(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09D 5/36

(45) 공고일자 1996년04월25일
(11) 공고번호 특1996-0005432

(21) 출원번호	특1987-0013017	(65) 공개번호	특1988-0006331
(22) 출원일자	1987년11월19일	(43) 공개일자	1988년07월22일
(30) 우선권주장	86-276687 1986년11월21일 일본(JP)		
(71) 출원인 메르크 파텐트 게젤샤프트 미트 베슈랭크터 하프퉁 브리지테 노우만 · 위트겐 헤우만
독일연방공화국 데-6100 담스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 니따 가쓰히사
일본국 후꾸시마껭 이와기시 죠반시모유나가야마찌 1죠메 52비
와따나베 다까지
일본국 사이다마껭 오오미야시 가미꼬마찌 314
스즈끼 이사오
일본국 후꾸시마껭 이와기시 죠반유모또마치 후끼야 70

(74) 대리인 송재련외 1인

심사관 : 장성군 (책자공보 제4433호)

(54) 내수성 진주광택안료 및 그의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

내수성 진주광택안료 및 그의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속 산화물로 피복되고, 함수산화지르코늄으로 구성된 제2의 피막을 갖는 운모박편(기재 안료)으로 이루어진 진주광택안료 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

더욱 상세하게는, 본 발명은 지르콘화합물을 차아인산염 존재하에 수성매질중에서 가수분해하고, 그것에 의해서 기재 안료로서 작용하는 금속산화물이 피복된 운모박편의 표면에 함수산화지르코늄을 부착하는 것으로 이루어진 신규한 내수성의 진주광택 안료 및 그의 제조방법을 제공한다.

자동차의 외장용 도료와 같은 옥외용 도료는 다양한 기상 조건에 노출되는 경우에도 그의 외관을 변화시키지 않고 그대로 유지하는 피막을 제공할 수 있어야 한다.

공지된 바와같이, 산화티탄이 피막에 함유되는 경우, 그 피막을 구성하는 고분자 화합물은 자외선 및 습기에 의해서 산화분해하는 경향이 있고, 그것에 의해서 피막은 백악화 또는 소위 초오킹이 유발된다. 이산화티탄의 이러한 활성을 억제하기 위해서, 일반적으로 사용되는 이산화티탄 안료는 예를 들면, 이산화티탄을 크롬화합물, 실리콘화합물, 아연화합물, 인화합물, 지르코늄화합물 또는 이들 화합물의 혼합물로 피복하거나, 또는 이들 화합물을 이산화티탄에 도우핑하는 등의 다양한 기술로써 안정화 시킨다.

또한, 자동차의 외장용 도료로서 알루미늄박편 안료가 사용되고 있다. 그러나 공지된 바와 같이, 알루미늄박편 안료를 함유하는 피막은 다양한 기상조건에 노출되는 경우 외관이 변화되기 쉽다. 이러한 종류의 안료의 기상조건에 대한 적용성을 평가하는 수단으로서 옥외노출시험, 촉진내후시험 등이 이용되고 있다. 특히, 피막의 내후성을 시험하기 위해서 도장판을 고온·고습 조건에 노출(블리스터 박스시험)시키거나, 온수에 침지(온수 침지 시험)시키고, 피막에 있어서의 광택의 저하 및 색상의 변화를 조사한다.

광택의 저하 및 색상변화의 피막중에 침투한 물 또는 수증기에 기인하는 것으로 알려져 있다. 이러한 경우 미세한 기포가 형성되고, 그후 연속적인 물의 증발은 피막에 공동을 형성하고, 형성된 공동은 광은 산란시키게 된다.

금속산화물, 예를 들면 산화티탄, 산화철, 또는 산화티탄 및 산화철의 혼합물등으로 피복한 운모박편으로 이루어진 진주 광택안료는 일용잡화품, 완구, 포장재료등의 다양한 용도에 있어서, 도료, 잉크, 플라스틱 등의 착색재로서 사용되고 있다. 최근 이들의 용도는 자동차, 건축자재등의 외장 도료를 포함하는 옥외용도에까지 확대되고 있다.

