

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C09C 3/06
C09C 1/00

(45) 공고일자 1996년07월30일
(11) 공고번호 특1996-0010310

(21) 출원번호	특1989-0012994	(65) 공개번호	특1990-0004875
(22) 출원일자	1989년09월08일	(43) 공개일자	1990년04월13일
(30) 우선권주장	(소)63-234616 1988년09월19일 일본(JP) 도요다 지도오샤 가부시끼가이샤 사사끼 시로오 일본국 아이찌켄 도요다시 도요다쵸 1반지		

(72) 발명자 한다 준이찌
일본국 아이찌켄 도요다시 도요다쵸 1반지
이또오 하구시
일본국 아이찌켄 도요다시 도요다쵸 1반지
미노하라 오스도시
일본국 아이찌켄 도요다시 도요다쵸 1반지
다카기 요시오
일본국 아이찌켄 도요다시 도요다쵸 1반지

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 김동규 (책자공보 제4577호)

(54) 안료의 제조방법

요약

없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

안료의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 제 3 공정을 실시하고 있는 상태를 나타내는 설명도이고,

제 2 도는 자외선의 파장 및 조사(照射)후의 안료의 b값과의 관계를 나타내는 그래프이며,

제 3 도는 자외선 조사량 및 조사 후의 안료의 b값이 변화하는 관계를 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 공간섭 및 광산란에 의해 발색하는 신규한 안료의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조, 방법에 의하면, 이 신규 안료의 내후성을 한층 향상시킬 수 있다.

종래로부터, 운모 표면에 이산화티탄을 피복시킨 펄마이카 안료가 알려져 있다. 이 펄마이카 안료는 공간섭에 의해 진주와 같은 광택을 발생하고, 이산화티탄층의 두께를 변화시켜 여러가지의 간섭색을 수득할 수 있다. 또한, 일본국 특개소 제59-278265호 및 특공소 제60-3345호 등의 공보에는, 펄마이카 안료의 이산화티탄층의 표면에 다시 크롬화합물을 석출시켜 내후성을 개량한 안료가 개시되어 있다.

그러나, 펄마이카 안료를 사용한 도료에서 형성된 도막은, 금속의 광휘감(光輝感)이 없고 금속성 도장으로는 불충분하다. 또, 알루미늄 분말을 함유하는 금속성 도막에 비하여, 정면에서 볼때의 선명도와 경사 방향에서 볼때의 선명도의 차가 작고, 소위 플립 플롭(flip flop)성이 떨어지는 결점이 있다.

따라서, 본 발명자들은, 펄마이카 안료 또는 크롬 화합물이 석출된 펄마이카 안료 표면에, 은 등의 금속 또는 합금으로 전 표면적의 0.05 내지 95%의 면적을 점유하도록 점모양으로 점재(点在)하는 광휘부를 갖는 신규의 안료를 출원하고 있다(일본국 특원소 제62-265795호, 본 발명 출원시 미공개). 이 안료에 의해 형성된 금속성 도막은, 금속에 의한 광휘감과 공간섭에 의한 간섭색 및 반사와 산란

에 의한 산란색을 가지며, 플립플롭성에도 우수하다.

본 발명자 등은, 이 신규의 안료에 대하여 검토를 거듭하는 중에, 제조된 내후성에 결점이 있음을 알았다. 예를들면, 펄마이가 안료에 무전해 도금법에 의해 은을 섬모양으로 부착시킨 안료에는 푸른 빛을 띠는 색을 나타내지만, 제조조건의 변동 등에 의해 누른빛을 띠는 강한 색을 나타낼 수가 있다.

이 안료를 도료화하여 도막을 형성하고, QUV 장치로 500시간의 촉진 내후성 시험을 실시한 결과, 시험중에 누른빛이 없어지는 것이 분명하였다. 또한, 이 현상은 현터의 Lab에 있어서의 b값으로 -2보다 플라스측의, 누른빛이 강한 안료에서 현저(Δb 값으로 1 내지 2)함이 분명하였다.

본 발명은, 변색의 원인이 되는 누른빛을 안료의 제조과정에서 없애는 것을 해결원로 한다.

