

광 간섭 펄 안료의 신규 제조 공정 개발

손 흥 하[†] · 유 재 원 · 김 경 섭

LG생활건강기술원 화장품연구소
(2015년 6월 12일 접수, 2015년 6월 23일 수정, 2015년 6월 24일 채택)

Development of Advanced Manufacturing Process of Light Interference Pearl Pigment

Hong Ha Son,[†] Jae Won Yu, and Kyung Seob Kim

LG Household & Health Care Co., Ltd./Research Institute, 175 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received June 12, 2015; Revised June 23, 2015; Accepted June 24, 2015)

요 약: 일반적으로 진주광택안료(pearlescent pigment)라고 하는 광학적 특성을 나타내는 분체는 진주광택, 무지개 빛, 금속광택느낌을 주기 위해서 이용되는 광학적 효과를 갖는 안료이다. 현재 사용되고 있는 화장품용 진주광택 안료는 1965년 듀폰사에 의해 개발된 이산화티탄 피복 운모 기관 안료의 형태가 주류를 이루고 있으며, 강한 광택과 선명한 간섭색상을 위하여 평활하고 깨끗한 표면의 기관(substrate)을 이용하는 경우나 기관 위에 단층이 아닌, 2 ~ 3 가지 성분을 광학적 설계에 의해 다양한 두께로 적층하여 기존의 단층 코팅 보다는 두께는 두껍지만 기존보다 우수한 광택과 채도가 높은 간섭색을 구현한 광간섭 분체도 화장품에 적용되고 있다. 본 연구에서는 강한 광택과 선명한 간섭색상을 위하여 두께를 두껍게 하지 않으면서 광 반사율과 간섭현상에 의한 색상의 채도가 높은 광 간섭 분체의 제조 방법에 대해 검토하고, 그 방법으로서 피복되는 이산화티탄의 전구체를 변화시키고, 목적으로 하는 간섭색을 구현할 수 있는 이산화티탄의 피복량을 분할하여 코팅 및 열처리를 통해 결정화함으로써 일반적인 단층 코팅의 간섭광을 갖는 간섭펄보다 높은 광 반사율과 채도가 높은 간섭광을 나타내는 광 간섭 분체를 개발하고자 하였다. 이와 같은 제조방법을 통해 개발된 광 간섭 분체는 피복된 이산화티탄 입자(grain)의 크기가 균일하고 조밀하게 피복된 것을 전자 현미경으로 확인하였고, XRD 측정을 통한 결정화 정도를 비교한 결과 본 연구의 공정으로 제조한 진주 광택안료가 일반적인 단층 코팅 간섭 펄 안료보다 우수한 것을 확인하였으며, 광반사율과 간섭색상의 채도도 단층 일반적인 단층 코팅 간섭 펄 안료보다 높다는 것을 알 수 있었다.

Abstract: In general, the pearlescent pigment is a pigment which was used for optical characteristics like pearl, rainbow and metallic luster. Titanium dioxide coated mica plate developed by DuPont in 1965 is currently being used as a main part of pearlescent pigment for cosmetics. Although the smooth and clear surface substrate laminated with 2 ~ 3 ingredients is thicker than a previous monolayer coated substrate, it has been applied for cosmetics as the optical interference powder to realize stronger shine and brighter interference color than monolayer one. In this study, we developed a new optical interference powder with thinner and higher chroma than a current pearlescent pigment for the strong luster and bright interference color. It was prepared from the manufacturing process, in which the coated titanium dioxide precursor was changed and crystallized by coating and heat treatment process with a half of dividing the coated amount of titanium dioxide. We confirmed the dense coating of titanium dioxide grain with Scanning Electron Microscope and measured superior crystallization degree compared with a monolayer coated pearlescent pigment by X-ray Diffraction. It is concluded that our new pearlescent pigment had higher reflectivity of light and stronger interference color than previous products.

