

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C09C 1/40

C09C 1/00

(45) 공고일자 1991년07월13일

(11) 공고번호 91-004813

(21) 출원번호

특 1983-0004419

(65) 공개번호

특 1984-0006185

(22) 출원일자

1983년09월20일

(43) 공개일자

1984년11월22일

(30) 우선권주장

P 3235017.1 1982년09월22일 독일(DE)

(71) 출원인

메르크 페이텐트 게젤샤프트 미트 베쉬랭크터 하프퉁 쥬르겐 헤우만  
· 브리기테 나우만

독일연방공화국 다클스타트 디-6100 푸랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자

클라우스-디터 프란쯔

독일연방공화국 다클스타트 디-6100 푸랑크푸르터 스트라세 250  
클라우스 암프로시우스독일연방공화국 다클스타트 디-6100 푸랑크푸르터 스트라세 250  
라이너 에셀보른독일연방공화국 다클스타트 디-6100 푸랑크푸르터 스트라세 250  
만프레트 키세르

독일연방공화국 다클스타트 디-6100 푸랑크푸르터 스트라세 250

(74) 대리인

나영환

심사관 : 김능규 (책자공보 제2366호)(54) 나전 안료와 그 제조방법**요약**

내용 없음.

**영세서**

[발명의 명칭]

나전 안료와 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 풍화 작용에 대한 향상된 안정성을 지니며, 금속 산화물로 피복되고 안정성의 크롬-함유 제 2 차 피복을 구비한 운모판을 주 기재로 하는 나전 안료에 관한 것이다.

나전 안료와 결합되는 플라스틱이나 래커는 풍화 작용에 의해 변한다. 특히 안료가 주입되는 중합체 기판(polymer matrix)은 보통  $TiO_2$ 로 피복되는 운모판에 촉매 역할을 하는 자외선과 습기에 의해 파괴된다.

안정성이 향상된 순수한 이산화티타늄 안료의 피복에 대해서는 Barksdale의 "티타늄" (Ronald-Press, 1966)책에 명시되어 있다. 그러나 이에 명시된 피복은 훨씬 더 복잡한 구조를 갖는 운모를  $TiO_2$ 가 함유된 피복물로 피복할 때에는 안정성을 충분히 주지 못한다.

이산화티타늄으로 피복된 운모 안료의 안정성을 향상시키기 위해 크롬 화합물의 제 2 차 피복 방법이 제시되어 있다. 즉, 이산화티타늄으로 피복되고 또한 메타아크릴로레이토-크롬 클로라이드로 피복되는, 풍화작용에 대한 저항성이 향상된 운모 안료에 대해서 독일 공보 2,215,191호에 명시되어 있다. 이산화 티타늄으로 피복되고, 또한 수산화 크롬으로 피복됨에 의해 풍화 작용에 대한 저항성이 향상된 운모 안료에 대해서는 독일 공보 제 2,852,585호에 명시되어 있다.

그러나, 상기 방법에 따른 후처리 안료는 크롬 화합물의 짙은 회색 및 도는 녹색이나 이 화합물 자체의 녹색 때문에, 크롬 화합물의 함량에 따라 광택과 채색도에 불리한 영향을 준다.

그러므로, 제 2 차 피복후 상기와 같은 불리한 효과를 주기 않으면서도 좋은 광택과 순수한 색을 주는 풍화 작용에 대한 안정성이 향상된 안료를 제조하는 것이 본 발명의 목적이다.

안정성이 있는 안료가 금속 화합물의 조합에 의해 피복된다면, 즉 철 및/또는 망간 화합물과 크롬 화합물의 제 2 차 피복으로 피복되어 제조된 안료라면 풍화 작용에 강하고, 광택과 채색도가 유지된 안료가 제조된다는 것을 알게 되었다.

