



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월22일
 (11) 등록번호 10-1148743
 (24) 등록일자 2012년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/00 (2006.01) *C09C 1/00* (2006.01)
A61K 8/27 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7016793
 (22) 출원일자(국제) 2005년12월20일
 심사청구일자 2010년02월04일
 (85) 번역문제출일자 2007년07월20일
 (65) 공개번호 10-2007-0091672
 (43) 공개일자 2007년09월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/023329
 (87) 국제공개번호 WO 2006/068118
 국제공개일자 2006년06월29일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00370532 2004년12월22일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002503619 A*
 국제저널(International Journal of
 Pharmaceutics, Vol.269, pp.469-478, 2004.)
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

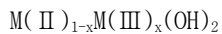
(73) 특허권자
데이까 가부시끼가이샤
 일본국오오사카시다이쇼오꾸후네마지1쵸오메3
 반47고오
 (72) 발명자
이케마쓰 다이사쿠
 일본국 오사카후 오사카시 다이쇼쿠 후나마치 1
 쵸메 3반 47고데이까 가부시끼가이샤 내
오쿠미야 다케시
 일본국 오사카후 오사카시 다이쇼쿠 후나마치 1
 쵸메 3반 47고데이까 가부시끼가이샤 내
 (74) 대리인
**이상혁, 정석원, 이경희, 강일우, 홍기천, 조휘
 건**

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이성렬

(54) 발명의 명칭 **수중에서 박리하는 층형상 복수산화물, 그 제조방법 및용도**

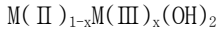
(57) 요약



(식중, M(II)은 Mg, Zn 또는 그 혼합물, M(III)은 Al, x는 0.2내지 0.33이다.)의 금속복수산화물로 이루어지는 기본층과, 기본층간의 중간층에 피부에 인터칼레이트(intercalate)된 Mg, Zn 또는 Ce의 초산염 및 층간수로 구성되고, 수중에서 가역적으로 박리하는 층형상 복수산화물, 및 그 제조방법이 개시된다. 상기 층형상 복수산화물은, 수계 금속보호 코팅조성물의 비히클 성분 또는 방적안료로서 사용할 수 있고, 또한 화장수, 크림 또는 파운데이션과 같은 화장품에 보습제 또는 안정화제로서 사용할 수 있다.

특허청구의 범위

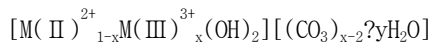
청구항 1



[식중, M(II)은 Mg, M(III)은 Al, x는 0.2내지 0.33이다.]의 금속 복수산화물로 이루어지는 기본층과, 상기 기본층간의 중간층에 인터칼레이트(intercalate)된 초산 마그네슘 및 층간수로 구성되고, 수중에서 가역적으로 박리하는 층형상 복수산화물.

청구항 2

식(II) :



[식중, M(II), M(III), x는 청구항 1의 정의와 같고, y는 0보다 큰 실수이다.]의 탄산염 층형상 복수산화물을 열분해하는 단계;

생성하는 열분해물을 Mg 초산염의 수용액에 가하여, 반응시키는 단계;

고체의 반응 생성물을 반응액으로부터 분리하는 단계;

및 분리한 고체를 건조하고, 분쇄하는 단계;

를 포함하는 제 1 항의 층형상 복수산화물의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 탄산염 층형상 복수산화물의 열분해는 400℃ ~ 800℃의 온도에서 실시되는 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 열분해한 탄산염 층형상 복수산화물과 반응시키는 초산염의 양은, Al₂O₃로 환산한 열분해물과 적어도 등몰인 방법.

청구항 5

필름형성성분으로서 제 1 항의 층형상 복수산화물을 포함하고 있는 금속보호 코팅조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 안료를 한층 더 포함하고 있는 금속보호 코팅조성물.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항의 조성물을 금속기판에 도장하고, 350℃ 이상의 온도에서 소성하는 것을 포함하는 내스크래치성 코팅필름의 형성방법.

청구항 8

용액형, 에멀션형 또는 디스퍼전형의 수계 도료 비히클에, 방청안료의 전부 또는 일부로서 제 1 항의 층형상 복수산화물을 분산하여 이루어지는 금속보호 코팅조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 비히클이 상건형(常乾型)인 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 비히클이 열경화형인 조성물.

청구항 11

보습 또는 안정화에 유효량의 제 1 항의 층형상 복수산화물을 포함하고 있는 화장품.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 화장수, 유액, 크림 또는 파운데이션의 형인 화장품.

청구항 13

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 인터칼레이션되는 게스트 화합물로서 초산의 다가 금속염을 선택하는 것에 의해, 수중에서 박리하는 성질을 부여한 층형상 복(複)수산화물, 그 제조방법 및 사용방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 층형상 복수산화물(Layered Double Hydroxides: 이하 "LDH"라 약칭함)은, 일반식 $[M_{1-x}M_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ 로 표시되는 음이온 교환능을 갖는 층형상 화합물이다. 그 결정구조는, 2가 금속이온의 일부를 3가 금속이온이 치환한 정팔면체의 수산화물층(기본층)과, 음이온과 층간수(層間水)로 이루어지는 중간층으로 되어 있다. LDH의 특징은, 기본층의 금속이온의 종류와 그 비 및 중간 음이온의 종류의 조합이 다양한 것이다. 지금까지 많은 종류의 LDH가 합성되고, 또한 무기 및 유기 음이온 인터칼레이션에 의한 포집에 대해 많은 연구가 실시되고 있다.

[0003] 일반적으로 LDH에서는 기본층의 전하 밀도가 크고, 기본층과 중간층과의 사이의 정전기력이 강하기 때문에, 많은 점토광물에서 보여지는 바와 같은 층간의 박리현상은 일어나기 어렵다고 여겨지고 있다. 따라서 수중에서 용이하게 박리하는 LDH에 관한 보고는 적지만, 그 일례로서 일본 특허공개공보 2004-189671호가 있다. 여기에서는 중간층의 음이온으로서 방향족 아미노카르본산, 특히 p-아미노 안식향산을 인터칼레이트 하는 것에 의해, 물 또는 에탄올 등의 저급 알코올중에서 박리한 상태로 분산하고 있는 분산액을 얻을 수 있는 것을 보고하고 있다. 이것은 방향족 아미노 카르본산이온을 인터칼레이트하는 것에 의해, CO_3^{2-} 이온을 인터칼레이트한 LDH에 비해 기본층의 거리가 확대된 결과라고 설명되고 있다. 그러나 이 LDH의 박리현상은, p-아미노 안식향산과 같은 방향족 아미노 카르본산의 양호한 용매인 에탄올중에서는 완전하지만, 용해도가 작은 수중에서는 불완전하다. 이 때문에 수중에서 실질상 완전하게 박리하는 새로운 타입의 LDH에 대해서 요망이 존재한다.

발명의 상세한 설명

[0004] 상기 요망을 충족시키기 위해, 일면에 있어서 본 발명은, 식(I) : $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2$ 의 금속 복수산화물로 이루어지는 기본층과, 상기 기본층간의 중간층에 인터칼레이트된 Mg, Zn 또는 Ce의 초산염 및 층간수로 구성되고, 수중에서 가역적으로 박리하는 층형상 복수산화물을 제공한다. 식(I)중, M(II)은 Mg, Zn 또는 그 혼합물, M(III)은 Al이고 x는 0.2 내지 0.33이다.

