



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월31일
(11) 등록번호 10-2747609
(24) 등록일자 2024년12월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 7/42 (2018.01) C01B 33/18 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01) C09C 3/12 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/62 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 7/42 (2018.01)
C01B 33/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7044168
- (22) 출원일자(국제) 2021년05월21일
심사청구일자 2024년03월13일
- (85) 번역문제출일자 2022년12월15일
- (65) 공개번호 10-2023-0019113
- (43) 공개일자 2023년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/019277
- (87) 국제공개번호 WO 2021/246191
국제공개일자 2021년12월09일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-096610 2020년06월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP08245835 A
JP2002201380 A
JP2004099435 A
JP2015528528 A

- (73) 특허권자
토소실리카 가부시킴가이샤
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560반치
- (72) 발명자
코쥬 다이스케
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소
실리카 가부시킴가이샤 내
나카가미 히데노리
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소
실리카 가부시킴가이샤 내
- (74) 대리인
특허법인아주김장리

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이원재

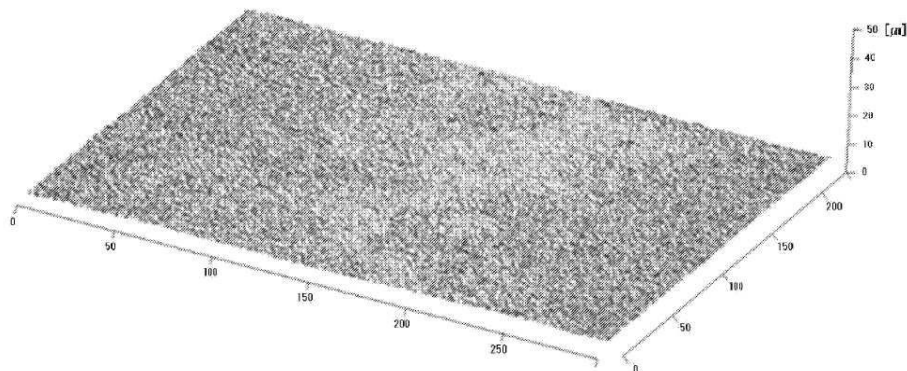
(54) 발명의 명칭 **도료 소광용 표면처리 함수규산 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 함수규산이며, (1) 상기 유기 규소 화합물 잔기는 아미노기, 에폭시기, 아이소사이아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖고, (2) M값이 0 vol%이고, (3) 탄소분석장치로 측정되는 탄소량이 0.5 내지 6 질량%의

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



범위이며, 그리고 (4) 2 질량%의 농도로 톨루엔에 분산되고, 20℃에서 24시간 경과 전후의 탄소분석장치로 측정되는 탄소량의 비율(단, 경과 전의 탄소량을 100%로 함)로 표시되는 유기 규소 화합물 잔기와 함수규산의 결합률이 95% 이상인, 도료 소광용 표면처리 함수규산에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 도료 중의 용출이 적은 것, 도료 수지 성분과의 밀착성이 높고, 도막으로부터 함수규산이 탈락하기 어려운 것을 주안으로 소광 성능과 내스크래치성의 밸런스가 우수한 소광용 함수규산을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09C 1/30 (2013.01)

C09C 3/12 (2013.01)

C09D 5/00 (2019.08)

C09D 7/62 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

도료 소광(Paint matting)용 표면처리 함수규산으로서,

유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 함수규산이며,

(1) 상기 유기 규소 화합물 잔기는 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖고,

(2) M값이 0 vol%이고,

(3) 탄소분석장치로 측정되는 탄소량이 0.5 내지 6 질량%의 범위이고,

(4) 2 질량%의 농도로 톨루엔에 분산되고, 20℃에서 24시간 경과 전후의 탄소분석장치로 측정되는 탄소량의 비율(단, 경과 전의 탄소량을 100%로 함)로 표시되는 유기 규소 화합물 잔기와 함수규산의 결합률이 95% 이상이고,

(5) 레이저 회절법으로 측정되는 체적평균 입자직경 D50값이 1 내지 20 μ m의 범위인, 표면처리 함수규산.

청구항 2

제1항에 있어서,

형광 X선 정량 분석으로 측정되는 알루미늄량이 Al₂O₃ 환산으로 0.1 내지 1.5 질량%의 범위인, 표면처리 함수규산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

레이저 회절법으로 측정된 최대입자직경이 5 내지 70 μ m인, 표면처리 함수규산.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

레이저 회절법으로 측정된 D90값과 D50값의 비 D90/D50이 1.8 미만인, 표면처리 함수규산.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

DBA(다이-n-부틸아민) 흡착량이 30 mmol/kg 이상인, 표면처리 함수규산.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 표면처리 함수규산의 제조 방법으로서,

함수규산과 실란 커플링제를 혼합한 후에, 물의 존재 하, 80 내지 200℃의 범위의 온도로 가열하고, 상기 실란 커플링제 유래의 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 함수규산을 얻는 단계를 포함하되, 상기 유기 규소 화합물 잔기는 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖는, 표면처리 함수규산의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 함수규산은, 레이저 회절법으로 측정되는 체적평균 입자직경 D50값이 1 내지 20 μ m의 범위인, 표면처리 함

수규산의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 가열은, 함수규산 100 질량부에 대하여 0.05 내지 15 질량부의 물의 존재 하, 건식 처리로 행하는, 표면처리 함수규산의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 가열은, 감압 조건하에서 행하는, 표면처리 함수규산의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 도료나 잉크 등(이하, 이들을 총칭해서 도료라 칭함)의 소광(matting)에 사용되는 표면처리된 함수규산에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은, 반응성 작용기를 가진 표면처리제가 함수규산 표면에 충분히 결합함으로써, 우수한 내스크래치성과 소광 성능을 밸런스 양호하게 발휘할 수 있는, 신규한 소광용 표면처리 함수규산을 제공한다.

