

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09C 1/62

(45) 공고일자 1997년02월 19일
(11) 공고번호 특1997-0001932

| | | | |
|------------|--|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1989-0006636 | (65) 공개번호 | 특1989-0017321 |
| (22) 출원일자 | 1989년05월 18일 | (43) 공개일자 | 1989년12월 15일 |
| (30) 우선권주장 | 88-120689 1988년05월19일 일본(JP) 메르크 파텐트 게젤샤프트미트 베슈랭크터 하프통 나우만, 호이만 독일연방공화국 데- 6100 담스타트 프랑크푸르터 스트라세 250 | | |
| (73) 특허권자 | 독일연방공화국 데-6100 담스타트 프랑크푸르터 스트라세 250 | | |
| (72) 발명자 | 니타 가쓰히사 일본국 후쿠시마현 972 이와기시 죠반 시모유나가와마치 1-52-비 스즈끼 이사오 | | |
| (74) 대리인 | 한규환, 송재련 | | |

심사관 : 김동규 (책자공보 제4826호)

(54) 내후성 진주광택 안료 및 이들의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

내후성 진주광택 안료 및 이들의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속산화물로 피복된 운모 박편을 기재로 하고, 함수산화지르코늄과 적어도 코발트, 망간, 세륨으로 되는 군에서 선택된 일종 또는 이종이상의 금속 함수산화물에 의한 제이 피복을 가지는 진주광택 안료와 이의 제조방법에 관한 것이다.

더욱 상세히 기술하면, 본 발명은 신규한 내후성 진주광택 안료와 이들을 제조하는 방법을 제공함에 있으며, 이 신규한 안료는 기재로서의 금속산화물 피복 운모 박편 표면에, (a) 하리포아인산 존재하에 지르코닐 화합물의 가수분해에 의해 형성된 함수산화 지르코늄과, (b) 코발트, 망간 그리고 세륨으로 되는 군에서 선택된 적어도 하나의 수용성 화합물(들)의 가수분해에 의해서 형성된 함수금속산화물(들)을 표면에 부착하여서 된다.

옥외용 도료, 예를 들면 자동차의 외장에 적합한 도료의 도막은 여러가지의 기후 조건에 노출되어도 그 외관이 변하지 않아야만 된다.

이산화티탄의 분말이 도막중에 존재하는 경우, 근자외선과 습기에 의해 도막을 구성하고 있는 고분자 화합물이 산화분해하여, 찰킹이라는 백화현상을 일으키는 것은 공지의 사실이다.

이산화티탄의 이와 같은 활성을 억제하기 위해 시판되고 있는 이산화티탄 안료에서는 크롬화합물, 규소화합물, 알루미늄화합물, 아연화합물, 인화합물, 지르코늄화합물 등의 단독 또는 둘 이상을 조합해서, 이산화티탄중에 도핑하든가 또는 표면을 피복하여 안정화하는 기술이 다수제공되고 있다.

또한 자동차의 외장용 도료에 알루미늄 박편 안료가 사용되고 있으나, 이 안료를 함유하고 있는 도막도 여러가지의 기후 조건에 노출되었을 때에 외관의 변화가 일어나기 쉬운 것도 주지이다. 당해 관련 업자에 있어서는 이러한 종류의 안료의 기상조건에 대한 적용성을 평가하는 수단으로 옥외 노출시험이나 촉진 내후시험등이 있으나, 특히 내수성만을 조사하기 위해 예를 들면 도장판을 고온 습기중에 노출하든가(blister bvox test) 또는 온수중에 침지시켜(온수침지시험) 도막의 광택열화나, 색상의 변화를 조사하고 있다.

이러한 광택열화나 색상변화의 원인은 도막중에 물 또는 수증기가 침투하여 미세한 물주머니를 형성하고, 그후에 물의 증발에 의해 도막중에 공동이 남게되고, 이 결과로서 그 공동에 의해 광산란에 의하는 것이라고 볼수 있다.

종래, 운모 박편의 표면을 산화티탄, 산화철 또는 산화티탄과 산화철의 조합, 등의 금속산화물로 피복한 금속산화물 피복 운모로부터 되는 진주광택 안료는 도료, 잉크, 플라스틱 등의 착색제로서, 일용 잡화품, 완구, 포장재 등 여러가지의 용도에 사용되어 왔으나, 최근에 자동차의 외장이나 건재등의 옥외용도까지도 이르게 되었다.

그러나, 종래의 진주광택 안료에 있어서는 전기한 블리스터 박스 시험이나 온수 침지시험 등의 내수성시험에 있어서 알루미늄 박편 안료와 유사한 도막의 광택 열화나 색상의 변화가 관찰되어, 이대로

는 아무래도 옥외용 도료, 특히 자동차의 외장도료에의 사용은 부적합하다고 지적되어 왔다.

본 발명자들은 이미 외장용 페인트에 사용될 수 있는, 특히 자동차의 외장 피복용 페인트에 사용될 수 있는 내수성 진주광택 안료를 개발했다(일본국 특허출원 제276687/1986).