그러나, 종래 공지된 진주광택안료는 상기한 블리스터 박스시험 및 온수 침지시험등의 내수성 시험에서 알루미늄 박편 안료에서 관찰된 것과 유사한 광택의 저하 및 색상의 변화가 나타났다. 따라서, 공지된 진주광택 안료는 옥외용도료, 특히 자동차의 외장도료로서 부적합하다는 것이 지적되었다.

일본국 특허공보 제 4,147/80호에는 안료의 표면을 크롬화합물로 처리함으로써 가혹한 기상 조건에 대해서도 안정한 금속산화물이 피복된 운모안료가 기술되어 있다.

그러나, 크롬화합물로 처리한 이러한 사용하는 데에는, 불이점이 있다. 도장작업에서, 도료의 일부는 도장물에 부착되지 않는다. 또한 일본국에서는 수직오염방지법에 의해 크롬이 유해물질로서 엄격한 규제를 받고 있기 때문에, 도료에 크롬 처리된 안료가 함유되는 경우, 도작 작업으로부터의 폐수는 하천등으로 방류하기 전에 처리해야 한다.

따라서, 크롬 화합물을 사용하지 않고도 심한 기상 조건에 충분히 안정화된 진보적인 진주광택 안료를 개발하는 것이 필요하게 되었다.

더우기, 크롬 화합물은 또한 고유의 진한 녹색 내지 회녹색을 띠기 때문에 상기한 처리는 백진주 광택안료와 같은 제조에는 적합하지 않다.

일반 안료 대부분은 제조시 응집괴상으로 생성되고, 사용 가능한 입도의 분말로 조절된다. 한편으로는, 좋은 진주광택의 피막은 진주광택 안료가 1차 입자의 형상으로 분산되고, 그의 박편같은 형상을 유지하는 반면 피막의 표면에 평행하게 배열될 때만이 응집되지 않아야 한다. 바꾸어 말하면, 일반 안료는 그의 1차 입자상태가 아니더라도 충분한 착색효과를 나타낼 수 있는데 비해, 진주광택 안료는 1차 입자상태일 것이 절대적으로 필요하다. 그러나, 일반안료에 사용하는 안정화 기술을 진주광택안료에 적용하면 응집괴를 형성하기 때문에, 1차 입자 상태에서 안정화된 진주광택 안료를 얻는 것은 불가능하다.

자동차 업계에서는 근래 진주광택후 처리에 대한 요구가 증가하고 있다. 관련 업계에 있어서, 크롬 화합물을 사용하지 않고도, 우수한 광택 및 뛰어난 내수성을 갖는 옥외도료용 진주광택안료의 개발이 강하게 요구되고 있다.

본 발명은 상기한 요구들을 충족하는 신규한 내수성의 진주 광택안료 및 그의 제조방법을 제공한다.

본 발명자들은 진주광택안료의 내수성은 특정한 조건하에서 생성된 함수산화지르코늄을 피복함으로써 향상될 수 있음을 발견하였다. 본 발명자들의 실험에 따르면, 공지된 함수산화 지르코늄의 피복방법은 불충분한 분산성을 갖는 진주광택안료를 생성하기 때문에, 우수한 결과를 얻지 못하므로, 결국 원래 안료(또는 기재안료)의 색상 및 광택이 저하되게 된다.

본 발명에 따르는 신규한 내수성의 진주광택안료는 다음의 방법으로 제조할 수 있다.

치아인산의 염 및 지르코늄 산화물을 형성할 수 있은 염을 기재 안료의수성 슬러리에 50℃ 내지 슬러리의 비점에서 용해시키고 그후, 후자의 염을 함수산화지르코늄이 상기 안료의 표면에 부착할 수 있도록 가수분해한다.

상기방법에 따라, 진주광택안료의 표면에 함수산화지르코늄의 피막이 생성됨으로써, 본 발명자들은 충분한 분산성을 갖고, 옥외용도료로서 사용되었을 때에도 현저하게 향상된 내수성을 갖는 피막을 생성할 수 있는 진주광택안료를 수득하는데 성공하였다.