[0002] 관련 출원의 상호참조

[0003] 본 출원은, 2020년 6월 3일자 출원한 일본 특원 2020-096610호의 우선권을 주장하고, 그 전체 기재는, 본 명세서에 특히 개시로서 인용된다.

배경 기술

[0004] 소광도막은, 고급감이 있는 외견이나 피도장물 표면의 성형 불균일이나 스크래치를 은폐하는 효과를 지니므로 사용되어 왔다. 또, 분쇄·분급 등에 의해 미크론 크기로 입도분포가 제어된 함수규산은, 도료의 소광제로서 종래부터 사용되고 있다. 함수규산은, 핸들링이나 소광 성능이 우수하므로 소광제로서 바람직하다.

[0005] 소광도막은 외관을 중시하는 부분에 사용되는 일이 많기 때문에, 외관의 악화 등으로 이어지는 상처에 대해서도 강한 것이 요구된다. 이러한 요구의 고조와 함께 내스크래치성이 우수한 에너지선 경화형을 비롯한 가교형 혹은 중합형의 도료의 적용 범위가 확장되어 왔다.

[0006] 가교형 혹은 중합형 도료로서는, 에폭시 수지 도료, 아미노알키드 수지 도료, 페놀 수지 도료, 열경화 아크릴 수지 도료, 우레탄 수지 도료, UV나 EB 경화형 도료를 예로서 들 수 있다. 이들 도료는, 열, 촉매, 에너지선 등에 의해 경화되는 도료이므로, 경화 시에, 도료수지 분자끼리 직접, 혹은 가교제를 개재해서 결합함으로써 강한 도막을 형성한다.

[0007] 도료에의 내스크래치성 향상의 요구가 높아지는 동안, 배합되는 소광제에 대해서도 내스크래치성이 요구되고 있다. 함수규산도 표면처리 등에 의한 내스크래치성 개량이 진행되어 왔다. 특허문헌 1에서는 결정화도 50% 이상의 왁스를 표면처리하는 것에 의해, 도막의 내스크래치성을 향상시켜 있다. 특허문헌 2에서는 농밀한 비정질 함수규산의 코어에 부피가 큰 비정질 함수규산의 셸을 갖게 함으로써, 내스크래치성 및 소광 성능의 밸런스가 우수한 함수규산 입자를 만들고, 더욱 그것에 대해서 왁스를 처리함으로써 보다 내스크래치성이 우수한 함수규산을 얻고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) JP 2010-521539 A(WO2008/068003)
- (특허문헌 0002) JP H1-60231 A(EP0884277 A1)
- (특허문헌 0003) 특허문헌 1 및 2의 전체 기재는, 각각, 본 명세서에 특히 개시로서 인용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 특허문헌 1 및 2에서는, 합수규산에 왁스를 표면처리함으로써 도막의 내스크래치성을 향상시키고 있다. 그러나, 왁스와 합수규산이 결합하고 있지 않고, 도료 배합 시에 전단이 가해짐으로써 도료온도가 상승하고, 도료 중에서 왁스가 용출될 가능성이 있다. 특허문헌 2와 같이 뾰족한 응집 구조를 갖는 합수규산을 배합하는 것에 의한 내스크래치성의 개량은, 일정한 효과는 예상된다. 그러나, 도료수지와 합수규산 계면의 밀착성 향상이나 합수규산의 탈락 방지에 대해서 개선의 여지가 있다.
- [0010] 합수규산의 표면처리로서, 다이메틸실리콘오일 등에 의한 소수화 처리도 알려져 있고, 왁스에 비해서 도료에의 용출도 적기 때문에 블리드(bleed)의 가능성은 낮다. 그러나, 다이메틸실리콘오일 등은 도료 수지 성분과 상호작용하지 않고, 결합도 만들지 않기 때문에, 내스크래치성의 면에서는 향상 효과는 기대할 수 없다.
- [0011] 그래서 본 발명자들은, 도료 중의 용출이 적은 것, 도료 수지 성분과의 밀착성이 높고, 도막으로부터 합수규산이 탈락하기 어려운 것을 주안으로 소광 성능과 내스크래치성의 밸런스가 우수한 소광용 합수규산의 제공에 대해서 예의 검토를 행하였다.
- [0012] 그 결과, 도료의 수지 성분과 상호작용 또는 결합을 만드는 작용기를 가지고, 합수규산 표면과도 결합하는 표면처리제를 95% 이상 합수규산과 결합시키는 것, 및 표면처리제의 양을 얻어지는 표면처리 합수규산의 M값이 0 vol%가 되고, 그리고 소정의 내스크래치성을 지니도록 조정함으로써, 소광 성능이 높고, 내스크래치성과 표면처리제 용출의 저감을 양립시킬 수 있는 것을 찾아내었다. 이것에 의해, 소광 성능 및 내스크래치성이 우수하고, 그리고 표면처리제 용출을 저감시키고, 외관불량을 일으키기 어려운 소광용 표면처리 합수규산을 얻을 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 이하와 같다.
- [0014] [1] 도료 소광용 표면처리 합수규산으로서,
- [0015] 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 합수규산이며,
- [0016] (1) 상기 유기 규소 화합물 잔기는 아미노기, 에폭시기, 아이소사이아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖고,
- [0017] (2) M값이 0 vol%이고,
- [0018] (3) 탄소분석장치로 측정되는 탄소량이 0.5 내지 6 질량%의 범위이며, 그리고
- [0019] (4) 2 질량%의 농도로 톨루엔에 분산되고, 20℃에서 24시간 경과 후의 탄소분석장치로 측정되는 탄소량의 비율(단, 경과 전의 탄소량을 100%로 함)로 표시되는 유기 규소 화합물 잔기와 합수규산의 결합률이 95% 이상인, 도료 소광용 표면처리 합수규산.
- [0020] [2] 상기 유기 규소 화합물 잔기는 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖는, [1]에 기재된 표면처리 합수규산.
- [0021] [3] 형광 X선 정량 분석으로 측정되는 알루미늄량이 Al₂O₃ 환산으로 0.1 내지 1.5 질량%의 범위인, [1] 또는 [2]에 기재된 표면처리 합수규산.
- [0022] [4] 레이저 회절법으로 측정되는 체적평균 입자직경 D50값이 1 내지 20 μ m의 범위인, [1] 내지 [3] 중 어느 한