[0005] 다른 면에 있어서, 본 발명은 식(I)의 층형상 복수산화물의 제조방법을 제공한다. 이 방법은, 식(II) : $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[(CO_3)_{x-2} \cdot yH_2O]$ (식중, M(II), M(III) 및 x는 앞의 정의와 같고, y는 0보다 큰 실수이다.)의 탄산형 층형상 복수산화물을 400℃ 이상의 온도로 가열하여 분해하여, 이 열분해물을 초산의 Mg, Zn 또는 Ce염과 수중에서 반응시켜, 생성하는 고체를 반응액으로부터 분리하고, 건조 후 분쇄하는 스텝으로 이루어진다. 식(II)에 있어서 M(II)이 마그네슘의 탄산형 LDH는 하이드로탈사이트(hydrocalcite)로서 알려져 있다.

[0006] 본 발명의 LDH는 박리한 상태로 물에 분산하여 분산액 내지 분산 졸을 형성한다. 이 분산액은 수중에서 박리하지 않는 LDH의 동일농도의 분산액과 비교하여 가시광선영역의 빛에 대해서 현저하게 높은 투과율을 나타내고, 박리의 결과 나노사이즈의 미립자로서 분산하고 있는 것을 증명한다. 이 분산액 또는 분산 졸을 탈수 건

조하면 원래의 LDH로 복원한다. 이 때문에 예를 들면 금속기관의 위에 분산액 또는 졸을 도포, 건조하면 치밀한 투명피막을 형성한다. 이 피막을 고온에서 소성하는 것에 의해 내스크래치성의 단단한 도막을 형성한다. 이 때문에 본 발명의 LDH의 졸은, 단독 또는 공지의 방청안료를 배합하여 금속소재의 방청도료로서 유용하다. 또는 공지의 수계 방청도료에 배합하여 방청성능을 향상시킬 수도 있다.

[0007] 다른 용도로서 보습제 또는 안정화 증점제로서 화장품에 배합할 수 있다. 플라스틱의 난연화를 겸한 보강필러로서도 유용하다.

실시예

[0028] 이하의 실시예는, 본 발명을 예증하는 목적으로 제공되고, 한정을 의도하지 않는다. 실시예중 '부' 및 '%'는 특기하지 않는 한 중량기준에 의한다.

[0029] 제 1 부 수중에서 박리하는 LDH의 제조

[0030] (실시예 1-1)

[0031] Mg-Al계 탄산형 LDH[교와가가쿠교교(주)제 DHT-6]를 700℃에서 20시간 가열하여 열분해물을 얻었다. 이 열분해물 96.3g를 초산 마그네슘?4수염 0.28mol/L(60g/L) 수용액 1L에 가하여, 실온에서 15시간 교반한 후, 생성한 고체(겔)를 여과하여 분리하여, 90℃에서 10시간 건조하고, 분쇄하여 재구축한 LDH를 얻었다. 이것을 LDH I-1이라고 부른다.

[0032] (실시예 1-2)

[0033] 초산 마그네슘 수용액을 초산 세륨?1수염 0.28mol/L(94g/L) 수용액으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-1의 조작을 반복하여, LDH I-2를 얻었다.

[0034] (실시예 1-3)

[0035] 초산 마그네슘 수용액을 초산아연?2수염 0.28mol/L(61.5g/L) 수용액으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-1의 조작을 반복하여, LDH I-3을 얻었다.

[0036] (실시예 1-4)

[0037] Na₂CO₃의 1mol/L수용액 2L에, ZnCl₂의 1mol/L수용액 2.6L와, AlCl₃의 1mol/L수용액 1.4L를, 반응액의 pH를 7로 유지하면서 적하하였다. 40℃에서 1시간 숙성하였다. 디칸테이션(decantation)에 의해 반응혼합물로부터 염화이온을 제거한 후, NaCO₃1mol/L 수용액 2L를 가하여, 5시간 가열 환류하였다. 고체 생성물을 여과 분리하여, 수세 후 60℃에서 24시간 감압건조?분쇄하여, Zn-Al계 탄산형 LDH로 하였다.

[0038] 다음에 이 Zn-Al계 탄산형 LDH를 450℃에 있어서 20시간 가열하여 열분해물을 얻었다. 이 열분해물 115.1g을 초산아연 0.28mol/L(61.5g/L) 수용액 1L에 가하여, 실온에서 15시간 교반한 후, 고체를 포함한 반응 혼합물을 100℃에서 증발 건조하여, 분쇄하였다. 얻어진 생성물을 LDH I-4라고 부른다.

[0039] (실시예 1-5)

[0040] Mg-Zn-Al계 탄산형 LDH[교와가가쿠교교(주)제 알카마이저]를 700℃에 있어서 20시간 가열하여 열분해물을 얻었다. 이 열분해물 65.3g를 초산 마그네슘?4수염 0.14mol/L(30.0g/L) 수용액 1L에 가하여, 실온에서 48시간 교반한 후, 생성한 고체(겔)를 여과하여, 90℃에서 10시간 건조한 후 분쇄하여, LDH I-5를 제조하였다.

[0041] (비교예 I-1)

[0042] 초산 마그네슘 수용액을 초산나트륨 0.28mol/L(23g/L)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1-1의 조작을 반복하였다. 생성물을 LDH I-6이라고 부른다.

[0043] 제 II부 제 1 부에서 제조한 LDH의 캐릭터리제이션(characterization)

[0044] X선 회절의 제 1

[0045] LDH I-1, I-2, I-6(비교품)과, 시판의 Mg-Al계 탄산형 LDH[교와가가쿠교교(주)제 DHT-6]에 대해서 X선 회절분석을 실시하였다. 측정은 일본 필립스사제 분말 X선 회절장치 MPD1880형을 이용하고, 측정에는 Cu관구를 이용하고, 전압 40kV, 전류 30mA의 조건으로 2θ = 3~25° 까지를 주사하였다. 결과를 도 1의 그래프에 나타낸다. 도면 중 곡선 A는 시판의 Mg-Al계 탄산형 LDH, B는 LDH I-6, C는 LDH I-1, D는 LDH I-2의 차트이

다.

[0046] 곡선 C, D는 곡선 A와 비교하여 피크가 저각도측으로 이동하고 있고, 기본층 사이에 각각 초산 마그네슘 및 초산 세륨이 넣어져서, 층간거리가 확대된 것을 시사하고 있다. 이것에 대해 곡선 B에서는 피크의 저각도측에의 이동을 볼 수 없고, 층간거리의 확대는 없는 것이라고 생각할 수 있다.