원칙적으로, 금속 산화물로 피복된 일반 운모박편이면 어느 것이라도 본 발명의 제조방법에 있어서의 기재안료로서 사용될 수 있다. 사용가능한 금속 산화물의 예로서 산화티탄, 산화철, 산화주석, 산화크롬, 산화지르코늄 및 이들 금속 산화물의 2종 또는 그 이상의 혼합물을 언급할 수 있다. 산화철은 2가철 또는 3가철, 또는 이들 양자의 혼합물이 될 수 있다. 루틸형 산화티탄으로 피복된 운모박편, 산화철로 피복되고 그위에 산화티탄층을 갖는 운모박편 및 산화철로 피복된 운모 박편이 바람직할 수 있다. 이들 피복된 운모 박편은 안료로서 공지되어 있고, 예를 들면 일본국 특허 공조 제 3,824/74 호 및 동 제 49,173/74호 ; 및 일본국 특허출원(공개 공보) 제94,714/75호, 동 제 128,027/74 호, 동 제 128,028/74 호, 동 제 17,910/76호, 동 제 143,027/76 호 및 동 제230/78호에 기술되어 있다.

본 발명에서 사용된 기재안료는 실리콘, 알루미늄 및 아연과 같은 화합물을 이용하여 미리 안정화 처리한 것일 수도 있다.

일반적으로, 기재안료로서 사용되는 운모 박편은 직경 2-200㎛ 및 두께 약 0.1-5㎛의 것이다. 직경 약 5-50㎛ 및 두께 0.2-0.9㎛의 운모박편을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명의 제조방법에서 사용되는 함수산화지르코늄을 생성할 수 있는 수가용성 염의 예로서 $ZrCl_4$, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 및 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 등의 지르코늄정염 ; $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(No_3)_2 \cdot 2H_2O$, $ZrOSO_4 \cdot 4H_2O$ 및 $Zro(CH_3COO)_2$ 등의 지르코닐염이 있을 수 있다. 이들 염 중에서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$가 취급 및 입수의 용이성 면에서 바람직할 수 있다.

수가용성의 차아인삼염의 예로서 HPH_2O_2, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, $(NH_4)H_2PO_2$, KH_2PO_2, $Ca(H_2PO_2)_2$, $Mg(H_2PO_2)_2$, $CO(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$, $Zn(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ $Pb(H_2PO_2)_2$ 등을 들 수 있다. 이들 차아인산염 중에서 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$가 용해성, 공존이온의 무독성, 입수의 용이성등의 면에서 바람직할 수 있다.

본 발명의 바람직한 태양을 이하에서 상세하게 설명한다. 기재안료는 실온에서 수중에 분산하여 상기안료의 5 내지 15 중량%를 함유하는 슬러리를 얻고, 얻어진 슬러리의 pH는 염산 등을 첨가하여 1 내지 2로 조절한다. 여기에 지르코늄 또는 지르코닐염, 또는 그것의 수용액을 첨가하고, 생성된 슬러리를 50℃ 내지 상기 슬러리의 비점에서 교반하면서 가열한다. 연속적으로 차아인산염의 수용액을 여기에 교반하면서 서서히 첨가하고, 계의 온도를 유지시키면서 교반을 잠시동안 계속한다. 생성된

슬러리의 pH를 수산화나트륨등의 알카리 수용액을 첨가하여 4 내지 9로 상승시킨다. 이 조작에 있어서, 상기 알카리 수용액을 급속하게 첨가해서는 안된다. 따라서, 이 용액을 일정비율로 공급할 수 있는 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 계의 온도를 유지시키면서, 혼합물을 적어도 30분간 교반한다. 그후, 생성물을 여취하고, 수세한 다음 80 내지 130℃에서 건조한다.

본 발명의 또 다른 태양으로서 기재안료를 5 내지 15중량%로 함유하는 슬러리를 50℃ 내지 상기 슬러리의 비점에서 가열한다. 여기에 지르코늄염 또는 지르코닐염의 수용액 및 차아인염산의 수용액에 일정 비율, 일정속도로 적가하고, 슬러리를 교반하는 동안 그것의 pH를 수산화나트륨등의 알카리 수용액을 첨가하여 2 내지 6의 일정한 값으로 유지시킨다. 상기 용액 소정량의 첨가를 완료한 후, 슬러리를 동일 온도로 유지시키면서 적어도 30분간 교반한다. 그후, 생성물을 여취하고, 수세한 다음 80 내지 130℃에서 건조한다.