항에 기재된 표면처리 함수규산.

- [0023] [5] 레이저 회절법으로 측정된 최대입자직경이 5 내지 70 μ m인, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 표면처리 함수규산.
- [0024] [6] 레이저 회절법으로 측정된 D90값과 D50값의 비 D90/D50이 1.8 미만인, [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 표면처리 함수규산.
- [0025] [7] DBA 흡착량이 30 mmol/kg 이상인, [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 표면처리 함수규산.
- [0026] [8] 함수규산과 실란 커플링제를 혼합한 후에, 물의 존재 하, 80 내지 200 $^{\circ}$ C의 범위의 온도에서 가열해서, 상기 실란 커플링제 유래의 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 함수규산을 얻는 것을 포함하고, 상기 유기 규소 화합물 잔기는, 아미노기, 에폭시기, 아이소사이아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖는, [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 표면처리 함수규산의 제조 방법.
- [0027] [9] 상기 함수규산은, 레이저 회절법으로 측정되는 체적평균 입자직경 D50값이 1 내지 20 μ m의 범위인, [8]에 기재된 제조 방법.
- [0028] [10] 상기 가열은, 함수규산 100 질량부에 대하여 0.05 내지 15 질량부의 물의 존재 하, 건식 처리로 행하는, [8]또는 [9]에 기재된 제조 방법.
- [0029] [11] 상기 가열은, 감압 조건하에서 행하는, [8] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따르면, 소광 성능 및 내스크래치성이 우수하고, 그리고 표면처리제 용출을 저감시키고, 외관불량을 일으키기 어려운 소광용 표면처리 함수규산을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 실시예 1에 있어서의 내스크래치 시험(범포6호 5,000왕복) 후의 도막상태의 초심도형상 측정 현미경 사진을 나타낸다.
 도 2는 참고예 4에 있어서의 내스크래치 시험(범포6호 5,000왕복) 후의 도막상태의 초심도형상 측정 현미경 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] <표면처리 함수규산>
- [0033] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 함수규산이며,
- [0034] (1) 상기 유기 규소 화합물 잔기는 아미노기, 에폭시기, 아이소사이아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖고,
- [0035] (2) M값이 0 vol%이고,
- [0036] (3) 탄소분석장치로 측정되는 탄소량이 0.5 내지 6 질량%의 범위이며, 그리고
- [0037] (4) 2 질량%의 농도로 톨루엔에 분산되고, 20 $^{\circ}$ C에서 24시간 경과 전후의 탄소분석장치로 측정되는 탄소량의 비율(단, 경과 전의 탄소량을 100%로 함)로 표시되는 유기 규소 화합물 잔기와 함수규산의 결합률이 95% 이상인, 도료 소광용 표면처리 함수규산이다.
- [0038] 본 발명의 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리되는 함수규산은, 습식법으로 제조되는 함수규산이다. 함수규산에는 특별히 제한은 없다. 습식법으로 제조되는 함수규산은 침전법 함수규산과 겔법 함수규산의 어느 쪽이나 포함한다. 단, 도료 소광용으로 하기 위하여 바람직한 특성은 있고, 이들 바람직한 특성에 대해서는 후술한다.
- [0039] (1) 유기 규소 화합물 잔기
- [0040] 유기 규소 화합물 잔기는, 아미노기, 에폭시기, 아이소사이아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖는다. 후술하지만, 본 발명의 함수규산을 표면

처리하는 유기 규소 화합물 잔기는, 실란 커플링제에 유래한다. 실란 커플링제는 2종 이상의 다른 작용기를 갖고, 1개의 작용기는 가수분해되어 실라놀기를 갖는 가수분해 중간체가 된다. 가수분해중간체의 실라놀기는 함수 규산 상의 실라놀기와 반응하여, 유기 규소 화합물 잔기를 함수규산 표면에 고정시킨다. 나머지 작용기의 일부 또는 모두는, 상기 아미노기, 에폭시기, 아이소시아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기이며, 이들 작용기는 도료에 포함되는 유기 화합물과 반응성을 갖는다. 그 때문에, 도료의 수지와 상호작용 또는 결합을 만들어, 함수규산과 수지를 밀착시켜 내스크래치성 향상이나 함수규산 입자의 탈락 방지를 기대할 수 있다. 이들 작용기는, 도료에 포함되는 유기 화합물과의 반응성을 고려해서 적당히 결정할 수 있다. 이들 작용기는, 바람직하게는 아미노기, 에폭시기, 비닐기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기이며, 보다 바람직하게는 비닐기, 에폭시기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기이며, 더욱 바람직하게는, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로부터 이루어지는 에틸렌성 이중 결합을 갖는 작용기이다. 가장 바람직하게는 메타크릴로일기 및 아크릴로일기이다.

