



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월24일
(11) 등록번호 10-0977409
(24) 등록일자 2010년08월17일

(51) Int. Cl.
C01G 23/04 (2006.01) C01G 23/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0037579
(22) 출원일자 2008년04월23일
심사청구일자 2008년04월23일
(65) 공개번호 10-2009-0111954
(43) 공개일자 2009년10월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP19039286 A
KR100618129 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국전기연구원
경남 창원시 성주동 28-1
(72) 발명자
한동희
경상남도 창원시 상남동 성원아파트 502-402
강동필
경상남도 창원시 남양동 한림엘리시온 102동 205호
강동준
경상남도 창원시 성주동 유니온빌리지 101동 603호
(74) 대리인
특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 10 항

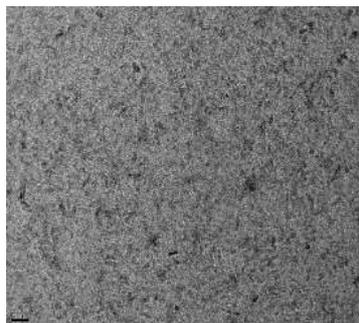
심사관 : 이진홍

(54) 유기용제형 티타니아졸의 제조방법 및 그 티타니아졸

(57) 요약

본 발명은 유기용제형 티타니아졸 및 그 졸의 제조방법에 관한 것으로, 정제를 통해 수확된 티타늄 알콕사이드에 용매를 첨가하여 교반시키고, 물을 첨가하여 가수분해를 시킨 후 해교반응을 위한 용매를 첨가하여 결정성 티타니아졸을 형성시키는 티타니아졸 형성단계와; 상기 티타니아졸 형성단계에서 형성된 티타니아졸에 기능성 실란을 첨가하여 교반하는 방법으로 상기 티타니아졸의 표면에 유기반응기를 형성시키는 실란첨가단계와; 상기 실란첨가 단계를 거친 티타니아졸에 포함된 용매를 유기용제로 치환시키는 유기용제치환단계; 그리고, 상기 유기용제치환 단계를 거친 티타니아졸을 농축시키는 농축단계와; 상기 농축단계를 거친 티타니아졸을 결정화시키는 수열합성 단계를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸 제조방법 및 이에 의해 제조된 티타니아졸을 기술적 요지로 한다. 이에 의해 고순도의 티타늄 알콕사이드의 가수분해와 해교반응을 통해 결정성 티타니아졸로 제조하고 그 표면을 유기반응기로 표면개질 후 농축 및 수열합성에 의한 티타니아졸의 고결정화를 수행하여, 고순도, 고농도, 고결정성의 유기용제형 티타니아졸을 제조하여 상이 안정적이며, 유기물과의 혼합시 상용성이 우수하고 결정성이 높아 고순도가 요구되는 고유전체 재료뿐만 아니라, 광학재료, 구조재료, 보호용 코팅재료로의 사용이 가능한 이점이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

정제를 통해 수획된 티타늄 알콕사이드에 용매를 첨가하여 교반시키고, 물을 첨가하여 가수분해를 시킨 후 해 교반을 위한 용매를 첨가하여 결정성 티타니아졸을 형성시키는 티타니아졸 형성단계와;

상기 티타니아졸 형성단계에서 형성된 티타니아졸에 기능성 실란을 첨가하여 교반하는 방법으로 상기 티타니아졸의 표면에 유기반응기를 형성시키는 실란첨가단계와;

상기 실란첨가단계를 거친 티타니아졸에 포함된 용매를 유기용제로 치환시키는 유기용제치환단계; 그리고,

상기 유기용제치환단계를 거친 티타니아졸을 농축시키는 농축단계와;

상기 농축단계를 거친 티타니아졸을 결정화시키는 수열합성단계;를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기능성 실란은 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알킬기, 비닐기, 아민기 및 에폭시 작용기 중 하나 이상을 지니는 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 기능성 실란은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-펜틸트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헵틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-히드록시에틸트리메톡시실란, 2-히드록시에틸트리에톡시실란, 2-히드록시프로필트리메톡시실란, 2-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-히드록시프로필트리메톡시실란, 3-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 트리알콕시실란류와 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-i-프로필디메톡시실란, 디-i-프로필디에톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-펜틸디메톡시실란, 디-n-펜틸디에톡시실란, 디-n-헥실디메톡시실란, 디-n-헵틸디메톡시실란, 디-n-헵틸디에톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디에톡시실란, 디-n-시클로헥실디메톡시실란, 디-n-시클로헥실디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 디알콕시실란류;로 이루어진 군 및 이의 혼합물 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 유기용제는 알콜류, 글리콜류 및 셀룰로스류 중 어느 하나가 됨을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 알콜류는 메칠알콜, 에칠알콜, 프로필알콜, 부칠알콜로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

