가적으로 적합한 안료 및 증량제와 함께 바람직하게 사용될 수 있다.

[0041] 화이트 안료와의 혼합물의 경우 하기한 것들이 적합하다:

[0042] C.I. 안료 화이트 4, 5, 6 및 7.

[0043] 블랙 안료와의 혼합물의 경우 하기한 것들이 적합하다:

[0044] C.I. 안료 블랙 6, 7, 11, 26, 27, 28, 29, 30 및 32,

[0045] C.I. 안료 브라운 29 및 35.

[0046] 무기 채색용 안료와의 혼합물의 경우 하기한 것들이 적합하다:

[0047] C.I. 안료 옐로우 42, 34, 53, 161, 162, 163, 164, 184 및 189,
운 24 및 37,

C.I. 안료 브라

[0048] C.I. 안료 레드 101 및 104,

[0049] C.I. 안료 블루 28 및 36,

- [0050] C.I. 안료 그린 17 및 50.
- [0051] 혼합물에 적합한 유기 채색용 안료로는 예를 들어, 프탈로시아닌 안료, 인단트론 안료, 안트라페리미딘 안료, 디옥사진 안료, 퀴나크리돈 안료, 페릴렌 안료, 피라졸로퀴나졸론 안료, 이소인돌린 안료, 이소인돌리논 안료, 아조 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 퀴노프탈론 안료 및 안트라퀴논 안료의 군에서 유래된 것이다. 개별적인 분류의 유기 안료들에 대한 적합한 예는 하기한 것들을 포함한다:
- [0052] - 프탈로시아닌 안료:
- [0053] C.I. 안료 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16,
- [0054] C.I. 안료 그린 7, 36;
- [0055] - 인단트론 안료:
- [0056] C.I. 안료 60;
- [0057] - 안트라페리미딘 안료:
- [0058] C.I. 안료 엘로우 108;
- [0059] - 디옥사진 안료:
- [0060] C.I. 안료 바이올렛 23;
- [0061] - 퀴나크리돈 안료:
- [0062] C.I. 안료 레드 122 및 202,
- [0063] C.I. 안료 바이올렛 19;
- [0064] - 페릴렌 안료:
- [0065] C.I. 안료 레드 123, 178, 179 및 224;
- [0066] - 피라졸로퀴나졸론 안료:
- [0067] C.I. 안료 오렌지 67 및 C.I. 안료 레드 216;
- [0068] - 이소인돌린 안료:
- [0069] C.I. 안료 엘로우 139 및 185,
- [0070] C.I. 안료 오렌지 61 및 69,
- [0071] C.I. 안료 레드 257 및 260;
- [0072] - 이소인돌리논 안료:
- [0073] C.I. 안료 엘로우 109, 110 및 173;
- [0074] - 아조 안료:
- [0075] C.I. 안료 엘로우 2, 13, 62, 74, 83, 151, 154, 168 및 191,
- [0076] C.I. 안료 오렌지 5, 13, 34, 36, 64 및 67,
- [0077] C.I. 안료 레드 1, 2, 3, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51, 51:1,
53, 53:1, 57:1, 58:2, 58:4, 112, 144, 146, 148, 166, 170, 184, 214, 220, 221 및 251;
- [0078] - 디케토피롤로피롤 안료:
- [0079] C.I. 안료 오렌지 71 및 73,
- [0080] C.I. 안료 레드 254, 255, 264 및 272;
- [0081] - 퀴노프탈론 안료:
- [0082] C.I. 안료 엘로우 138 및 108;

- [0083] - 안트라퀴논 안료:

[0084] C.I. 안료 레드 177.

[0085] 안료 혼합물은 10 내지 99 중량%의 추가적인 유기 및/또는 무기 안료 및 1 내지 90 중량%의 본 발명의 안료를 포함한다.