[0041] (2) M값

[0042] 본 발명의 표면처리 함수규산은, M값이 0 vol%이다. M값의 측정 방법은 실시예에서 설명한다. M값은, 5 vol%의 간격으로 메탄올의 농도를 변화시킨 물과의 혼합 용액에 소정량의 표면처리 함수규산 시료를 넣고, 흔들어 섞어 정치 후에 혼합 용액이 현탁되는 최소의 메탄올의 농도로 표시된다. M값이 0 vol%인 것은, 메탄올을 함유하지 않는 물에도 현탁되는 것을 의미한다. 즉, M값이 0 vol%인 것은, 함수규산 표면이 친수성을 유지하고 있거나, 혹은 소수화된 표면에 친수성 부분이 일정량 존재하고, 완전히는 소수화되어 있지 않은 것을 의미한다. 본 발명의 표면처리 함수규산은 상기 중 후자이다. 그 때문에, 도료에 배합했을 때, 소광 성능을 발휘하고, 침강 안정성도 양호하다. M값이 0 vol%를 초과하고, 예를 들어, 5 vol% 이상의 소수성이 되면, 도료 중에서 응집 (flocculation)을 만들기 어렵기 때문에, 도막 표면에 요철을 만들 수 없고 소광 성능이 저하된다. 또한, 침강 안정성이 저하되고, 재분산 불가능한 하드 케이크를 형성하는 경향이 있다.

[0043] (3) 탄소량

[0044] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 탄소분석장치로 측정되는 탄소량이 0.5 내지 6 질량%의 범위이다. 탄소분석장치로 측정되는 탄소는, 주로, 표면처리제로서 사용할 유기 규소 화합물 잔기에 유래된다. 탄소량이 이 범위인 것에 의해, 유기 규소 화합물 잔기에 의해 함수규산 표면을 효과적으로 피복할 수 있고, 내스크래치성 향상 효과가 커진다. 탄소량이 0.5 질량% 미만에서는, 표면처리량이 적고 내스크래치성 향상 효과가 충분히 얻어지지 않는다. 탄소량이 6 질량%를 초과하면, 유기 규소 화합물 잔기의 피복이 과잉으로 되고, 함수규산의 표면과 미반응의 표면처리제가 많아진다. 그 결과, 표면처리제의 표면처리 함수규산으로부터 도막으로의 블리드나, 도막 발포에 의한 외관 악화를 보이거나, 혹은 소광 성능을 저하시킬 우려가 있다. 탄소량은, 바람직하게는 0.6 내지 5.8 질량%의 범위, 보다 바람직하게는 0.7 내지 5.5 질량%의 범위이다.

[0045] (4) 결합률

[0046] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 2 질량%의 농도로 톨루엔에 분산되고, 20℃에서 24시간 경과 후의 탄소분석장치로 측정되는 탄소량의 비율로 표시되는 유기 규소 화합물 잔기와 함수규산의 결합률이 95% 이상이다. 단, 경과 전, 즉, 톨루엔에의 용출시험 전의 표면처리 함수규산 중의 탄소량을 100%로 한다. 결합률은, 함수규산에 화학적으로 결합하고 있는 유기 규소 화합물 잔기의 비율을 나타내고, 95% 이상에서는, 표면처리제 유래의 유기 규소 화합물 잔기의 대부분이 함수규산과 결합하고 있다. 그 결과, 도료에 배합했을 때, 도막 중에 표면처리제가 유리되어 도막의 외관을 악화시키는 일이 없고, 내스크래치성이 우수한 도막을 형성한다. 결합률이 95% 미만인 경우, 처리제의 유리에 의한 외관의 악화나 내스크래치성 효과가 저하된다. 결합률은, 보다 바람직하게는 96% 이상, 보다 바람직하게는 97% 이상이다.

[0047] (5) 알루미늄량

[0048] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 형광 X선 정량 분석으로 측정되는 알루미늄량이 Al₂O₃ 환산으로 0.1 내지 1.5% (질량기준)의 범위인 것이 바람직하다. 이 범위에 있음으로써, 함수규산 표면에 존재하는 고체산이 많아지고, 표면처리제인 실란 커플링제와의 반응성이 높아져, 유기 규소 화합물 잔기에 의한 피복량이 동일해도, 결합률이 높은 표면처리 함수규산을 얻을 수 있다. 알루미늄량이 Al₂O₃ 환산으로 0.1% 이상이면, 표면처리제와의 반응성은 양호하다. 함수규산 중의 알루미늄량이 증가하면, 함수규산의 응집성이 강해지는 경향이 있다. 알루미늄량이 Al₂O₃ 환산으로 1.5% 이하이면, 응집성에 의한 도막 표면의 응집 덩어리의 출현에 의한 도막 외관의 악화를 회

피할 수 있다. 알루미늄량은 Al_2O_3 환산으로, 바람직하게는 0.2 내지 1.3%의 범위, 보다 바람직하게는 0.3 내지 1.1%의 범위이다.

