



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월05일
 (11) 등록번호 10-1005946
 (24) 등록일자 2010년12월28일

(51) Int. Cl.
C09D 17/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09D 5/29 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7021117
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2006년03월14일
 심사청구일자 2008년03월18일
 (85) 번역문제출일자 2007년09월14일
 (65) 공개번호 10-2007-0115960
 (43) 공개일자 2007년12월06일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/304983
 (87) 국제공개번호 WO 2006/098309
 국제공개일자 2006년09월21일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2005-00074314 2005년03월16일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP11278842 A*
 US05863514 A1*
 JP02979132 B2
 JP06329959 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도요타지도샤가부시킴가이사
 일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
오츠카 가가쿠 가부시킴가이사
 일본 오사카 오사카시 추오쿠 오테도리 3초메
 2-27
 (72) 발명자
가와즈, 겐지
 일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지
 도요타지도샤가부시킴가이사 내
우메무라, 스스무
 일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지
 도요타지도샤가부시킴가이사 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박보현, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 정기주

(54) 광휘성 안료 수성 매체 분산액 및 광휘성 도료

(57) 요약

입자감이 전혀 없으면서 매우 우수한 실키감을 나타내는 광휘성 안료 및 이를 이용한 광휘성 도료를 얻는다. 광휘성 안료의 수성 매체 분산액이며, 광휘성 안료가 층상 티탄산염을 산으로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 박리한 박편상 티탄산이고, 또한 그 박편상 티탄산의 평균 길이 직경이 5 내지 30 μm 이고, 평균 두께가 0.5 내지 300 nm인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

모리, 히로요시

일본 7710193 도쿠시마켄 도쿠시마시 가와우찌쵸
가가스노 463오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤 내

스즈끼, 다이스케

일본 7710193 도쿠시마켄 도쿠시마시 가와우찌쵸
가가스노 463오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤 내

야마모토, 미노루

일본 7710193 도쿠시마켄 도쿠시마시 가와우찌쵸
가가스노 463오츠카 가가쿠 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

광휘성 안료의 수성 매체 분산액이며, 광휘성 안료가 층상 티탄산염을 산으로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리한 후, 수성 매체 중에서 유기 염기성 화합물을 세슘 이온으로 치환하여 얻어지는 박편상 티탄산이며, 그 박편상 티탄산의 평균 길이 직경이 5 내지 30 μm 이고, 평균 두께가 0.5 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 광휘성 안료 수성 매체 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 박편상 티탄산이 유기 염기성 화합물을 세슘 이온으로 치환한 후, 수성 매체 중에서 금속 알콕 시드에 의해 처리하여 얻어지는 박편상 티탄산인 것을 특징으로 하는 광휘성 수성 매체 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 박편상 티탄산이 유기 염기성 화합물을 세슘 이온으로 치환한 후, 수성 매체 중에서 평균 입경 1 내지 100 nm의 콜로이드 실리카에 의해 처리하여 얻어지는 박편상 티탄산인 것을 특징으로 하는 광휘성 수성 매체 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 박편상 티탄산이 유기 염기성 화합물을 세슘 이온으로 치환한 후, 수성 매체 중에서 실란 커플 링제에 의해 처리하여 얻어지는 박편상 티탄산인 것을 특징으로 하는 광휘성 수성 매체 분산액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 광휘성 안료 수성 매체 분산액과 수지 에멀전액을 혼합함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 광휘성 도료.

청구항 6

제5항에 있어서, 박편상 티탄산의 PWC(Pigment Weight Concentration; 안료 중량 농도) 환산으로 5 내지 50 %의 혼합비로 광휘성 안료 수성 매체 분산액과 수지 에멀전액을 혼합함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 광휘성 도료.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광휘성 안료 수성 매체 분산액 및 이를 이용한 광휘성 도료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터 천연 마이커, 합성 마이커, 인편상 알루미늄나 등의 인편상 재료의 표면에 산화티탄층을 설치한 광휘성 안료가 많은 분야에서 사용되고 있다. 이들 종래의 광휘성 안료는 광휘감이 강하면서 입자감(반짝 반짝한 광택 감)을 갖는 것으로서, 펄 광택을 부여하는 안료로 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 더욱 고급감을 갖는 의장으로서, 실크와 같은 깊이 있는 안정된 치밀한 광택을 나타내는 의장이 요구되고 있다. 이러한 실키감을 부여할 수 있는 광휘성 안료로서, 특허 문헌 1에서는 소정 형상의 합성 불소 금운모 입자 상에 이산화티탄 등의 금속 산화물을 피복한 실키 광택 안료가 제안되었다.