이러한 새로운 형태의 안료는 크롬 화합물을 사용하지 않고도 우수한 광택과 내수성을 나타냈으나, 빛에 대한 저항은 아직도 불충분했다. 이산화티탄을 포함한 금속산화물로 피복된 운모 박편에 이 기술을 적용한 것은 상술한 이산화티탄의 부정적 활성을 완전히 억제하지 못했다. 이와 같이 얻어진 안료를 함유하는 피복막은 옥외 노출시험 및 촉진내후시험과 같은 광조사를 포함하는 실험을 하였을 때에 불만족한 결과를 나타냈다.

자동차 업계에서는 최근에 진주광택 마무리 사양의 요구가 높아지고, 이 분야에서는 크롬화합물을 사용하지 않고, 우수한 광택과 뛰어난 내후성, 안정성을 가지는 옥외도료용 진주광택 안료가 크게 요망되고 있다.

이 발명은 이와 같은 요청에 부응할 수가 있으며 신규한 내후안정성을 갖는 진주광택 안료와 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명들은 특정의 조건하에서 생성하는 함수산화지르코늄과 코발트, 망간 및 세륨으로 되는 군으로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 함수산화물과 의한 피막이 전기 진주광택 안료에 요구되어지고 있는 내후안정성을 가지는 것을 알게 되었다.

특정 조건하에서 형성된 함수산화지르코늄 만으로 되는 피막은 옥외노출 시험과 촉진 내후시험에 만족한 결과를 주기에는 불충분하다는 것을 알고서, 본 발명들은 이 문제를 해결하기 위해 더욱 계속 연구하여, 본 발명의 새로운 내후성 진주광택 안료를 제공하는데 성공한 것이다.

본 발명에 의한 내후성 진주광택 안료는 기재로서 금속산화물로 피복된 운모박편, (a) 하이포인산의 존재하에 지르코닐 화합물의 가수분해에 의해서 형성된 함수산화지르코늄 및 (b) 코발트, 망간 그리고 세륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 수용성 화합물(들)의 가수분해에 의해 형성되는 함수 금속산화물(들)로 되고, 이들 (a)와 (b)성분이 상기 기재의 표면에 부착하여서 되는 내후성 진주광택 안료이다.

이 진주광택 안료를 옥외용 도료에 적용한 경우, 도막의 내후 안정성에 있어서 현저한 효과가 얻어진다.

본 발명에 따른 신규한 내후성 진주광택 안료는 다음과 같이하여 제조할 수가 있다.

금속산화물로 피복된 운모 박편을 기재로 사용하고, 이 기재의 수성 슬러리를 함수산화 지르코늄으로 가수분해 할 수 있는 지르코늄의 염과 대응되는 함수금속산화물(들)로 가수분해 할 수 있는 코발트, 망간 그리고 세륨의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수용성 화합물(들)과 하이포인산의 존재하에 50°C부터 이들의 비점까지의 범위의 온도에서 처리하여 생성된 함수산화물을 부착시킨다. 이 경우에, 함수금속산화물의 전부를 일시에 생성시켜도 되고 각 산화물의 일부 또는 전부를 각기 생성시킬 수 있다.

본 발명의 발명자는 상기한 방법에 의해 진주광택 안료의 분산성을 손상시키지 않고 이 안료의 표면을 함수산화지르코늄 및 코발트, 망간, 세륨으로부터 되는 군에서 선택된 일종 또는 이종이상의 금속의 함수산화물로 피복하고, 옥외용 도료에 응용한 경우 도막의 내후 안정성에 있어 우수한 특성을 가지는 진주광택 안료를 얻는 것에 성공하였다.

상기한 제조방법에 있어서, 기재로서 제공되는 금속산화물 피복 운모박편으로서는, 원칙으로 통상의 금속산화물 피복 운모박편은 모두적용시킬 수가 있다. 이 경우의 금속산화물로서는 예를 들면 산화티탄, 산화철, 산화석, 산화지르코늄 또는 이들 금속산화물부터 임의로 선택된 이종 또는 그 이상의 혼합물이다. 산화철은 이가의 철산화물 또는 삼가의 철산화물 또는 이들의 혼합물들의 어느것이라도 좋다. 바람직하기는 루틸형 산화티탄 피복 운모 박편, 산화티탄층을 가지는 산화철 피복 운모 박편이 사용된다. 이들은 안료로서 공지이고, 예를 들면 일본국 특허공보 소 49-3824, 동 49-49173, 일본국 특허 공개 소 49-94714, 동 49-128027, 동 49-128028, 동 51-17910, 동 51-143027 및 동 53-230 등의 각 공보에 기재되어 있다.

이들 기재안료에 대해, 통상 안정화를 위해 실시되는 규소, 알루미늄, 아연 등의 화합물에 의한 처리가 실시되어 있는 것을 사용하여도 무관하다.

기재로서 사용되는 운모박편은, 일반적으로 2 내지 200 μm의 직경 및 약 0.1 내지 5 μm의 두께를 가지고 있으나, 바람직하기는 약 5 내지 50 μm이 직경 및 0.2 내지 0.9 μm의 두께를 가지는 것이 사용된다.