[0047] X선 회절의 제 2

[0048] 시료로서, LDH I-1을 0%, 50% 및 70%의 이온 교환수로 혼련한 것을 이용하여, 제 1에서와 같은 기기 및 같은 조건을 이용하여 X선 회절을 실시하였다. 결과를 도 3의 그래프에 나타낸다. 도면 중 곡선 E는 물 0%(건조품), F는 물 50% 및 G는 물 70% 혼련품의 차트이다. 물의 양이 증가하는 것에 따라, 피크는 저각도측으로 이동하여, 마침내 소실하기에 이른다. 이것은 기본층 사이에 수분자가 침입하여, 층간거리를 더 확대하여, 마침내 박리에 의해 결정구조가 파괴된 것을 나타내고 있다.

[0049] X선 회절 제 3

[0050] 제 2에서 이용한 LDH I-1의 50% 및 70% 수혼련품을 각각 90℃에서 1시간, 및 90℃에서 1시간 이어서 온도를 150℃로 올려서 1시간 건조한 것을 시료로 하여, 제 1과 같은 기기 같은 조건으로 X선회절을 실시하여, 물과 혼련되기 전의 LDH I-1의 X선 회절차트와 비교하였다. 도 4에 90℃ 1시간 건조품의 차트를, 도 5에 90℃ 1시간 플러스 150℃ 1시간 건조품의 차트를 나타낸다. 도면 중, 곡선 H 및 K는 물로 혼련전의 LDH I-1, I 및 L은 물 50% 혼련품, J 및 M은 70% 수혼련품의 차트이다. 수분자의 침입에 의해 층간거리가 확대한, 및 층 사이가 박리하여 결정구조를 잃은 LDH는, 건조에 의해서 원래의 LDH로 복원하여, 건조조건을 강하게 하는 것에 따라서 피크강도도 원래의 LDH와 거의 같은 정도로 회복하는 것을 볼 수 있다.

[0051] FT-IR분석

[0052] 퍼킨엘머사제 FT-IR분광 광도계를 이용하여, KBr 정제법에 의해 LDH I-1, I-2, I-6(비교품)의 FT-IR측정을 실시하여, 시판의 Mg-Al계 탄산형 LDH(DHT-6) 및 그 건조품, 거기에 원료물질인 초산 및 초산 마그네슘의 FT-IR 차트와 비교하였다. 결과를 도 2의 그래프에 나타낸다.

[0053] 보는 바와 같이, LDH I-1과 LDH I-2의 IR 스펙트럼은, 매우 비슷하지만, DHT-6 및 LDH I-6의 스펙트럼과는 일치하지 않기 때문에, 본 발명의 LDH(LDH I-1 및 I-2)에 있어서는, LDH I-6과 같이 초산이 이온으로서 기본층에 받아들여지고 있는 것이 아니라, 다가금속 초산염이 다른 화학결합에 의해서 인터칼레이트되고 있는 것을 시사한다.

[0054] LDH 수분산액의 가시광 투과율

[0055] LDH I-1 및 시판의 Mg-Al계 탄산형 LDH(DHT-6)의 1% 수분산액을 조제하여, 더블빔 자기분광 광도계(시마즈 제작소제 UV3100형)로 1cm 석영셀을 이용하여 400~780nm의 가시광선 파장영역에 있어서 투과율을 측정하였다. 모든 파장에 있어서 DHT-6의 분산액의 투과율은 거의 0%이었지만, LDH I-1의 분산액은 50%이상이었다. 이것은 본 발명의 LDH는 수중에서 실질상 완전하게 박리하여 콜로이드 용액을 생성한 것에 대해서, DHT-6은 LDH의 결정구조를 유지한 채로의 입자로서 분산하고 있는 것을 나타내고 있다.

[0056] 제III부 금속보호 코팅으로서의 사용

[0057] 실시예 III-1 수중에서 박리한 LDH의 조막성

[0058] LDH I-1의 분말의 3% 수분산액을 조제하여, 유리판에 각종 No.의 표준 바코터를 이용하여 도장하^{rh}, 90℃에서 48시간 건조하여, 필름을 형성하였다. 본 발명의 LDH의 수분산액은 단독으로 필름을 형성하였다. 이용한 바코터와 필름의 건조막 두께(μm)를 표 1에 나타낸다.

[0059] [표 1]

바코터 No.	8	16	26	36	46	55	65
막두께(μm)	0.2	0.4	0.5	0.9	1.2	1.4	1.6

[0061] 생성시킨 각 필름에 대해서, 더블빔 자기 분광 광도계(시마즈 세이사쿠교제 UV -3100형)를 이용하여 400~750nm의 가시광선 파장영역에 있어서의 광투과율을 측정한다, 어느 파장에 있어서도 70% 이상의 투과율을 나

타내었다.

[0062] 다음에 위의 필름을 유지한 유리 플레이트를 소성로에 넣어, 500℃에서 1시간 소성하여, JIS K 5600-5-4에 따라서 연필경도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0063] [표 2]

[0064]

바코더 No.	8	16	26	36	46	55	65
소성 전	4B	4B	4B	5B	5B	5B	5B
소성 후	9H	9H	8H	8H	8H	8H	4H

[0065] 소성에 의해, 내스크래치성이 딱딱한 필름이 되었다.

[0066] 실시예 III-2 LDH 수분산출을 비히클로 하는 금속보호 코팅조성물

[0067] 본 발명의 LDH의 물 또는 물/에탄올 혼액 분산액을 조제하여, 표 3에 나타내는 금속 기판에 도장하여, 소성하여 테스트 패널을 작성하였다. 도장방법, 늘어붙임조건, 도막 막두께도 표 3에 나타나고 있다.

[0068] 실험 No.1-7에 사용한 도료는, 제 I 부에서 제조한 LDH I-1의 수분산액, No.8은 LDH I-2의 수분산액, No.9는 LDH I-4의 물:에탄올=7:3 혼액중의 분산액, NO.16은 LDH I-5의 수분산액이다. 각 도료의 LDH 농도는 표 3에 나타낸 바와 같다. No.10~14에 사용한 도료는, LDH I-1 외에 첨가성분을 포함하고, 그러한 처방은 표 4에 주어져 있다. 비교용의 패널로서, 도장을 실시하지 않는 본딩처리 강판 및 Mg-Al계 탄산형 LDH(DHT-6)를 도장한 것을 이용하였다.

[0069] 사용한 연강판은, 탈지 연강판 SPCC-SB(JIS G 3141), 아연 도금 강판은 탈지 아연 도금 강판 SGCC이다. 전착 도장은 상대극으로서 스테인리스강판을 사용하고, 직류 10V, 3분으로 실시하였다.