[0004] 특허 문헌 2 내지 4는 후술하는 바와 같이 층상 티탄산염의 제조 방법을 개시하고 있다. 또한, 특허 문헌 5 및 6은 후술하는 바와 같이 박편상 티탄산 현탁액의 제조 방법을 개시하고 있다.

[0005] 특허 문헌 1: 일본 특허 공개 제2000-281932호 공보

[0006] 특허 문헌 2: 일본 특허 제2979132호 공보

[0007] 특허 문헌 3: 국제 공개 공보 W099/11574호 공보

[0008] 특허 문헌 4: 일본 특허 제3062497호 공보

[0009] 특허 문헌 5: 일본 특허 제2671949호 공보

[0010] 특허 문헌 6: 국제 공개 공보 W003/037797호 공보

발명의 상세한 설명

[0011] 그러나, 상기 특허 문헌 1에 제안된 실키 광택 안료는 마이커를 기재로서 이용하고 그 표면에 산화티탄층을 마련한 것이기 때문에 입자감이 강하여, 고급감이 있는 의장으로서 종래부터 요구되고 있는 양호한 실키감을 나타내는 것은 아니었다.

[0012] 본 발명의 목적은 입자감이 전혀 없으면서 매우 우수한 실키감을 나타내는 광휘성 안료 및 광휘성 도료를 제공하는 데에 있다.

[0013] 본 발명의 광휘성 안료 수성 매체 분산액은 광휘성 안료의 수성 매체 분산액이며, 광휘성 안료가 층상 티탄산염을 산으로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리한 박편상 티탄산이고, 또한 그 박편상 티탄산의 평균 길이 직경이 5 내지 30 μm 이고, 평균 두께가 0.5 내지 300 nm인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명에서의 광휘성 안료는 층상 티탄산염을 산으로 처리하고, 이어서 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간을 팽윤 또는 박리한 박편상 티탄산으로서, 이러한 광휘성 안료를 이용함으로써, 종래의 마이커나 인편상 알루미늄나 등의 광휘성 안료로는 얻을 수 없는 실키감을 나타내는 도막 의장을 형성할 수 있다.

[0015] 실키감을 나타내는 도막 의장을 발현시키기 위해서는 박편상 티탄산이 수지 도막 중에서 균일하면서 평행하게 분산되어 배향해 있을 필요가 있지만, 본 발명의 광휘성 안료는 수계 분산액 중에 분산시킨 것이기 때문에, 종래의 분체 안료에 비해 평균 두께가 매우 얇음에도 불구하고, 응집이나 분산 불량 등이 생기지 않고 수지 도막 중에 균일하면서 평행하게 분산시킬 수 있다. 또한, 안료 표면이 매우 평활하기 때문에, 안료 표면에서의 빛의 산란도 매우 적다.

[0016] 본 발명에서의 박편상 티탄산의 평균 길이 직경은 5 내지 30 μm 범위 내이다. 평균 길이 직경은 박편의 두께에 수직인 면방향에서의 입경을 의미한다. 평균 길이 직경은 예를 들면 투과형 전자 현미경(TEM) 등에 의한 관찰에 의해 측정할 수 있다. 도막 중에 박편상 티탄산을 배합하고, 도막 단면을 TEM 관찰함으로써 측정할 수도 있다. 통상적으로는 100개 정도를 측정하여 평균치로서 산출한다. 평균 길이 직경이 5 μm 이하이면 실키감이 손상되고, 30 μm 이상이면 도막 중에서 균일하면서 평행하게 분산시키는 것이 곤란해진다.

[0017] 또한, 본 발명에서의 박편상 티탄산의 평균 두께는 0.5 내지 300 nm이고, 바람직하게는 0.5 내지 100 nm이다. 평균 두께가 이들 범위보다도 얇은 것은 일반적으로 제조하는 것이 곤란하고, 평균 두께가 이들 범위보다도 큰

것을 이용하면, 입자감이 눈에 띄어 실키감이 손상된다.

[0018] 박편상 티탄산의 평균 두께도 상기 평균 길이 직경과 마찬가지로 전자 현미경 관찰 등에 의해 측정할 수 있다.