또한, 본 발명의 또 다른 태양으로서, 차아인염산 수용액을 상기한 바와 같이 지르코늄염 또는 지르코늄염의 수용액에 교반하면서 적가하고, 얻어진 용액을 기재안료 5 내지 15중량%의 수성 슬러리에 교반하면서 첨가한다. 그후, 생성된 슬러리를 비등 상태에 도달할 때까지 교반하면서 가열하고, 비등 상태를 적어도 90분간 유지시킨다. 여기에 수산화나트륨 등의 알카리수용액을 정량 공급펌프 등을 사용하여 교반하면서 서서히 유지시킨다. 여기에 수산화나트륨 등의 알카리수용액을 정량 공급펌프 등을 사용하여 교반하면서 서서히 첨가한다. 슬러리의 교반은 비점을 유지시키면서 적어도 30분간 계속한다. 생성물을 여취하고, 물을 수세한 다음 80 내지 130℃에서 건조한다.

상기 제조방법에 있어서, 함수산화 지르코늄을 생성할 수 있는 수가용성염은 일반적으로 상기 기재안료 100g당 0.001 내지 0.05몰, 바람직하기는 0.005 내지 0.03몰 양이 사용되고, 차아인산염 및 지르코늄화합물은 아인산염과 지르코늄의 원자비가 1 : 2 내지 10 : 1, 바람직하기는 1 : 1 내지 3 : 1 범위의 비율로 사용한다.

상기 제조방법에 있어서, 지르코늄 함유염의 수용액은 부가적으로, 알루미늄, 아연, 주석, 코발트, 망간, 크롬 등과 같은 다른 금속의 수가용성염과 혼합할 수 있다. 이 밖에도, 차아인산염의 수용액 및/또는 알카리수용액은 부가적으로 알루미늄산염, 아연산염, 실리콘산염, 인산염 등과 함수산화지르코늄의 생성을 방해하지 않는 양으로 혼합할 수 있다.

또한, 본 발명의 진주광택안료의 내수성을 증가시키고, 그의 피막에 대한 친화성을 향상시키기 위해서는 함수산화지르코늄을 부착한 기재안료를 실란커플링제 등의 커플링제를 사용하여 후처리 할 수 있다.

일반적으로, 실란커플링제는 유기 재료와 무기재료 사이의 계면에 작용하여 이들 양자의 바인더로서 작용하는 것으로 알려져 있다.

유용한 실란 커플링제의 예는 다음과 같다 :

r-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, r-(2-아미노에틸)아미노프로필디메톡시실란, r-메트아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-β-(N-비닐벤질아미노에틸)-r-아미노프로필트리메톡시실란, r-글리시드옥시프로필트리메톡시실란, r-메르캅토프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 옥타데실디메틸[3-(트리메톡시실일)프로필]암모늄클로라이드, r-메르캅토프로필메틸디메톡실란, 메틸트리클로로실란, 디메톡디클로로실란, 트리메틸클로로실란

안료가 분산되어 있는 유기 전색계와 배합될 수 있는 작용기를 갖는 실란 커플리에를 선택하는 것이 유리하다. 예를 들면, 아크릴수지계전색제인 경우에는 r-(2-아미노에틸) 아미노프로필 트리메톡 실란, r-메트아크릴옥시프로필트리메톡실란, r-글리시드옥시프로필트리메톡시실란 등과 같은 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다.

실란커플링제를 사용하는 처리법은 다음의 방법으로 수행할 수 있다 :

실란커플링제는 물 또는 수성 매질에 용해하고, 얻어진 용액은 함수 산화물의 피막을 갖는 상기 진주광택안료를 함유하는 수성 슬러시에 교반하면서 첨가한다. 첨가를 완료한 후, 적어도 15분간 교반을 계속한다. 그루, 생성물을 여취하고, 수세한 다음 80 내지 130℃에서 건조한다.

상기한 용액에 함유된 실란커플링제의 농도는 0.1 내지 5중량%이고, 용액은 이 커프링제를 처리전 안료의 전체 중량기준으로 0.1 내지 3%, 바람직하기는 0.5 내지 2%에 상응하는 양으로 함유할 수 있다.