[0086] 적합한 판형(platelet-shaped) 안료의 예에는 하기한 것들이 포함된다:

[0087] - 금속 안료:

[0088] 알루미늄 안료, 강철 안료, 아연 안료;

[0089] - 코팅된 금속 안료:

[0090] 산화철 코팅된 알루미늄 안료, 이산화티타늄 코팅된 알루미늄 안료, 산화철/산화티타늄 코팅된 알루미늄 안료, 산화알루미늄 코팅된 알루미늄 안료, 산화알루미늄/산화철 코팅된 알루미늄 안료, 산화규소 코팅된 알루미늄 안료, 아산화규소 코팅된 알루미늄 안료, 산화규소 /산화철 코팅된 알루미늄 안료, 불화마그네슘/크롬 코팅된 알루미늄 안료;

[0091] - 코팅된 산화 안료:

[0092] 산화티타늄 코팅된 운모 안료, 산화철 코팅된 운모 안료, 산화티타늄/산화철 코팅된 운모 안료, 산화티타늄 코팅된 산화알루미늄 안료, 산화철 코팅된 산화알루미늄 안료, 산화티타늄/산화철 코팅된 유리 안료, 산화철 코팅된 유리 안료, 산화티타늄/산화철 코팅된 유리 안료, 산화티타늄 코팅된 유리 안료, 산화철 코팅된 SiO₂ 안료, 산화티타늄/산화철 코팅된 SiO₂ 안료, 산화철/산화규소 코팅된 운모 안료, 산화철/산화규소 코팅된 유리 안료, 산화철/산화규소 코팅된 산화알루미늄 안료, 산화티타늄/산화규소 코팅된 산화알루미늄 안료, 유기 염소 코팅된 운모 안료, 산화철/산화규소 코팅된 유리 안료, 산화철/산화규소 코팅된 산화알루미늄 안료, 산화티타늄/산화규소 코팅된 산화알루미늄 안료, 유기 염소 및 유기 염료 및/또는 유기 안료로 추가 코팅된 산화티타늄 코팅된 운모 안료, 및 유기 염료 및/또는 유기 안료로 추가 코팅된 산화철 코팅된 운모 안료;

[0093] - 산염화비스무트 안료;

[0094] - 판형 산화철 안료.

[0095] 안료 혼합물은 10 내지 99 중량%의 판형 안료 및 1 내지 90 중량%의 본 발명의 안료를 포함한다.

[0096] 본 발명은 이하 실시예로 설명한다.

실시 예

- [0097] 안료는 이하 나열된 금속 산화물을 사용하여 제조한다:

[0098] TiO_2 : Anatas Kronos 1001

[0099] ZnO : Riedel-de-Haen

[0100] SnO : 99% 순도, ABCR GmbH & Co. KG

[0101] SnO_2 : Tego RL, Elektro Thermit GmbH

[0102] La_2O_3 : 99.98%, Fluka

[0103] CeO_2 : > 99% 순도, Fluka

[0104] Y_2O_3 : ABCR GmbH & Co. KG

[0105] 본 안료는 전기로 가열되는 크램쉘 노(cramshell furnace) 내에 위치한 500 ml의 용량을 갖는 회전하는 석영 플라스틱 내에서 합성한다. 주 안료 혼합물을 도입한 후, 플라스틱을 가스 공급 투보와 가스 제거 투보용 개구 및

써모커플(thermocouple)용 개구를 갖는 스톱퍼(stopper)로 밀봉한다. 써모커플은 클램쉘 노의 온도를 조절한다. 가스 도입 투브를 통해, 질소 스트림은 10~15 l/h(stp)의 일정한 계량 속도로 플라스크를 통과한다. 석영 플라스크의 내용물은 플라스크가 회전하는 동안 30분에 걸쳐 질소로 비활성이 되며, 그 이후 1 h의 과정을 거쳐 900 °C로 가열하고, 이 온도는 1 h 동안 유지된다. 이후, 질소하에 플라스크를 실온으로 냉각시킨다. 하소된 안료(노 클링커)를 이후 마쇄한다.