상기 글리콜류는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 글리콜 이서, 글리콜 이서 이스터, 알리폴리에틸렌 디옥사이드, 에틸렌글리콜디포메이트, 프로필렌글리콜알지네이트, 프로필렌글리콜메틸이서프로피오네이트, 에틸렌글리콜 다이에틸 이서, 프로폭시레이티드 네오펜틸 글리콜

다이아크릴레이트, 글로리네이트드 폴리에틸렌, 알리 아밀 글리콜레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 네오펜틸 글리콜 다이메타아크릴레이트, 네오펜틸렌 글리콜, 알리아밀 글리콜레이트, 부틸 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 프로필렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 에틸 이서, 트리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 이서로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

상기 셀룰로오스류는 에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노프로필 이서, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노펜닐 이서, 에틸렌 글리콜 모노벤질 이서, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이메틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이에틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 에틸렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸 제조방법.

청구항 6

정제를 통해 수획된 티타늄 알콕사이드에 용매를 첨가하여 교반시켜 콜로이드상의 티타니아졸을 형성시키고, 형성된 티타니아졸에 유기반응기를 함유하는 기능성 실란을 첨가하여 티타니아졸의 표면을 개질 시키고, 표면 개질된 티타니아졸에 포함된 용매를 유기용제로 대체시킨 후, 농축 및 결정화시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 기능성 실란은 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알킬기, 비닐기, 아민기 및 에폭시 작용기 중 하나 이상을 지니는 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 기능성 실란은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-펜틸트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헵틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-히드록시에틸트리메톡시실란, 2-히드록시에틸트리에톡시실란, 2-히드록시프로필트리메톡시실란, 2-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-히드록시프로필트리메톡시실란, 3-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 트리알콕시실란류와 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-i-프로필디메톡시실란, 디-i-프로필디에톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-펜틸디메톡시실란, 디-n-펜틸디에톡시실란, 디-n-헥실디메톡시실란, 디-n-헵틸디메톡시실란, 디-n-헵틸디에톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디에톡시실란, 디-n-시클로헥실디메톡시실란, 디-n-시클로헥실디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 디알콕시실란류;로 이루어진 군 및 이의 혼합물 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 유기용제는 알콜류, 글리콜류 및 셀룰로오스류 중 하나가 됨을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아졸.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 알콜류는 메칠알콜, 에칠알콜, 프로필알콜, 부칠알콜로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, 상기 글리콜류는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 글리콜 이서, 글리콜 이서 이스터, 알리폴리에틸렌 디옥사이드, 에틸렌글리콜디포메이트, 프로필렌글리콜알지네이트, 프로필렌글리콜메틸이서프로피오네이트, 에틸렌글리콜 디에틸 이서, 프로폭시레이티드 네오헨틸 글리콜 다이아크릴레이트, 글로리네이트드 폴리에틸렌, 알리 아밀 글리콜레이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 네오헨틸 글리콜 다이메타아크릴레이트, 네오헨틸렌 글리콜, 알리아밀 글리콜레이트, 부틸 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 프로필렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 네오헨틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 디프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 에틸 이서, 트리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 이서로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

상기 셀룰로스를 에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노프로필 이서, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노페닐 이서, 에틸렌 글리콜 모노벤질 이서, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이메틸 이서, 에틸렌 글리콜 디에틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 에틸렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 유기 용제형 티타니아졸.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기용제형 티타니아졸 및 그 졸의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 정제를 통해 수확된 고순도 티타늄 알콕사이드를 이용해 고순도 티타니아졸을 제조하고, 기능성 실란에 의한 표면처리와 유기용제 대체, 농축 및 수열합성을 통한 고순도 고농도 고결정성의 유기용제형 티타니아졸 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 티타니아졸은 높은 유전성, 고굴절성, 내화학성 및 내열특성과 같은 우수한 물성을 지니고 있으므로 광학재료, 구조재료, 보호용 코팅재료와 같은 분야에서 활발하게 활용되어 지고 있으며, 이러한 우수한 물성을 지니는 티타니아졸의 적용범위가 고순도가 요구되는 전기전자 및 정보용 소재로까지 요구되어 지고 있고 적용을 위한 활발한 연구도 진행 중에 있다.