본 발명의 안료의 제조방법은, 세라믹제의 얇은 조각 상태의 기재 전표면에 무기화합물 피복층을 형성하는 제 1 공정과, 무전해 도금법에 의해 무기화합물 피복층 표면에, 무기화합물 피복층의 전 표면에 대하여 0.05 내지 95%가 되도록, 섬모양으로 점재하는 금속질의 광휘부를 형성하는 제 2 공정 및 제 2 공정에서 형성된 본체에 자외선을 조사하는 제 3 공정을 실시하는 것을 특징으로 한다.

세라믹제 얇은 조각 상태의 기재로서는, 운모, 이황화몰리브덴 등이 사용될 수 있다. 코스트면 등에서 운모가 특히 추천되며, 백운모, 흑운모 또는 금운모 등의 천연운모 또는 합성운모를 사용할 수 있다. 도료용 안료로 할 경우에는, 두께가 500 내지 1,000Å 정도 및 길이가 3 내지 50 μ m 정도의 입도의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

제 1 공정은, 상기의 기재표면에 무기화합물 피복층을 형성하는 공정이다. 무기화합물 피복층을 구성하는 무기화합물로서는, 이산화티탄, 산화철, 수산화 알루미늄, 수산화크롬 및 인산크롬 등으로부터 1종 또는 복수종 선택하여 사용된다.

예를들면, 이산화티탄으로 피복할 경우에는, 미국 특허 제4038099호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 황산티타닐법으로 실시할 수 있다. 이 황산티타닐법에서는, 미리 주석 화합물로 처리된 기재의 수성 슬러리중에 산성의 황산티타닐용액을 첨가한다. 그후, 70 내지 110°C로 가열하면, 황산티타닐은 가수분해하여 기재표면에 함수 무정형 수산화티탄이 피복된다.

이것을 여과하고 소성하여, 기재표면에 이산화티탄층을 형성시킨다. 이 이산화티탄층은 수화물일 수도 있다. 또, 기재에 운모를 사용할때는, 수많이 시판되고 있는 펄마이를 사용함으로써 제 1 공정을 생략할 수도 있다.

또한, 크롬 화합물로 피복할 경우에는 예를들면, 일본국 특공소 제60-3345호 공보에 볼 수 있듯이, 염화물 또는 황산염 등의 가용성 크롬염의 용액을 가수분해하여 수산화크롬을 석출시키는 방법, 또는 일본국 특개소 제59-78265호 공보에 볼 수 있듯이 철 또는 망간의 이온 및 크롬이온을 함유하는 용액으로부터 크롬을 수산화물, 탄산염, 인산염 또는 메타아크릴레이트 착체로서 침전하는 방법 등이 이용된다.

제 2 공정은, 무기화합물 피복층 표면에, 금속질의 광휘부를 섬모양으로 점재시켜 형성하는 공정이다. 이 광휘부를 구성하는 금속으로는 금, 은, 동, 팔라듐 및 코발트 등의 금속 또는 니켈-인, 니켈-붕소, 니켈-코발트-인, 니켈-텅스텐, 은-금 및 코발트-은 등의 합금을 사용할 수 있다. 그리고 이들 금속의 이온을 함유하는 용액으로부터 무전해 도금법을 이용하여 광휘부가 형성된다.

이 광휘부는, 그 점유면적의 합계가 무기화합물 피복층의 면적에 대하여 0.05 내지 95%가 되도록 형성한다. 합계면적이 0.05% 보다 적으면, 광휘부를 형성한 효과가 확인되지 않으며, 펄마이크 등과 차이가 없어진다.

또한, 95%를 초과하면, 금속은 거의 전면에 피복된 것과 동일하게 되어, 투명감이 결핍되고 진주광택이 소실되어 평범한 색조가 된다.

본 발명의 특색인 제 3 공정은, 제 2 공정에서 수득된 분말에 자외선을 조사하는 공정이다. 본 발명자 등은 펄마이크에 은을 섬모양으로 도금한 신규 안료를 도료화하고, 도막을 형성하여 그 도막에 분광조사장치에 의해 각종 파장의 자외선을 조사한다. 그 결과, 제 2 도에 표시된 바와 같이 200 내지 410nm의 단파장 자외선으로서 누른빛이 없어지는 것이 확인되었다. 또한, 누른빛이 없어진 후의 도막은 벌써 변퇴색하지 않은 것도 분명해졌다.