Keywords: pearlescent pigment, Interference intensity, precursor, grain size, light reflectivity

[†] 주 저자 (e-mail: passon@lgcare.com)
call: 042)860-8683

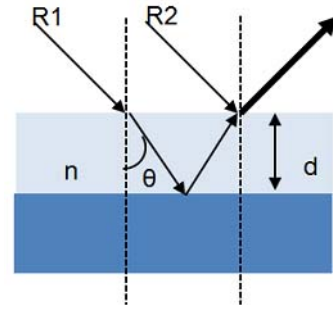
1. 서 론

일반적으로 진주광택안료(pearlescent pigment)라고 하는 광학적 특성을 나타내는 분체는 진주광택, 무지개 빛, 금속광택느낌을 주기 위해서 이용되는 광학적 효과를 갖는 안료이다. 진주광택안료의 입자는 입사광을 부분적으로 반사 또는 투과시키는 특징을 가지고 있어 보강간섭에 의해 나타나는 색상은 외관색상인 흰빛이 아니라 분체의 구조에 따라 은색, 황색, 적색, 자색, 청색, 녹색을 나타내게 된다.

이와 같은 특징을 갖는 진주광택안료는 자동차 도장, 장식용 피복물, 플라스틱, 페인트, 인쇄용 잉크 및 화장품에서 폭넓게 사용된다. 그중에 화장품의 경우에는 과거부터 아이섀도나 립스틱에서 아름다운 광택을 표현하기 위한 소재로 널리 사용되어 왔고, 최근에는 상기의 포인트 메이크업 제품류 뿐만 아니라 베이스 메이크업 제품군에서도 진주광택 안료의 특징인 광을 적용하는 연구도 활발해지고 있다.

1656년 프랑스의 프랑수와 자갱(Francois Jacquin)으로 시작된 진주광택안료의 역사는 염화제1수은, 인산수소납과 염기성탄산납(2PbCO₃·Pb(OH)₂), 옥시염화 비스무스를 거쳐 1965년 듀폰사에 의해 운모 기판에 이산화티탄이 피복된 안료가 개발되어 현재에는 이와 같은 형태의 안료가 진주광택 안료의 주류가 되고 있다[1-3]. 그 이후 산업의 발전에 따라 진주광택 안료의 용도가 확장되어 왔고 진주광택 안료의 품질을 높이기 위해 광 반사율의 증대, 두께에 따라 표현되는 여러 가지 간섭광의 색상을 더욱 선명하게 하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 이것에 적용되는 기본적인 이론은 Figure 1에 나타내었다. 이것을 간략하게 설명하면, 진주광택안료의 광택은 일정한 두께의 얇은 막 매질 위에서 표면에서 반사한 빛과 투과한 후 반사한 빛이 서로 위상이 일치하여 보강간섭조건을 만족시킬 때 해당 파장대의 빛을 발현하게 되는 원리이다[4].

진주광택 안료의 휘도에 영향을 주는 요소, 즉 입사된 빛이 정반사가 많이 일어나기 위해서는 기본적으로 적절한 aspect ratio (입자크기/입자두께)가 필요하기 때문에 표면이 평활한 판상형태의 기판이 필수 불가결하며, 기판 표면이 편평하고 균일한 것이 유리하며, 기판과 피복되는 층의 굴절률(Refractive Index, 이하 R.I) 차이가 클수록, 또한 같은 Aspect ratio일지라도



$$2nd\cos\theta + \lambda/2 = m \text{ (path difference, Constant)}$$

$$d = (2m - 1) / (4n \cos\theta), \text{ if, normal incidence } (2m - 1) \lambda / 4 = nd$$

$$\text{(if, } m=1, 2, 3 \quad \lambda/4 = nd, 3 \lambda/4 = nd, 5 \lambda/4 = nd)$$

n : Refractive index, d : thickness

Figure 1. The constructive interference theory of pearlescent pigment.

그 위에 코팅되는 고굴절 성분으로 구성되는 층이 빈틈없이 채워져 표면이 보다 균일하게 형성되고, 층을 이루는 입자의 결정성이 높게 형성되도록 하는 것이 중요하다. 부가적으로 기판으로 사용되는 분체에 불순물이 많게 되면 담이나 피지, 오일에 젖게 되면 그 색이 칙칙해지기 때문에 바람직하지 않다.