[0106] 마쇄를 위해서는, 500 ml의 용량을 갖는 포셀린 모르타르에 30 g의 음용수 및 250 g의 유리 마쇄 비드(직경 2 mm)와 함께 30 g의 노 클링커를 충전하고, 진동 밀(Retsch)에서 10분 동안 마쇄를 수행한다. 마쇄 비드를 체를 통해 안료 혼탁액으로부터 분리하고, 혼탁액을 여과한 후, 안료를 강제 공기 건조 오븐 내에서 1 h 동안 160°C에서 건조하고, Braun 혼합기에서 15 s 동안 탈옹집화를 수행한다.

[0107] 안료의 색채 성질을 평가하기 위해, 강제 공기 건조 오븐 내에서 160°C에서 15분간 가열하여 경화된 PVC 플라스티솔 페이스트 중 안료 분산액을 준비한다. 경화 과정 이후, 안료화된 플라스티솔을 Optronic Multiflash 분광기를 이용하여 비색을 측정하였다. 안료는 색조 HGD, 채도 C* 및 밝기 L*에 대한 매스톤(masstone)(채색용 안료에 대해서만)을 측정하고, 색채 당량(CE)에 대한 화이트 리덕션(white reduction)(1부의 채색용 안료 + 3부의 금홍석 Kronos 2056으로 구성됨 => 1:4 리덕션에 대응됨)을 측정하였다. 이와 관련하여, 비교예 1은 160의 임의로 부여된 CE 값을 가진다. 다른 안료의 경우, 80의 CE 값은 색채 강도가 2배임을 의미하고, 320의 CE 값은 색채 강도를 반으로 낮춤을 의미한다. 사용된 비교용 안료는 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_1$ 의 조성을 갖는 제품이다.

[0108] 플라스티솔의 조성: 40 중량부의 디노닐 프탈레이트(Palatinol® N) 및 60 중량부의 PVC(Vestolit® 7012).

[0109] 매스톤 페이스트의 제조:

[0110] 0.6 g의 채색용 안료를 50 kg의 중량하에서 100 레볼루션을 갖는 JEL 25.86 판형 물러(Engelsmann) 상에서 6 g의 플라스티솔로 분산시킨다. 얻어진 채색용 안료 페이스트를 필름 코팅 장치(Erichsen) 내에서 플랫 코팅 바를 이용하여 800 μm 의 필름 두께로 유리판에 도포하고, 짧은 플래시-오프 시간 이후, 강제 공기 건조 오븐 내에서 160°C에서 15 분 동안 경화시킨다.

[0111] 화이트 리덕션 페이스트의 제조:

[0112] 0.15 g의 채색용 안료와 0.45 g의 금홍석 안료를 75 kg의 중량하에서 150 레볼루션을 갖는 Engelsmann JEL 25.86 판형 물러 상에서 6 g의 플라스티솔로 분산시킨다. 얻어진 채색용 안료/화이트 페이스트를 필름 코팅 장치(Erichsen) 내에서 플랫 코팅 바를 이용하여 800 μm 의 필름 두께로 유리판에 도포하고, 짧은 플래시-오프 시간 이후, 강제 공기 건조 오븐 내에서 160°C에서 15 분 동안 경화시킨다.

[0113] 냉각 후에, 여전히 유리판 위에 남아있는 드로우다운(drawdown)은 멀티플래시 분광계(Optronic)를 이용하여, 유리와 접하지 않은 면상에서 비색을 측정하고, 색채 강도 및 CIELab 색채 값 L*(밝기), C*(채도, 즉, 색채의 청결도), 및 HGD(색조)는 BCSWIN 프로그램(BASF Color System)을 사용하여 계산한다. 45°의 측정각에서 얻은 데이터에 대해 평가를 한다.