본 발명에 의한 상기한 제조방법으로 사용되는 함수산화지르코늄을 생성시킬 수 있는 수용성 염으로서 ZrCl₄, Zr(NO₃)₄·5H₂O, Zr(SO₄)₂·4H₂O 등의 정염, ZrOCl₂·8H₂O, ZrO(NO₃)₂·2H₂O, ZrOSO₄·4H₂O, ZrO(CH₃COO)₂ 등의 지르코닐염 등을 들 수 있다.

취급이나 입수가 용이한 점에서 ZrOCl₂·8H₂O가 바람직한 물질이다.

수용성의 하이포인산염의 예로서는, HPH₂O₂, NaH₂PO₂·H₂O, (NH₄)H₂PO₂, KH₂PO₂, Ca(H₂PO₂)₂, Mg(M₂PO₂)₂, Co(H₂PO₂)₂·6H₂O, Mn(H₂PO₂)₂·H₂O, Zn(H₂PO₂)₂·6H₂O, Pb(H₂PO₂)₂ 등을 들 수가 있으나, 그 용해성, 공존 이온의 무독성, 입수의 용이성으로 인해 NaH₂PO₂·H₂O가 바람직한 염이다.

코발트의 수용성 화합물의 예로서는, CoCl₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, Co(CH₃COO)₂ 등이다.

망간의 수용성 화합물의 예로서는 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, $MnSO_4 \cdot 4-5H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 등이 사용될 수 있다.

세륨의 수용성 화합물의 예로서는 $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 등이 사용될 수 있다.

본 발명에 의한 진주광택 안료의 바람직한 제조방법의 하나의 태양으로, 상기한 지르코늄염 또는 지르코닐염의 어느 것의 수용액을 교반하에 50°C 이하의 온도로 백색 침전이 생기지 않도록 서서히 하이포아인산염의 수용액을 가하여 투명한 용액으로 한 후에, 염산을 가해서 지르코늄염 또는 지르코닐염과 하이포아인산염의 혼합용액을 조제한다. 별도로 기재를 5 내지 15중량%의 농도로 물로 슬러리화하고, 교반하면서 50°C 이상 슬러리의 비점 온도까지의 온도범위로 가열시킨다.

이 슬러리의 pH를 염산등으로 2 내지 6으로 조절하고, 상기의 코발트, 망간 및 세륨에서 선택된 적어도 일종 또는 이종이상의 수용성 화합물의 수용액을 첨가한다. 이어서 상기 지르코늄염 또는 지르코닐염과 하이포아인산염과의 혼합용액을 교반하에 알칼리성 수용액 예를 들면, NaOH의 수용액을 사용하여 pH치를 2 내지 6의 일정한 수치로 유지하면서 일정한 속도로 적하하고, 소정 양의 적하가 종료된 후에, 적어도 30분간 온도를 유지하고, 교반을 계속한다. 이 슬러리에 알칼리성 수용액 예를 들면 NaOH의 수용액을 가해서 pH를 5 내지 9의 수치까지 상승시켜 적어도 30분간 온도를 유지하고, 교반을 계속한다. 생성물을 여과 채취, 수세하고, 80 내지 130°C에서 건조한다.

또 다른 태양으로서, 진기한 지르코늄염 또는 지르코닐염의 어느 것의 수용액에 교반하면서, 50°C 이하의 온도로, 백색 침전이 생기지 않도록 서서히 하이포아인산염의 수용액을 가해서 투명한 용액으로 한 후, 염산을 가하고 지르코늄염 또는 지르코닐염과 하이포아인산염의 혼합용액을 조제한다.

별도로 기재를 5 내지 15중량% 수성 슬러리로 만들고, 이 슬러리를 교반하면서 50°C 이상 이 슬러리의 비점온도까지의 온도 범위에 승온시킨다. 이 슬러리의 pH를 염산등으로 2 내지 6으로 조절하고, 상기 지르코늄염 또는 지르코닐염과 하이포아인산염과의 혼합용액을 교반하에, 알칼리성 수용액, 예를 들면 NaOH의 수용액을 사용하여 pH를 2 내지 6의 일정 수치를 유지하면서 일정한 속도로 적하하고 소정 양의 적하가 종료된 후 적어도 30분간 온도를 유지하고, 교반을 계속한다. 이 슬러리에 전기의 코발트, 망간 및 세륨에서 선택된 적어도 일종 또는 이종이상의 수용성 화합물의 수용액을 첨가한다. 이어서, 알칼리성 수용액 예를 들면, NaOH의 수용액을 사용하여 슬러리의 pH를 4 내지 9까지 상승시킨다.

적어도 30분간 온도를 유지하고 교반을 계속한 후에, 생성물을 여과 채취 및 수세하고, 80 내지 130°C에서 건조한다.