[0003] 기존의 구조재료용으로 활용되고 있는 티타니아졸의 기계적, 열적 물성은 우수하지만 재료의 불순물 함유량이 전기전자 및 정보용 소재로의 적용에는 한계를 지니고 있다.

[0004] 따라서, 기존의 티타니아졸의 장점인 기계적, 열적, 화학적 우수성을 지니면서 고순도를 지니는 콜로이드상의 티타니아졸의 연구에 대한 요구가 증가 되고 있는 실정이며, 이러한 요구조건을 충족시키기 위해서, 고순도를 지니는 티타니아졸의 제조가 매우 중요한 문제로 인식되며 현재 활발한 연구가 진행 중에 있다.

[0005] 일반적으로, 수용액 상에서 제조된 티타니아 졸은 고농도화할 경우 상이 불안정하여 응집 또는 침전이 발생할 수 있으며, 유기물과의 혼합시 상용성이 부족하여 안정한 졸용액을 형성하기 어렵고 결정성이 낮아 고유전체 재료로 사용하기에는 부족한 단점들이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 상기 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 티타늄 알콕사이드의 가수분해와 해교반응을 통해 고순도의 티타니아

줄을 제조하고 그 표면을 유기반응기로 표면개질 후 농축 및 수열합성에 의한 고결정화를 수행하여, 고농도, 고결정성의 유기용제형 티타니아줄을 제조하여 상이 안정적이며, 유기물과의 혼합시 상용성이 우수하고 결정성이 높아 고유전체 재료로의 사용이 가능한 유기용제형 티타니아줄의 제조방법 및 이에 의해 제조된 티타니아줄을 그 해결과제로 한다.

과제 해결수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 정제를 통해 수확된 티타늄 알콕사이드에 용매를 첨가하여 교반시키고, 물을 첨가하여 가수분해를 시킨 후 해교반응을 위한 용매를 첨가하여 결정성 티타니아줄을 형성시키는 티타니아줄 형성단계와; 상기 티타니아줄 형성단계에서 형성된 티타니아줄에 기능성 실란을 첨가하여 교반하는 방법으로 상기 티타니아줄의 표면에 유기반응기를 형성시키는 실란첨가단계와; 상기 실란첨가단계를 거친 티타니아줄에 포함된 용매를 유기용제로 치환시키는 유기용제치환단계; 그리고, 상기 유기용제치환단계를 거친 티타니아줄을 농축시키는 농축단계와; 상기 농축단계를 거친 티타니아줄을 결정화시키는 수열합성단계;를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 유기용제형 티타니아줄 제조방법 및 이에 의해 제조된 티타니아줄을 기술적 요지로 한다.

[0008] 또한, 상기 기능성 실란은 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 알킬기, 비닐기, 아민기 및 에폭시 작용기 중 하나 이상을 지니는 실란을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 기능성 실란은 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, n-펜틸트리메톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헵틸트리메톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 2-히드록시에틸트리메톡시실란, 2-히드록시에틸트리에톡시실란, 2-히드록시프로필트리메톡시실란, 2-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-히드록시프로필트리메톡시실란, 3-히드록시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 트리알콕시실란류와 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디-n-프로필디메톡시실란, 디-n-프로필디에톡시실란, 디-i-프로필디메톡시실란, 디-i-프로필디에톡시실란, 디-n-부틸디메톡시실란, 디-n-부틸디에톡시실란, 디-n-펜틸디메톡시실란, 디-n-펜틸디에톡시실란, 디-n-헥실디메톡시실란, 디-n-헵틸디메톡시실란, 디-n-헵틸디에톡시실란, 디-n-옥틸디메톡시실란, 디-n-옥틸디에톡시실란, 디-n-시클로헥실디메톡시실란, 디-n-시클로헥실디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 디알콕시실란류;로 이루어진 군 및 이의 혼합물 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.