[0019] 본 발명에서의 박편상 티탄산은 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 팽윤 또는 박리한 후, 수성 매체 중에서 유기 염기성 화합물을 세습 이온으로 치환하여 얻어지는 박편상 티탄산일 수 있다. 유기 염기성 화합물은 일반적으로 내광성이 불충분하기 때문에 도막의 착색으로 이어지는 것이 우려되지만, 이와 같이 세습 이온으로 치환한 박편상 티탄산을 이용함으로써, 그 문제가 회피된다. 유기 염기성 화합물을 세습 이온으로 치환하기 위해서는, 박편상 티탄산의 수계 분산액에 수용성의 세습염을 첨가하고 1시간 정도 교반할 수 있다. 수용성의 세습염으로서는, 예를 들면 탄산세습, 염화세습, 질산세습, 아세트산세습, 황산세습, 불화세습, 수산화세습 등을 사용할 수 있고, 가장 바람직한 것은 탄산세습이다. 세습염의 첨가량은 후술하는 층상 티탄산염의 이온 교환 용량의 0.1 내지 1.0 당량이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.5 당량으로 하는 것이 좋다. 0.1 당량 미만이면 유기 염기성 화합물의 세습 이온으로의 치환량이 불충분해지고, 1.0 당량을 초과하면 추가적인 효과가 보이지 않아 비경제적이 되는 경우가 있다. 또한, 과잉의 세습염 및 이탈한 유기 염기성 화합물은 처리 후에 원심 세정 등에 의해 제거하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 본 발명에서의 박편상 티탄산은 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 팽윤 또는 박리한 후, 수성 매체 중에서 금속 알콕시드에 의해 처리한 것일 수 있다. 처리 대상이 되는 박편상 티탄산은 세습 이온 치환 후의 박편상 티탄산일 수 있다. 금속 알콕시드로 처리함으로써, 금속 알콕시드의 가수분해 및 중축합 반응에 의해 생성되는 금속 산화물 또는 금속 수산화물이 박편상 티탄산의 표면을 둘러싸 도막 수지의 열화를 억제한다고 생각된다. 금속 알콕시드 처리에 사용할 수 있는 금속 알콕시드로서는, 예를 들면 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란 등의 테트라알콕시실란류, 테트라 n-프로폭시지르코늄, 테트라이소프로폭시지르코늄, 테트라부톡시지르코늄 등의 테트라알콕시지르코늄류, 트리메톡시알루미늄, 트리에톡시알루미늄, 트리부톡시알루미늄 등의 트리알콕시알루미늄류 등을 들 수 있다. 금속 알콕시드의 처리 방법으로는 박편상 티탄산의 수계 분산액에 금속 알콕시드를 첨가하고 1 내지 24 시간, 바람직하게는 6 내지 12시간 교반할 수 있다. 처리 효율을 높이기 위해 40 내지 80℃, 바람직하게는 50 내지 60℃로 가온할 수 있다. 금속 알콕시드의 첨가량은 박편상 티탄산의 10 내지 200 중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 중량%로 하는 것이 좋다. 10 중량% 미만이면 효과가 불충분해지고, 200 중량%를 초과하면 추가적인 효과가 보이지 않아 비경제적이 되는 경우가 있다. 또한, 과잉의 금속 알콕시드는 처리 후에 원심 세정 등에 의해 제거하는 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 본 발명의 박편상 티탄산은 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 팽윤 또는 박리한 후, 수성 매체 중에서 평균 입경 1 내지 100 nm의 콜로이달 실리카에 의해 처리한 것일 수 있다. 처리 대상이 되는 박편상 티탄산은 세습 이온 치환 후의 박편상 티탄산일 수 있다. 콜로이달 실리카에 의해 처리함으로써, 콜로이달 실리카가 박편상 티탄산의 표면을 둘러싸 도막 수지의 열화를 억제한다고 생각된다. 콜로이달 실리카 처리에 이용하는 콜로이달 실리카로서는 무정형 입자상 실리카를 수중에 고형분으로 하여 약 10 내지 50% 분산시킨 것으로, 평균 입경 1 내지 100 nm의 범위인 것이 바람직하다. 평균 입경 1 nm 미만의 것은 일반적으로 제조하는 것이 곤란하고, 100 nm를 초과하면 도막 의장의 저하를 초래할 우려가 있다. 이러한 콜로이달 실리카로서는 시판되는 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 닛산 가가꾸 고교사 제조의 스노텍스 S, 스노텍스 20, 스노텍스 N, 스노텍스 50 등을 들 수 있다. 콜로이달 실리카의 처리 방법으로는 박편상 티탄산의 수계 분산액에 콜로이달 실리카를 첨가하고 1 내지 12 시간, 바람직하게는 3 내지 6시간 교반할 수 있다. 처리 효율을 높이기 위해 40 내지 80℃, 바람직하게는 50 내지 60℃로 가온할 수 있다. 콜로이달 실리카의 첨가량은 박편상 티탄산의 10 내지 200 중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 중량%로 하는 것이 좋다. 10 중량% 미만이면 효과가 불충분해지고, 200 중량%를 초과하면 추가적인 효과가 보이지 않아 비경제적이 된다. 또한, 과잉의 콜로이달 실리카는 처리 후에 원심 세정 등에 의해 제거하는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명에서의 박편상 티탄산은 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 팽윤 또는 박리한 후, 수성 매체 중에서 실란 커플링제에 의해 처리한 것일 수 있다. 처리 대상은 상기 세습 이온 치환 후의 박편상 티탄산일 수 있다. 실란 커플링제에 의해 처리함으로써 도막 밀착성이 개선된다. 실란 커플링제로서는, 예를 들면 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 트리에톡시플루오로실란, 3-(트리에톡시실릴)-2-메틸프로필숙신산 무수물, 2-(4-클로로술포닐페닐)에틸트리에톡시실란 등을 사용할 수 있다. 실란 커플링제 처리는 박편상 티탄산의 수계 분산액에 실란 커플링제를 비이온계 계면 활성제에 분산시