본 발명에 따라 제공된 진주광택안료는 옥외용 도표로서 특히 자동차의 외장용도료의 착색제로서 충분한 내수성을 갖는다. 이외에도, 안료는 우수한 분산성을 갖고, 여기에서 기재로서 사용된 원래안료 또는 기재안료의 색상 및 광택은 전혀 저하되지 않는다.

본 발명에 따른 안료는 옥외용 도료 뿐만 아니라 옥외용으로 사용되는 플라스틱과 같은 다른 물질, 또한 다른 전색제 등에 있어서도 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

이하 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하나, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

산화철 약 45중량%로 피복된, 인디안 레드의 매스톤(mass tone)과 적색의 반사색을 갖는 입경 10내지 50㎛의 운모박편(E.Merck 사제, Iriodin 504) 50g을 물 500ml에 현탁한다. 이 현탁액에 3.5중량%의 염산 수용액 30g 및 옥시염화지르코늄[$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$] 1.44g을 교반하면서 첨가하고, 생성된 슬러리의 혼합물을 75℃로 가열한다. 차아인산나트륨 1.2g을 물에 용해하여 1중량%의 차아인산나트륨[$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$] 수용액을 제조하고, 이 용액을 슬러리에 20분간 교반하면서 첨가한다. 75℃에서 30간 교반을 계속한다. 여기에 1중량%의 수산화나트륨 수용액을 그의 pH가 9로 상승될 때까지 6ml/min의 속도로 교반하면서 적가하고, 30분간 교반을 계속한다.

형성된 고형의 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰한다. 이 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

안료를 열경화성 아크릴멜라민 수지(Dainippon Ink & Chemicals 제 아크리디크 47-712 및 수퍼베카민 G821-60의 중량비 7 : 1 혼합물)와 혼합하여 도료 약 10중량%를 함유하는 혼합물을 제조한다. 얻어진 혼합물을 하부에 흑색 에나멜(Nippon Paint 사제 수퍼락 F-47)이 칠해진 강판위에 분사한다. 또한 그 위에 습식법(Wet-on-Wet)으로 열경화성 아크릴멜라민수지(Dainippon Ink & Chemicals 제 아크릴디크 44-179와 수퍼베카민 L117-60의 중량비 7 : 3 혼합물)의 톱 클리어(top clear)를 분사하고, 분사된 판을 180℃에서 18분간 배소한다. 배소판을 80℃의 온수에 침지시켜 3시간 방치해 둔다. 그후, 판을 실온이 되도록 냉각하고 꺼낸 다음 외관의 변화를 육안으로 관찰한다(온수 침지시험).

안료는 색상의 변화가 거의 없고, 도장판의 표면광택은 그대로 남아있다. 이와달리, 기재안료 (Iriodin 504) 자체를 사용하여 상기와 같은 방법으로 도장판을 제조하고, 얻어진 판을 동일하게 온수 침지 시험한 경우, 안료는 증강된 오렌지 색을 나타내고, 도장판의 표면광택은 소실된다.

[비교예 1]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 50g을 물 500ml에 현탁한다. 이 현탁액에 옥시염화지르코늄[$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$] 2.6g 및 우레아 [$CO(NH_2)_2$] 10g을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 환류온도에 달하도록 약 30분간 교반하면서 가열한다. 반응계를 환류하에, 그것은 pH가 7일 되도록 약 30분간 더 교반한다.

고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰한다. 두 경우에 있어서, 안료입자는 중첩되고, 그들 대부분은 응집되어 있었다. 이 안료입자를 잉크용매와 혼합하고, 지면에 분사한 결과, 이들은 원래안료의 것과는 완전히 상이한 색상 및 광택을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 안료는 색상의 변화가 약간 있었으나. 그의 표면 광택은 상당히 저하되었다.

[비교예 2]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 50g을 물 500ml에 현탁한다. 연속적으로 이 현탁액에 10중량%의 옥시염화지르코늄 수용액 26.2g을 교반하면서 첨가한다. 첨가를 완료한후, 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열한다. 그 다음, 이 혼합물에 그의 pH가 7.5가 되도록 암모니아수(NH_4OH : 14.5%)를 3시간 서서히 첨가한다.