[0049] (6) 체적평균 입자직경 D50값

[0050] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 레이저 회절법으로 측정되는 체적평균 입자직경 D50값이 1 내지 $20\mu m$ 의 범위인 것이 바람직하다. D50값이 이 범위인 것에 의해, 충분한 소광 성능을 발휘한다. D50값이 $1\mu m$ 미만에서는, 입자 직경이 지나치게 작아, 소광 성능이 충분히 얻어지기 어려운 경향이 있다. 체적평균 입자직경 D50값이 $20\mu m$ 를 초과하면, 도료에 이용한 경우, 소광면이 지나치게 거칠기 때문에, 외관이 악화될 경우가 있다. D50값은, 바람직하게는 1 내지 $18\mu m$, 보다 바람직하게는 1 내지 $16\mu m$, 더욱 바람직하게는 1 내지 $14\mu m$, 가장 바람직하게는 1.5 내지 $10\mu m$ 의 범위이다.

[0051] (7) 최대입자직경

[0052] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 레이저 회절법으로 측정된 최대입자직경이 5 내지 $70\mu m$ 의 범위인 것이 바람직하다. 최대입자직경이 이 범위이면, 입자가 지나치게 거칠지 않고, 도막으로 했을 때의 외관이 우수하다. 최대입자직경이 $5\mu m$ 이상이면, 충분한 소광 성능이 얻어지고, 최대입자직경이 $70\mu m$ 이하이면, 입자가 지나치게 거친 것에 의한 외관불량을 회피할 수 있다. 최대입자직경은, 바람직하게는 6 내지 $65\mu m$, 보다 바람직하게는 7 내지 $60\mu m$ 이다.

[0053] (8) D90/D50

[0054] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 레이저 회절법으로 측정된 D90값과 D50값의 비 D90/D50이 1.8 미만인 것이 바람직하다. D90/D50이 1.8 미만인 표면처리 함수규산은, 입도분포가 좁고 소광 성능이 우수하다. D90/D50은, 바람직하게는 1.7 미만이다.

[0055] (9) DBA 흡착량

[0056] 본 발명의 표면처리 함수규산은, DBA 흡착량이 30 mmol/kg 이상인 것이 바람직하다. DBA 흡착량이 30 mmol/kg 이상의 표면처리 함수규산은, 표면처리가 적정하고, 외관의 악화나 소광 성능의 저하가 보이지 않는다. DBA 흡착량은, 바람직하게는 40 mmol/kg 이상, 보다 바람직하게는 50 mmol/kg 이상, 더욱 바람직하게는 60 mmol/kg 이상, 가장 바람직하게는 80 mmol/kg 이상이다.

[0057] 본 발명의 표면처리 함수규산은 도료의 소광용이다. 도료의 수지와 상호작용 또는 결합을 만드는 표면처리제가 충분히 함수규산과 결합하여, 도료에 용출되지 않으므로써, 도막의 외관을 손상하지 않고, 내스크래치성을 크게 향상시키는 것을 최대의 특징으로 하고 있다.

[0058] 본 발명의 소광용 표면처리 함수규산은 도료의 종류를 불문하고 사용할 수 있다. 특히 바람직한 것은, UV(자외선), EB(전자선)와 같은 에너지선 경화형 도료에 사용하는 것이며, 이들 도료에서 본 발명의 표면처리 함수규산을 사용하면, 보다 현저하게 내스크래치성이 향상된 도막을 실현할 수 있다.

[0059] <제조 방법>

[0060] 본 발명의 표면처리 함수규산은, 함수규산과 실란 커플링제를 혼합한 후에, 함수규산 100 질량부에 대하여 0.05 내지 15 질량부의 물을 첨가하고, 감압 조건하에서 80 내지 $200^\circ C$ 의 범위의 온도로 가열해서, 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리된 함수규산을 얻는 것을 포함하는 방법으로 제조된다.

[0061] 원료로서 이용되는 함수규산은 전술한 바와 마찬가지로, 습식법으로 제조되는 함수규산이면, 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 표면처리 함수규산이 소광에 이용되는 것을 고려하면, BET 비표면적은 50 내지 $600\text{ m}^2/g$ 의 범위인 것이 적당하다. 또, 원료로서 이용되는 함수규산은, 레이저 회절법으로 측정되는 체적평균 입자직경 D50값이 1 내지 $20\mu m$ 의 범위인 것이, 마찬가지로의 체적평균 입자직경 D50값을 갖는 표면처리 함수규산을 얻는다는 관점에서 바람직하다.

[0062] 실란 커플링제는, 유기 규소 화합물 잔기의 전구체이다. 표면처리된 함수규산이 갖는 유기 규소 화합물 잔기는, 아미노기, 에폭시기, 아이소시아나이드기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 작용기를 갖는다. 실란 커플링제도 마찬가지로의 작용기를 갖는다.

[0063] 본 발명자들의 실험에 따르면, 상기의 중에서도, 에틸렌성의 이중 결합을 갖는 비닐기, 메타크릴로일기, 아크릴로일기를 갖는 실란 커플링제에 유래하는 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리한 함수규산이 가장 우수한 내스크

래치성 효과를 나타내었다. 그 중에서도 메타크릴로일기, 아크릴로일기를 갖는 실란 커플링제에 유래하는 유기 규소 화합물 잔기로 표면처리한 함수규산이 현저하게 우수한 내스크래치성 효과를 발휘하였다.

