

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C09C 1/36  
C09C 3/06

(45) 공고일자 1989년08월23일  
(11) 공고번호 89-003130

(21) 출원번호	특1982-0005590	(65) 공개번호	특1984-0002878
(22) 출원일자	1982년12월14일	(43) 공개일자	1984년07월21일
(30) 우선권주장	P3151343.3 1981년12월24일 독일(DE)		
(71) 출원인	메르크 파텐트 게젤샤프트 및 베슈랭크터 하프통 쥐르겐 헤우만, 브리기떼 나우만 독일연방공화국 프랑크푸르테르 슈트라세 250, 다름슈타트 데-6100		
(72) 발명자	호르스트 베른하르트 오스트리아연방공화국, 슈바르젠베르크 아-4164, 하우스 넘메르 52		
(74) 대리인	나영환		

심사관 : 김능균 (책자공보 제1630호)

(54) 자개 안료의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

자개 안료의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개량된 광견뢰도를 가지는 자개안료에 관한 것으로 이산화티타늄 및 그외 적절한 산화금속으로 도포시킨 운모판을 주성분으로 한다.

안료를 제조함에 있어서, 광견뢰도를 개량한다는 것은 기본적으로 요구되는 일이다. 특히 이산화티타늄으로 도포된 운모박편의 광견뢰도를 향상시키기 위한 여러 방법이 예전부터 제안되어 왔다. 즉, 독일 특허 제1,467,468호에서는, 그러한 소기의 목적을 달성시키기 위하여 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화아연, 산화주석, 산화안티몬, 산화철, 산화니켈, 산화코발트, 산화구리 또는 산화크롬을 상부층에 적용시킬 것을 제안하고 있다. 독일 공보 제2,106,613에는 실리게이트로써 연속처리하는 것에 대해 제안하고 있으며, 독일 공보 제2,215,191호 및 제2,852,585호에는 수산화크롬 및 메타아크릴레이토크롬(III)클로라이드를 도포하는 것에 대해 개진하고 있다.

그럼에도 불구하고, 한편으로는 아주 좋은 광 견뢰도를 가지며, 또 다른 한편으로는 경제적인 방법으로 관심있는 색상 효과를 나타낼 수 있는 안료가 아직껏 요구되어 오고 있다. 놀랍게도, 기본 안료가 부가적 산화망간층으로 도포될 경우 내광 및 관심있는 안료가 얻어진다는 사실이 밝혀졌다. 더욱더 놀라운 것은, 이것은 극소량의 산화 망간만을 필요로 한다는 것이다.

그러므로, 본 발명은 개량된 광견뢰도를 가지는 자개 안료에 관한 것으로, 이산화티타늄, 적합한 경우, 다른 산화금속으로써 도포된 운모판을 그 주성분으로 하는데 안료가 얇은 산화망간층을 함유한다는데 그 특징이 있다. 본 발명은 또한 본 안료의 제조방법 및 그 사용방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 안료의 주된 잇점은, 그의 우수한 광견뢰도 뿐만 아니라 특히 간단한 제조 방법에 있다. 더우기, 고유의 색과 적합한 간섭색깔을 결합시키므로써 산화망간의 고유의 색을 더욱 조금 띄게 함으로써, 다른 방법으로는 얻을 수 없는 아주 관심있는 색조효과를 성취할 수 있다는 것이다.

이러한 방법에 있어서, 약 5-200 $\mu$ m의 직경 및 약0.1-5 $\mu$ m의 두께를 지니는 운모 박편은 염산 또는 황산과 같은 적합한 산에 의해 약 0.5-5, 특히 약 1.5-3.5의 pH로 조절된 수용액에 현탁된다. 그후, 티타늄 염용액은 약 50-100 $^{\circ}$ C, 바람직하게는 약 70-80 $^{\circ}$ C의 뜨거운 현탁액으로 천천히 유동되며, 동시에 염기가 첨가됨으로써 그 현탁액의 pH는 일정한 값으로 유지된다.