이와 같은 관점에서 진주광택 안료의 품질을 높이기 위한 연구를 살펴보면, 천연마이카 기판의 진주광택안료보다 높은 광택과 선명한 간섭색상을 위해 합성 마이카, 판상 알루미늄, glass flake에 이르기까지 천연운모 기판을 대체하는 연구, 기판 위에 피복되는 이산화티탄의 결정을 anatase형보다 굴절률이 높아서 강한 표면 반사에 유리한 rutile형으로 피복되게 하는 연구, 이산화티탄을 전구체로서 코팅할 때 금속이온을 개입시켜 최종적으로 금속이 도핑된 이산화티탄층으로 하여 열처리시 rutile형으로 전이를 촉진하는 연구, 반사율을 더욱 높이기 고굴절 성분인 이산화티탄층 사이에 저굴절 성분인 silica (SiO₂)층을 끼워 넣어 보강 간섭 원리를 적용하는 연구 등이 진행되어 왔고 그 결과물들이 각 산업 및 화장품에 적용되고 있다[5-8].

본 연구는 빛의 반사율을 증가 시키고 간섭광의 색을 선명하게 하기 위하여 저굴절률 성분(합성마이카)의 기판에 고굴절률 성분(이산화티탄)만이 코팅된 단층 코팅 간섭 필 안료에 대해 이산화티탄층의 코팅을, 목표 간섭 필 안료에 적합한 양을 2번에 나누어 이산화티탄 코팅층의 균일성을 높이고, 전구체의 종류 변화와 각 코팅처리 후 열처리를 함으로써 총 2회의 열처

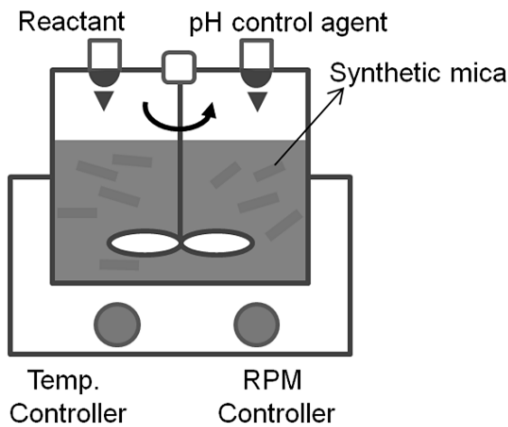


Figure 2. The scheme of a reactor.

리를 통하여 간섭 펄 안료의 표면을 조밀하고 균일하게 하며 이산화티탄의 rutile 결정량을 증가시키고자 연구를 진행하였고, 이하 그 결과에 대해 보고한다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 기관으로서 합성 마이카(Synthetic mica, D_{50} : 20 ~ 25 μm)를 사용하였고, 코팅되는 이산화티탄(Titanium dioxide, 이하 TiO_2)의 전구체로서 테트라이소프로폭시티탄(Titanium tetraisopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 99%, Samchen Pure Chemical Co., Ltd., Korea, 이하 TTIP)과 티타늄옥시클로라이드 용액(TiCl_4 (Titanium chloride) 40% 수용액, $\text{TiOCl}_2 \cdot x\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 40%, World runners Co., Ltd. Korea, 이하 T40)을 사용하였고, 염화주석(Tin (IV) chloride pentahydrate, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan, 이하 TC), pH 조절을 위해 수산화나트륨(Sodium hydroxide, NaOH, 98%, OCI company Ltd. Korea)과 염산(Hydrochloric acid, HCl, 35%, DC Chemical Co., Ltd. Korea)을 사용하였다.

2.2. 실험기기

합성 마이카 기관 위에 균일한 코팅을 위해 온도 조절이 가능한 챔버에 4구 플라스크형 반응기를 장착하여 반회분식(Semi-batch)으로 제조하였으며, 적정 농도 및 양의 공급을 위해 정량펌프(Peristaltic Pump, SMP-21, Eyela, Japan)를 사용하였고, 일정한 pH 유지 확인을

위해 pH Meter (Ecoscan pH6, Eutech Instruments, Singapore)를, 반응 종료 및 수세를 거쳐 분체의 분리는 진공펌프(Rocker 400, Rocker, Taiwan)와 Filter paper (No.42, 185 mm ϕ , Whatman, U.S.A)를 사용하였다. 반응에 관한 모식도를 Figure 2에 나타내었다. 하소 공정을 위해서는 전기로(electric furnace, KLC 05/14, Thermoconcept, Germany)를 사용하였다.