또 다른 하나의 태양으로서 기재의 5 내지 15중량%의 수성 슬러리 50°C 이상 이 슬러리의 비점온도까지의 범위에서 승온시켜, 이 슬러리의 pH를 염산 등을 사용하여 2 내지 6으로 조절한다. 이 슬러리에 전기 코발트, 망간 및 세륨에서 선택된 적어도 일종 또는 이종이상의 수용성 화합물의 수용액을 첨가한다. 이어서, 알칼리성 수용액 예를 들면 NaOH의 수용액을 사용하여 슬러리의 pH치를 4 내지 9까지 상승시켜 적어도 30분간 온도를 유지하고 교반을 계속한다. 별도로 전기 지르코늄염 또는 지르코닐염의 수용액에 교반하면서 50°C 이하의 온도에서 백색 침전이 나오지 않게 서서히 하이포아인산염의 수용액을 가해서 투명한 용액으로 한 후에 염산을 가해서 조제한 지르코늄염 또는 지르코닐염이 혼합용액을 상기 슬러리에 교반하에 알칼리성 수용액 예를 들면 NaOH의 수용액을 사용하여 pH치를 2 내지 6사이의 일정한 수치로 유지하면서 일정한 속도로 적하하고, 소정 양의 적하가 종료한 후에 적어도 30분간 온도를 유지하고, 교반을 계속한다. 이 슬러리에 알칼리성 수용액 예를 들면 NaOH의 수용액을 가해서 pH치를 5 내지 9의 수치까지 상승시켜, 적어도 30분간 온도를 유지하고 교반을 계속한다. 생성물을 여과 채취하고, 수세하고, 80 내지 130°C에서 건조한다.

본 발명에 의한 내후성 진주광택 안료의 제조방법에 있어서, 함수산화 지르코늄을 생성시키는 방법으로서 전술한 바와 같은 방법 이외로 이하의 방법도 채택될 수가 있다. 기재의 수성 슬러리의 pH치를 염산 등으로 1 내지 2로 조정후에, 교반하에 지르코늄염 또는 지르코닐염의 수용액을 첨가하고, 50°C 이상 이 슬러리의 비점온도까지의 온도 범위에서 하이포아인산염의 수용액을 서서히 첨가한다. 잠시, 온도를 유지하고 교반을 계속한 후에, 알칼리성 수용액, 예를 들면 NaOH의 수용액을 정량 공급장치등을 사용하여 서서히 가해, 슬러리의 pH치를 4 내지 9까지 상승시킨다.

다른 예시될 수 있는 방법으로서 기재의 수성 슬러리에 50°C 이상 이 슬러리의 비점온도까지의 온도 범위에서, 교반하에, 알칼리성 수용액 예를 들면 NaOH의 수용액을 사용하여 pH치를 2 내지 6의 일정한 수치로 유지하면서, 지르코늄염 또는 지르코닐염의 수용액과 하이포아인산염의 수용액과를 일정비율로 유지하고, 또한 일정 속도로 각각 적하하고, 소정양의 적하가 종료된 후에, 적어도 30분간 온도를 유지하고, 교반을 계속한다. 이 슬러리에 알칼리성 수용액 예를 들면 NaOH의 수용액을 가해서 pH치를 5 내지 9까지 상승시킨다.

본 발명에 의한 전술한 제조방법에서 사용되는 함수산화 지르코늄을 생성할 수 있는 수가용성염은, 통상, 기재안료의 100g당 0.001 내지 0.05몰, 바람직하기는 0.005 내지 0.03몰량을 사용하고, 또한 하이포아인산염은 지르코닐화합물에 대해 인과 지르코늄의 원자비가 1 : 2 내지 10 : 1, 바람직하기는 1 : 1 내지 3 : 1에 상당하는 양을 사용한다.

코발트, 망간, 세륨으로 되는 군으로부터 선택되는 일종 또는 이종이상의 금속 수용성 화합물은 통상 기재안료의 100g당 코발트화합물은 0.003 내지 0.03몰, 바람직하기는 0.007 내지 0.015몰, 망간 화합물은 0.001 내지 0.01몰, 바람직하기는 0.003 내지 0.007몰, 세륨화합물은 0.0006 내지 0.006몰, 바람직하기는 0.001 내지 0.004몰, 또한 일종 또는 2종 이상에서 조합했을 때의 총몰수는 0.001 내지 0.01몰의 범위의 양으로 사용된다.

코발트의 함수산화물은 청색 내지 녹색이고, 망간의 함수산화물은 갈색을 띠며 세륨의 함수산화물은 백색 내지 담황색을 가지므로, 이들을 단독 또는 조합하여 사용함으로써 여러가지의 소망스러운 색

조를 얻을 수가 있다.

상기의 제조방법에 있어서, 지르코늄을 함유하는 염의 수용액에 다른 금속, 예를 들면 알루미늄, 아연, 주석, 코발트, 망간, 세륨, 크롬 등의 금속의 수가용성의 염을 가하는 것도 가능하고, 또, 하이포아인산염의 수용액 및/또는 알칼리성 수용액에 함수산화지르코늄이 생성되는 범위내의 양으로 아르민산염, 아연산염, 규산염, 인산염 등을 가할 수도 있다.

또한, 본 발명에 의한 진주광택 안료의 내수안정성을 보조하고, 또한 이것의 도료와의 친화성 등을 향상시키기 위해, 함수산화 지르코늄과 코발트, 망간 및 세륨으로부터되는 군으로부터 선택된 일종 또는 이종 이상의 금속의 함수산화물과를 침착시킨 기재안료를 다시 실란 커플링제 등의 커플링제로 후처리할 수 있다.