이산화티타늄과 함께 또는 분리층으로서 기타 착색화 또는 비착색화 산화금속이 운모박편에 칠하여 질 수 있다. 이러한 가능성 가운데서도, 이산화주석의 침전이 특히 바람직한데, 이는 독일 공보 제 2,214,545호에 의한 이산화티타늄과 결합하여야 하는 공정으로써, 또는 독일공보 제2,522,572호에 의한 이산화티타늄 층과 서로 교대하는 분리층으로서의 공정으로써 수행되어지는데, 각각의 경우 이산화티타늄은 소성 후에 금홍석 변형에 의하여 얻어진다. 금홍석을 기저로 하는 이러한 안료들은, 발명에 따른 산화망간층에 의하여 더욱 더 개량될 수 있는 특별한 고도의 광견뢰도로써 구별된다.

기본 안료를 제조함에 있어서, 이산화실리콘과 함께 한개 이상의 산화금속을 동시에 침전시키는 것

이 바람직하다. 이러한 침전은 사용된 수산화알칼리금속을 중화시키기 위하여 이산화주석 및 이산화티타늄의 침전물에서 리터당 알칼리금속 실리케이트 2-10g을 첨가하는 방법에 의해 수행되는 것이 유리하다.

기본 안료를 산화망간으로 더욱 도포하기 위하여 소성뿐만 아니라 비소성 형태로서 사용되어질 수 있다. 종래의 방법으로 소성된 기본 안료가 사용될 경우, 우선 안료를 물에 현탁시키고, 그 현탁액을 pH 값3이상, 바람직하게는 5-9로 조정한다. 그후 산화망간의 침전은상승온도, 특히 50-100°C에서, 망간(II)염 용액이 천천히 계량되면서 회색염기 특히 암모니아의 동시적계량에 의해 현탁액의 pH값이 일정한 값으로 유지되는 방법으로 실시되는 것이 바람직하다.

가능한 망간염은 이러한 조건하에서 원칙적으로 안정한 모데염, 예를들면 염화망간(II), 브롬화망간(II), 요오드화망간(II), 황산망간(II), 질산망간(II) 또는 아세트화망간(II)이다.

안료 현탁액이 적절한 환원제를 함유할 경우, 높은 원자의 망간 화합물이 또는 사용될 수 있다. 따라서, 과망간산 알칼리금속 용액은  $H_2O_2$ , 옥살산, 포름산 및 그 부류가 환원제로서 사용될 때 계량될 수 있다. 그러나, 망간(II)염, 특히 황산망간, 염화망간, 질산망간등이 바람직하게 사용된다. 망간염 용액은 수산화망간이 운모박편상에 양적으로 용착물이 침전되는 비율로 측정된다. 이러한 단계에 사용되는 첨가비율은 침전되는 염의  $0.01-20 \times 10^{-5}$ 몰이 도포되는 표면적  $m^2$ 당 및 분당공급되도록 선택된다.

수산화망간층이 바라는 바의 도포층 두께에 도달한 후에, 그 도포공정은 종료되며 안료의 종래 방법과 유사한 방법에 의해 분리되고 세척, 건조, 하소된다. 침전된 수산화망간을 탈수시켜 산화물로 전환시키는 약 500-1000°C, 특히 약 700-1000°C의소성온도가 사용된다.

산화망간으로의 부가적 도포에 있어서 출발물질로서 사용되는 기본 안료는 소성이 아니라 비소성이 다. 수산화망간으로 도포하는 단계는 중간물질이 분리되지 않고 이산화티타늄 및 기타 적절한 산화금속으로써 같은 현탁액에서 운모박편에 곧 바로 도포될 수 있다.

이러한 목적을 위해 현탁액은 pH 3이상으로, 바람직하게는 5-9사이로 조절된 후 상기 설명된 공정에 따른다. 이러한 1단계 공정에서 얻은 안료는 2단계 공정에서 얻은 안료와 질적인 면에서는 필절할만 하나 1단계 공정이 상당한 잇점을 제공해준다.