[0114] 비교예 1

[0115] 안료 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_1$ 의 제조

[0116] 23.88 g의 TiO_2 , 25.44 g의 SnO , 및 15.2 g의 ZnO 를 250 g의 스테아타이트 비드(직경: 8 mm)를 함유하는 250 ml 플라스틱 병에 측량하고, 격렬한 혼합기(Skandex) 내에서 30분 동안 건조 혼합한다. 이 조 혼합물을 석영 플라스크로 옮긴 이후, 질소하에(10~15 l/h) 1 h 이내 900°C로 가열하고, 1 h 동안 900°C에서 하소시킨다. 노 클링커를 포셀린 진동식 밀에서 전술한 바와 같이 마쇄한다. 건조 및 탈옹집화 이후, 플라스티솔 안료물을 준비하여 비색을 측정한다. 색채 수치는 이하 값을 나타낸다:

물비			화이트 리덕션 CE			매스톤		
TiO_2	SnO	ZnO	HGD	C*	L*			
1.6	1	1	160	59.0	79.2	54.1		

[0117]

[0118] 비교예 2

[0119] 안료 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{0.8}$ 의 제조

[0120] 23.88 g의 TiO_2 , 20.35 g의 SnO , 및 15.2 g의 ZnO 를 측량하고, 비교예 1에서와 같은 과정을 거친다. 색채 수치는 이하 값을 나타낸다:

물비 TiO_2	화이트 리덕션 CE	매스 톤 HGD C* L*	물비	
			SnO	ZnO
1.6	0.8	1	184	60.2 72.6 54.5

[0121]

[0122] 이 안료는 비교예 1의 안료보다 색채가 두드러지게 약하고, 다소 더욱 엘로우를 나타내며, 상당히 더러웠다.

[0123] 비교예 3~6

[0124] 안료 $(TiO_2)_{1.6}(ZnO)_1(SnO)_{1-x}(SnO_2)_x$ 의 제조

[0125]

[0125] 비교예 3~6에서, SnO 의 일부가 SnO_2 로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	SnO_2	ZnO	TiO_2	SnO	SnO_2	ZnO		HGD	C*	L*
비교예 3	23.88	24.14	1.41	15.2	1.6	0.95	0.05	1	154	59.7	81.0	55.0
비교예 4	23.88	22.87	2.82	15.2	1.6	0.9	0.1	1	154	61.3	76.5	55.2
비교예 5	23.88	21.6	4.22	15.2	1.6	0.85	0.15	1	162	61.1	80.7	57.5
비교예 6	23.88	20.33	5.63	15.2	1.6	0.8	0.2	1	169	62.7	79.0	59.9

[0126]

[0127] SnO 를 SnO_2 로 일부 대체하면 안료의 색조가 다소 엘로우를 띠게 되고 다소 밝아진다. 5 및 10 몰%의 SnO_2 에서의 색채 강도는 SnO_2 로 대체하지 않은 경우보다 다소 높으며, 높은 SnO_2 분율에서는 감소한다.

[0128] 실시예 1~7

[0129] 안료 $(TiO_2)_a(ZnO)_b(SnO)_c(La_2O_3)_e$ 의 제조

[0130]

[0130] 비교예 1과 비교하여 실시예 1~7에서, SnO 의 일부가 La_2O_3 로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	La_2O_3	ZnO	TiO_2	SnO	La_2O_3	ZnO		HGD	C*	L*
실시예 1	23.88	24.81	0.76	15.2	1.6	0.975	0.0125	1	132	61.6	79.5	56.2
실시예 2	23.88	24.17	1.52	15.2	1.6	0.95	0.025	1	108	64.1	81.5	58.1
실시예 3	23.88	23.54	2.28	15.2	1.6	0.925	0.0375	1	100	64.1	83.4	58.6
실시예 4	23.88	22.9	3.04	15.2	1.6	0.9	0.05	1	109	64.7	84.6	63.5
실시예 5	23.88	21.62	4.56	15.2	1.6	0.85	0.075	1	103	64.2	85.9	63.1
실시예 6	23.88	20.99	5.33	15.2	1.6	0.825	0.0875	1	119	63.5	83.5	60.5
실시예 7	23.88	20.35	6.09	15.2	1.6	0.8	0.1	1	124	66.6	77.7	60.6