실란 커플링제는 일반적으로, 유기재료-무기재료 간의 계면에 작용하여, 양자의 친화력을 강화시키는 화합물이다.

실란 커플링제의 예로서는

r-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡실란,
 r-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡실란,
 r-메타아크릴로옥시프로필트리메톡실란,
 N-β-(N-비닐벤질아미노에틸)-r-아미노프로필트리메톡실란,
 r-글리시독시프로필트리메톡실란,
 r-메르캅토프로필트리메톡실란,
 비닐트리아세톡실란,
 r-클로로프로필트리메톡실란,
 비닐트리메톡실란,
 옥타데실디메틸[3-(트리메톡실릴)프로필]암모늄클로라이드,
 r-메르캅토프로필메틸디메톡실란,
 메틸트리클로로실란,
 디메틸디클로로실란,
 트리메틸클로로실란,

등이 있으며, 실질적으로는 이 안료가 배합되는 유기질 전색제에 맞는 작능기를 가지고 있는 것이 선택된다. 예를 들면, 아크릴수지계의 전색제에는 r-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡실란, r-메타아크릴로옥시프로필트리메톡실란, r-글리시독시프로필트리메톡실란 등이 적합하다.

실란 커플링제에 의한 처리는 실란 커플링제를 물, 또는 물-유기용매에 혼합물에 용해한 용액을 이것을 전기한 함수산화물에 의해 피복을 가지는 진주광택 안료의 수성 슬러리에 첨가하고, 첨가 후 적어도 15분간 교반을 계속하고, 그 후에, 생성물을 여과 채취, 수세하고, 80 내지 130°C에서 건조하는 것에 의해 실시된다.

상기 실란 커플링제의 용액은 처리하기 전의 안료의 중량에 대해 0.1 내지 3%, 바람직하기는 0.5 내지 2%에 상당하는 양의 실란 커플링제를 함유하고, 실란 커플링제 농도가 0.1 내지 5중량%가 되게 함유시킨다.

본 발명에 의해 제공되는 진주광택안료는 옥외용 도료, 특히 자동차의 외장용 도료의 착색제로서는 충분히 만족스런 내후성을 보유하고, 그러면서도 이의 우수한 분산성을 기재로서 사용되는 원 안료의 색조, 광택을 전혀 손상시키지 않고, 발휘된다.

또한, 본 발명에 의한 안료는 단순히 그 용도를 옥외용 도료에 한정하는 것이 아니고, 옥외용에 사용되는 소재, 예를 들면 플라스틱 또는 잉크등의 전색제에 대해서 같은 효과를 발휘한다.

이하 실시예를 들어서 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명은 이들 실험 조건에서 한정되는 것은 아니다. 각 실시예에서 얻어진 진주광택 안료에 관해서는 후기할 표에 표시되어 있는 것과 같다.

[실시예 1]

옥시염화지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2.88g의 10중량%의 수용액에 교반하에 실온에서 하이포아인산나트륨($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) 1.88g의 1중량% 수용액을 백색 침전이 형성되지 않게 서서히 가해서 투명한 수용액으로 한 후에, 3.5중량%의 염산 수용액 30g을 가해서 옥시염화지르코늄과 하이포아인산나트륨의 혼합용액을 조제했다.

별도로 전량의 약 48중량%의 양의 루틸형 이산화티탄으로 피복된 청의 반사색과 황색의 투과색을 나타내는 입도 10 내지 50 μ 의 운모 박편(E. Merck사 제품 Iriodin 225 Rutile Blue) 50g을 물 500ml에 현탁, 교반시키고, 75°C까지 온도를 높인다. 염산을 가해서 슬러리의 pH치를 3으로 조정하고, 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g의 1중량% 수용액을 가한후, 전기 옥시염화지르코늄과 하이포아인산나트륨의 혼합용액을 매분 4ml의 속도로 적하하고, 이 동안에 NaOH의 1중량% 수용액을 사용하여 슬러리의 pH치를 3에 유지했다.

혼합용액의 전량을 적하 종료후, 75℃에서 30분간 교반을 계속하고, 이어서 NaOH의 1중량% 수용액을 매분 2.4ml의 속도로 적하하여 pH치를 7.2까지 상승시켜, 75℃에서 30분간 교반을 계속했다.

고체 생성물을 여과 채취하고, 수세하고, 120℃에서 건조했다.

이 고체 생성물을 분말의 색이 회백색이고, 청의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주 광택 안료이다.

[실시예 2]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복 운모 박편 50g에 대해 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g 대신에 황산코발트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.756g으로 대체하는 것 이외는 실시예 1과 완전히 같게 다른 재료 성분을 같은 양으로 사용하여 같은 처리조작을 행하였다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 녹백색이고, 청의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주 광택 안료를 얻었다.

[실시예 3]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복 운모 박편 50g에 대해 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g 대신에 황산망간($MnSO_4 \cdot 4-5H_2O$) 0.625g으로 대체하는 것 이외는 실시예 1과 완전히 같게 다른 재료 성분을 같은 양으로 사용하여 같은 처리조작을 행하였다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 등백색이고, 청의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주 광택 안료를 얻었다.