고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 레커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료입자는 응집되어 있었다. 이것을 잉크용매와 혼합하고 지면에 분사하는 경우, 이들은 원래 안료의 것과는 완전히 상이한 색상 및 광택을 나타내었다.

도장판을 이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 여기에서는 그것의 색상에 변화가 관찰되었고, 광택은 상당히 저하되었다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편을 50g을 물 500ml에 현탁한다. 여기에 3.5중량%의 염산수용액 30g 및 옥시초산지르코늄[$Zr(CH_3COO)_2$] 1.00g을 교반하면서 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열한다. 차아인산나트륨 1.24g을 물에 용해하여 1중량%의 차아인산나트륨[$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$] 수용액을 제조하고, 이 용액을 슬러리에 45분간 교반하면서 첨가한다. 첨가 완료후, 슬러리를 75℃에서 30간 더 교반한다. 이 슬러리에 그의 pH가 7.0이 되도록 5중량%의 수산화나트륨 수용액을 1ml/min의 속도로 교반하면서 적가하고, 75℃에서 30분간 더 교반을 계속한다.

고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

도장판을 이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 안료는 거의 색상의 변화가 없고, 피막 표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 3]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 50g을 물 500ml에 현탁한다. 여기에 3.5중량%의 염산용액 30g 및 옥시질산지르코늄[$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$] 1.19g을 교반하면서 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열한다. 차아인산나트륨 1.89g을 물에 용해하여 1중량%의 차아인산나트륨[$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$] 수용액을 제조하고, 이 용액을 현탁액에 25분간 교반하면서 첨가한다. 첨가완료 후, 현탁액을 75℃에서 30분간 더 교반한다. 여기에 그의 pH가 7.2가 되도록 5중량%의 수산화나트륨수용액을 1ml/min의 속도로 교반하면서 적가하고, 교반을 75℃에서 30분간 더 계속한다.

고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한

분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 안료는 거의 색상의 변화가 없고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 4]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 50g을 물 500ml에 현탁한다. 이 현탁액에 3.5중량%의 염산용액 60g 및 옥시염화지르코늄[$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$] 2.88g을 교반하면서 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열한다. 차아인산나트륨 1.89g을 물에 용해하여 1중량%의 차아인산나트륨[$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$] 수용액을 제조하고, 이 용액을 현탁액에 65분간 교반하면서 첨가한다. 첨가완료후, 현탁액을 75℃에서 30분간 더 교반한다. 여기에 이것의 pH가 7이 되도록 5중량%의 수산화나트륨수용액을 1ml/min의 속도로 교반하면서 적가하고, 교반을 75℃에서 30분간 더 계속한다.

형성된 고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시한다. 안료는 거의 색상의 변화가 없고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 5]

슬러리의 온도를 50℃로 유지시키는 것 외에는 동일한 물질 동량을 사용하여 실시예 1의 제조방법을 반복한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시한다. 안료는 거의 색상의 변화가 없고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 6]

전체량 기준으로 약 28중량%의 루릴형 이산화티탄으로 피복된, 회백색의 매스톤과 백색반사색을 갖는 입경 10 내지 50μ의 운모박편(E. Merck 사제, Iriodin 103 Sterling Silver)을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 처리하여 그 위에 함수산화지르코늄의 피막을 형성한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 안료는 거의 백악화하지 않고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 7]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 50g을 물 500ml에 현탁하고, 이것의 pH가 7.0이 되도록 여기에 염산을 교반하면서 첨가한다. 생성된 슬러리를 75℃가 되도록 가열하고, 슬러리에 5중량%의 NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 2로 유지시키면서 (1) $ZnCl_2$ 0.6g, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 1.44g, 3.5중량%의 염산수용액 30g 및 물 100ml로 제조한 수용액, 및 (2) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 0.94g을 물 130ml에 용해시켜 제조한 수용액을 슬러리에 각각 3ml/min의 속도로 교반하면서 적가한다. 수용액 (1) 및 (2)의 첨가완료후, 슬러리를 75℃에서 30분간 더 교반하고, 그것의 pH가 5.5가 되도록 10중량%의 NaOH 수용액을 0.6ml/min의 속도로 적가한다. 75℃에서 30분간 더 교반한 후, 고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 안료는 거의 색상의 변화가 없고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 8~10]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 125g을 물 1250ml에 현탁한다. 이 현탁액에 염화아연 [$ZnCl_2$] 1.5g을 교반하면서 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열한다. 혼합물에 1중량%의 수산화나트륨수용액을 92분간 첨가하여 그것의 pH를 3.86으로부터 8.53이 되도록 하고, 생성된 슬러리를 75℃에서 48시간 더 교반한다.