킨 액을 첨가하고 10 분 내지 5 시간, 바람직하게는 1 내지 2 시간 교반할 수 있다. 처리 효율을 높이기 위해 40 내지 80℃, 바람직하게는 40 내지 60℃로 가온할 수 있다. 실란 커플링제의 첨가량은 박편상 티탄산의 10 내지 200 중량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 중량%로 하는 것이 좋다. 10 중량% 미만이면 효과가 불충분해지고, 200 중량%를 초과하면 추가적인 효과가 보이지 않아 비경제적이 된다. 실란 커플링제를 분산시키는 비이온계 계면 활성제로서는, 예를 들면 소르비탄 지방산 에스테르, 글리세린 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 데카글리세린 지방산 에스테르, 알킬디에탄올아미드 등을 들 수 있다.

[0023] 본 발명의 광휘성 도료는 상기 본 발명의 광휘성 안료 수성 매체 분산액과 수지 에멀전액을 혼합함으로써 얻어지는 것이다. 본 발명의 광휘성 도료를 이용함으로써, 입자감이 전혀 없으면서 매우 우수한 실키감을 나타내는 도막을 형성할 수 있다. 광휘성 안료 수성 매체 분산액과 수지 에멀전액의 혼합비는 박편상 티탄산의 PWC(Pigment Weight Concentration; 안료 중량 농도) 환산으로 5 내지 50%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 내지 30%이다. 이 범위를 벗어나면, 목적으로 하는 도막 의장이 발현되지 않는 경우가 있다.

[0024] 본 발명의 광휘성 도료에는 의장을 손상시키지 않는 범위에서 자외선 흡수제, 산화 방지제, 레벨링제, 표면 조정제, 늘어짐 방지제, 증점제, 소포제, 윤활제 등과 첨가제를 적절히 함유할 수 있다.

[0025] 본 발명의 광휘성 안료 수성 매체 분산액은 박편상 티탄산을 수성 매체에 분산시킨 분산액이다. 이러한 박편상 티탄산 분산액에 대하여 이하에 더욱 상세히 설명한다.

[0026] <박편상 티탄산 분산액>

[0027] 본 발명에서 사용하는 박편상 티탄산 분산액은 예를 들면 층상 티탄산염을 산 또는 온수로 처리하여 층상 티탄산을 얻은 후, 층간 팽윤 작용을 갖는 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 팽윤 또는 박리함으로써 얻을 수 있다. 이러한 방법은 예를 들면 특허 문헌 5에 기재되어 있다.