[실시예 4]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복 운모 박편 50g에 대해 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g 대신에 황산망간($MnSO_4 \cdot 4-5H_2O$) 0.0625g와 황산코발트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.454g으로 대체하는 것 이외는 실시예 1과 완전히 같게 다른 재료 성분을 같은 양으로 사용하여 같은 처리조작을 행하였다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 약간 등백색이고, 청의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주 광택 안료를 얻었다.

[실시예 5]

옥시염화지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2.88g의 10중량%의 수용액에 교반하에 실온에서 하이포아인산 나트륨($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 1.88g의 1중량% 수용액을 백색 침전이 형성되지 않게 서서히 가해서 투명한 수용액으로 한 후에, 3.5중량%의 염산 수용액 30g을 가해서 옥시염화지르코늄과 하이포아인산나트륨의 혼합용액을 조제했다.

별도로 실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복운모박편 50g을 물 500ml에 현탁, 교반시키고, 75℃까지 온도를 높인다. 염산을 가해서 슬러리의 pH치를 3으로 조정하고, 전기 옥시염화지르코늄과 하이포아인산나트륨의 혼합용액을 매분 4ml의 속도로 적하하고, 이 동안에 NaOH의 1중량% 수용액을 사용하여 슬러리의 pH를 3에 유지했다.

혼합용액의 전량을 적하 종료후, 75℃에서 30분간 교반을 계속하고, 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g의 1중량% 수용액을 가했다. 이어서 NaOH의 1중량% 수용액을 매분 2.4ml의 속도로 적하하여 pH치를 7.2까지 상승시켜, 75℃에서 30분간 교반을 계속했다.

고체 생성물을 여과 채취하고, 수세하고, 120℃에서 건조했다.

이 고체 생성물은 분말의 색이 회백색이고, 청의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주 광택 안료이다.

[실시예 6]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복운모박편 50g을 물 500ml에 현탁하고, 교반하에 75℃까지 온도를 높인다.

염산을 가해 슬러리의 pH치를 3으로 조절하고, 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g의 1중량% 수용액을 첨가했다.

이어서 NaOH의 1중량% 수용액을 매분 2.4ml의 속도로 적하하여 슬러리의 pH치를 7.2까지 상승시켜, 75℃에서 30분간 교반을 계속한다.

별도로, 옥시염화지르코늄($ZrCl_2 \cdot 7H_2O$) 2.88g의 10중량% 수용액에 교반하면서 실온에서 하이포아인산 나트륨($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 1.88g의 1중량% 수용액을 백침이 생기지 않도록 서서히 가해서 투명한 수용액을 만든 후, 3.5중량%의 염산수용액 30g을 가해서 조제한 옥시염화지르코늄과 하이포아인산나트륨의 혼합용액을 상기 슬러리에 교반하여 매분 4ml의 속도로 적하하고, 이 사이 NaOH의 1중량% 수용액을 사용하여 슬러리의 pH를 3으로 유지했다. 혼합용액의 전량을 적하 종료후, 75℃에서 30분간 교반을 계속하고, 이어서 NaOH의(중량% 수용액을 매분 2.4ml의 속도로 적하하여 pH치를 7.2까지 상승시키고 75℃에서 30분간 교반을 계속한다.

고체 생성물을 여과 채취하고, 수세하고 120℃에서 건조했다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 회백색이고 청색의 반사색 및 황색의 투과색을 나타내는 분산성

이 양호한 진주광택 안료가 얻어진다.

[실시예 7]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복운모 박편 50g을 물 500ml에 현탁, 교반하에, 75℃까지 승온시켰다.

염산을 가해서 슬러리의 pH치를 1.6으로 조절하고, 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g의 1중량% 수용액 옥시염화지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2.88g의 10중량% 수용액을 첨가했다.

이 슬러리에 교반하에, 하이포아인산나트륨($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 1.88g의 1% 수용액을 매분 3.1ml의 속도로 적하했다.

75℃에서 30분간 교반을 계속한 후 NaOH의 1중량% 매분 5.3ml의 속도로 적하하고, pH치를 7.2까지 상승시켜 재차 75℃에서 30분간 교반을 계속했다.

고체 생성물을 여과 채취, 수세하고 120℃에서 건조시켰다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 회백색이고 청색의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주광택 안료를 얻는다.

[실시예 8]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복운모 박편 50g에 대해 실시예 1과 완전히 같게 다른 재료성분의 동량을 사용하고, 같은 조작을 행하여 얻어진 여과 채취하기 전에 고체 생성물 슬러리에, 실란 커플링제 r-글리시톡시프로필트리메톡시실란(도레이·실리콘사 제품, SH6040) 0.5g을 물에 용해시켜 1중량% 수용액으로 한 것을 가해, 75℃에서 30분간 교반했다.

고체 생성물을 여과 채취, 수세하고 120℃에서 건조했다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 회백색이고 청색의 반사색 및 황색의 투과색을 띠는 분산성이 양호한 진주광택 안료가 얻었다.

즉, 이 안료는 톨루엔 등의 극성이 낮은 유기 용매에 현탁시켜도 유선이 관찰되어 유기물에 대한 친화성이 향상하여 있는 것이 확인되었다.