[0131]

[0132] SnO 를 La_2O_3 로 일부 대체하면 안료의 톤이 다소 엘로우를 띠게 된다. 0.075 몰의 La_2O_3 대 1.6 몰의 TiO_2 의 분율까지는, 안료의 색채 강도, 색채 청결도 및 특히 밝기가 상당히 증가하나, 너무 높은 La_2O_3 분율에서는 안료의 색채 강도, 색채 청결도 및 밝기가 다시 소실된다.

[0133]

[0133] 실시예 7의 조성의 X-선 분말 회절도는 La_2O_3 를 포함하지 않는 비교 안료와 비교할 때 5개의 주된 반사 위치가 실질적으로 변화하지 않음을 보여준다.

[0134] 실시예 8~11

[0135] 안료 $(TiO_2)_a(ZnO)_b(SnO)_c(CeO_2)_e$ 의 제조

[0136]

[0136] 비교예 1과 비교하여 실시예 8~11에서, SnO 의 일부가 CeO_2 로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	CeO_2	ZnO	TiO_2	SnO	CeO_2	ZnO		HGD	C*	L*
실시예 8	23.88	24.79	0.8	15.2	1.6	0.975	0.025	1	93	64.0	85.8	57.9
실시예 9	23.88	24.16	1.61	15.2	1.6	0.95	0.05	1	93	64.7	85.0	59.3
실시예 10	23.88	23.53	2.41	15.2	1.6	0.925	0.075	1	95	64.7	84.5	59.7
실시예 11	23.88	22.9	3.22	15.2	1.6	0.9	0.1	1	95	65.1	83.0	59.3

[0137]

[0138] SnO 를 CeO_2 로 일부 대체하면 비교예 1의 안료보다 안료의 색조가 더 엘로우를 띠게 되고, 상당히 깨끗해지고,

밝아지며, 상당히 색채가 강해진다. 이러한 효과는 모든 CeO_2 분율에 대해 거의 동일한 정도로 일어난다.

[0139] 실시예 12

안료 $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{La}_2\text{O}_3)_e(\text{CeO}_2)_e$ 의 제조

실시예 12에서, SnO 의 일부가 La_2O_3 과 CeO_2 의 조합으로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	TiO_2	SnO	초기 질량 (g) La_2O_3	CeO_2	ZnO
실시예 12	23.88	21.62	3.04	1.61	15.2

	물비					화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	La_2O_3	CeO_2	ZnO	HGD	C*	L*	
실시예 12	1.6	0.85	0.05	0.05	1	104	65.1	83.7	61.3

[0142]

SnO 를 La_2O_3 과 CeO_2 로 일부 대체하면 비교예 1의 안료보다 안료의 색조가 더 엘로우를 띠게 되고, 상당히 깨끗해지고, 많이 밝아지며, 상당히 색채가 강해진다.

[0144]

실시예 13

[0145]

안료 $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{Y}_2\text{O}_3)_e$ 의 제조

[0146]

실시예 13에서, SnO 의 일부가 Y_2O_3 로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	Y_2O_3	ZnO	TiO_2	SnO	Y_2O_3	ZnO	HGD	C*	L*	
실시예 13	23.88	24.17	1.06	15.2	1.6	0.95	0.025	1	97	63.4	83.4	56.7

[0147]

SnO 를 Y_2O_3 로 일부 대체하면 비교예 1의 안료보다 안료의 색조가 더 엘로우를 띠게 되고, 많이 깨끗해지고, 다소 밝아지며, 상당히 색채가 강해진다.