[0009] 여기에서, 상기 유기용제는 알콜류, 글리콜류 및 셀룰로오스류 중 하나가 되는 것이 바람직하며, 상기 알콜류는 메칠알콜, 에칠알콜, 프로필알콜, 부틸알콜로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, 상기 글리콜류는 에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 다이에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 글리콜 이서, 글리콜 이서 이스터, 알리폴리에틸렌 디옥사이드, 에틸렌글리콜디포메이트, 프로필렌글리콜알지네이트, 프로필렌글리콜메틸 이서프로피오네이트, 에틸렌글리콜 다이에틸 이서, 프로폭시레이터드 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 글로리네이트드 폴리에틸렌, 알리 아밀 글리콜레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 네오펜틸 글리콜 다이메타아크릴레이트, 네오펜틸렌 글리콜, 알리아밀 글리콜레이트, 부틸 글리콜, 모노에틸렌 글리콜, 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 프로필렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 다이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 부틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 에틸 이서, 트리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 테트라에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜다이메타아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 이서로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, 상기 셀룰로오스류는 에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노프로필 이서, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 모노페닐 이서, 에틸렌 글리콜 모노벤질 이서, 다이에틸렌 글리콜 모노메틸 이서, 다이에틸렌 글리콜 모노에틸

이서, 다이에틸렌 글리콜 모노부틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이메틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이에틸 이서, 에틸렌 글리콜 다이부틸 이서, 에틸렌 글리콜 메틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 이서 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 이서 아세테이트로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.

효 과

[0010] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 고순도의 티타늄 알콕사이드의 가수분해와 해교반응을 통해 결정성 티타니아졸로 제조하고 그 표면을 유기반응기로 표면개질 후 농축 및 수열합성에 의한 티타니아졸의 고결정화를 수행하여, 고순도, 고농도, 고결정성의 유기용제형 티타니아졸을 제조하여 상이 안정적이며, 유기물과의 혼합시 상용성이 우수하고 결정성이 높아 고순도가 요구되는 고유전체 재료뿐만 아니라, 광학재료, 구조재료, 보호용 코팅재료로의 사용이 가능한 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명에 따른 유기용제형 티타니아졸 제조방법은 크게 티타니아졸 형성단계와, 실란첨가단계와, 유기용제치환 단계, 농축단계 및 수열합성단계로 이루어진다.

[0012] 상기 티타니아졸 형성단계는 정제를 통해 수획된 고순도 티타늄 알콕사이드를 용매에 용해시키고, 가수 분해를 위해 정확한 몰비로 물을 첨가하여 30분 정도 상온에서 교반시킨 후, 다량의 해교용 용매를 더 첨가하여 50~95℃에서 열을 제어하면서 결정성 티타니아졸을 제조하는 것이다.

[0013] 그리고, 상기 실란첨가단계는 상기 티타니아졸 형성단계에서 형성된 티타니아졸을 0~20℃의 반응조에서 기능성 실란을 첨가하여 티타니아 입자 표면에 유기 반응기를 도입하여 분산안정성을 향상시키며, 유기물과의 하이브리드화가 가능하도록 하는 것이다.

[0014] 그리고, 상기 유기용제치환단계는 상기 과정에서 첨가된 용매를 유기용제로 치환하고자 하는 것이며, 이는 티타니아졸의 분산 안정성을 더욱 높이고, 저장 안정성과 유기물과의 상용성을 극대화시키기 위한 것이다.

[0015] 상기 유기용제치환단계에서의 유기용제로의 치환은 감압 또는 상압 하에서 기존의 용매를 제거한 후에 유기용제를 첨가하거나, 상기 티타니아졸에 유기용제를 첨가한 후에 감압 또는 상압 하에서 기존의 용매를 제거하여 유기용제로 치환시킨다.

[0016] 그 다음, 상기 농축단계는 상기 유기용제치환단계를 거친 티타니아졸의 농도를 높이기 위하여 감압 증류를 통하여 농축화시키는 것이다.

[0017] 그리고, 상기 수열합성단계는 수열합성공정을 통해 상기 농축단계를 거친 티타니아졸을 결정성이 높은 티타니아졸로 제조시키는 것이다.

[0018] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 설명하고자 한다.

[0019] <실시예 1>

[0020] 먼저, 상기 티타니아졸 형성단계는, 용매로서 에탄올 95ml에 티타늄테트라이소프로폭사이드(이하 TTIP라 함)를 첨가하여 5분간 교반하여 용해시키고, 고순도 티타니아졸을 합성하기 위한 가수분해 반응을 위하여 용매로서 증류수 20ml를 첨가하여 상온에서 30분 동안 교반시킨 후, 해교반응을 위해 750ml의 증류수와 질산을 첨가하여 80℃에서 2시간 동안 교반하는 과정으로 이루어지며, 이에 의해 고순도의 나노 티타니아 졸을 수득하였다. 여기에서 증류수의 양에 따라 수득된 티타니아졸의 입자의 크기를 변화시킬 수 있으며, 이에 따라 결정화 정도를 조절할 수 있다.