- [0064] 아미노기를 함유하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸다이메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-아미노프로필트라이메톡시실란, 3-트라이에톡시실릴-N-(1,3-다이메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트라이메톡시실란을 들 수 있다.
- [0065] 에폭시기를 함유하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실란, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실란을 들 수 있다.
- [0066] 아이소시아네이트기를 함유하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, 3-아이소시아네이트 프로필트라이에톡시실란, γ -아이소시아네이트 프로필트라이메톡시실란을 들 수 있다.
- [0067] 비닐기를 함유하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, 비닐트라이메톡시실란, 비닐트라이에톡시실란을 들 수 있다.
- [0068] 메타크릴로일기를 함유하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실란을 들 수 있다.
- [0069] 아크릴로일기를 함유하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, 3-아크릴옥시프로필트라이메톡시실란을 들 수 있다.
- [0070] 상기 군 이외의 작용기를 갖는 실란 커플링제로서는, 설피드기, 페닐기, 머캅토기 등을 갖는 것이 있다. 그러나, 이들 작용기는, 도료에 포함되는 유기 화합물과 반응성을 가지지 않는다. 그 때문에, 이들 작용기를 갖는 실란 커플링제는 도료의 수지와 상호작용 또는 결합을 만들지 않고, 표면처리를 해도 내스크래치성 향상이나 함수규산 입자의 탈락 방지는 기대할 수 없다.
- [0071] 또한, 유기 규소 화합물이라고 하는 점에서는, 표면처리제로서 실리콘 오일 등을 사용하는 것도 고려된다. 그러나, 일반적으로 함수규산의 소수화제로서 사용되는 스트레이트 실리콘 오일은, 아미노기, 에폭시기, 아이소시아네이트기, 비닐기, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기를 갖지 않는다. 그 때문에, 스트레이트 실리콘 오일로 표면처리해도, 도료의 수지와 상호작용 또는 결합을 만들지 않아, 내스크래치성 향상이나 함수규산 입자의 탈락 방지는 기대할 수 없다. 또한, 일부를 반응성 작용기로 치환한 변성 실리콘 오일의 경우, 아미노기나 에폭시기를 갖는 것이 있다. 그러나, 분자 중의 반응성 작용기의 비율이 제한되어 있어, 도료의 수지와 상호작용이나 결합을 하는 점이 적은 것이나 함수규산과 결합하는 기가 없어, 함수규산과의 결합률을 올리는 것이 어렵다. 그 때문에, 변성 실리콘 오일의 경우에도, 실란 커플링제를 사용했을 경우와 비교해서, 내스크래치성 향상이나 함수규산 입자의 탈락 방지의 효과는 한정적이다.
- [0072] 실란 커플링제와 함수규산(분체)의 혼합은, 예를 들어, 함수규산에 적당량의 실란 커플링제를 첨가하는 것이 적당하다. 첨가는, 함수규산이 정치상태이더라도, 혼합 상태이더라도 되지만, 혼합 상태에서의 첨가가 실란 커플링제를 함수규산 중에 균일하게 혼합할 수 있다는 관점에서 바람직하다. 실란 커플링제의 첨가 방법으로서, 적하, 스프레이 분무 등이 바람직하고, 스프레이 분무가 보다 바람직하다.
- [0073] 함수규산과 실란 커플링제의 혼합물에서의 물의 첨가는, 상기 혼합물이 정치상태이더라도, 혼합 상태이더라도 되지만, 혼합 상태에서의 첨가가 물을 혼합물 중에 균일하게 첨가할 수 있다는 관점에서 바람직하다. 물의 첨가 방법으로서, 적하, 스프레이 분무 등이 바람직하고, 스프레이 분무가 보다 바람직하다. 실란 커플링제의 첨가 후, 및/또는 물의 첨가 후, 더욱 혼합할 수도 있다.
- [0074] 함수규산과 실란 커플링제의 혼합 방법, 및 이들과 물의 혼합 방법으로서, 균일 혼합이 가능한 방법이면 제한은 없다. 예를 들면, FM 믹서(헨셀 믹서), 액셀 믹서 등의 블레이드가 회전하는 유형의 혼합기를 이용하는 혼합 방법이 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 제조 방법에서는, 실란 커플링제와 물의 첨가 순서는 중요하고, 함수규산에 실란 커플링제를 첨가한 후에, 물을 첨가한다. 실란 커플링제를 먼저 첨가함으로써 함수규산 표면 부근에의 흡착을 촉진시킨다. 그 후에 물을 첨가함으로써 함수규산 표면에 가까운 위치에 존재하는 실란 커플링제에서의 가수분해반응을 촉진시킬 수 있다. 그 결과, 함수규산과 실란 커플링제의 결합률을 높일 수 있다.
- [0076] 물의 첨가량은, 예를 들어, 함수규산 100 질량부에 대하여 0.05 내지 15 질량부의 범위가 바람직하다. 0.05 질

량부 미만에서는 물의 첨가량이 적어 효과가 불충분해질 경우가 있다. 물의 첨가량이 15 질량부를 초과하면, 첨가량이 지나치게 많으므로, 수분에 의한 함수규산의 응집 덩어리가 형성될 경우가 있어, 도막 외관이 악화되는 일이 있다. 물의 첨가량은, 바람직하게는 0.1 내지 12 질량부, 보다 바람직하게는 0.15 내지 10 질량부, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 8 질량부의 범위이다.

[0077] 물 첨가 후에, 80 내지 200℃의 범위의 온도에서, 건조 처리로 가열한다. 가열에는, 각종 정치, 배취식 혼합 건조기가 적합하게 사용된다. 정치건조로서는, 상자형 건조기, 머플로, 연속식 가열로 등이 바람직하다. 배취식 혼합 건조로로서는, FM 믹서, 네스코(NESCO) 히터, 액셀 믹서 등이 적합하게 사용된다. 가열 온도는 80 내지 200℃의 범위이고, 100℃ 내지 180℃의 범위가 바람직하고, 110 내지 160℃의 범위가 더욱 바람직하다.

