



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월20일
(11) 등록번호 10-1353850
(24) 등록일자 2014년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 23/047 (2006.01) C03C 17/25 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7019004
(22) 출원일자(국제) 2007년01월29일
심사청구일자 2011년12월07일
(85) 번역문제출일자 2008년08월01일
(65) 공개번호 10-2008-0094675
(43) 공개일자 2008년10월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/050826
(87) 국제공개번호 WO 2007/088151
국제공개일자 2007년08월09일
(30) 우선권주장
FI2006A000030 2006년02월01일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
US5718907 A
US6905814 B1
US20040241427 A1
US20050163924 A1

(73) 특허권자
콜로로빠아 이탈리아 에스.피.에이
이탈리아 아이-50053 소비글리아나-빈치 비아 피
에트라 마리나 53
(72) 발명자
발디, 지오바니
이탈리아공화국, 아이-50025 몬테스페르톨리, 4,
비아 티차볼리
비토씨, 마르코
이탈리아공화국, 아이-50056 몬텔루포
피오렌티노, 비아보티나치오 14
바르잔티, 안드레아
이탈리아공화국, 아이-50056 몬텔루포
피오렌티노, 비아 산기우세페 8
(74) 대리인
박영순

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 이산화티타늄 나노입자상 수분산액 제조 방법 및 그방법으로 수득할 수 있는 분산액

(57) 요약

본 발명은 아나타제 결정형 TiO₂ 수분산액의 제조 방법과, 광촉매 표면 코팅제 제조와 기체 및 액체 오염원의 광
촉매 제거에 이용할 수 있는 상기 방법으로 얻은 분산액에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

안정적이고 투명한 아나타제형 이산화티타늄 나노입자 분산액의 제조방법에 있어서,
 티타늄 알콕사이드를 물, 적어도 하나의 무기산 및 적어도 하나의 비이온성 계면활성제를 포함하는 용액에 첨가하는 단계를 포함하고,
 상기 티타늄 알콕사이드는 반응하여 아나타제형 이산화티타늄을 형성하고,
 상기 이산화티타늄의 입자크기는 30nm 내지 50nm이고,
 상기 반응을 행하는 시간은 12시간 내지 72시간이고,
 상기 용액의 온도는 15℃ 내지 95℃인 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 티타늄 알콕사이드는 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 노르말-프로폭사이드, 티타늄 이소-프로폭사이드, 티타늄 노르말-부톡사이드 및 티타늄 이소부톡사이드로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 티타늄 알콕사이드는 티타늄 이소-프로폭사이드인 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 무기산은 할로젠 함유 산인 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 할로젠 함유 산은 HCl인 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 비이온성 계면활성제는 에테르 또는 에스테르 극성기를 갖는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 용액의 온도는 45℃ 내지 55℃인 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 티타늄 알콕사이드/무기산의 몰비는 0.005 내지 15인 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 티타늄 알콕사이드/무기산의 몰비는 5 내지 6인 제조 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 반응을 행하는 시간은 24 시간인 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 용액은 Ag, Cu 또는 Ce 금속의 염을 더 포함하는 방법.

청구항 12

제 11항의 방법에 의해 제조된 이산화티타늄 나노입자 수분산액.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 분산액 중의 상기 이산화티타늄의 농도를 증가시키기 위해 물의 일부를 제거하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노미터 크기의 입자상 화합물의 제조 방법에 관한 것이고, 보다 상세하게는 나노입자상 TiO_2 분산액의 제조 공정과 관련된 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이산화티타늄(TiO_2)은 페인트와, 종이와 합성 고무 제조에 이용되는 매우 강력한 커버 특성을 나타내는 백색 안료이다. 이산화티타늄의 가장 최근 적용 중에서는, 이산화티타늄의 광 촉매 활성을 가장 효과적으로 이용하려는 시도가 있다. 다시 말해, 자외선 작용을 통해 벤젠, 다이옥신 및 기타 유기 오염원뿐만 아니라, 곰팡이나 박테리아 등 불쾌하고 질병을 유발하는 물질과 같은 유해 물질이나 유독 물질의 산화적 분해를 촉진하는 라디칼을 생성하는 데 이러한 이산화티타늄의 특성을 이용하고자 하였다. 따라서, 이러한 용도는 오염 방지제(combating pollutants)부터 세정제와 살균제에 이르기까지 광범위한 환경 분야에 적용될 수 있다.

[0003] 이러한 용도로서, 이산화티타늄은 광 촉매 효과를 극대화하기 위해 처리한 표면상의 코팅으로서 사용된다. 이산화티타늄의 "아나타제(anatase)"라는 결정형은 화학적으로 안정하고 용이하게 입수할 수 있으며, 다른 두 종류의 결정형인 루틸(rutile)형과 브루카이트(brookite)형 보다 우수한 광 촉매 활성도 가지므로 이러한 용도로 가장 널리 사용된다.