2.3. 분석평가

모든 공정이 끝난 후 전자현미경(Scanning Electron Microscope, HiTACHI S-4800, Japan)으로 합성 마이카 위에 코팅된 이산화티탄의 상태 확인을 위해 사용하였고, 그 결정형을 확인하기 위해 XRD (X-ray diffraction, Rigaku Miniflex, Japan)를, 제조된 간섭분체의 반사율 및 분광그래프 확인은 분광측색계(Spectrophotometer, MINOLTA CM-512m3, Japan)를 사용하였다. 또한 전자현미경으로 측정된 이산화티탄 코팅 합성마이카의 표면상태 Image는 Image Pro-Plus (Media Cybernetics, USA)를 사용하여 조건에 따른 이산화티탄의 피복상태를 분석하였다.

2.4. 제조 방법

간섭 펄 안료는 코팅되는 이산화티탄의 두께에 따라 간섭색이 銀-黃-赤-紫-靑-綠 순으로 변하며, 여기서는 紫(Violet)색 간섭을 나타내는 간섭 펄 안료 제조 공정에 대해 서술한다.

제조방법은 합성 마이카 위에 T40 용액으로 1차 코팅하는 단계, IPA (Isopropyl alcohol) 용매에 1단계 수득물을 분산 후, TTIP로 코팅하고 1차 하소하는 단계, 1차 하소공정을 거친 시료를 T40 으로 2차 코팅 후 하소하는 단계로 나눌 수 있으며 상세한 공정은 다음과 같다.

정제수 1,000 g이 들어있는 반응기 내에 합성마이카 100 g을 교반, 분산하고 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 후 10% HCl 수용액을 투입하여 pH 1.8로 낮춘 다음 TC용액 25 g (정제수 21 g, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.2 g, 염산(35%) 2.8 g)을 상기 정제수에 합성마이카가 분산된 슬러리 용액에 천천히 첨가하였다. 이때 NaOH 수용액(33%)을 동시투입하면서 pH 1.8을 유지한다. 그 다음에 75 g T40 용액과 NaOH (33%) 용액을 동시 투입하면서 pH 1.8을 유지한다. 반응 완료, 숙성 후에 여과하고 Dry oven에

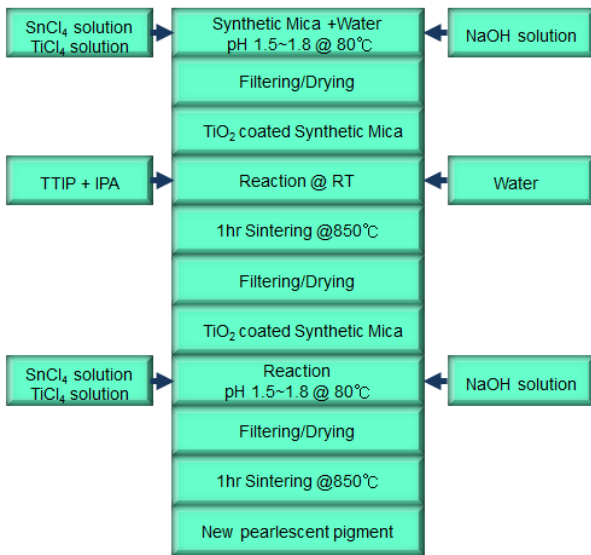


Figure 3. The new manufacturing process of interference pearl pigment.

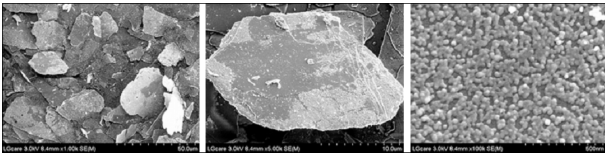


Figure 4. The surface state of 10 wt.% TiO₂ coated synthetic mica using TTIP and T40 as precursor.

서 80 °C로 12 h 건조시킨다. 건조 후에 이소프로필알코올(IPA) 1000 g에 TTIP 45 g을 투입하고, 여기에 건조한 TiO₂가 10% 코팅된 합성마이카 100 g을 투입 교반하면서 정제수 120 g을 1.0 mL/min 속도로 서서히 투입하여 반응시킨다.

반응 후 2 h 정도 숙성 후 여과, 건조하고 건조된 시료를 소성로에서 850 °C, 1 h 하소시켜 TiO₂가 20% 코팅된 합성마이카를 얻었다. 이렇게 얻은 시료에 Violet 간섭을 나타낼 수 있는 두께만큼의 이산화티탄 양을 상기 1차 코팅단계와 같은 공정으로 반응을 종료하고 숙성, 여과, 건조 후 소성로에서 850 °C, 1 h 하소시켜 목적으로 하는 새로운 간섭분체를 얻었다. 이 분체의 중량% 분포는 대략적으로 합성마이카 45%, SnO₂ 1.0% TiO₂ 54%로 구성되었다. 이 제조과정을 Figure 3에 나타내었다.