[0149]

실시예 14

[0150]

안료 $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{SnO}_2)_d(\text{La}_2\text{O}_3)_e$ 의 제조

[0151]

실시예 14에서, SnO 의 일부가 La_2O_3 과 SnO_2 의 조합으로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	TiO_2	SnO	SnO_2	La_2O_3	ZnO
실시예 14	23.88	17.75	5.63	3.04	15.2

	물비					화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	SnO_2	La_2O_3	ZnO	HGD	C*	L*	
실시예 14	1.6	0.7	0.2	0.05	1	127	64.9	82.4	64.3

[0152]

SnO 를 SnO_2 과 La_2O_3 로 일부 대체하면 비교예 2의 안료보다 안료의 색조가 더 엘로우를 띠게 되고, 두드러지게 깨끗해지고, 상당히 밝아지며, 두드러지게 색채가 강해진다.

[0154]

실시예 15

[0155]

안료 $(\text{TiO}_2)_a(\text{ZnO})_b(\text{SnO})_c(\text{La}_2\text{O}_3)_e$ 의 제조

[0156]

비교예 1과 비교시 실시예 15에서는 La_2O_3 가 부가적으로 첨가된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	La_2O_3	ZnO	TiO_2	SnO	La_2O_3	ZnO	HGD	C*	L*	
실시예 15	23.88	25.44	4.56	15.2	1.6	1	0.075	1	89	65.1	82.4	57.4

[0157]

비교예 1의 기본 포뮬라에 La_2O_3 를 첨가하면 비교예 1의 안료보다 안료의 색조가 더 엘로우를 띠게 되고, 많이

깨끗해지고, 다소 밝아지며, 상당히 색채가 강해진다.

[0159] **실시예 16 및 17**

[0160] 안료 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{1-x}(\text{Pr}_6\text{O}_{11})_y$ 의 제조

[0161] 실시예 16 및 17에서, SnO 의 일부가 Pr_6O_{11} 로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO_2	SnO	Pr_6O_{11}	ZnO	TiO_2	SnO	Pr_6O_{11}	ZnO		HGD	C^*	L^*
실시예 16	23.88	24.16	1.592	15.2	1.6	0.95	0.008	1	94	65.6	79.8	46.5
실시예 17	23.88	21.62	4.78	15.2	1.6	0.85	0.025	1	103	63.6	85.2	60.3

[0162] [0163] SnO 를 Pr_6O_{11} 로 일부 대체하면 비교예 1의 안료보다 안료의 색조가 더 엘로우를 띠게 되고, 색채가 상당히 강해진다. 실시예 16의 안료는 비교예 1보다 두드러지게 어두워지나, 실시예 17의 안료는 비교예 1보다 더욱 밝아지고 깨끗해진다.

[0164] **실시예 18~21**

[0165] 안료 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{0.9}(\text{AEO})_{0.1}$ 의 제조

[0166] 실시예 18~21에서, SnO 의 일부가 하소시 상응하는 알칼리 토금속 산화물(MeO)로 전환되는 알칼리 토금속 화합물로 대체된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	AEX=	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
		TiO_2	SnO	AEX	ZnO	TiO_2	SnO	AEO	ZnO		HGD	C^*	L^*
실시예 18	MgCO_3	23.88	22.9	1.75	15.2	1.6	0.9	0.1	1	144	63.0	72.8	54.1
실시예 19	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	23.88	22.9	1.44	15.2	1.6	0.9	0.1	1	75	66.8	83.1	58.8
실시예 20	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$	23.88	22.9	4.97	15.2	1.6	0.9	0.1	1	84	66.6	86.6	64.2
실시예 21	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$	23.88	22.9	5.9	15.2	1.6	0.9	0.1	1	104	65.8	85.3	62.6

[0167]

[0168] 제조된 안료들의 색채 평가는 한편으로는 마그네슘과 다른 한편으로는 이의 고도 상동체 간에 뚜렷한 차이를 나타낸다. 마그네슘은 비교예 1보다 많이 더러운 안료를 내는 반면, 칼슘, 스트론튬 및 바륨은 비교예 1과 비교시 더 엘로우이며, 더 깨끗하고, 더 밝고, 보다 강한 색채를 갖는 안료로 상당한 변화를 나타낸다.