그후, 고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 건조한다. 건조된 생성물 100g을 물 1000ml에 현탁한다. 여기에 3.5중량%의 염산 60g 및 옥시염화지르코늄[$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$] 2.88g을 교반하면서 첨가한다. 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열하고, 여기에 차아인산나트륨 [$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$] 1.88g의 1중량% 수용액을 50분간 교반하면서 첨가한다. 75℃에서 75분간 더 교반한 후, 슬러리를 3분액으로 나누고 각각의 분액을 수산화칼륨 [실시예 8], 수산화암모늄 [실시예 9] 또는 탄산암모늄 [실시예 10]의 5중량%의 수용액으로 중화한다. 수득한 각각의 슬러리를 여과하여 고체 생성물을 채취하고, 수세한 다음 건조한다.

수득한 안료를 각각 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 모든 경우에 있어서, 안료는

양호한 분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 모든 경우에 있어서, 안료는 거의 색상의 변화가 없고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

[실시예 11]

실시예 1에서와 동일한 산화철 피복된 운모박편 1kg을 물 10ℓ에 현탁한다. 여기에 염화아연 13.6g을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃가 되도록 가열한다. 이 혼합물의 pH가 8.3이 되도록 10중량%의 수산화나트륨 수용액을 0.6ml/min의 속도로 교반하면서 첨가한다. 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조하여 함수산화아연이 피복된 안료입자 950g을 수득한다. 이 안료를 물 9.5ℓ에 현탁하고, 원료물질 19배량을 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 처리한다.

형성된 고체생성물을 여취하고, 수세한 다음 물 9ℓ에 재 현탁한다. 생성된 현탁액에 실란커플리제(r-글리시드옥시프로필 트리메톡실란, Toray Silicone 사제 SH 6040) 9.5g의 1중량% 수용액을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 실온에서 30분간 교반한다.

형성된 고체 생성물을 여취하고, 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 각각 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

또한 안료는 톨루엔 등과 저극성의 용매와 혼합한 경우에도 양호한 분산성을 나타내었다. 이 안료의 톨루엔 현탁액에 물을 가하는 경우, 안료는 수상에 이행되지 않는다. 이와 달리, 실란커플링제로 처리되지 않은 상기 안료의 톨루엔 현탁액에 물을 가하는 경우, 대부분의 안료는 수상으로 이행한다. 이것은 실란커플링제 처리가 안료의 친유성을 강화시킴을 나타내는 것이다.

실란 커플링제로 처리한 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지 시험을 실시하였다. 안료의 색상 변화는 거의 없고, 피막표면은 충분한 광택상태가 유지되었다.

안료를 5중량%의 농도로 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 또 다른 도장판을 제조한다. 이 도장판을 일본 공업 표준(Japanese Industrial Standard) D 0205에 따르는 조건하에서 일조탄소 아아크계(Suga Tester 사제, WEL-SUN-HC형)를 사용하여 600시간 촉진내후시험을 실시한다. 색차계(Hanter Labo 사제 D-25)를 사용하여 시험전후의 색상을 측정하고, 그로부터 시험전후의 도장판의 색차 ΔE를 산출한다. ΔE치는 0.3이었다.

[실시예 12]

약 48중량%의 루틸형 이산화티탄으로 피복된, 청색 반사색, 황색 투과색 및 입경 10내지 50μ의 운모박편(E. Merck 사제, Iriodin 225 Rutile Blue) 500g을 물 5ℓ에 현탁한다. 이 현탁액에 농염산 60g, 염화아연[$ZnCl_2$] 13.6g 및 옥시염화지르코늄[$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$] 28.8g을 물 200ml에 용해시켜 제조한 용액을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 교반하면서 75℃가 되도록 가열한다. 그 후, 이 혼합물에 차아인산나트륨 [$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$] 18.8g의 10중량% 수용액을 55분간 첨가하고, 30분간 교반하면서 액온을 75℃로 유지시킨다. 동 온도에서 교반하면서, 혼합액에 이것의 pH가 7.0이 되도록 10중량%의 수산화나트륨 수용액을 5.3ml/min의 속도로 적가한다. 혼합물을 동 온도에서 30분간 교반하고, 염산을 첨가하여 이것의 pH를 5.0으로 한 다음 얻어진 혼합물을 동온도에서 30분간 더 교반한다.