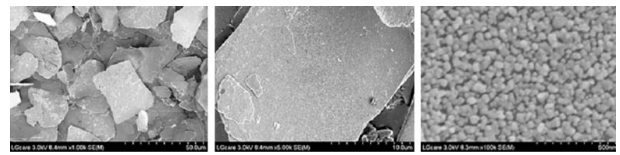


Figure 5. The surface state of 20 wt.% TiO₂ coated synthetic mica using TTIP and T40 as precursor.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이산화티탄 1차 피복 양에 따른 표면상태

코팅되는 TiO₂를 T40과 TTIP를 사용하여 1차 코팅 후 열처리하고 목적 간섭광을 얻기 위해 필요한 두께의 나머지 TiO₂를 위한 T40을 2차로 코팅하였다(최초의 열처리 공정 전과 후를 구분하여 1차 코팅, 2차 코팅으로 구분한다). 균일하고 조밀한 피복을 위해서는 1차 피복시에 최대한 넓고 얇게 피복이 되어야 한다. 그 이유는 1차로 피복되고 열처리를 통해 rutile형 TiO₂를 많이 만들어진 상태로 2차 코팅되어야 2번의 열처리를 통하여 보다 균일하고 조밀한 코팅 표면 상태를 나타낼 수 있기 때문이다. TiO₂ 전구체 중에 TTIP를 일부 사용한 이유도 보다 Rutile형의 TiO₂로 피복될 확률이 높기 때문이다[9].

Figure 4는 TTIP와 T40을 전구체로 사용하여 TiO₂로서 각각 5.0%씩 피복한 합성마이카 표면의 전자현미경 사진이다(총 코팅량 10%). 이 조건에서는 부분적으로 코팅이 되지 않은 합성마이카 표면이 다수 관찰되고 코팅된 표면에서도 조밀하거나 균일하게 피복되지 않았음을 보여 주고 있다.

Figure 5에는 전구체로서 TTIP 및 T40을 TiO₂로서 각각 10.0%, 총 20%의 TiO₂를 합성마이카 표면에 코팅시킨 전자현미경 사진이다. 대부분이 양호한 코팅 상태로 보이며 코팅층의 확대사진에서도 Figure 4에 비해 균일하고 조밀하게 코팅된 것을 알 수 있다.

3.2. 제조 공정에 따른 표면상태

간섭 광을 갖는 간섭 필 안료의 표면 상태는 간섭광의 반사율과 색상의 강도에 영향을 미치기 때문에 중요하다. Figure 5에 나타난 시료의 조건에서 violet 빛깔이 나도록 2차 코팅을 진행하여 완성한 본 연구의 제조공정으로 완성한 간섭 필(b)(신규 필 안료) 안료와 현재 화장품 산업에서 일반적으로 사용되고 있고, 본

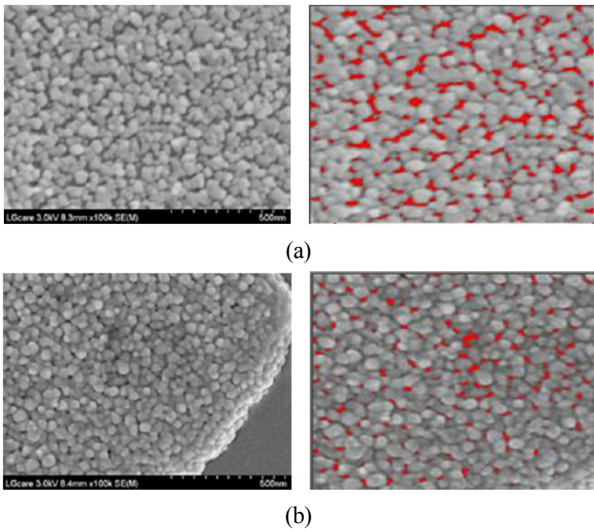


Figure 6. The surface image of TiO₂ coated synthetic mica. (a) previous interference pearl pigment, (b) new interference pearl pigment

연구에서 사용된 합성마이카와 평균입경이 유사하며 합성마이카를 기판(substrate)으로 사용하는 TiO₂ 단층 피복 violet계 간섭 펄(a)(기존 펄 안료) 안료의 표면 상태를 전자현미경 사진과 그것을 Image Pro-Plus를 이용하여 TiO₂ 코팅의 조밀한 정도를 비교해 보았다.