[0070]

[표 3]

Run No.	LDH	농도 wt%	용매	첨가성분	피도판	도장방법	소성온도/일시	막두께 μm
1	I-1	0.05	이온교환수	없음	연강판	딤핑	100°C, 10min	0.1>
2	I-1	0.1	이온교환수	없음	연강판	딤핑	200°C, 30min	0.1>
3	I-1	1.0	이온교환수	없음	연강판	딤핑	300°C, 10min	0.1>
4	I-1	5.0	이온교환수	없음	연강판	바코터	400°C, 30min	0.2
5	I-1	1.0	이온교환수	없음	아연도금판	바코터	300°C, 10min	0.1>
6	I-1	1.0	이온교환수	없음	연강판	진착	200°C, 10min	0.1>
7	I-1	0.05	이온교환수	없음	연강판	바코터	20°C, 24시간	0.1>
8	I-2	1.0	이온교환수	없음	연강판	바코터	200°C, 20min	0.1>
9	I-4	1.0	이온교환수/ 에탄올=7/3wt비	없음	연강판	바코터	150°C, 30min	0.1>
10	I-1	5.0	이온교환수	없음	연강판	바코터	400°C, 30min	0.2
11	I-1	3.0	이온교환수	산화티탄, 인산아연	인산 아연처리판 (본딩 #144판)	바코터	200°C, 30min	5.3
12	I-1	3.0	이온교환수	트리폴리인산 알루미늄	연강판	바코터	250°C, 10min	4.7
13	I-1	5.0	이온교환수	미립자 산화티탄	연강판	바코터	200°C, 10min	0.3
14	I-1	5.0	이온교환수	미립자 산화아연	연강판	바코터	200°C, 10min	0.3
15	I-1	5.0	이온교환수	실리카졸	연강판	바코터	200°C, 10min	0.2
16	I-5	5.0	이온교환수	없음	연강판	바코터	400°C, 30min	0.2
비교예1	DHT-6	5.0	이온교환수	없음	연강판	바코터	피막 형성하지 않음	피막 형성하지 않음
비교예2	-	-	-	없음	본딩처리강판	없음	없음	5

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[표 4]

도료처방(고형분)

성분	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
LDH I-1	3	3	5	5	5
이산화티탄 ¹⁾	0.3	-	-	-	-
인산아연 ²⁾	1.2	-	-	-	-
트리폴리인산 Al ³⁾	-	1.5	-	-	-
미립자 TiO ₂ ⁴⁾	-	-	2	-	-
미립자 ZnO ⁵⁾	-	-	-	2	-
실리카졸 ⁶⁾	-	-	-	-	10
물	100	100	100	100	100
합계	104.5	104.5	107	107	115

[0075] 1) 테이커(주)제 루틸형 이산화티탄 JR-602

[0076] 2) 키쿠치카라(주)제 ZP-50S

[0077] 3) 테이커(주)제 K-화이트#105

[0078] 4) 테이커(주)제 미립자 이산화 티탄 MT-150W

[0079] 5) 테이커(주)제 미립자 산화아연 MZ-500

[0080] 6) 닛산가가쿠(주)제 스노우 텍스 N(pH9-10, SiO₂ 함량 20%)

[0081] 방청시험

[0082] 방청시험 1 :

[0083] 작성한 패널을 기기내 온도 35℃로 유지한 소금물 분무시험장치에 넣어, 5%NaCl용액을 8시간 및 24시간 분무하여, 녹의 발생을 관찰하였다.

[0084] 방청시험 2 :

[0085] 기기내온도 20℃, 상대습도 80%로 유지한 항온항습실에 테스트 패널을 넣어, 24시간 후의 녹의 발생을 관찰하였다.

[0086] 결과를 표 5에 나타낸다.

[0087] [표 5]

Run No.	LDH	농도 wt%	막두께 μm	방청시험1 : 솔트스프레이-8hr	방청시험1 : 솔트스프레이-24hr	방청시험2 : 20℃, RH=80%, 24시간
1	I-1	0.05	0.1>	-	--	+
2	I-1	0.1	0.1>	+	-	+
3	I-1	1.0	0.1>	+	+	+
4	I-1	5.0	0.2	+	+	+
5	I-1	1.0	0.1>	+	++	+
6	I-1	1.0	0.1>	+	+	+
7	I-1	0.05	0.1>	--	--	+
8	I-2	1.0	0.1>	+	+	+
9	I-4	1.0	0.1>	+	+	+
10	I-1	5.0	0.2	+	+	+
11	I-1	10.0	5.3	+	+	+
12	I-1	10.0	4.7	+	+	+
13	I-1	5.0	0.3	+	+	+
14	I-1	5.0	0.3	+	+	+
15	I-1	5.0	0.2	+	+	+
16	I-5	5.0	0.2	+	+	+
17	DHT-6	5.0	피막 형성하지 않음	피막 형성하지 않음	++	++
18	-	-	5	+	+	+

표중의 스코어
 + : 녹발생 없음
 + : 약간의 녹발생 있음
 - : 녹발생 많음
 -- : 전체면에 녹발생

[0088] [0089] 고찰

[0090] 표 5에 나타난 결과는, 본 발명의 LDH를 1% 이상 포함한 분산액으로부터의 도막은, 다른 첨가성분을 포함하지 않아도 의미가 있는 방청효과를 나타내고, 다른 첨가성분을 포함한 3% 이상의 LDH분산액은 만족스러운 방청효과를 나타낸다. 이것으로부터, 본 발명의 LDH는 수계 방청도료의 비히클로서 유용하다고 하는 것이 증명된다.

[0091] 실시예 III-3 수계 코팅 조성물에서의 LDH의 배합

[0092] 유기 폴리머를 필름형성성분으로 하는 수계 도료조성물에 본 발명의 LDH를 배합하고, 금속기판에 도장하여, 테스트 패널을 작성하여, 방청시험을 실시하였다.

[0093] 테스트패널의 작성

[0094] 실시예 III-3-1

[0095] 수계 에폭시 에스테르수지 디스퍼전[다이니혼잉크가가쿠고교(주)제 워터졸 CD540, 불휘발분 40%] 28.6g에, LDH I-1 2.4g, 이온 교환수 10g, 1mm지름의 유리비드 140g를 첨가하여, 페인트 컨디셔너로 30분간 분산하였다. 이것에 상기 수지 디스퍼전 27.0g와 드라이어[다이니혼잉크가가쿠고교(주)제 디크네이트 3110] 0.7g를 추가하고, 15분간 더 분산하고, 여과하여 P/B비(안료/바인더수지 고형분 중량비) 0.11의 도료를 제조하였다.

[0096] 이 도료를 탈지한 연강판 SPCC-SB(JIS G 3141)에 건조막 두께 30μm가 되도록 바코터를 이용하여 도장하여, 실온에서 1주간 건조하여, 테스트 패널을 작성하였다.