따라서, 본 발명은 금속 산화물로 피복되고 안정성의 크롬 함유 제 2 차 피복물을 구비한 운모 조각을 주기재로 하며 풍화 작용에 대한 안정성이 향상된 나전 안료에 관한 것으로, 제 2 차의 크롬을

함유한 피복물은, 수산화물, 탄산염 또는 인산염 형태로 개시 안료 상에 퇴적되는 철 및/또는 망간과 수산화물, 탄산염 또는 인산염 형태로 개시 안료 상에 퇴적되는 크롬 또는 메타아크릴레이토-크롬 클로라이드의 금속 염의 조합물로 구성된다는 것이 특징이다.

또한, 본 발명은 상기 안료의 제조방법에 관한 것으로, 철 및/또는 망간과 크롬 화합물을 pH가 2-8인 염용액 형태로 금속 산화물로 피복된 운모 안료의 수용성 혼탁액에 첨가하여 운모 안료상에 침전시킨후 이를 분리하여 건조시키는 단계로 구성된다는 특징이 있다.

원래, 금속 산화물로 피복된 모든 통상적인 운모 안료는 본 발명에 따른 안료의 제조시 개시물질로 적합하지만, 이산화티타늄으로 피복된 운모 안료가 바람직하다. 기본 안료로 사용되는 운모 안료는 대개 약 5-200 $\mu\text{m}$ 의 지름과 약 1.0-5 $\mu\text{m}$ 두께를 가진 운모 조각을 산화 금속층으로 피복시킨 것이다. 이것의 유리한 굴절을 때문에 이산화티타늄 혹은 이산화티타늄 수화물 및/또는 이산화 지르코늄 혹은 이산화 지르코늄 수화물이 주로 금속 산화물 피복물로서 사용된다. 그러나 상기 금속 산화물과 함께, 혹은 상기 금속 산화물 대신에 또다른 무색 혹은 유색의 금속 산화물(예:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  나  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 사용도 가능하다. 특히 자주 사용되는 안료는 수화되는 운모 표면이 1 $\text{m}^2$ 당 약 50-500mg의  $\text{TiO}_2$ 로 피복된  $\text{TiO}_2$ 층을 갖는 약 5-50 $\mu\text{m}$ 의 지름과 약 0.5 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 운모 조각 안료이다. 이러한 나전 안료는 침전되는 금속 산화물층의 두께에 따라 여러 간섭색을 갖는다. 보통, 이것들은 약 600-1000°C의 고온에서 하소되는 생성물이다. 이러한 모든 안료에 대해서는 독일 특허 명세서 제 1,467,468 : 1,959,998호 및 제 2,099,566호 및 독일 공보 제 2,060,850 : 2,106,613 : 2,214,545 : 2,215,191 : 2,244,298 : 2,313,331 : 2,313,332 : 2,429,762 : 2,522,572 : 2,522,573호 및 제 2,628,353호 등에 공지되어 있고, 명시되어 있다. 특히 바람직한 개시제에는 루타일(rutile) 변형  $\text{TiO}_2$ 피복물을 가진 운모 안료이고, 이는 독일 공보 제 2,214,545호 및 제 2,522,572호에 따라 제조될 수 있다.

본 발명에 따른 제 2 차 피복을 위해 안료들은 물에 혼탁된다. 퇴적되는 금속을 염 형태의 용액으로 첨가하고 염기 또는 적합한 음이온 같은 침전제를 사용해 안료상에 침전시킨다. 바람직한 진행과정에 있어서는 용해된 염 또는 착화물 형태의 금속을 함유한 하나 이상의 용액을 개시 안료의 수용성 혼탁액에 천천히 첨가하고, 동시에 침전제도 첨가한다. 침전은 약 2-8의 pH, 바람직하게는 4-7의 pH에서 진행되며, 피복하는 동안 이 수치의 pH값으로 계속 유지시킨다. pH의 값에 따라 침전되는 금속의 형태가 좌우된다. 적합한 형은 수산화물, 탄산염 및 인산염이며 또한 크롬과 메타아크릴레이토의 착화물이다. 인산염으로서의 바람직한 침전에 있어서 pH값은 약 4-7이다.