(기존 펄 안료는 합성마이카 기판에 목표 간섭 광에 필요한 TiO₂ 양(두께)을 한번에 코팅하고 한번의 열처리(하소)공정을 통해 제조된 것을 의미한다.)

그 결과인 Figure 6에서 비어있는 공간을 나타내는 붉은색 부분의 면적이 기존 간섭 펄 안료는 13.2%, 신규 간섭 펄 안료는 5.6%를 나타내었고, 따라서 기존의 violet계 간섭 펄 안료보다 본 연구의 제조 공정으로 완성된 동일색상 계열의 간섭 펄 안료의 표면 상태가 좀더 조밀하고 균일한 표면 상태를 나타냄을 알 수 있었다. 이것은 간섭 펄 안료로서 광택에 큰 영향을 미치는 요소 중에 하나인 표면 균일성이 우수함을 나타내고 있다. 표면의 균일도는 1차로 TiO₂ 전구체를 코팅한 후 열처리를 통해 수화물을 산화물로 전환시키면서 입자의 크기를 한번 줄여주어서 2 번째 코팅되는 TiO₂가 합성 마이카 표면에 붙을 수 있는 면적을 넓히는 효과가 있는 것으로 생각된다.

3.3. 피복 공정 차이에 따른 피복 분체 물성 평가

간섭 펄 안료에서는 서론에 언급한 바와 같이 코팅

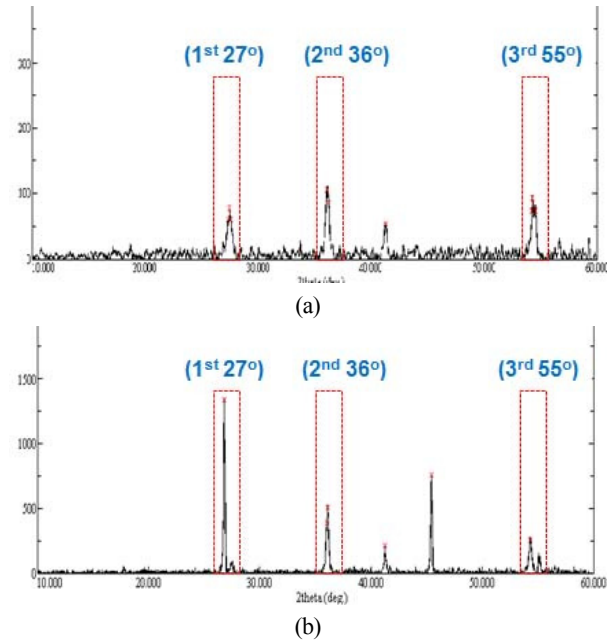


Figure 7. The X-ray diffraction pattern of (a) previous interference pearl pigment, (b) new interference pearl pigment.

되는 TiO₂의 결정구조가 anatase 보다 rutile이 많을수록 기판과의 굴절률 차이가 커지게 되므로 반사율이 높게 되고 같은 계열의 간섭 광을 갖더라도 간섭광의 선명함에서 유리하다. 기존 펄 안료와 신규 펄 안료의 코팅된 TiO₂의 rutile 결정의 상대적인 비교를 위해 각각의 XRD pattern을 나타내었다. 그 결과는 본 연구의 공정으로 제조된 간섭 펄 안료가 Rutile 결정형이 현저한 것을 알 수 있었다. 그 이유는 본 연구에 적용된 2 번의 열처리 공정과 S.I Seok et al.의 연구에서와 같이 TiO₂ 전구체로서 TiCl₄ 외에 Titanium tetraisopropoxide를 추가로 사용한 것이 영향을 준 것으로 생각된다[9].