그 후, 실란커플링제 r-글리스드옥시프로필 트리메톡실란(Toray Silicone 사제 SH 6040) 5g을 물에 용해하여 제조한 실란커플링 제1중량% 수용액을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 75℃에서 30분간 교반한다.

고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

수득한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고, 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

또한 안료는 톨루엔 등과 같은 저극성의 용매와 혼합한 경우에도 양호한 분산성을 나타내었다. 안료의 톨루엔 현탁액에 물을 첨가한 경우, 안료는 수상에 이행되지 않는다. 이것은 실란커플링제 처리가 안료의 친유성을 강화시킴을 나타내는 것이다. 안료를 실란커플링제로 처리하지 않은 경우에는 이러한 현상이 나타나지 않는다.

각각 실란 처리한 안료 및 기재안료(Iriodin 225)를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 도장판을 제조하고, 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시한다. 기재안료로부터 제조한 도장판이 상당한 백악화 및 피막의 표면광택 저하를 나타낸 반면, 본 발명에 따르는 실란처리한 안료로 부터 제조한 도장판은 백악화를 나타내지 않고, 피막의 표면 광택은 그대로 유지되었다.

실리콘 처리한 사용하여 실시예 11과 동일한 방법으로 제조한 또다른 도장판을, 실시예 11과 동일한 조건하에서 동일한 장치를 사용하여 동일한 촉진내후 시험을 실시하고, 시험 전후의 색상의 변화를 측정한 결과, 색차 ΔE는 1.2이었다. 동일한 시험에 있어서, 기재안료로부터 제조한 도장판의 ΔE치는 2.0이었다. 이것은 본 발명에 따르는 안료가 기재안료보다 안정성이 더 향상되었음을 나타낸 것이다.

[실시예 13]

옥시염화 지틀코늄[$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$] 2.88g의 10중량% 수용액에 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 1.88g의 1중량% 수용액을 실온에서 교반하면서 첨가하고, 용액의 첨가속도를 제어하여 백침을 형성하지 않는 투명한 용액을 제조한다. 실시예 1에서와 동일한 산화티탄 피복한 운모박편 50g을 물 500ml에 첨가한다. 이 현탁액

을 상기에서 제조한 투명한 수용액에 교반하면서 첨가하고, 얻어진 혼합물을 그의 비점에 도달할 때까지 교반하면서 가열한다. 이것을 동일한 조건하에서 2시간 유지시킨 후, 여기에 이것의 pH가 7.0이 되도록 수산화나트륨 1중량% 수용액을 1.3ml/min의 속도로 첨가하고, 얻어진 혼합물을 환류하에서 30분간 교반한다.

형성된 고체 생성물을 여취하고, 수세한 다음 120℃에서 건조한다.

처리한 안료를 물 또는 래커와 혼합하고 현미경으로 관찰하였다. 두 경우에 있어서, 안료는 양호한 분산성을 나타내었다.

이 안료를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 도장판을 실시예 1과 동일한 온수침지시험을 실시하였다. 여기에서 백악화는 거의 나타나지 않고, 피막표면의 광택은 그대로 유지되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

지르코닐 화합물을 차아인산염 존재하에 수성매질 중에서 가수분해하여 함수 산화지르코늄을 형성시키고, 이것을 금속 산화물로 피복한 운모 박편의 기재 안료 표면에 부착시키는 것으로 이루어진 제조방법으로 제조한 내수성 진주광택안료.

청구항 2

지르코닐 화합물을 차아인산염 존재하에 수성매질중에서 가수분해하여 함수산화 지르코늄을 형성시키고, 이것을 금속 산화물로 피복한 운모 박편의 기재 안료 표면에 부착시키는 것으로 이루어진 내수성 내수성 진주광택안료의 제조방법.