원칙적으로 금속염으로서 모든 수용성 염을 사용할 수 있다. 염화물과 황산염이 바람직하며, 철의 경우에는  $\text{FeSO}_4$ 가 특히 바람직하다.

혼탁액에 첨가되는 금속 용액이 대개 강산으로 작용하기 때문에 혼탁액에 pH는 염기를 동시에 첨가함으로써 침전 과정 동안에 계속 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 생성물에 역효과를 주지 않는 무기 또는 유기 염기가 사용된다. 염기의 보기로 암모니아(용액 또는 가스형), 수산화나트륨 용액과 수산화 칼륨 용액을 들 수 있다.

금속이 수산화물 형태로 침전된다면, 이 염기는 동시에 침전제로서도 작용한다. 탄산염 또는 인산염으로 침전이 실시된다면 대응하는 음이온은 금속염 용액으로 또한 염기로서 동시에 작용한다. 인산염으로서의 침전에 있어서 알칼리 금속 인산염(예 :  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )이 동시에 첨가되는 것이 바람직하다. 이러한 침전제들은 과량으로, 즉 이론적인 양의 약 20%가 초과되도록 첨가되는 것이 바람직하다.

제 2 차 피복은 약 30-70°C의 승온, 특히 40-50°C의 승온에서 이루어진다. 메타아크릴레이토-크롬 클로라이드의 피복은 약 40°C의 온도에서 진행된다.

피복에 사용되는 금속 화합물의 양은, 총 운모 안료의 약 0.1-10중량 퍼센트의 제 2 차 피복이 진행될 수 있도록 사용된다. 약 0.2-5중량 퍼센트가 바람직하다. 모든 경우에 있어서, 본 발명에 따른 제 2 차 피복에는 크롬(III)화합물이 함유되어 있다. 대개, 제 2 차 피복물은 약 20-80중량 퍼센트, 바람직하게는 약 40-60중량 퍼센트의 크롬 화합물로 구성된다.

2가형 또는 3가형의 철 화합물과 망간 화합물이 제 2 차 피복의 나머지 분율을 보충하는데, 바라는 바의 혼합비로 사용된다. 실제 있어서는, 제 2 차 피복을 위해 크롬 이외에 하나 이상의 다른 금속 화합물이 대개 사용된다.

제 2 차 피복물중의 금속 화합물들의 분포가 계속 일정하도록 금속 화합물들을 동시에 침전시킬 수 있으며, 또한 계속해서 순차적으로 여러 금속 화합물을 침전시킬 수도 있다.

제 2 차 피복 단계가 종결되면, 대개 안료는 짧은 시간동안 교반하는 혼탁액에 존재하며, 그후 종래 방법에 의해, 필요하다면 유리염으로 세척하여 안료를 분리하고 약 80-150°C의 온도에서 건조시킨다. 하소는 더 이상 일어나지 않는다.

이 안료는 종래에 사용되었던 모든 곳에 사용된다. 특히, 이 안료는 공기중에 노출되어 사용되는 폐인트, 래커 또는 플라스틱에 주입되어 사용될 수 있다.

#### [실시예 1]

0.92g의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 1.7g의  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 함유한 수용성 용액 100m $\ell$ 와 1.5g의  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 함유한 수용성 용액 100m $\ell$ 를 1시간 동안 4.5의 pH 및 150°C의 온도에서 1 $\ell$ 의 물중의 100g의 은 및 도는 루타일-운모 안료(독일 공보 제 2,522,572호의 실시예 2에 따라 제조됨) 혼탁액에 첨가하고, 동시에 2%의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 pH의 값을 일정하게 유지시킨다. 다음, pH값을 5.0으로 상승시키고, 1시간 이상동안 교반을 계속한 뒤 안료를 여과한 뒤 물로 세척하여 130°C의 온도에서 건조시킨다. 개시안료에 비해 광택과 색깔의 명암이 거의 변하지 않은 부드럽고, 덩어리가

없고, 치밀하게 피복된 안료가 제조된다. 제 2 차 피복은 총 안료의 약 1%범위에서 행하다.