[0028] <층상 티탄산염>

[0029] 원료가 되는 층상 티탄산염은 예를 들면 특허 문헌 2에 개시된 방법에 따라 탄산세슘과 이산화티탄을 몰비 1:5.3으로 혼합하고, 800℃에서 소성함으로써 $Cs_{0.7}Ti_{1.83}O_4$ 가 얻어진다. 또한, 특허 문헌 3에 개시된 방법에 따라 탄산칼륨, 탄산리튬, 및 이산화티탄을 $K/Li/Ti=3/1/6.5$ (몰비)로 혼합하여 마쇄하고, 800℃에서 소성함으로써 $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ 가 얻어진다. 또한, 특허 문헌 4에 개시된 방법에 따라 알칼리 금속 또는 알칼리 금속의 할로겐화물 또는 황산염을 플럭스로 하고, 플럭스/원료의 중량비가 0.1 내지 2.0이 되도록 혼합한 혼합물을 700 내지 1200℃에서 소성함으로써, 화학식 $A_xM_Y \square_Z Ti_{2-(Y+Z)}O_4$ [식 중, A 및 M은 서로 다른 1 내지 3가의 금속을 나타내고, \square 는 Ti의 결함 부위를 나타내며, X는 $0 < X < 1.0$ 을 만족시키는 양의 실수이고, Y 및 Z는 $0 < Y + Z < 1$ 을 만족시키는 0 또는 양의 실수임]로 표시되는 층상 티탄산염을 얻을 수도 있다. 상기 화학식에서의 A는 가수 1 내지 3가의 금속이고, 바람직하게는 K, Rb, 및 Cs에서 선택되는 1종 이상이고, M은 금속 A와는 다른 가수 1 내지 3가의 금속이고, 바람직하게는 Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Al, Ga, Mn, 및 Ni에서 선택되는 1종 이상이다. 구체적인 예로서는, $K_{0.80}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$, $Rb_{0.75}Ti_{1.75}Li_{0.25}O_4$, $Cs_{0.70}Li_{0.23}Ti_{1.77}O_4$, $Ce_{0.70} \square_{0.18}Ti_{1.83}O_4$, $Ce_{0.70}Mg_{0.35}Ti_{1.65}O_4$, $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $K_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $K_{0.8}Cu_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$, $K_{0.8}Mn_{0.8}Ti_{1.2}O_4$, $K_{0.76}Li_{0.22}Mg_{0.05}Ti_{1.73}O_4$, $K_{0.67}Li_{0.2}A_{10.07}Ti_{1.73}O_4$ 등을 들 수 있다. 또한, 특허 문헌 6에 개시된 방법에 따라 $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ 를 산으로 세척한 후, 소성하여 얻어지는 $K_{0.5} \sim 0.7Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.85 \sim 3.95}$ 도 이용할 수 있다.

[0030] <층상 티탄산>

[0031] 층상 티탄산은, 예를 들면 상기 층상 티탄산염을 산 처리하고, 교환 가능한 금속 양이온을 수소 이온 또는 히드로늄 이온으로 치환함으로써 얻어진다. 산 처리에 사용하는 산은 특별히 한정되는 것은 아니며, 염산, 황산, 질산, 인산, 붕산 등의 무기산, 또는 유기산일 수 있다. 층상 티탄산의 종류, 산의 종류 및 농도, 층상 티탄산의 슬러리 농도는 금속 양이온의 교환율에 영향을 미친다. 일반적으로 산 농도가 낮고 슬러리 농도가 클수록 층상 금속 양이온의 잔존량이 많아져 층간 박리하기 어려워지기 때문에, 박리 후의 박편상 티탄산의 두께가 커진다.

[0032] 금속 양이온을 제거하기 어려운 경우에는 필요에 따라 산 처리를 반복 수행할 수 있다.