[0021] <실시예 2>

[0022] 상기 실시예 1에서 수득한 티타니아졸의 분산 안정성을 높이기 위하여 티타니아졸의 표면을 개질시키는 표면처리단계가 진행된다. 상기 티타니아졸 형성단계에서 수득한 고순도 콜로이드 티타니아졸에 기능성 실란 즉, 실란 표면처리제로 메틸트리메톡시실란(이하 MTMS라 함)의 양을 달리하여 첨가한 후, 0~30℃에서 교반 반응을 9시간 진행 후, MTMS 처리된 즉, 표면이 개질된 고순도 콜로이드 티타니아졸을 제조하였다.

[0023] 다음은 유기용제치환단계가 진행되는바, 제조된 MTMS 처리된 고농도 콜로이드 티타니아졸을 용액의 저장 안정성 및 유기물과의 상용성을 위해서 용매 즉 물을 부틸셀룰로스로 치환하였다. 에탄올을 글리콜류 또는 셀룰로스로의 유기용제로 대체하여 유기용제형 고농도 티타니아졸을 수득하였다.

[0024] 도 1은 이와 같은 방법으로 제조된 유기용제형 티타니아졸의 TEM 이미지로서, 분산이 아주 잘 되어있음을 나타내고 있다.

[0025] <실시예 3>

[0026] 상기 농축단계로서, 상기 실시예 2에서 수득한 분산 안정한 유기용제형 티타니아졸의 고농도화를 위하여 감압 증류를 실시하였으며, 1L의 반응계에서의 TTIP함량에 따른 용매의 감압량(농축비)에 대한 졸의 안정성 검사 및 고형분을 검사하였으며, 이에 따른 결과를 표 1에 나타내었다.

[0027] <표 1>

| 1L 반응계에서의 TTIP 함량 | 감압비(%) | 고형분(wt%) |
|-------------------|--------|----------|
| 0.2 mol | 0 | 1.9 |
| | 30 | 2.8 |
| | 50 | 3.8 |
| | 70 | 6.5 |
| 0.3 mol | 0 | 3.1 |
| | 30 | 4.3 |
| | 50 | 6.1 |
| | 70 | 9.7 |
| 0.4 mol | 0 | 4.1 |
| | 30 | 5.7 |
| | 50 | 8.1 |
| | 70 | 수득 불가 |
| 0.5 mol | 0 | 4.9 |
| | 30 | 6.9 |
| | 50 | 9.8 |
| | 70 | 수득 불가 |
| 0.6 mol | 0 | 5.8 |
| | 30 | 8.6 |
| | 50 | 수득 불가 |
| | 70 | 수득 불가 |

[0028]

[0029] 상기 표1에서 나타난 바와 같이, TTIP함량을 제어함에 의해 분산이 양호한 고농도의 고형분을 수득할 수 있음을 알 수 있다.

[0030] <실시예 4>

[0031] 상기 수열합성단계로서, 상기 실시예 3에 있어서 수득한 분산 안정형 고농도 유기용제형 티타니아졸의 결정성을 높이기 위하여 100℃~110℃에서 수열합성공정을 행하였다.

[0032] 도 2는 이와 같은 방법으로 제조하여 얻어진 고농도 고결정 유기용제형 티타니아 졸의 XRD 데이터로서 저장 안정성이 우수한 아타타제 타입의 고농도 티타니아졸임을 확인할 수 있었다.

[0033] <실시예 5>

[0034] 용매의 농축을 통한 고농도의 콜로이드 티타니아를 제조하는 것 이외에 합성시 용매의 양을 조절함으로써 많은 양의 용매의 농축없이 효율적으로 고농도 고결정의 티타니아졸을 제조할 수 있었다.

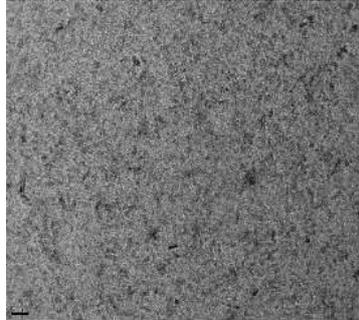
도면의 간단한 설명

[0035] 도 1 - 본 발명의 실시예 2에 따른 방법으로 제조된 유기용제형 티타니아졸의 TEM 이미지를 나타낸 도.

[0036] 도 2 - 본 발명의 실시예 4에 따른 방법으로 제조된 유기용제형 티타니아졸의 XRD 데이터를 나타낸 도.

도면

도면1



도면2