[0169] **실시예 22 및 23**

[0170] 안료 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_1(\text{AEO})_{0.1}$ 의 제조

[0171] 비교예 1의 화학량론과 비교시 실시예 22 및 23에서, 하소시 상응하는 알칼리 토금속 산화물(AEO)로 전환되는 알칼리 토금속 화합물의 분율이 추가적으로 첨가된다. 합성 및 평가는 실시예 1과 마찬가지로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	AEX=	초기 질량 (g)				물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
		TiO_2	SnO	AEX	ZnO	TiO_2	SnO	AEO	ZnO		HGD	C^*	L^*
실시예 22	MgCO_3	23.88	25.44	1.75	15.2	1.6	1	0.1	1	128	63.8	78.2	55.8
실시예 23	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	23.88	25.44	1.44	15.2	1.6	1	0.1	1	74	66.6	83.7	57.5

[0173] 실시예 18과 마찬가지로, 포뮬라 중 마그네슘의 분율은 색채 청결도(C^*)의 악화를 초래하는 반면, 칼슘의 존재는 색채의 청결도, 밝기 및 색채 강도에 있어서 현저한 증가를 초래한다.

[0174] **실시예 24**

[0175] 안료 $(\text{TiO}_2)_{1.6}(\text{ZnO})_1(\text{SnO})_{0.9}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{CaO})_{0.1}$ 의 제조

[0176] 실시예 24에서, SnO 의 일부가 La_2O_3 로 대체되고, CaO 의 분율이 추가적으로 첨가된다. 합성 및 평가는 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)					물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤			
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	Ca(OH) ₂	ZnO	xH ₂ O	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	CaO	ZnO	HGD	C*	L*
실시예 24	23.88	22.9	3.04	1.44	15.2	1.6	0.9	0.05	0.1	1	84	65.7	86.7	61.6

[0177]

La₂O₃와 CaO의 첨가는 비교예 1과 비교시 상당히 높은 색채 강도, 상당히 높은 청결도, 및 상당히 높은 밝기를 초래한다.

[0179]

실시예 25~28 및 비교예 3~6

[0180]

안료 (TiO₂)_x(ZnO)₁(SnO)_{0.85}(La₂O₃)_{0.075} 및 (TiO₂)_x(ZnO)₁(SnO)₁(La₂O₃)_{0.075}의 제조

[0181]

실시예 25~28 및 비교예 3~6에서, 상이한 분율의 이산화티타늄을 사용하며, 각각의 경우 La₂O₃를 첨가하거나 첨가하지 않는다. 합성 및 평가는 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)					물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	HGD	C*	L*		
비교예 3	14.93	25.44	15.2	1	1	1	1	1	156	68.0	63.4	51.9	
실시예 25	14.93	25.44	4.56	15.2	1	1	0.075	1	130	76.0	61.8	55.0	
비교예 4	17.91	25.44	15.2	1.2	1	1	1	1	143	65.2	68.7	51.6	
실시예 26	17.91	21.62	4.56	15.2	1.2	0.85	0.075	1	119	70.5	67.5	55.4	
비교예 5	20.88	25.44	15.2	1.4	1	1	1	1	160	60.0	77.3	53.3	
실시예 27	20.88	21.62	4.56	15.2	1.4	0.85	0.075	1	105	65.9	82.6	60.0	
비교예 6	37.31	25.44	15.2	2.5	1	1	1	1	185	60.3	72.1	54.8	
실시예 28	37.31	25.44	4.56	15.2	2.5	1	0.075	1	115	65.0	74.7	59.0	