- [0033] <층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물>
- [0034] 박편상 티탄산 분산액은 상기 층상 티탄산에 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물을 작용시켜서 층간을 팽윤 또는 박리함으로써 얻어진다. 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물로서는, 예를 들면 1급 내지 3급 아민 및 이들의 염, 알칸올아민 및 이들의 염, 4급 암모늄염, 포스포늄염, 아미노산 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 1급 아민류로서는, 예를 들면 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 도데실아민, 스테아릴아민, 2-에틸헥실아민, 3-메톡시프로필아민, 3-에톡시프로필아민 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 2급 아민류로서는, 예를 들면 디에틸아민, 디펜틸아민, 디옥틸아민, 디벤질아민, 디(2-에틸헥실)아민, 디(3-에톡시프로필)아민 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 3급 아민류로서는, 예를 들면 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 트리(2-에틸헥실)아민, 트리(3-에톡시프로필)아민, 디폴리옥시에틸렌도데실아민 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 알칸올아민류로서는, 예를 들면 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 이소프로판올아민, 디이소프로판올아민, 트리이소프로판올아민, N,N-디메틸에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올 등 및 이들의 염을 들 수 있다. 수산화 4급 암모늄염류로서는, 예를 들면 수산화 테트라메틸암모늄, 수산화 테트라에틸암모늄, 수산화 테트라프로필암모늄, 수산화 테트라부틸암모늄 등을 들 수 있다. 4급 암모늄염류로서는, 예를 들면 도데실트리메틸암모늄염, 세틸트리메틸암모늄염, 스테아릴트리메틸암모늄염, 벤질트리메틸암모늄염, 벤질트리부틸암모늄염, 트리메틸페닐암모늄염, 디메틸디스테아릴암모늄염, 디메틸도데실암모늄염, 디메틸스테아릴벤질암모늄염, 도데실비스(2-히드록시에틸)메틸암모늄염, 트리옥틸메틸암모늄염, 디폴리옥시에틸렌도데실메틸암모늄 등을 들 수 있다.
- [0035] 포스포늄염류로서는, 예를 들면 테트라부틸포스포늄염, 헥사데실트리부틸포스포늄염, 도데실트리부틸포스포늄염, 도데실트리페닐포스포늄염 등의 유기 포스포늄염 등을 들 수 있다. 또한, 12-아미노도데칸산, 아미노카프로산 등의 아미노산류 및 이들의 염이나, 폴리에틸렌이민 등의 이민류 및 이들의 염도 사용 가능하다.
- [0036] 그리고 이들 유기 염기성 화합물은 목적에 따라 1종 또는 수종을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 소수성이 높은 유기 염기성 화합물 단독으로는 박리가 충분히 진행되지 않기 때문에, 친수성이 높은 유기 염기성 화합물과 병용하는 것이 바람직하다.
- [0037] 층간 팽윤 작용이 있는 유기 염기성 화합물을 작용시키기 위해서는 산 처리 또는 온수 처리 후의 층상 티탄산을 수계 매체에 분산시킨 분산액에, 교반하에서 유기 염기성 화합물 또는 유기 염기성 화합물을 수계 매체로 희석한 것을 가할 수 있다. 또는 유기 염기성 화합물의 수계 용액에 교반하에서 상기 층상 티탄산 또는 그의 분산액을 가할 수 있다.
- [0038] 수계 매체 또는 수계 용액이란 물, 물에 가용인 용매, 또는 물과 물에 가용인 용매와의 혼합 용매, 또는 그 용액을 의미한다.
- [0039] 물에 가용인 용매로서는, 예를 들면 메틸 알코올, 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올류, 아세톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 아세트산에틸, 프로필렌카르보네이트 등의 에스테르류를 들 수 있다.
- [0040] 유기 염기성 화합물의 첨가량은 층상 티탄산염의 이온 교환 용량의 0.3 내지 10 당량, 바람직하게는 0.5 내지 2 당량으로 하는 것이 바람직하다. 여기서, 이온 교환 용량이란 교환 가능한 금속 양이온량으로서, 예를 들면 층상 티탄산염이 화학식 $A_xM_y \square_z Ti_{2-(y+z)}O_4$ 로 표시되는 경우, A의 가수를 m, M의 가수를 n으로 할 때의 $mx + ny$ 로 표시되는 값을 말한다.
- [0041] 박편상 티탄산의 평균 길이 직경은 5 내지 30 μm 가 바람직하고, 평균 두께는 0.5 내지 300 nm가 바람직하다.
- [0042] 박편상 티탄산의 평균 길이 직경은 유기 염기성 화합물을 작용시켜 층간 박리를 행하는 행정에서 강한 전단력으로의 교반을 행하지 않는 한, 원료인 층상 티탄산염의 평균 길이 직경을 거의 유지한다.
- [0043] (발명의 효과)
- [0044] 본 발명에 따르면, 입자감이 전혀 없으면서 매우 우수한 실키감을 나타내는 광휘성 안료 및 이를 이용한 광휘성 도료로 할 수 있다.

실시예

- [0045] 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 아무런 한정도

되지 않는다.

[0046] <박편상 티탄산 분산액의 합성>

[0047] (합성예 1)

[0048] 산화티탄 67.01 g, 탄산칼륨 26.78 g, 염화칼륨 12.04 g 및 수산화리튬 5.08 g을 건식으로 분쇄 혼합한 원료를 1020℃에서 4 시간 소성하였다. 얻어진 분말의 10.9% 물 슬러리 7.9 kg을 제조하고, 10% 황산 수용액 470 g을 가하여 2 시간 교반하고, 슬러리의 pH를 7.0으로 조정하였다. 분리, 수세한 것을 110℃에서 건조한 후, 600℃에서 12 시간 소성하였다. 얻어진 백색 분말은 층상 티탄산염 $K_{0.6}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.9}$ 이고, 평균 길이 직경 15 μm 였다.

[0049] 이 층상 티탄산염 65 g을 3.5% 염산 5 kg에 분산 교반하고, 40℃에서 2 시간 반응시킨 후, 흡인 여과로 분리하고, 수세하였다. 얻어진 층상 티탄산의 K_2O 잔량은 2.0%이고, 금속 이온 교환율은 94%였다.