따라서, 본 발명자들은 도료화하는 이전의 단계에서 안료에 자외선을 조사하는 것을 염두에 두고, 예의 연구한 결과, 자외선 조사된 안료는 색조가 안정되고 변퇴색이 방지되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

조사되는 자외선의 파장 및 조사조건은, 안료를 형성하는 조건 및 각 공정에서 사용되는 재료 등에 의해 달라지므로, 실험에 의해 최적의 조건을 결정할 필요가 있다. 예를들면, 펄마이크 표면에 섬모양으로 은도금한 안료에서는, 상술한 바와 같이 200 내지 410nm 파장의 광이 최적이며, 후술하는 실시예에서 상세히 설명되는 바와같이 약 400Jou/cm² 이상의 조사량이 필요하다.

안료에 자외선을 조사하는 것은, 건식으로 직접조사할 수 있다. 그러나, 이 안료는 분말상이므로 그대로 교반하거나, 유동상으로서 조사하면 전면적으로 균일하게 조사되는 것은 곤란하다. 또, 분말의 취급상의 불편함이 수반됨으로 바람직한 방법이라고 말할 수는 없다. 따라서 물 등의 액체중에 현탁 상태로 하고, 교반하면서 조사하는 것이 바람직하다. 예를들면, 비커 등의 용기중에서 물과 안료를 교반하면서, 위쪽에서 자외선을 조사한다.

자외선은 물을 투과하여 안료에 효율 좋게 조사된다. 이 경우, 석영유리제의 비커를 사용하면 용기의 옆방향에서 벽면을 개재하여 자외선을 조사하는 것도 가능하다.

또한, 광휘부는 무전해 도금법으로 형성되므로, 광휘부 형성후 여과전에 도금욕 또는 세척수중에서 자외선을 조사하는 것이 바람직하다. 이렇게 하면 공정수의 증가를 억제할 수 있다. 공정상 극히 유

리하다. 이 경우, 회분식으로 조사할 수도 있으며, 자외선 램프의 형상 및 배치방법을 검토하여 이동종의 슬러리에 연속적으로 조사할 수도 있다. 연속적으로 조사하도록 구성하면, 생산성이 한층 향상된다.

본 발명의 안료의 제조방법에서는, 섬모양의 광휘부가 형성된 안료에 자외선이 조사된다. 이것으로 인해 제조중에 부착된 불순물 등의 변퇴색하기 쉬운 성분을 변퇴색하고, 변퇴색하기 어려운 안정된 안료가 된다. 또, 안료의 색조도 안정되고, 콧투에 의한 색조의 흐트러짐도 방지된다.

따라서, 본 발명에 의하면 내후성이 우수한 신규 안료를 용이하게 또한 안정하게 제조할 수 있다. 또, 광휘부의 형성에 연속하여 무전해 도금욕중 등에서 자외선을 조사하면, 공정수의 증대를 회피할 수 있고 공정상 극히 유리하다.

실시에

다음, 실시예로서 본 발명을 구체적으로 설명한다.

실시예 1

(제 1 공정)

운모 표면에 루틸형 이산화티탄이 피복된 펄마이카[(일리오딘 9103)메르크사제]를 준비한다. 따라서 제 1 공정은 생략된다. 또, 이 펄마이카는 독일연방공화국 공개 특허 제2522527호 공보의 예 2의 제조방법에 의해 운모에 이산화티탄이 피복되어 있다.

(제 2 공정)

상기의 펄마이카 15g을 증류수 450ml에 현탁시켜, 비커중에서 교반한다. 그후, 질산은 50g/l 및 28%의 암모니아수 50ml/l를 상기의 현탁액에 상온에서 한번에 첨가하고, 그후 5분간 교반한다.

또한, 환원제로서 포르마린 용액(35% 포름알데히드 수용액 9ml를 증류수로 전량 40ml로 한것) 20ml를 한번에 첨가한후, 55분간 교반을 계속한다.

수득된 안료는 약간 누른빛을 띤 청은색을 나타내고, 각각 은으로 되는 섬모양의 광휘부가 총 무게로서 6.4중량%, 점유면적의 합계가 72%의 비율로 형성되고 있다.

또, 이 안료 3.2g을 여과, 물세척 및 건조후, 아크릴-멜라민계 수지(고형부 45%) 86.4g에 분산하여 도료를 조제하고, 시험판에 건조막의 두께가 500 μ m이 되도록 도장후, 130 $^{\circ}$ C에서 20분간 가열하여 베이킹 건조한다. 그후, 형성된 도막의 색조를 색차계[스가 시험기(주) 제]로서 측정하고, 헌터의 Lab로서 제 1 표에 표시한다. 또한, 이 도막을 QUV 장치를 사용하여 500시간의 촉진 내후성 시험을 실시하고, 시험후의 도막의 색조를 같은 방법으로 측정하여, 촉진 전후의 색 측정치의 차를 제 1 표에 표시한다.