[0182]

사용된 모든 분율의 이산화티타늄에 대해서, 제조된 안료들의 색채 평가는 La₂O₃를 함유하지 않은 생성물과 La₂O₃를 함유한 생성물 간에 뚜렷한 차이를 나타낸다. 일반적으로, La₂O₃의 첨가는 안료의 색조가 더 옐로우를 띠게 하며, 더 깨끗하고, 더 밝고, 보다 강한 색채를 갖게 한다. 실시예 25 및 26은 1.2 이하의 이산화티타늄 분율의 경우, La₂O₃의 첨가가 밝기와 색채 강도를 개선시키는 반면, 채도는 다소 감소함을 보여준다.

[0184]

실시예 29~31 및 비교예 7~9

[0185]

안료 (TiO₂)_{1.6}(ZnO)₁(SnO)_z(La₂O₃)_{0.075}의 제조

[0186]

실시예 29~31 및 비교예 7~9에서, 상이한 분율의 산화주석을 사용하며, 각각의 경우 La₂O₃를 첨가하거나 첨가하지 않는다. 합성 및 평가는 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)					물비				화이트 리덕션 CE	매스 톤		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	HGD	C*	L*		
비교예 7	23.88	16.53	15.2	1.6	0.65	1			184	61.6	71.2	58.1	
실시예 29	23.88	16.53	4.56	15.2	1.6	0.65	0.075	1	138	65.0	73.4	59.5	
비교예 8	23.88	20.35	15.2	1.6	0.8	1			184	60.2	72.6	54.5	
실시예 30	23.88	20.35	4.56	15.2	1.6	0.8	0.075	1	103	65.6	78.3	59.0	
비교예 9	23.88	30.53	15.2	1.6	1.2	1			151	60.7	77.6	50.1	
실시예 31	23.88	30.53	4.56	15.2	1.6	1.2	0.075	1	80	68.0	79.7	56.7	

[0187]

사용된 모든 분율의 산화주석에 대해서, 제조된 안료들의 색채 평가는 La₂O₃를 함유하지 않은 생성물과 La₂O₃를 함유한 생성물 간에 뚜렷한 차이를 나타낸다. La₂O₃의 첨가는 안료의 색조가 더 옐로우를 띠게 하며, 더 깨끗하고, 더 밝고, 보다 강한 색채를 갖게 한다.

[0189]

실시예 32 및 33 및 비교예 10 및 11

[0190]

안료 (TiO₂)_{1.6}(ZnO)_y(SnO)₁(La₂O₃)_{0.075}의 제조

[0191]

실시예 32 및 33 및 비교예 10 및 11에서, 상이한 분율의 산화아연을 사용하며, 각각의 경우 La₂O₃를 첨가하거나 첨가하지 않는다. 합성 및 평가는 실시예 1에 기술된 바와 동일한 방식으로 한다. 이하 표는 사용된 원료의 양과 색채 테스트 결과를 나타낸다.

	초기 질량 (g)				물비				화이트 리얼션 CE	매스 톤		
	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	SnO	La ₂ O ₃	ZnO		HGD	C*	L*
비교제 10	23.88	25.44	12.92	1.6	1		0.85		160	63.1	69.1	51.5
실시예 32	23.88	25.44	4.56	12.92	1.6	1	0.075	0.85	95	64.5	84.3	58.3
비교제 11	23.88	25.44	18.24	1.6	1		1.2		122	60.4	75.0	51.9
실시예 33	23.88	25.44	4.56	18.24	1.6	1	0.075	1.2	89	67.5	77.2	57.8

[0192]

[0193] La₂O₃의 첨가는 란탄을 첨가하지 않은 안료와 비교시 상당히 높은 색채 강도, 상당히 높은 청결도 및 상당히 높은 밝기를 초래한다.

[0194]