침전된 산화망간층의 두께를 변화시킴으로써 안료의 광견뢰도 및 색상을 변화시킬 수 있다. 광견뢰도를 향상시키기 위해서, 종 안료에 대하여 적어도 산화망간0.05중량%, 바람직하게는 적어도 산화망간 0.1%가 침전되어야 한다. 하소하여 형성된 산화망간은 층이 아주 두꺼울때 불리하게 눈에 띄는 색상을 가지므로, 일반적으로 약 0.5중량%의 산화망간이 침전된다. 그러나, 산화망간의 고유색은 적절한 간섭색이 결합하여 매혹적인 2색 효과를 나타낼 수 있다.

발명에 따라 산출된 안료는 뛰어난 광 견뢰도를 가짐으로써 유효한 신규의 안료를 제공할 수 있다. 발명에 따른 안료는 착색화 플라스틱, 페인트, 락가와 같은 현존하는 안료와 동일방식으로 사용될 수 있으며, 또한 화장품류에 사용될 수 있다. 향상된 광 견뢰도 때문에, 색깔을 외부에 뚜렷하게 노출시키기를 원하는 곳(예 : 자동차용 페인트)등에 본 발명의 안료는 바람직하게 사용된다.

#### [실시에 1]

1-70 $\mu m$  사이의 판 크기를 가지는 칼륨운모 45g을, 독일공보 제2,522,572호의 방법에 따라, 수산화티타늄 및 수산화주석의 교호층으로 수용성 현탁액속에서 간섭색이 나타날때까지 도포시킨다. 독일공보 제2,522,572호의 방법과 다른 단계에서 물유리로서 리터당  $SiO_2$  약 4g을 함유하는 수산화나트륨이 침전될 제2수산화주석층의 침전 출발에 사용된다. 황색간섭색이 나타난 후에, 그 현탁액을 경사분리하고 다시 100ml 물로 현탁하고, 75°C로 가열한후, 5%의 암모니아에 의해 pH값을 6.1로 조절하고, 0.28g의  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 의 80ml 수용액을 서서히 첨가하면서, 암모니아의 계량에 의해 pH 값을 일정하게 유지시킨다. 그후, 고체를 여과제거하고, 세척, 건조 및 30분간 800°C에서 하소시킨다. 결과의 안료는 0.15중량%의 산화마그네슘을 함유하며 높은 광견뢰도를 가짐을 알 수 있다.

#### [실시에 2]

독일공보 제2,522,572호의 공정에 따라, 황적색의 간섭색이 나타날 때까지 칼륨 운모를 도포시키는 데, 물유리를 함유하는 수산화 나트륨용액이 실시에 1의 도포단계의 끝부분에서 사용된다. 현탁액을 경사 분리시킨 후 고체를 물에 재현탁시키고 0.12g의  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 의 40ml 수용액을 pH값 6의 현탁액에 유동시켜 고체를 여과제거, 세척, 건조, 30분간 800°C에서 하소시킨다. 기본안료를 같은방향으로 0.24g 및 0.48g의  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 로 도포시킨다. 그 결과 0.05, 0.1, 0.2중량%의 산화망간을 함유하는 안료가 산출되었다. 이러한 안료의 광견뢰도를 연구해 보면 0.1중량%의 산화망간으로서 안료를 안정시키기에는 충분함을 알 수 있다.