(제 3 공정)

제 2 공정 직후 안료가 도금욕중에 현탁되고 있는 상태에서, 제 1 도에 표시된 바와 같이 교반을 계속하면서, 비커 1위쪽 10cm의 거리에서 자외선 램프 2[출력 400W, 후나고시(주) 제]를 사용하여 자외선을 조사한다. 조사량이 50, 90, 150, 230, 310 및 400joul/cm²시에 각각 안료를 채취하고, 상기와 동일하게 도료화, 도장 및 촉진내후성 시험을 실시하고, 시험 전후의 색조를 측정하여, 시험전의 측정치와 전후의 측정치의 차를 제 1 표에 표시한다. 또, 조사량과 촉진내후성 시험전의 b치의 관계를 제 3 도에 표시한다. 이와 관련하여, 본 시험조건인 경우에는 400joul/cm² 조사하는데약 48시간 소요하였다.

제 1 표 및 제 3 도에서, 자외선 조사량이 많아짐에 따라 안료의 누른빛이 작아지고, 촉진내후성 시험후의 변퇴색도 작아지고 있음을 알 수 있다. 또, 400joul/cm² 조사하면, 안료의 누른빛이 없어진 청은색을 나타내고, 촉진내후성 시험후 b치의 변화도 -0.09로서 극히 작으며, 거의 변퇴색하지 않음을 알 수 있다.

실시예 2

실시예 1과 동일한 제조방법을 2회 실시하여 실시예 2로하고, 같은 방법으로 측정한 색조의 결과를 제 1 표 및 제 3 도에 표시한다. 제 2 공정에서 수득된 자외선 조사전의 안료는, 실시예 1의 경우와 비교하여 한층 누른빛을 강하게 나타내고 있었으나, 자외선의 조사에 의해 실시예 1과 거의 같은 색조가 되었다.

또한, 실시예 1과 동일하게 자외선의 조사량이 많아짐에 따라 촉진내후성 시험 전후의 누른빛 없어지는 정도가 작아지고, 약 400joul/cm² 조사된 것은 청은색을 나타내며, 내후성에도 우수하다.

실시예 3

본 실시예에서는, 제 2 공정에서 사용된 포르마린 용액 20ml를 한번에 첨가하지 않고, 0.5ml/분의 속도로 첨가하는 것 이외는 실시예 1과 동일하다. 또한, 실시예 1과 동일하게 도료화, 도장 및 색조 측정결과를 제 1 표 및 제 3 도에 표시된다.

제 2 공정에서 수득된 자외선 조사전의 안료는, 실시예 1 및 실시예 2와 비교하여 누른빛을 강하게 나타내고 있으나, 자외선의 조사에 의해 실시예 1 및 실시예 2와 거의 동일한 색조가 되었다. 또한, 실시예1 및 실시예2와 동일하게 자외선의 조사량이 많아짐에 따라 촉진내후성 시험 전후의 누른빛 없어지는 정도가 작아지고, 약 400joul/cm² 조사된 것은 청은색을 나타내며, 내후성에도 우수하다.

상기된 각 실시예의 결과로부터, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 색조의 흐트러짐이 억제되고, 내후성에 우수한 안료가 수득됨이 분명하다. 또한, 그 효과는 자외선을 조사하는 제 3 공정을 실시한 것

에 기인하는 것도 분명하다.

[제 1 표]