- [0097] 실시예 III-3-2
- [0098] LDH I-1을 LDH I-2로 변경하는 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여 테스트 패널을 작성하였다.
- [0099] 실시예 III-3-3
- [0100] LDH I-1을 LDH I-4로 변경하는 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여 테스트 패널을 작성하였다.
- [0101] 실시예 III-3-4
- [0102] LDH I-1 2.4g를 LDH I-1 4.4g와 탄산칼슘 17.8의 혼합물로 변환하는 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여 테스트 패널을 작성하였다. 도료의 P/B비는 1.0이었다.
- [0103] 실시예 III-3-5
- [0104] LDH I-1 2.4g를, LDH I-1 4.4g, 탄산칼슘 13.4g, 트리폴리인산알루미늄[테이커(주)제 K-WHITE# 105] 4.4g의 혼합물로 변환하는 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여 테스트 패널을 작성하였다. 도료의 P/B비는 1.0이었다.
- [0105] 실시예 III-3-6
- [0106] 워터졸 CD-540을 수용성 워터졸 CD-520[다이니혼잉크가가쿠고교(주)제 수용성 알키드수지, 불휘발분 40%]으로 변환하는 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여 테스트 패널을 작성하였다.
- [0107] 실시예 III-3-7
- [0108] 아크릴수지 에멀션[다이니혼잉크가가쿠고교(주)제 본코트 5410, 불휘발분 50%] 24.9g에, LDH I-1 2.4g를 미리 이온교환수 46g중에서 박리시킨 분산겔을 가하여, RPM3000에 있어서 고속 디스퍼밀로 5분간 분산하여, 이것에 본코트 5410을 20g 추가하고, 10분간 더 분산하였다. 이 도료를 이용하여 실시예 III-3-1과 같은 조건으로 연강관에 도장하고, 실온에서 1주간 건조하여 테스트 패널을 작성하였다.
- [0109] 실시예 III-3-8 (양이온 전착도료)
- [0110] 아민 변성 에폭시수지 에멀전
- [0111] 에폭시 당량 약 950의 비스페놀 A형 에폭시수지[유화 쉘(주)제 에폰 1004] 1900부를 부틸 셀로브 1012부에 용해하여, 80~100℃로 가열하고 나서 디에틸아민 124부를 적하하여, 이어서 120℃로 2시간 유지하여 아민가 42의 아민 부가 에폭시수지의 용액을 얻었다. 별도로 아민가 100의 다이머산형 폴리아미드 수지[켈켄 하쿠스이(주)제 버사미드 460] 1000부를 메틸에틸케톤 429부에 용해하여, 130~150℃로 가열 환류에 의해 생성수를 제거(溜去)하고, 물의 유출(溜出)이 그칠 때까지 150℃에 약 3시간 더 유지하여, 상기 폴리아미드 수지의 말단 아미노기를 케티민화하였다. 얻어진 용액을 60℃로 냉각하고 나서 위의 아민 부가 에폭시용액과 혼합하여 100℃로 가열하여, 1시간 유지 후 실온에 냉각하여 고형분 68%, 아민가 65의 폴리아미드 변성 아민 부가 에폭시수지 바니스를 얻었다.
- [0112] 이 바니스 103부(고형분으로서 70부)에, 2-에틸헥산을 블록 톨릴렌 디이소시아네이트 30부(고형분)와 10% 초산 15부를 혼합하여, 강하게 교반하면서 탈이온수 150부를 약 15분을 필요로 하여 적하하여, 고형분 34%의 양이온전착용 에멀션을 제조하였다.
- [0113] 안료 페이스트
- [0114] 위에서 제조한 바니스(고형분 68%) 5부에, 10% 초산 2.6부, 이산화 티탄 안료 17부, 진흙 8부, 카본블랙 0.3부, 디옥틸주석옥시사이드 2부, LDH I-1 5부를 혼합하고, 이온 교환수를 가하여 고형분 50%로 하여, 이것을 입자지름 10 μ m 이하가 되도록 볼밀로 40분간 분산 혼합하여, 안료 페이스트를 제조하였다.
- [0115] 전착도료 및 전착도장
- [0116] 위에서 제조한 에멀션 315부와, 안료 페이스트 80부로 탈이온수를 혼합하여 고형분 20%의 양이온 전착도료를 제조하였다. 이 도료를 인산아연 처리강판 본딩 #144를 음극으로 하고, 전압 250V로 건조막 두께 20 μ m로 전착하고, 수세한 후 160℃에서 30분간 가열하여 테스트 패널을 작성하였다.
- [0117] 실시예 III-3-9
- [0118] 기관을 인산아연 강판(본딩 #144)으로 변경한 것을 제외하고 실시예 III-3-1을 반복하여, 테스트 패널을 작성

하였다.

- [0119] 비교예 III-3-1
- [0120] LDH I-1을 첨가하지 않았던 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여, 테스트 패널을 작성하였다.
- [0121] 비교예 III-3-2
- [0122] LDH I-1을 탄산칼슘으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여, 테스트 패널을 작성하였다.
- [0123] 비교예 III-3-3
- [0124] LDH I-1을 Mg-Al계 탄산형 LDH로 변경한 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여, 테스트 패널을 작성하였다.
- [0125] 비교예 III-3-4
- [0126] LDH I-1을 탈크[니혼탈크(주)제 탈크 SSS]로 변경한 것을 제외하고, 실시예 III-3-1을 반복하여, 테스트 패널을 작성하였다.
- [0127] 비교예 III-3-5
- [0128] 안료 페이스트에 첨가하는 LDH I-1을 탄산칼슘으로 변경한 것을 제외하고, 실시예 III-3-8을 반복하여, 테스트 패널을 작성하였다.
- [0129] 비교예 III-3-6
- [0130] 도료에 LDH I-1을 첨가하지 않았던 것을 제외하고, 실시예 III-3-9를 반복하여, 테스트 패널을 작성하였다.
- [0131] 소금물 분무시험
- [0132] 실시예 및 비교예의 테스트 패널에 나이프로 크로스 커트를 넣고, 35℃로 유지한 소금물 분무시험장치에 넣고, 소정시간 5% 염화나트륨 수용액을 분무하여, 평면부의 프리스타 및 녹의 발생, 커트부로부터의 부식폭을 조사하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

[0133] [표 6]

예 No.	수지	안료	기판	소금물 분무시험	
				시간	평면부 키트부
실시에 III-3-1	CD540	LDH I-1	SPCC	240	++
실시에 III-3-2	CD540	LDH I-2	SPCC	240	++
실시에 III-3-3	CD540	LDH I-4	SPCC	240	++
실시에 III-3-4	CD540	LDH I-1, CaCO ₃	SPCC	240	++
실시에 III-3-5	CD540	LDH I-1, K-105 CaCO ₃	SPCC	240	++
실시에 III-3-6	CD520	LDH I-1	SPCC	240	++
실시에 III-3-7	5410	LDH I-1	SPCC	240	++
실시에 III-3-8	양이온 수지	LDH I-1등	본딩 #144	480	++
실시에 III-3-9	CD540	LDH I-1	본딩 #144	24	+
비교예 III-3-1	CD540	-	SPCC	240	--
비교예 III-3-2	CD540	CaCO ₃	SPCC	240	--
비교예 III-3-3	CD540	DHT-6	SPCC	240	--
비교예 III-3-4	CD540	탈크	SPCC	240	--
비교예 III-3-5	양이온 수지	CaCO ₃ 등	본딩 #144	480	--
비교예 III-3-6	CD540	-	본딩 #144	24	--

평면부 스코어
 ++ 프리스타 : 녹 거의 없음
 + 프리스타 : 녹 약간 발생
 - 프리스타 : 녹 많이 발생
 -- 프리스타 : 녹 전체면 발생
 키트부 스코어
 ++ 부식폭 < 0.5mm
 + 부식폭 0.5~1mm
 - 부식폭 1~3mm
 -- 부식폭 > 3mm

[0134]
 [0135] **고찰**

[0136] 실시예와 비교예의 결과로부터, 본 발명의 LDH는 수계 도료에 첨가할 때 방청효과를 발휘하지만, 수중에서 박리하지 않는 탄산형 LDH에는 방청효과가 없는 것을 증명한다.