[0004] 한편으로는, 이산화티타늄은 아나타제형 조차도 흡수 스펙트럼에서 태양 스펙트럼의 중첩이 매우 넓지 않아, 광 촉매 효율성이 낮게 된다. 이 때문에, 예컨대, 다른 금속으로 도핑하거나 나노입자상으로 문제의 화합물을 제조하는 등 TiO_2 를 개질하기 위한 많은 시도가 있었다. 실제로, 이로 인해 표면적이 상당히 증가되고, 이에 따라 광 촉매 효율도 증가되었다.

[0005] TiO_2 분말상을 부여하는 나노입자상 아나타제형 TiO_2 의 다양한 제조 방법이 있다. 광 촉매 코팅제 제조에 적합하도록 적합한 용매에 TiO_2 분말을 분산시켜 코팅 접착력을 향상시키는 기타 이용가능한 첨가제를 이용하여 제제화하여야 하나, 이는 입자상 물질의 광 촉매 효과와 활성을 유지하기 어렵게 만드는 이산화티타늄 입자의 응집을 야기한다. 게다가, 장시간 동안, 이러한 분산액 중 TiO_2 입자는 저장 용기의 바닥에 침전되어 저장 중 안정성 문제를 야기하는 특성이 있다.

[0006] 또한, 본 건과 동일한 출원인에 의한 특허 출원 제 FI 2004A252는 용매로서 물과 적합한 착화(complexing) 용매를 이용한 아나타제형 이산화티타늄의 안정한 나노입자 분산액 제조 방법을 개시한다.

[0007] 발명의 요약

[0008] 최근, 본 출원인은 물에만 분산되어 있고 광 촉매 코팅제 제조에 직접 이용가능한 아나타제형 이산화티타늄 나노입자의 획득 방법을 발명하였다. 본 발명에 따른 방법으로 얻은 분산액은 보다 장기간의 저장시에도 입자 응집이 발생하지 않으므로, 분산액 균질성 덕분에 입자상 물질의 광 촉매 활성을 유지하는 코팅제를 제조할 수 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 티타늄 알콕사이드를 무기산과 비이온성 계면활성제 존재 하에 물에서 가열하면서 반응시키고, 필요한 경우 마지막에 용액의 부피를 소량으로 감소시키는 아나타제형 이산화티타늄 나노입자의 수분산액 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 방법을 이용하여 얻은 아나타제형 이산화티타늄의 나노입자 수분산액의 용도뿐만 아니라, 광 촉매 표면 코팅제의 제조와, 기체 및 액체의 광 촉매 오염물 제거와, 태양광선으로부터 인체 피부를 보호하는 화장품 포플러 제조를 위한 나노입자 수분산액의 용도를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 특징과 이점은 후속하는 발명의 상세한 설명에서 자세하게 설명될 것이다.

발명의 상세한 설명

[0012] 본 발명의 방법으로 수중에서 직접 아나타제형 TiO_2 를 제조하여 공정 후에 30-50 nm 크기를 갖는 TiO_2 입자 분산액을 얻을 수 있다. 입자 측정은 X-선 회절법 (XRD), 전계방사형 주사전자현미경 분석법(FEG-SEM), 투과전자현미경 분석법 (TEM) 및 동적광산란법 (DLS) 등의 본 기술 분야의 당업자에게 공지된 다양한 방법으로 수행하였다. 혼합 용매나 물에 나노미터 분말을 분산시켜 제조한 분산액과는 달리, 상기 분산액은 장기간의 분산액 생성물 저장 후에도 응괴나 응집과 고체 침전의 조짐을 나타내지 않는다.

[0013] 이러한 종류의 분산액으로 얻게 되는 이점은 명백하고 상기 분산액으로 제조될 수 있는 코팅제의 광 촉매 효과와 균일성과 관련된다. 동적광산란법으로 측정되는 본 발명에 따른 방법으로 얻을 수 있는 분산 지수는 0.3 보다 낮으므로 나노입자 분말의 제조한 후 용매에 분산시키는 단계로 구성되는 종래 방법을 이용하여 얻는 것과는 다르다.

[0014] 이 방법에서 초기 생성물로 이용된 티타늄 알콕사이드는 티타늄 메톡사이드, 티타늄 에톡사이드, 티타늄 노르말-프로폭사이드, 티타늄 이소-프로폭사이드, 티타늄 노르말-부톡사이드 및 티타늄 이소부톡사이드로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0015] 가격이 더 저렴하고, 본 방법에서 이용되는 조건하에서 반응을 더 잘하는 점에서 티타늄 이소프로폭사이드가 특히 바람직하다.