[0050] 얻어진 층상 티탄산 전량을 탈이온수 1.6 Kg에 분산하여 교반하면서, 디메틸에탄올아민 34.5 g을 탈이온수 0.4 kg에 용해시킨 액을 첨가하고, 40℃에서 12시간 교반하여 pH9.9의 박편상 티탄산 분산액을 얻었다. 10000 rpm으로 10분간 원심함으로써 농도 5.0 중량%로 조정하였다. 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 장시간 정치하더라도 고형분의 침강은 보이지 않았고, 이를 110℃에서 12 시간 건조한 고형물은 TG/DTA 분석에 의해 200℃ 이상의 중량 감소가 14.7 중량%, XRD 분석에 의해 층간 거리가 10.3 Å이었다.

[0051] (합성예 2)

[0052] 합성예 1의 박편상 티탄산 분산액 200 g을 탈이온수로 농도 1.7 중량%로 조정하고, 교반하면서 5 중량% 탄산세슘 수용액 120 g을 첨가하고, 실온에서 1 시간 교반하여 박편상 티탄산의 층간 이온을 디메틸에탄올아민으로부터 세슘 이온으로 치환하였다. 10000 rpm으로 10분간 원심하여 상정액을 분취한 후, 침강한 농축 박편상 티탄산 분산액을 탈이온수로 재희석하는 조작을 3회 반복함으로써, 과잉의 탄산세슘 및 이탈 디메틸에탄올아민을 상정액과 함께 제거하였다. 그 후, 탄산 가스를 버블링함으로써 pH를 7.9로 조정하고, 재원심함으로써 농도를 5.0 중량%로 조정하였다. 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 장시간 정치하더라도 고형분의 침강은 보이지 않았고, 110℃에서 12 시간 건조한 고형물은 TG/DTA 분석에 의해 200℃ 이상의 중량 감소가 1.8 중량%, XRD 분석에 의해 층간 거리가 9.3 Å, 형광 X선 분석에 의해 Cs_2O 의 함유량이 20.2 중량%였다.

[0053] (합성예 3)

[0054] 합성예 2의 박편상 티탄산 분산액 200 g을 탈이온수로 농도 1%로 조정하고, 50℃로 가온하여 교반하면서 콜로이드 실리카액(닛산 가가꾸 고교(주) 제조, 스노텍스 N, 20 중량%, 평균 입경 10 내지 20 nm) 10 g을 탈이온수로 250 g에 희석한 액을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 50℃에서 5시간 교반하고, 10000 rpm으로 10분간 원심하여 상정액을 분취함으로써, 과잉의 콜로이드 실리카를 제거하였다. 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 장시간 정치하더라도 고형분의 침강은 보이지 않았고, 110℃에서 12 시간 건조한 고형물은 형광 X선 분석에 의해 SiO_2 의 함유량이 2.1 중량%였다.

[0055] (합성예 4)

[0056] 합성예 2의 박편상 티탄산 분산액 200 g을 탈이온수로 농도 1 중량%로 조정하고, 교반하면서 10 중량%의 테트라에톡시실란/에탄올 용액 150 g을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 60℃에서 8시간 교반하고, 10000 rpm으로 10분간 원심하여 상정액을 분취함으로써 과잉의 테트라에톡시실란을 제거하였다. 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 장시간 정치하더라도 고형분의 침강은 보이지 않았고, 110℃에서 12 시간 건조한 고형물은 형광 X선 분석에 의해 SiO_2 의 함유량이 4.8 중량%였다.

[0057] (합성예 5)

[0058] 합성예 2의 박편상 티탄산 분산액 200 g에, 교반하면서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 2 g을 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르 2 g에 분산시킨 용액을 첨가하고, 40℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 장시간 정치하더라도 고형분의 침강은 보이지 않았다.

[0059] (합성예 6)

[0060] 합성예 3의 박편상 티탄산 분산액 200 g에, 교반하면서 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 2 g을 폴리옥시

에틸렌옥틸페닐에테르 2 g에 분산시킨 용액을 첨가하고, 40℃에서 2시간 교반하였다. 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 장시간 정치하더라도 고형분의 침강은 보이지 않았다.