[0137] 제 IV 부 **화장품 첨가제**

[0138] 본 발명의 LDH는, 수중에서 박리하여 콜로이드 용액 내지 졸을 형성하므로, 크림, 유액, 화장수, 파운데이션 등의 피부 화장품에 안정화 증점제 또는 보습제로서 첨가할 수 있다.

[0139] 이하에 그 예를 나타낸다.

[0140] **화장수**

[0141] 성분 중량부

[0142]	L-아르기닌	1.5
[0143]	구연산 나트륨	0.05
[0144]	방부제	0.2
[0145]	1,3-부틸렌 글리콜	3.0
[0146]	글리틸리틴 디칼륨	0.1
[0147]	피롤리돈 카르본산 나트륨	2.0
[0148]	구연산	적당량
[0149]	향료	0.05
[0150]	LDH I-1	2.0

[0151]	<u>정제수</u>	<u>적당량</u>
[0152]	합계	100
[0153]	유액	
[0154]	<u>성분</u>	<u>중량부</u>
[0155]	스테아린산	0.2
[0156]	세틸알코올	1.5
[0157]	바셀린	6
[0158]	스쿠아란	6
[0159]	글리세롤	2
[0160]	2-에틸헥산산에스테르	0.5
[0161]	소르비탄 모노올 레이트	2
[0162]	디프로필렌 글리콜	2
[0163]	트리에탄올아민	1
[0164]	향료	0.1
[0165]	LDH I-1	0.1
[0166]	<u>정제수</u>	<u>78.6</u>
[0167]	합계	100
[0168]	<u>바니싱 크림</u>	
[0169]	성분	중량부
[0170]	스테아린산	7.5
[0171]	스테아릴 알코올	4
[0172]	스테아린산 부틸	5.5
[0173]	파라히드록시 안식향산 에틸	0.5
[0174]	향료	0.1
[0175]	LDH I-1	0.2
[0176]	<u>정제수</u>	<u>73.8</u>
[0177]	합계	100
[0178]	파운데이션	
[0179]	<u>성분</u>	<u>중량부</u>
[0180]	탈크	20.5
[0181]	마이카	34.5
[0182]	카올린	5.5
[0183]	이산화 티탄	10

[0184]	광휘안료(티탄 마이카)	3
[0185]	스테아린산 아연	1
[0186]	황색 산화철	2.8
[0187]	흑색 산화철	0.2
[0188]	나일론 파우더	10
[0189]	스쿠알렌	6
[0190]	밀리스틴산 옥틸도데실	2
[0191]	바셀린	2.5
[0192]	파라히드록시 안식향산 에틸	0.5
[0193]	향료	0.1
[0194]	<u>LDH I-1</u>	<u>0.5</u>
[0195]	합계	100

도면의 간단한 설명

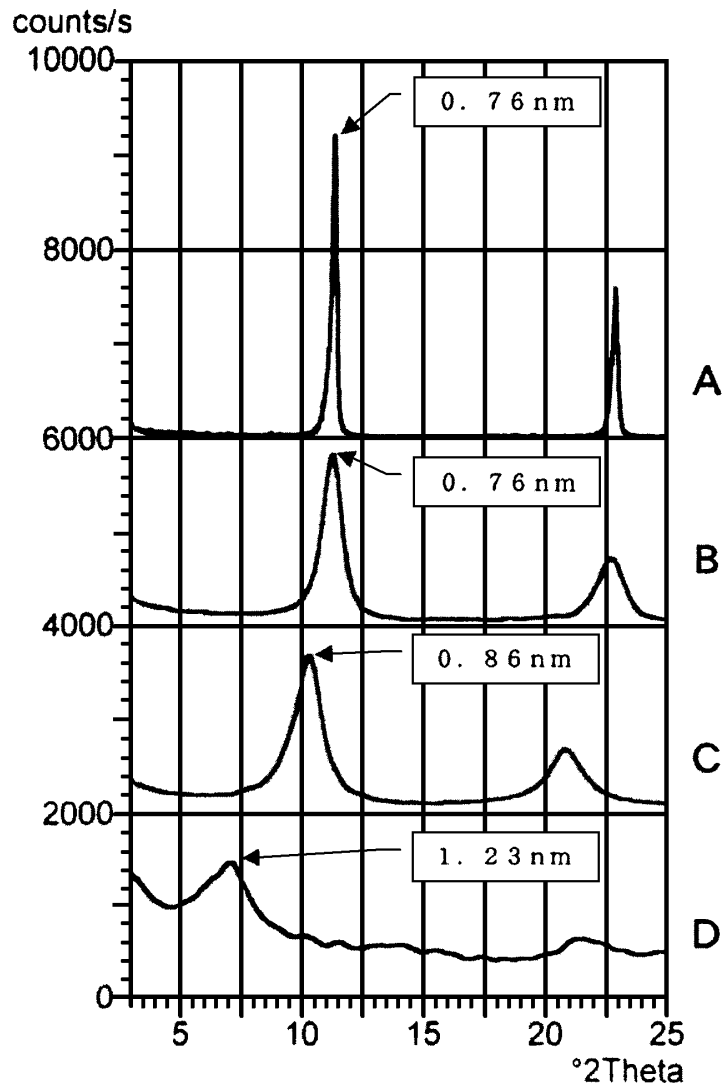
- [0008] 도 1은 대응하는 탄산형 LDH 및 초산나트륨을 중간층에 인터칼레이트 한 LDH와 비교한, 본 발명의 LDH의 X선 회절차트이다.
- [0009] 도 2는 본 발명의 LDH의 제조에 사용한 각종 원료 및 초산나트륨을 중간층에 인터칼레이트 한 LDH와 비교한, 본 발명의 LDH의 FT-IR스펙트럼의 차트이다.
- [0010] 도 3은 본 발명의 LDH를 다른 양의 물과 접촉시켰을 때의 도 1의 동일한 X선 회절차트이다.
- [0011] 도 4는 도 3의 물과 접촉시킨 본 발명의 LDH 시료를, 90℃에서 1시간 건조한 후의 X선 회절차트이다.
- [0012] 도 5는 도 3의 물과 접촉시킨 본 발명의 LDH 시료를, 150℃에서 1시간 건조한 후의 X선 회절차트이다.
- [0013] [발명을 실시하기 위한 최량의 실시형태]
- [0014] 본 발명의 수중에서 박리하는 LDH는, 탄산형 LDH와 인터칼레이트할 초산의 다가 금속염으로부터 출발하여, 음이온을 인터칼레이트한 LDH의 제조를 위한 재구축법에 유사한 방법에 따라서 제조할 수 있다.
- [0015] 재구축법이란, 탄산형 LDH를 미리 400℃ ~ 800℃의 온도에서 소성하여 탄산이온의 대부분을 제거한 열분해물을 수중에서 다른 음이온과 반응시켜, 재구축된 LDH를 생성시키는 방법이다. 본 발명에 있어서는, 탄산형 LDH의 열분해물과 Mg, Zn 또는 Ce로부터 선택된 다가 금속 초산염을 수중에 있어서 반응시킨다.
- [0016] 출발 원료의 탄산형 LDH는 식(II) :
- [0017] $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][(CO_3)_{x-2}yH_2O]$
- [0018] 을 갖고, M(II)은 Mg, Zn 또는 그 혼합물이고, M(III)은 Al이고, x는 0.2 내지 0.33의 수이다. 이것들은 하이드로탈사이트류로서 천연으로 존재하고, 공지된 방법에 따라서 합성할 수도 있다. 또한 합성 하이드로탈사이트류의 몇가지는, 예를 들면 교와가가쿠교가부시킴이샤(일본 도쿄)로부터 시판되고 있다.
- [0019] 반응은, 다가금속 초산염의 수용액에 탄산형 LDH의 열분해물을 가하여, 교반하 실온에서 실시할 수 있다. 탄산형 LDH의 열분해물에 대한 다가 금속 초산염의 비는, Al₂O₃으로 환산한 열분해물중의 Al함량과 적어도 등몰이다. 일반적으로 반응 생성물은 겔형상이다. 이 겔을 반응 혼합물로부터 여과, 원심 등에 의해서 분리하여, 100℃ 이상의 온도에서 건조하여, 분쇄하는 것에 의해서 본 발명 LDH를 얻을 수 있다. 이것의 X선 회절패턴은 원료의 탄산형 LDH 및 다가금속 초산염 대신에 나트륨염을 재구축에 사용한 LDH의 X선 회절패턴과 비교하면, 피크가 저각도 측에 시프트하여, 기본층간의 거리가 커진 것을 시사한다. 또한, 본 발명의 LDH의 적외선 흡수 스펙트럼은, 재구축에 있어서 초산나트륨을 사용한 LDH의 IR스펙트럼의 카르복실기에 유래하는 1360 ~ 1390cm⁻¹ 부근의 흡수를 보지 못하고, 1390 ~ 1430cm⁻¹에 특징적인 피크를 볼 수 있다. 이것으로부터, 재