[실시예 9]

전량의 약 28중량%의 양의 루틸형 이산화티탄으로 피복된 회백색의 지색과 백색의 반사색을 띠는 입도 10~50 μ 의 운도박편(E. Merck 회사제품, Iriodin 103 Sterling Silver) 50g에 대해, 실시예 8과 아주 같게 다른 재료 성분의 동량을 사용하여, 같은 조작을 행했다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 회백색이고, 백색의 반사색을 띠는 분산성이 양호한 진주광택 안료를 얻는다.

즉, 이 안료는 톨루엔 등의 극성이 낮은 유기용매에 현탁하여도 유선이 관찰되어, 유기물에 대하여 친화성이 향상하여 있는 것이 확인되었다.

[실시예 10]

전량의 약 36%의 이산화티탄 약 8%의 산화철로 피복된 지색과 금색의 반사색을 나타내는 입도 10 내지 50 μ 의 운도박편((E. Merck 회사제품, Iriodin 300 Gold Pearl) 50g을 물 500ml에 현탁시켜 교반하에, 75℃까지 승온했다.

염산을 가해 슬러리의 pH치를 3으로 조절하고, 염화세륨($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) 0.567g의 1중량% 수용액 및 염화아연($ZnCl_2$) 0.41g의 1중량% 수용액을 가한다. 별도로 옥시염화지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2.88g의 10중량% 수용액에 교반하에 실온에서 하이포아인산나트륨($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 1.88g의 1중량% 수용액에 백색 침전이 생기지 않도록 서서히 가해서 투명한 수용액으로 한 후에, 3.5중량%의 염산 수용액 30g을 가해서 조제한 옥시염화지르코늄과 하이포아인산나트륨의 혼합용액을 상기 슬러리에 교반하에 매분 4ml의 속도로 적하하고, 이 사이 NaOH의 1중량% 수용액을 사용하여 슬러리의 pH를 3으로 유지했다.

혼합용액의 전량을 적하 종료후, 75℃에서 30분간 교반을 계속하고, 이어서 NaOH의 1중량% 수용액을 매분 2.4ml의 속도로 적하하여 pH치를 7.2까지 상승시켜, 재차 75℃에서 30분간 교반을 계속한다. 이 슬러리에 실란 커플링제 r-(2아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란(도레이·실리콘회사 제품, SH6020) 0.5g을 물에 녹여서 1중량% 수용액으로 한 것을 가해 75℃에서 30분간 교반했다.

고체 생성물을 여과, 채취, 수세하고, 120℃에서 건조했다.

이상의 조작에 의해, 분말의 색이 황색이고, 금색의 반사색을 띠는 분산성 양호한 진주광택 안료가 얻어진다.

즉, 이 안료는 톨루엔 등의 극성이 낮은 유기용매 현탁시켜도 유선이 관찰되어, 유기물에 대한 친화성이 향상하여 있는 것이 확인되었다.

[비교예 1(하이포아인산염이 없는 경우의 분산성)]

실시예 1과 같은 루틸형 이산화티탄 피복운모 박편 50g을 물 500ml에 현탁시키고 교반하에 75℃까지 승온했다.

염산을 가하고 슬러리의 pH치를 1.6으로 조절하고, 옥시염화지르코늄($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 2.88g의 10중량%

수용액을 첨가했다. 이 슬러리에 교반하에 NaOH의 1중량% 수용액을 매분 5.3ml의 속도로 적하하고, pH치를 7.2까지 상승시켜 75℃에서 30분간 교반을 계속했다.

고체 생성물을 여과 채취, 수세하고, 120℃에서 건조시켰다.

이상의 조작에 의해, 덩어리가 있는 회백색의 분말이 얻어진다.

[시험예]

전기 실시예 및 비교예에서 얻어지는 안료에 대해서 이하의 실험방법에 의해 시험하고, 표 1에 나타난 것과 같은 결과를 얻었다.

[내수성 시험(온수침적시험) 방법]

얻어진 안료를 열경화성 아크릴멜라민수지(대일본 잉크회사 제품, 아크리틱 47-712와 수퍼벳가민 G821-60의 중량비 7 : 3의 혼합물)에 10중량% 농도로 혼합하고, 검정에나멜(일본 페인트회사 제품 수퍼락 F-47)을 인산아연 처리 강판(7cm×15cm)에 건조도막으로서 약 25μm로 도포하고 150℃에서 20분간 소부시킨 도판에 건조도막으로서 약 20μm로 도포하고, 웨트온웨트로 열경화성 아크릴멜라민 수지(대일본 잉크회사 제품, 아크리덱스 44-179와 수퍼벳가민 L117-60의 중량비 7 : 3의 혼합물)의 톱 클리어를 건조막 두께로 약 3μm로 도포하여 140℃에서 18분간 소부했다.

이상의 방법으로 제작한 시험판을 80℃의 수온에 침지하여 3시간 보존한 후에, 온수의 온도를 실온까지 서냉하여 꺼내고, 눈으로 관찰하여 외관의 변화를 조사했다. 표중의 숫자는 내수성 백화의 정도를 나타내고, (5)는 내수성 백화가 발생하여 있지 않은 것을 나타내고, 이하 수치가 적어짐에 따라서 내수성 백화의 정도가 큰 것을 나타낸다.