Figure 8의 (a), (b)는 Lacquer base에 기존 간섭 펄 안료와 신규 간섭 펄 안료를 동일량으로 분산하여 흑백지에 동일 두께로 도포, 건조한 것이고, 그에 대한 가시광 영역에서의 분광 반사율을 Figure 9의 (a)에 나타내었으며, Figure 9의 (b)는 유중수형(W/O) 프라이머 제형에 각각 5%씩 함유시켜 흑색 인조가죽에 어플리케이터를 이용하여 120 micron 두께로 도포한 것의 이미지이다. 간섭 펄 안료만 포함된 흑백지에 도포한 이미지(Figure 8)에서 색상의 선명함이나 광택 차이가 확연하며 분광광도계 측정결과에서도 가시광 영역에서의 분광반사율에서도 차이가 있음을 알 수 있었다. 또

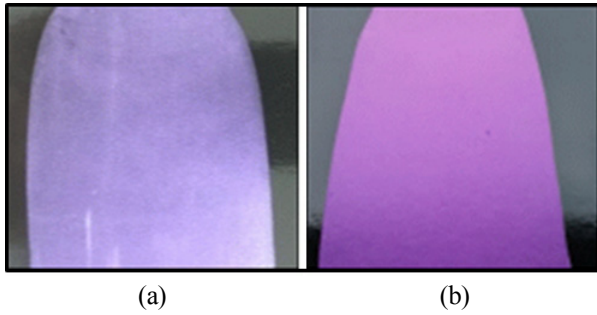


Figure 8. Interference color of (a) previous and (b) new interference pearl pigment.

한 각각의 간섭 펄 안료를 함유한 프라이머 제형의 도포사진에서도 많은 부분이 희석되어 있음에도 육안으로 차이가 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화티탄 단층 코팅 간섭 펄 안료를 기준으로 간섭 펄 안료의 광 반사율을 높이고 간섭 색상을 선명하게 하기 위하여 목표 간섭 색상의 펄 안료에 적합한 양을 2번에 나누어 TiO_2 를 코팅하고, 2 종류의 TiO_2 전구체를 사용하였고, 각 코팅 공정 후 열처리를 함으로써 총 2회의 열처리를 진행하는 새로운 공정을 시도하였다. 그 결과 기존의 간섭 펄 안료보다 코팅된 TiO_2 의 표면 상태가 조밀하고 상대적으로 rutile 결정형이 많은 간섭 펄 안료를 제조하였으며, 가시광 영역에서의 광 반사율이 높고 간섭 색상이 더욱 선명함을 알 수 있었다. 기존 단층 코팅 펄 안료의 제조 공정보다 많은 단계를 거치는 공정은 기관으로 사용되는 합성 마이카를 코팅 공정 전에 산(acid)으로 전처리를 통해 TiO_2 전구체의 코팅을 조밀하고 균일하게 하는 방법 등으로 코팅 단계를 줄이는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

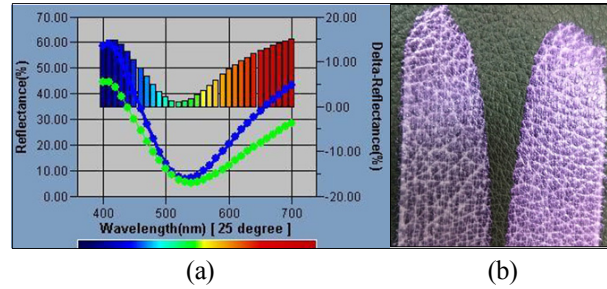


Figure 9. Interference intensity of interference pearl pigment. (a) reflectivity of interference pearl pigment in the visible light range (Green ; previous, Blue ; new). (b) Photo image of primer containing 5 wt.% containing interference pearl pigment (Left : previous, Right : new).

Reference

1. U. S. Patent 2,278,907 (1942).
2. U. S. Patent 3,087,828 (1963).
3. U. S. Patent 3,087,829 (1963).
4. G. Pfaff and P. Reynders, Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments, *Chem. Rev.*, **99**, 1963 (1999).
5. G. Pfaff, Special effect pigments based on silica flakes, *Inorganic Materials*, **39**(2), 123 (2003).
6. EU Patent 763, 573 (1995).
7. G. B. Song, J. K. Liang, F. S. Liu, T. J. Peng, and G. H. Rao, Preparation and transformation of anatase-rutile crystals in metal, *Thin Solid Film*, **491**, 110 (2005).
8. EU Patent 1,375,601 (2002).
9. S. I. Seok, M. Vital, and J. A. Chang, Colloidal TiO_2 nanocrystals prepared from peroxotitanium complex solutions : Phase evolution from different precursors, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **346**(1), 66 (2010).