[0016] 비이온성 계면활성제는 비극성부와, 이온불가능한 에테르, 에스테르, 에테르-에스테르인 극성부로 구성되는 표면활성제이고, 트리톤(Triton) X-100 (TX-100)가 특히 바람직하다.

[0017] 본 발명에 따른 "무기산(mineral acid)"이라는 용어는 염산, 질산, 황산, 과염소산, 브롬산 및 요오드화 수소로 구성되는 군으로부터 선택된 산 등을 말하며, 할로젠 산을 이용하는 것이 바람직하고, 특히 염산이 바람직하다.

[0018] 티타늄 알콕사이드와 무기산 간의 알코올레이트 몰비는 0.005 내지 15이고, 5 내지 6가 바람직하다.

[0019] 반응 온도는 15°C 내지 95°C 범위이고, 45°C 내지 550°C 범위가 바람직하다.

[0020] 반응 시간은 12 h 내지 72 h 범위이고, 24 h이 바람직하다.

[0021] 필요하다면, 코팅제 제조에 이용하는 경우, 본 분산액은 원하는 회석도를 얻을 수 있도록 표면 코팅제 분야에서 통상적으로 이용되는 첨가제와 회석제, 예컨대 접착촉진제 등의 첨가제와 물이나 에탄올 등의 용매를 이용하여 제제화될 수 있다.

[0022] 다른 한편으로는, 액체나 기체 생성물의 오염 제거에 이용하는 경우, 각각 흡착성이 있는 실리카 겔 지지체나 기타 적합한 무기 지지체에 본 분산액을 흡착시킨 후, 상기 액체에 담그거나, 세척 중에 정화될 기체가 기포를 생성한 용기 안에 현 상태로 넣거나, 회석시킨다.

- [0023] 본 발명의 분산액으로 제조된 표면 코팅제를 도포하는 지지체는 유리, 금속, 거울 및 유사물의 지지체뿐만 아니라, 물 상태의 부직포 섬유나 의복 제품에서 세라믹 제품에 이르기까지 매우 다양하다.
- [0024] 본 발명에 따른 표면 코팅제의 광 촉매 활성은 적합한 파장 (전형적으로 388 nm)을 갖는 광선으로 코팅 대상을 노광하여 얻은 결과로서 설명되고, 자외선 노광 후에, 항박테리아성, 정균성 및 초친수성 표면을 부여한다. 사실상, TiO_2 이 코팅된 지지체는 발수성(water repellent capacity)의 절대적 결여, 소위 초친수성을 나타내므로, 표면이 TiO_2 자정(self-cleaning) 처리될 수 있다.
- [0025] 게다가, 극도로 작은 크기의 TiO_2 입자가 주어진 본 발명의 분산액은 실제로 투명하고, 분산액이 도포된 표면의 외형은 전적으로 변하지 않는다. 이러한 투명성은 자외선 차단 지수가 높은 선 필터(sun filter)를 제조하기 위한 화장품 분야에 이용하기에 적합한 제품을 제조할 수 있게도 한다.
- [0026] 본 출원의 분산액의 다른 이점은 고온에서의 그들의 거동이다. 실제로, 상기 표면 코팅제를 세라믹 지지체에 도포하기 위해서는 분산액이 도포되는 지지체를 고온 처리하여야 하며, 본 출원의 분산액은 가열 공정 전의 외형, 아나타제 결정형 및 코팅제의 나노입자성을 동일하게 그대로 유지한다.
- [0027] 본 방법의 일 구현예에 따르면, Ti은 전이 금속계로부터 선택된 금속(특히, Ag, Cu 및 Ce)으로 이들 금속 중 하나의 염을 출발 용액에 첨가함으로써 도핑될 수 있다. 이러한 방식으로, 본 방법은 자외선 없이도 촉매 작용을 수행할 수 있는 Ag, Cu 또는 Ce으로 도핑된 TiO_2 의 분산액을 형성할 수 있다.

실시예

- [0028] 이제부터, 본 발명의 특정 실시예가 후술될 것이며, 이러한 실시예는 단지 예시 목적일 뿐, 본 발명을 제한하기 위한 목적으로 제시된 것은 아니다.

[0029] 실시예 1

- [0030] 외부 재킷에서 회전하는 투열 오일에 의해 가열된 2 리터 반응기에 진한 HCl 5 그램과 TX-100 7.5 그램과 전체 중량 750 그램을 기준으로 남은 질량의 물을 넣는다. 온도는 50℃까지 올린다. 이때, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (TIP) 50 그램을 재빨리 첨가하면, 솜털 형상의 백색 침전물이 바로 관찰될 수 있다.

- [0031] 7 시간 후, 매우 안정한 투명 졸이 형성된다.

[0032] 특성 분석

- [0033] 특성 분석은 상기 용액에 포함된 이산화티타늄의 농도를 결정하고 (ICP 기법) 입자 크기를 결정하여 (DLS 기법) 수행한다.