구축에 의해서 받아들여진 다가 금속염은 초산나트륨을 사용하여 재구축한 LDH와는 다른 형태로 기본층에 화학 결합하고 있는 것이 시사된다. 그러나 이 결합양식은 아직 해명되어 있지 않다.

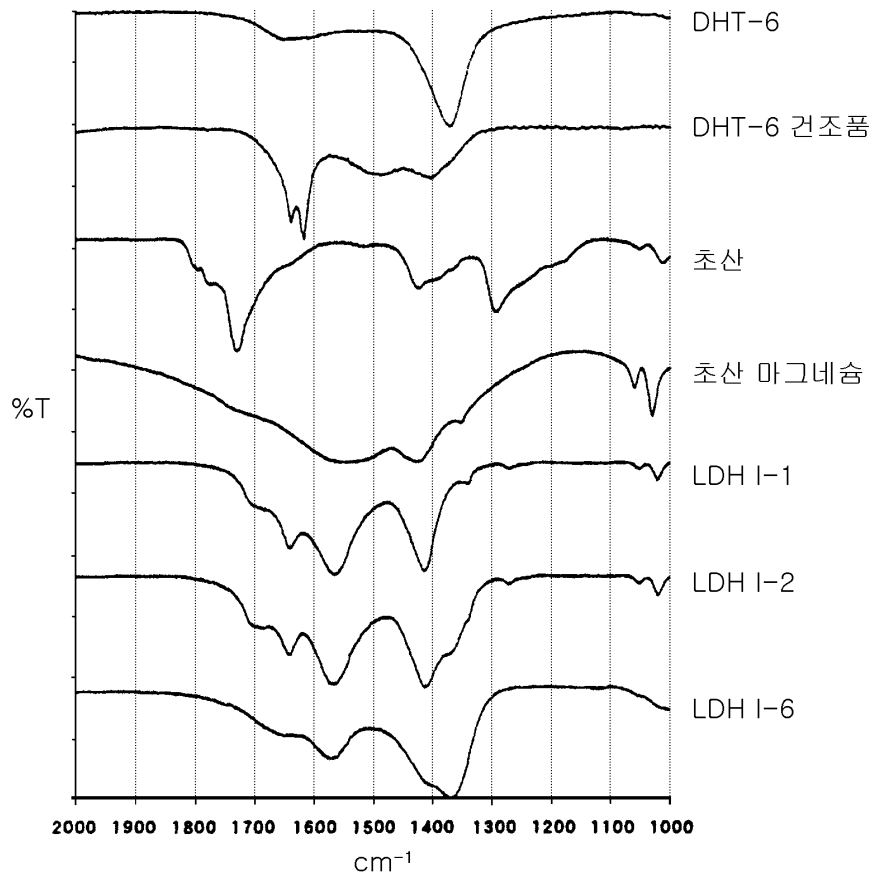
- [0020] 본 발명의 LDH는, 공지의 방향족 아미노카르복산을 인터칼레이트한 LDH와 달리 수중에서 실질상 완전하게 박리(디라미네이션)하여, 점조인 콜로이드 용액 또는 졸을 형성한다. 이것은 본 발명의 LDH(건조품)를 다른 양의 물로 수화(습윤)하여, 그 상태로 X선 회절분석을 실시하면, 물의 양이 증대하는 것에 따라 피크가 점차 저각도측으로 이동하여, 최종적으로는 이 피크가 소실하는 것에 의해서 증명된다. 이 피크의 저각도측으로의 이동은, 중간층에 수분자가 침입하여, 기본층간의 층간거리를 점차 확대하여, 마침내 결정구조가 파괴되는 것을 나타내고 있다. 그러나 수화 및 박리에 의해 결정구조를 잃은 LDH를 완전하게 건조하면, 원래의 건조 LDH와 같은 X선 회절패턴을 되찾고, 박리는 가역적인 것을 나타낸다.
- [0021] 본 발명의 LDH의 수분산액은, 같은 농도의 탄산염 LDH의 수분산액과 비교하여, 가시광선에 대해서 훨씬 높은 투과율을 나타낸다. 이것은 박리의 결과 LDH가 보다 작은 나노 사이즈의 입자로서 분산하고 있기 때문이다.
- [0022] 이러한 성질을 이용하여, 본 발명의 LDH는 금속기재의 보호 코팅 재료로서 유용하다. 본 발명 LDH의 수분산액(콜로이드용액 및 졸)은, 기재에 도포하고, 건조하는 것에 의해 그 자체로 투명피막을 형성한다. 건조한 피막을 350℃ 이상의 고온에서 소성하는 것에 의해, 매우 딱딱한 내스크래치성의 투명 보호피막을 얻을 수 있다.
- [0023] 본 발명의 LDH는, 공지의 수계 금속 보호 코팅조성물에 필러로서 첨가할 수도 있다. 금속보호 코팅 조성물에, 마이카, 탈크, 카올린 등의 프레이크형상 필러를 배합하여, 프레이크의 긴 축방향으로의 배향에 의해서 부식인자의 침입에 대한 배리어층을 형성시키는 것은 공지이다. 이러한 프레이크형상 필러를 본 발명의 LDH로 대체하는 것에 의해, 같은 원리로 부식인자에 대한 배리어층을 형성시킬 수 있다. 박리한 상태에 있는 본 발명의 LDH는 공지의 프레이크형상 필러보다 어스펙트비가 의미가 있게 크고, 또한 두께가 약 6~10nm이며, 탄산염형 LDH의 두께 약 40~50nm보다 의미가 있게 작다. 그 때문에 그에 상당하는 긴 지름을 갖는 탄산염형 LDH보다 한층 긴 축방향으로의 배향이 용이하기 때문에, 보다 유효한 배리어층을 형성한다.
- [0024] 수계 코팅 조성물의 비히클(바인더)은 상건조형 및 열경화형의 수용액, 에멀션 및 디스퍼전으로부터 선택할 수 있다. 그 구체적인 예는, 알키드수지, 오일프리 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 에폭시수지, 에폭시에스테르(에폭시 아크릴레이트)수지, 페놀수지, 아미노 플라스틱수지, 염화 비닐리텐수지, 폴리우레탄수지, 염화 고무, 그러한 혼합물 및 변성수지를 포함한다.
- [0025] 첨가하는 경우, 방청안료는, 납, 크롬 등의 유해중금속을 포함하지 않는 안료가 바람직하고, 그 예는 인산아연, 인산칼슘, 트리폴리인산 암모늄과 같은 인산염계, 폴리브덴산아연 등의 폴리브덴산 염계, 붕산아연, 붕산칼슘, 붕산바륨과 같은 붕산염계, 칼슘 치환 실리카계 방청안료를 포함한다.
- [0026] 수계 금속보호 코팅조성물은 도료분야에 있어서 당업자에게는 잘 알려져 있고, 그 포블레이션에 대해서 그 이상의 설명은 불필요할 것이다.
- [0027] 다른 용도로서, 본 발명의 LDH는 보습제, 안정화 증점제, 체질안료 등으로서 화장수, 유액, 크림, 파운데이션 등의 화장품에 배합할 수 있다.