#### [실시에 3]

독일공보 제2,522,572호의 방법에 따라, 칼륨운모를 수산화티타늄 및 수산화주석으로써, 녹색 간섭색이 나타날때까지 도포 시키는데, 실시에 1 및 2와는 대조적으로 실리케이트가 없는 수산화나트륨 수용액을 사용한다. 녹색 간섭색이 나타난 후, 도포공정을 중단하고 현탁액을 묽은 암모니아에 의해 pH 6으로 조절하고, 12g의  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 의 40ml 수용액을 첨가한다. 여과, 세척, 건조 및 하소후에 산화망간 0.05중량%를 함유하는 안료가 제조되었다. 0.24g 및 0.48g의  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 를 사용하여 상기와 유사한 방법에 의해 도포하여 0.1-0.2중량%의 산화망간을 함유하는 안료를 생성한다. 이러한 안료의 광견뢰도를 연구해볼때, 0.1중량%의 산화망간으로서 기본적인 안정성을 얻는데에 충분하다는 것을 알 수 있다.

## [실시예 4]

독일특허 제2,009,366호에 따라, 녹색간접색이 나타날때까지 수산화티타늄으로써 칼륨운모를 도포하는데, 독일 특허 제2,009, 566호의 공정과 다르게 리터당 5g의  $\text{SiO}_2$ 를 포함하는 수산화나트륨 용액이 사용되었다. 녹색의 간접색이 나타난 후에, 현탁액을 5% 암모니아로서 pH 6까지 조절하고 0.1g의  $\text{NaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 40ml 수용액을 서서히 첨가한다. 도포는 0.2g 및 0.4g의  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 상기와 유사하게 실시한다. 여과, 세척, 건조, 하소후에 0.05, 0.1 및 0.2중량%의 산화망간을 각각 함유하는 색소가 제조된다. 상기 안료는 실시예 1-3의 안료와는 대조적으로 예추석형태의 이산화티타늄을 함유하는데, 시험결과, 산화망간으로 도포한 경우에서 뛰어난 안정성을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 광견뢰도는 상응되는 금홍석 안료보다 뒤떨어지며, 안정성도 비교적 많은 량의 산화망간을 사용할 때 얻어진다.

## [실시예 5]

물 20ml 중의 0.238g 의  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  용액을 황색 간접색을 가지는 40g의 금홍석운모 안료의 800ml 수용성현탁액에 첨가하는데, 그 현탁액을 75℃ 까지 가열되었으며 6의 pH를 갖는다. 그후 고체를 여과제거, 세척, 건조후 30분간 800℃에서 하소시킨다. 0.25중량%의 산화망간을 함유하고, 광견뢰도가 아주 뛰어난 안료가 산출된다.

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

부가적인 얇은 산화망간층을 가지는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄 및 그외 적절한 산화금속으로써 도포된 운모판을 기저로 하는 향상된 광견뢰도를 지닌 자개안료.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 산화망간의 함량이 총 안료에 대해 약 0.05-0.5중량%인 것을 특징으로 하는 자개안료.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 1개 이상의 산화금속층은 또한  $\text{SiO}_2$ 를 함유하는 것을 특징으로 하는 자개안료.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 금홍석안료가 기본안료로서 사용되는 것을 특징으로 하는 자개색소.

**청구항 5**

현탁액에 하나 이상의 이산화티타늄 수화물 및 상기 이산화티타늄 수화물층과 혼합하여 혹은 분리하여 산화금속층을 운모에 도포한 후 세정, 건조 및 하소하는 것을 포함하며, 수산화 망간의 부가층을 하소후 또는 이산화티타늄 수화물 층으로 도포한 직후 기본 안료상에 침전시키고, 그 안료를 세정, 건조 및 하소시키는 것을 특징으로 하는 이산화티타늄으로 도포된 운모판을 기본으로 하는 우수한 광견뢰도를 지닌 자개 안료의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 하소후에 존재하는 산화망간과 총 안료에 대해 수산화망간이 0.05-0.5중량%로 침전되는 것을 특징으로 하는 자개안료의 제조방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 금홍석이 하소시에 형성되도록 그 자체공지된 방법에 따라 이산화티타늄 수화물이 침전되는 것을 특징으로 하는 자개안료의 제조방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,  $\text{SiO}_2$  가 1개 이상의 산화금속층과 함께 침전되는 것을 특징으로 하는 자개 안료의 제조방법.