- [0034] 농도: TiO_2 1.5 중량%

- [0035] 크기: 36.67 nm (다분산성 지수=0.282)

[0036] 실시예 2

- [0037] 외부 재킷에서 회전하는 투열 오일에 의해 가열된 2 리터 반응기에 진한 HCl 5 그램과 TX-100 7.5 그램과 전체 중량 750 그램을 기준으로 남은 질량의 물을 넣는다. 온도는 50℃까지 승온시킨다. 이때, TIP 50 그램을 재빨리 첨가하면, 솜털 형상의 백색 침전물이 바로 관찰될 수 있다.

- [0038] 24 시간 후, 매우 안정한 투명 졸이 형성된다.

[0039] 특성 분석

- [0040] 농도: TiO_2 1.45 중량%

- [0041] 크기: 30.26 nm (다분산성 지수=0.216)

[0042] 실시예 3

- [0043] 가수분해 합성을 통해 얻은 생성물 500 cc을 회전 농축기에 넣고 농축한다. 베스를 40℃까지 가열하고 오일-파워 진공 펌프로 베스에 진공을 형성한다.

- [0044] 110 cc 용액을 얻는다.
- [0045] 특성 분석
- [0046] 농도: TiO_2 6.69 중량%
- [0047] 크기: 26.72 nm (다분산성 지수=0.269)
- [0048] **실시예 4**
- [0049] 외부 재킷에서 회전하는 투열 오일에 의해 가열된 2 리터 반응기에 진한 HCl 5 그램과 TX-100 1.0 그램과 전체 중량 936 그램을 기준으로 남은 중량의 물을 넣는다. 온도는 50℃까지 승온시킨다.
- [0050] 이때, TIP 64 그램을 재빨리 첨가하면, 솜털 형상의 백색 침전물이 바로 관찰될 수 있다.
- [0051] 24 시간 후, 매우 안정한 투명 졸이 형성된다.
- [0052] 특성 분석
- [0053] 농도: TiO_2 1.8 중량%
- [0054] 크기: 49.62 nm (다분산성 지수=0.246)
- [0055] **실시예 5**
- [0056] 외부 재킷에서 회전하는 투열 오일에 의해 가열된 2 리터 반응기에 진한 HCl 5 그램과 전체 중량 936 그램을 기준으로 남은 중량의 물을 넣는다. 온도는 50℃까지 승온시킨다. 이때, TIP 64 그램을 재빨리 첨가하면, 솜털 형상의 백색 침전물이 바로 관찰될 수 있다.
- [0057] 24 시간 후, 매우 안정한 투명 졸이 형성된다.
- [0058] 특성 분석
- [0059] 농도: TiO_2 1.8 중량%
- [0060] 크기: 52.71 nm (다분산성 지수=0.286)
- [0061] **실시예 6**
- [0062] 패브릭에 TiO_2 나노입자 수분산액의 도포
- [0063] 실시예 1 내지 5에서 설명한 바와 같이 제조된 현탁액을 패브릭 처리에 이용하면 현탁액이 피부에 해로운 자외선을 흡수할 수 있어, 피부암 유발 위험을 낮춘다.
- [0064] 0.5M 소듐 아세테이트 용액 15 Kg과 피마실(Pimasil, 실록산 수지) 0.5 Kg을 수중에서 제조된 상기 생성물 13 Kg에 첨가하고, 6%로 농축시킨다. 수득화합물을 충전법(padding technique)으로 패브릭에 도포한 후 라메유즈(rameuse) 건조한다. 수득한 패브릭의 UPF 값은 현탁액을 처리하지 않은 동일한 종류의 패브릭의 20배에 상당하였다.
- [0065] **실시예 7**
- [0066] 세라믹 또는 유리 표면에 TiO_2 나노입자 수분산액 도포
- [0067] 실시예 1 내지 5에서 설명한 바와 같이 얻은 현탁액을 현 농도나 희석 농도 (물이나 알코올 이용)로 세라믹이나 유리 표면에 (에어브러쉬나 딥-코팅법(dip-coating)을 이용하여) 도포할 수 있다. 도포 층은 완전히 투명하므로, 얻은 표면은 초기의 특성을 유지한다. 표면은 광 촉매성과 관련된 기능, 즉 자정(self-cleaning)성, 항박테리아성 및 유기 오염원의 분해성을 모두 나타낸다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0011] 도 1은 건조 생성 분말의 회절도를 나타낸다. 상기 회절도에서, y축은 방사 강도이고, x축은 방사 입사각의 진폭을 나타낸다. 이러한 분석은 이러한 방법을 이용하여 결정성 아나타제형 이산화티타늄을 얻는 방법을 보여준다.

도면

도면1