[내광성 시험방법]

얻어진 안료를 이하의 염화비닐수지 배합물 100중량부에 대하여 3중량부를 혼합하고, 이 분율에서 175℃에 가열하여 10분간 혼련, 45kg/cm²의 압력으로, 175℃, 2분간 프레스성형하여 두께 1.0mm의 시험편을 작성했다.

(염화비닐수지 배합물)

| | |
|--|---------|
| 수평균 중합도 1550의 염화비닐수지 ^{*1} | 1000중량부 |
| 수평균 중합도 1100의 염화비닐수지 ^{*2} | 1000중량부 |
| 아크릴계염화비닐수지 가공조제 ^{*3} | 440중량부 |
| 삼 염기성황산염(3PbO · PbSO ₄ · H ₂ O) | 60중량부 |
| 이염기성 스테아린산염[2PbO · Pb(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂] | 20중량부 |
| 모노올레핀(C ₁₇ H ₃₅ COOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH) | 20중량부 |

*1:일본제온회사 제품, 제온 121

*2:일본제온회사 제품, 제온 131

*3:미스비시 레이온회사 제품, 메타프렌 p-551

이 시험편을 카본 아크형 선사인 웨더미터(스가 시험기 회사 제품, WEL-SUN-HC형)에서 촉진 노출(60분 조사중에 12분간 강수, 브락판날 온도 63±3℃)를 3시간 행하고, 24시간 냉암소에 방치한 후에, 미노출품과의 흑변도의 차를 크레이스켈로 평가했다.

이 시험방법은 물의 존재하, 근자외선에 의해 이산화탄화합물이 나타내는 활성의 정도를 평가하는 것임, 시험편중에 존재하는 연이온이 모노올레핀의 존재하에, 이산화탄 화합물의 활성에 의해 환원되어서 금속연이되고, 그 결과 시험편이 검정색으로 변화하는 것을 이용하는 것이다.

[내후성(촉진노출) 시험방법]

시험예 3에서 작성한 도장시험편을 시험예 4와 같은 카본아크형 선사인웨도미터로 촉진노출(60분 조사중에 12분간 강수, 브락판날 온도 63±3℃)을 1200시간 행하였다.

색차계(한다라브회사 제품, D-25형)를 사용하여 색을 측정하고, 시험전의 수치와의 색차 ΔE를 산출했다.

[표 1]

| 시 료 | 내수성 | 내광성 | 내후성(ΔE) |
|--------|-----|-----|---------|
| 실시예 1 | 4 | 4~5 | - |
| 실시예 2 | 4 | 4~5 | - |
| 실시예 3 | 4 | 5 | - |
| 실시예 4 | 4 | 4~5 | - |
| 실시예 5 | 4 | 4~5 | - |
| 실시예 6 | 4 | 4~5 | - |
| 실시예 7 | 4 | 4~5 | - |
| 실시예 8 | 5 | 4~5 | 1.1 |
| 실시예 9 | 5 | 4~5 | 0.2 |
| 실시예 10 | 5 | 5 | 0.2 |
| 비교예 1 | 3 | - | - |

(57) 청구의 범위

청구항 1

기재로서 금속산화물 피복운모 박편 표면에 (a) 하이포아인산염의 존재하에 지르코닐 화합물을 가수분해시켜서 생성하는 함수산화지르코늄과 (b) 코발트, 망간 및 세륨으로부터 되는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종이상의 금속의 수용성 화합물을 가수분해시켜서 생성하는 함수산화물과를 부착시켜서 되는 내후성 진주광택 안료.

청구항 2

기재로서 금속산화물 피복 운모 박편 표면에, 수매질중에 코발트, 망간 및 세륨으로부터 되는 군에서 선택된 1종 또는 2종이상의 수용성 화합물과 지르코닐 화합물과를 하이포아인산염의 존재하에서 가수분해시켜서 생성하는 함수산화물과를 부착시키는 것을 특징으로 하는 내후성 진주광택 안료의 제조방법.

청구항 3

기재로서 금속산화물 피복 운모박편 표면에, 수매질중에서 하이포아인산염의 존재하에 지르코닐 화합물을 가수분해시켜서 생성하는 함수산화지르코늄을 부착시키고, 이어서 이 매질중에 코발트, 망간 및 세륨으로부터 되는 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속의 수용성 화합물을 가해, 이 수용성 화합물을 가수분해시켜서 생성하는 함수산화물을 다시 부착시키는 것을 특징으로 하는 내후성 진주광택 안료의 제조 방법.

청구항 4

기재로서는 금속산화물 피복 운모 박편 표면에, 수매질중에서, 코발트, 망간 및 세륨으로부터 되는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속의 수용성 화합물을 가수분해시켜서 생성하는 함수산화물을 부착시키고, 이어서 이 매질중 지르코닐 화합물을 가해 이 지르코닐 화합물을 하이포아인산염의 존재하에 가수분해시켜서 생성하는 함수산화물을 다시 부착시키는 것을 특징으로 하는 내후성 진주광택 안료의 제조방법.