[0078] 가열은 감압 하에서 행하는 것이 바람직하다. 감압 하에서 가열함으로써, 안전하게 충분한 건조를 행할 수 있다. 감압의 압력 등에 제한은 없지만, 건조기 내가 가압 상태가 되지 않도록 배기할 필요가 있다. 또 안전을 위하여, 가열 중에 질소 등의 불활성 가스를 도입해도 된다.

[0079] 가열 처리 시간은, 특별히 한정은 없지만, 예를 들어, 30분 내지 12시간의 범위인 것이, 물성 안정화와 생산성의 관점에서 바람직하다. 특히 바람직하게는 45분 내지 6시간의 범위이다. 가열 종료 후, 생성물은 자연방랭이 어도 되고, 용기의 수냉 등에 의한 냉각을 행해도 된다.

[0080] 열처리 후, 분쇄 분급을 행하여, 알맹이도를 조정해도 된다. 분쇄 장치로서는 특별히 한정은 없다. 예를 들면, 제트밀이나 충격식의 핀밀 등이 적합하게 사용된다. 또 분급기로서도, 특별히 한정은 없지만, 예를 들어, 풍력 분급기 등이 적합하게 사용된다.

[0081] 이상의 설명과 같이 본 발명의 소광용 표면처리 함수규산은, 도료수지와 상호작용(예를 들어, 수소결합 등의 극성인력) 혹은 결합을 만드는 작용기를 가진다. 또한, 함수규산 표면과도 결합하는 표면처리제를 소정량 이용한 것에 의해, 본 발명의 표면처리 함수규산에 있어서, 함수규산과 표면처리제의 결합률이 높기 때문에, 표면처리제의 함수규산으로의 유리를 저감시킬 수 있다. 본 발명의 표면처리 함수규산을 소광제로서 배합한 도막은, 우수한 소광 성능과 내스크래치성을 밸런스 양호하게 발휘하고, 그리고 외관의 악화를 일으키지 않는 것을 기대할 수 있다.

[0082] **[실시예]**

[0083] 이하, 본 발명을 실시예에 의거해서 더욱 상세히 설명한다. 단, 실시예는 본 발명의 예시이며, 본 발명은 실시예로 한정되는 의도는 아니다.

[0084] M값 측정 방법

[0085] 메탄올의 농도를 0 vol%로부터 100 vol%까지, 5 vol%의 간격으로 변화시킨 물과의 혼합 용액을 조제하고, 이것을 용적 10ml의 시험관에 5ml 넣는다. 이어서 공시분체인 표면처리 함수규산 시료를 0.1 내지 0.2g 넣고, 흔들어 섞어 정치 후, 혼합 용액이 현탁되는 최소의 메탄올의 농도를 관찰하고, 이것을 M값으로 한다.

[0086] 탄소량 분석

[0087] 표면처리 함수규산 시료의 탄소량은, 산소기류 중 연소-비분산 적외선흡수법(호리바세이사쿠쇼사(HORIBA, Ltd.) 제품인 고체탄소분석장치 카본 아날라이저(Carbon Analyzer) EMIA-110)을 이용해서, 1,250℃, 산소유입압력 0.07MPa, 측정 시간 90초의 조건으로 시료에 가열 처리를 행하고, 장치 내의 적외선검출기(NDIR)로 CO 및 CO₂ 가스를 정량함으로써, 탄소량의 측정을 행하였다.

[0088] 결합한 유기 규소 화합물 잔기의 측정(톨루엔에의 용출시험)

[0089] 표면처리 함수규산 시료 1.0g을 톨루엔 50g에 첨가하고, 호모믹서를 이용해서 1,000rpm×30분의 조건으로 분산을 행한 후, 20℃, 24시간 정치시킨다. 쿠보타세이사쿠쇼(Kubota Seisakusho KK) 제품인 원심분리기 테이블 탑 원심기 2420을 이용해서, 3,000rpm×5분의 조건으로 원심분리를 행한 후, 상청액을 버린다. 재차 톨루엔을 가해서 표면처리 함수규산 시료를 푼 후, 원심분리를 행한다. 재차 상청액을 버리고, n-헥산을 첨가해서 표면처리 함수규산 시료를 푼 후에, 원심분리시키는 조작을 2회 행한다. 상청액을 버린 후, 80℃의 건조기로 15시간 이상 건조시키고, 남은 고형분을 용출시험 후의 표면처리 함수규산으로 하여, 탄소량 분석을 하였다.

[0090] 결합물의 산출

[0091] 톨루엔 용출시험 전의 표면처리 함수규산 중의 탄소량 및 상기 톨루엔 용출시험 후의 표면처리 함수규산 중의

탄소량으로부터 "수식 1"을 이용해서 표면처리 함수규산의 결합률을 산출하였다.

[0092]

[수식 1]

[0093]

결합률(%) = 용출시험 후의 함수규산 탄소량(C 질량%) / 용출시험 전의 함수규산 탄소량(C 질량%) × 100

[0094]

형광 X선(알루미늄량) 분석

[0095]

리가쿠사(Rigaku Corporation) 제품인 주사형 형광 X선 분석 장치 ZSX Primus II를 이용해서, 표면처리 함수규산 중의 알루미늄량을 측정하였다. Al 질량% 농도가 기지인 표준 샘플의 형광 X선 강도 측정을 행하여, Al 원소의 형광 X선 강도와 농도 사이의 관계를 구하고, 표면처리 함수규산의 형광 X선 강도로부터 Al 원소의 함유량(질량% 농도)을 산출하는 검량선법을 이용해서 Al 질량% 농도의 정량 분석을 행하였다. 정량한 알루미늄량을 장치 부속의 해석 소프트웨어로 산화물 환산하고, Al₂O₃ 질량% 농도를 산출하였다. 측정 시료는, 표면처리 함수규산을 링 형상의 틀에 넣어 프레스하는 가압 성형법에 의해 제작하였다.