샘플명		색조			QUV(500H)		
		L	a	b	ΔL	Δa	Δb
실시예 1	자외선 조사 없음	28.21	-2.25	-1.10	-0.10	0.38	-1.00
	" 50joul/cm ²	27.92	-2.26	-1.16	-0.10	0.22	-0.57
	" 90 "	27.58	-2.18	-2.18	0.10	-0.39	-0.69
	" 150 "	27.20	-2.20	-2.70	0.00	-0.01	-0.34
	" 230 "	26.55	-2.17	-3.13	0.10	-0.01	-0.50
	" 310 "	26.17	-2.16	-3.39	-0.10	0.01	-0.22
	" 400 "	26.02	-2.18	-3.43	-0.10	-0.01	-0.09
실시예 2	자외선 조사 없음	28.38	-3.11	0.32	-0.10	0.41	-1.01
	" 50joul/cm ²	28.10	-3.18	-0.51	0.00	0.41	-0.89
	" 90 "	27.81	-3.10	-1.28	0.10	-0.42	-0.68
	" 150 "	27.52	-2.74	-1.72	0.10	-0.01	-0.50
	" 230 "	26.73	-2.73	-2.51	-0.10	0.01	-0.33
	" 310 "	26.51	-2.74	-2.71	0.10	-0.01	-0.32
	" 400 "	26.33	-2.76	-2.90	0.00	0.01	-0.11
실시예 3	자외선 조사 없음	28.41	-1.56	7.80	-0.67	0.08	-1.16
	" 50joul/cm ²	28.19	-1.95	3.10	-0.58	0.47	-1.40
	" 90 "	27.98	-1.10	1.39	-0.59	0.07	-1.76
	" 150 "	27.93	-1.90	-0.38	-0.20	-0.39	-0.69
	" 230 "	27.68	-2.27	-2.10	0.00	0.00	-0.17
	" 310 "	27.22	-2.29	-3.01	0.29	-0.44	-0.14
	" 400 "	26.97	-2.30	-3.19	0.10	-0.03	-0.14

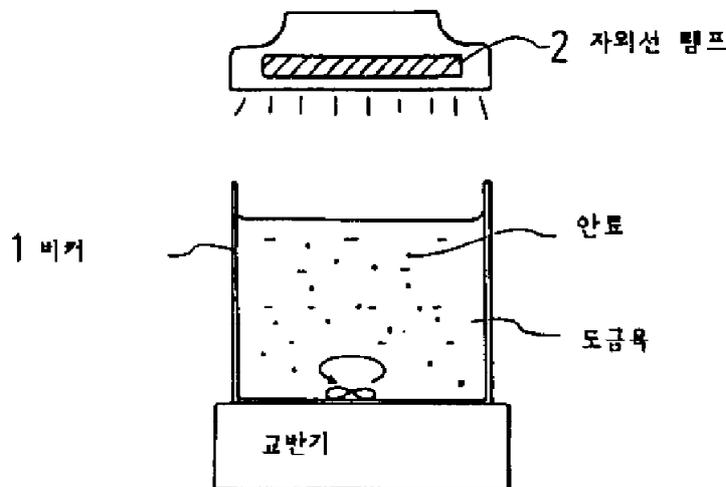
(57) 청구의 범위

청구항 1

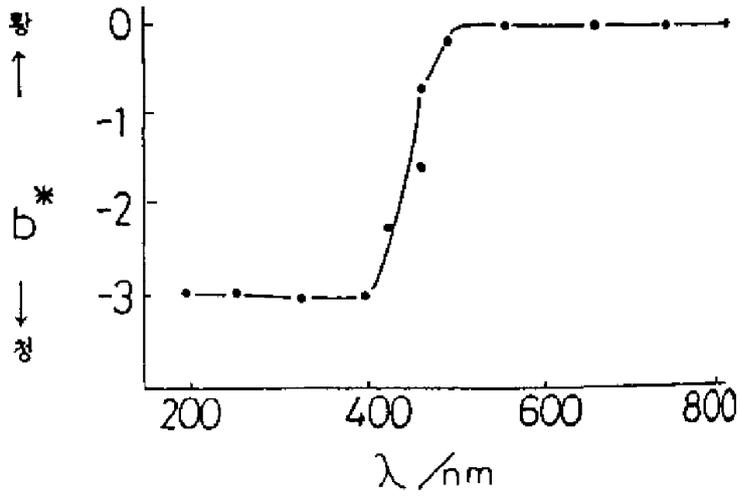
세라믹제 얇은조각 상태의 기재표면에 무기화합물 피복층을 형성하는 제 1 공정과, 무전해 도금법에 의해, 이 무기화합물 피복층 표면에, 무기화합물 피복층의 전표면적에 대하여 0.05 내지 95%가 되도록 섬모상으로 점재하는 금속질의 광휘부를 형성하는 제 2 공정 및, 제 2 공정에서 형성된 본체에 자외선을 조사하는 제 3 공정을 실시함을 특징으로 하는 안료의 제조방법.

도면

도면1



도면2



도면3