- [0061] <광휘성 도료액 및 광휘성 도막의 제조>
- [0062] (실시예 1)
- [0063] 합성예 1에서 얻어진 박편상 티탄산 분산액을 PWC 20%가 되도록 아크릴/멜라민 가교계 에멀전 도료와 혼합하여 광휘성 도료액을 제조하였다. 백색 도판 상에 상기 광휘성 도료액을 건조막 두께 10 μm가 되도록 필름 어플리케이터로 도포하고, 80℃에서 10분간 예열하였다. 그 위에, 상부 코팅으로서 산 아크릴/에폭시 가교계 클리어 도료를 건조막 두께 35 μm가 되도록 도포하고, 140℃에서 25분간 소부를 행하여 광휘성 도막을 제조하였다. 도막 단면의 TEM 관찰에 의해, 평균 두께 50 nm이면서 평균 길이 직경 15 μm의 박편상 티탄산이 매우 조밀한 상태로 수지 도막 중에 균일하면서 평행하게 분산 배향해 있음이 확인되었다.
- [0064] (실시예 2 내지 6)
- [0065] 합성예 2 내지 6의 박편상 티탄산 분산액을 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 광휘성 도막을 제조하였다. 어느 도막 단면의 TEM 관찰에 있어서도, 실시예 1과 동일한 상태로 박편상 티탄산이 분산 배향해 있음이 확인되었다.
- [0066] (비교예 1)
- [0067] 광휘성 안료로서, 종래의 필 안료인 티타니아 피복 마이크(상품명 "이리오딘 120", 머크사 제조)를 PWC 10%로서 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 광휘성 도막을 제조하였다.
- [0068] (비교예 2)
- [0069] 광휘성 안료로서, 종래의 필 안료인 티타니아 피복 알루미나(상품명 "시라릭", 머크사 제조)를 PWC 10%로서 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 광휘성 도막을 제조하였다.
- [0070] (비교예 3)
- [0071] 소성 온도를 1020℃에서 820℃로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 농도 5.0%의 박편상 티탄산 분산액을 합성하였다. 이 때, 얻어진 층상 티탄산염의 평균 길이 직경은 3 μm였다. 추가로 동일한 방법으로 계속하여 실시예 1과 동일한 방법으로 광휘성 도막을 제조하였다. 도막 단면의 TEM 관찰에 의해, 평균 두께 50 nm이면서 평균 길이 직경 3 μm의 박편상 티탄산이 매우 조밀한 상태로 수지 도막 중에 균일하면서 평행하게 분산 배향해 있음이 확인되었다.
- [0072] (비교예 4)
- [0073] 디메틸에탄올아민량을 10.4 g으로 변경한 것 이외에는 합성예 1과 동일한 방법으로 농도 5.0%의 박편상 티탄산 분산액을 합성하였다. 이 때, 얻어진 박편상 티탄산 분산액은 1일 정치한 후에 고형분의 침강이 보였다. 계속해서 실시예 1과 동일한 방법으로 광휘성 도막을 제조하였다. 도막 단면의 TEM 관찰에 의해, 평균 두께 600 nm이면서 평균 길이 직경 15 μm의 박편상 티탄산이 매우 조밀한 상태로 수지 도막 중에 균일하면서 평행하게 분산 배향해 있음이 확인되었다.
- [0074] <도막의 평가>
- [0075] 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1, 2의 광휘성 도막에 대하여 의장성(입자감 및 실키감), 부착성 및 내후성을 하기 시험 방법으로 평가하였다.
- [0076] [입자감]
- [0077] 광휘감 측정(15°)에서의 흑백 3500 계조로 평가하였다.
- [0078] [실키감]
- [0079] 도막의 실키감을 이하의 평가 기준에 의해 평가하였다.
- [0080] ○: 실키감 양호
- [0081] △: 실키감 열등(현행 마이크 도장과 같은 수준)

[0082] ×: 실키 없음

[0083] [부착성]

[0084] 도막 도판의 크로스 커팅(2 mm², 100 매스눈급)에 의한 테이프 박리 시험을 행하여 부착성을 평가하였다.

[0085] [내후성]

[0086] 도막 도판을 듀 사이클 선샤인 웨더 미터 WEL-SUN-DC(스가 시켄키 가부시끼가이샤 제조, 블랙 패널 온도 60℃, 120분마다 18분간 강우)로 1000 시간의 촉진 내후성 시험을 행하고, 초기부터의 색차 변화량(ΔE) 및 60° 총 변화량(ΔG)으로 내후성을 평가하였다.

[0087] <도막의 평가 결과>

표 1

	입자감	실키감	부착성 (박리수)	내후성	
				ΔE	ΔG
실시예 1	0	○	31	0.82	56
실시예 2	0	○	16	0.48	31
실시예 3	0	○	11	0.29	11
실시예 4	1	○	14	0.33	9
실시예 5	0	○	0	0.32	12
실시예 6	0	○	0	0.27	14
비교예 1	372	△	0	0.47	5
비교예 2	1018	△	0	0.32	13
비교예 3	122	△	38	0.91	55
비교예 4	918	△	41	0.71	49

[0088]

[0089] 도막 평가 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 비교예에 비해 입자감이 전혀 없고, 실키감도 우수하여 매우 의장성이 우수하다. 또한, 밀착성이나 내후성도 실시예 5 및 6에서는 개선되었다.