도면

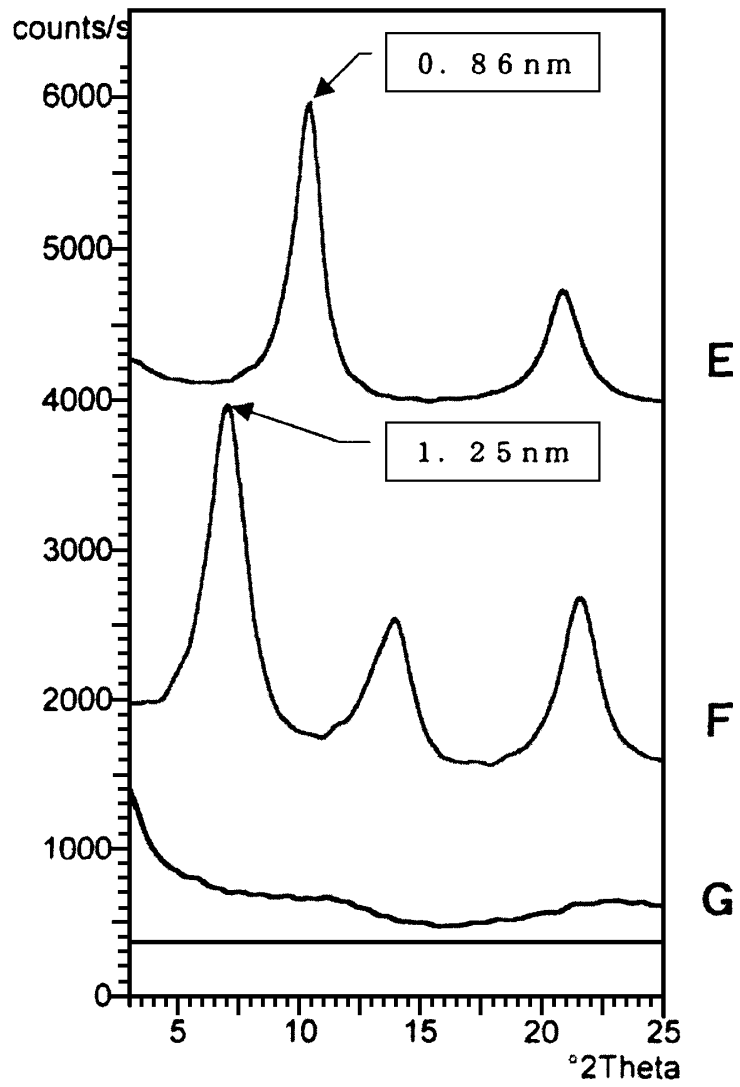
도면1



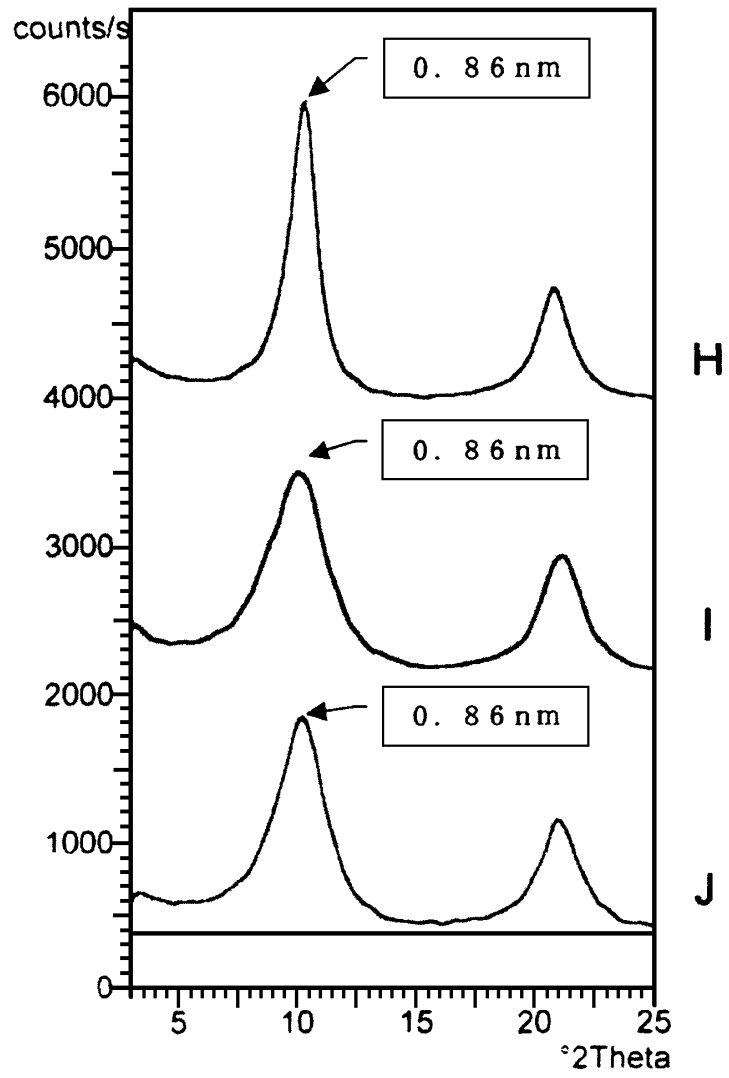
도면2



도면3



도면4



도면5