본 발명에 따라 제 2 차 피복에 의해 제조된 안료는 개시 안료에 비해 훨씬 우수하다는 것을 풍화 작용에 대한 실험으로부터 알 수 있다.

#### [실시예 2]

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  대신 이와 동량의  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 사용하여 실시예1를 반복한다. 약 1%의 제 2 차 피복을 행한 안료 역시 개시 안료와 광택과 색깔의 명암에서는 같지만 풍화 작용에 대한 안정성은 훨씬 우수한 안료이다.

#### [실시예 3]

1.5g의  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 0.5g의 메타아크릴로레이토-크롬 클로라이드가 함유된 수용성 용액 100mℓ와 1.5g의  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 함유된 수용성 용액 100mℓ를 1시간 동안 40°C의 온도와 4.5의 pH에서 1ℓ의 물중의 노란 간섭색을 갖는 루타일로 피복된 운모 안료(독일 공보 제 2,522,572호의 실시예 2에 따라 제조됨) 100g의 혼탁액에 첨가하고 동시에 2%의 수한화 나트륨 용액을 첨가하여 pH값을 일정하게 유지시킨다. 다음, pH값을 5.0으로 한 뒤, 1시간 동안 교반을 계속하고 안료를 여과하고 물로 세척하여 120°C에서 건조시킨다. 본 발명에 따라 약 1%의 제 2 차 피복이 이루어졌으며 개시 안료 보다 풍화 작용에 훨씬 강한, 부드럽고 응집물이 없는 치밀하게 피복된 안료가 제조된다.

#### [실시예 4]

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  대신 동량의  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 사용하여 실시예 3을 반복한다. 역시, 약 1%의 제 2 차 피복이 실시된 풍화 작용에 훨씬 강한 안료가 제조된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

금속 산화물로 피복되고 안정성의 크롬 함유 제 2 차 피복을 구비한 운모판을 주 기재로 하며 풍화 작용에 대한 안정성이 향상된 나전 안료에 있어서, 제 2 차 피복은 수산화물 탄산염 또는 인산염 형태로 개시 안료상에 퇴적된 철 또는 망간 및 수산화물, 탄산염 또는 인산염 형태로 개시 안료상에 퇴적된 크롬 화합물 또는 메타아크릴레이토-크롬 클로라이드의 금속염의 조합물로 구성되는 것을 특징으로 하는 나전 안료.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 2 차 피복은 안료 중량의 0.1-10%으로 피복되는 것을 특징으로 하는 나전 안료.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제 2 차 피복의 크롬 화합물의 함량은 약 20-80중량 퍼센트인 것을 특징으로 하는 나전 안료.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 금속은 인산염 형태인 것을 특징으로 하는 나전 안료.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 철 및/ 또는 망간 화합물은 인산염 형태이고, 크롬의 화합물은 메타아크릴레이토-크롬 클로라이드 형태인 것을 특징으로 하는 나전 안료.

#### 청구항 6

철 및/ 또는 망간과 크롬 화합물을 pH가 2-8인 염용액 형태로 금속산화물로 피복된 운모 안료의 수용성 혼탁액에 첨가시켜 운모 안료상에 침전시킨후 이를 분리하여 건조시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 제 1 항에 따른 나전 안료의 제조방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, pH의 값을 4-7로 일정하게 계속 유지시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 금속염은 함께 침전되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 금속염은 알칼리 금속 인산염 용액을 동시에 첨가함으로써 침전되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 10

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 약 30-70°C의 온도에서 침전이 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.