[0096]

입자직경(D50값, D90값, 최대입자직경)

[0097]

마이크로트랙벨사(MicrotracBEL Corp.) 제품인 레이저 회절식 입도분포 측정 장치 Microtrac MT-3000II를 이용해서, 표면처리 함수규산 시료의 입도분포에 있어서의 체적적산값의 50%의 값(D50값), 하위부터 90%의 값(D90값), 및 검출된 최대입자직경을 구하였다. 또, 용매로서 아이소프로필 알코올(굴절률: 1.38)을 사용하였다.

[0098]

DBA 흡착량

[0099]

표면처리 함수규산의 건조 시료 250mg을 정확하게 칭량하고, 이것에 50ml의 N/500의 다이-n-부틸아민 용액(석유 벤진(benzine) 용매)을 첨가하고, 20℃에서 약2시간 방치한다. 이 상청액 25ml에 클로로폼 5ml, 지시약(크리스탈 바이올렛) 2 내지 3방울을 첨가하고, 보라색이 청색으로 변할 때까지 N/100-과염소산 용액(무수아세트산 용매)으로 적정하고, 이때의 적정값을 Aml로 한다. 별도로 블랭크를 행하여 Bml로 하고, 다음 식에 의해서 DBA 흡착량을 산출하였다.

[0100]

DBA 흡착량(mmol/kg) = 80(B-A)f

[0101]

단, f는 N/100의 과염소산 용액의 역가.

[0102]

도막 조제법(UV도료시험)

[0103]

도료 배합(질량기준)을 표 1에 나타낸다.

표 1

배합		
	배합물	배합부수
(a)	올리고머	2.0
	모노머	2.0
	아세트산부틸	2.0
	DIBK	1.7
	프로필렌글리콜 모노메틸에터	2.0
	레벨링제	0.5
(b)	광중합개시제 1	2.0
	광중합개시제 2	0.5
	함수 규산	3.0

[0104]

[0105]

올리고머: 신나카무라카가쿠코교사(Shin Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.) 제품인 NK Oligo UA-1100H(아크릴로일(아크릴)기 및 우레탄 기를 함유)

[0106]

모노머: 다이셀-올넥스사(Daicel-Allnex Ltd.) 제품인 DPHA(아크릴로일(아크릴)기 및 에터 부위를 함유)

[0107]

광중합개시제 1: BASF사 제품인 Ormirad 184

- [0108] 광중합개시제 2: BASF사 제품인 Ormirad TPO H
- [0109] 레벨링제: BYK Chemie사 제품인 BYK-UV-3570
- [0110] 믹서: 프라이믹스사(PRIMIX Corporation) 제품인 LABOLUTION
- [0111] 스프레이건: 아네스트이와타사(ANEST IWATA Corporation) 제품인 중력형 스프레이건 W-101-132G
- [0112] UV조사장치: 아이그래픽스사(EYE GRAPHICS CO., LTD.) 제품인 EYE GRANDAGE ECS-4011GX
- [0113] 광원으로서 수은 램프를 사용하였다.
- [0114] 배합 순서
- [0115] (1) 배합물 중 (a)를 200ml 1회용 컵에 계량하여, 500rpm으로 5분 혼합한다.
- [0116] (2) 배합물 (b)를 계량하여, 500rpm으로 교반 중인 (a)에 투입한다.
- [0117] (3) 분체가 도료 중에 인입되면, 회전수를 1,000rpm으로 상승시켜, 30분 교반한다.
- [0118] 도장 순서
- [0119] (1) 스프레이건에 배합한 도료를 충전한다.
- [0120] (2) ABS수지판(흑색)에 도장한다.
- [0121] (3) 5분 실온에서 정치(세팅)시킨다.
- [0122] (4) 5분 80℃의 오븐에서 건조시킨다.
- [0123] (5) UV조사장치에서 출력 2kw 조사거리 200mm 컨베이어 속도 210 cm/분의 조건에서 2회 UV조사를 행하여 경화시켜, 도막 두께 15 μ m의 도막을 얻었다.
- [0124] 그로스값 측정: 닛폰덴쇼쿠코교사 제품인 그로스 미터 VG7000을 사용하여, 60° 그로스값을 측정하였다.
- [0125] 내스크래치 시험: 테스터산교사(TESTER SANGYO CO., LTD.) 제품인 학진식 마찰 견뢰도 시험기 AB-301을 사용하여, 가중 500g, 범포 6호를 이용해서 5,000 왕복 후의 도막상태를 관찰한다.
- [0126] 키엔스사(KEYENCE CORPORATION) 제품인 초심도형상 측정 현미경 VK8500을 이용해서 시험 전후의 도막 표면을 관찰하고, 배율 50배로 Rz값(10점 평균 표면 조도)을 측정하였다. 마모 시험 전후의 Rz값은 각 3군데에서 측정하고, 평균한 Rz의 차이를 $|\Delta Rz|$ 로 하였다.
- [0127] $|\Delta Rz|$ 의 값이 작을수록 내스크래치성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0128] 외관: 도막 외관을 육안으로 판단하였다. 광택 불균일 등이 없고 균일한 외관의 것을 A, 장소에 따라서 광택 불균일 등의 도막 결함이 있는 것을 B, 전체적으로 도막 결함이 있는 것을 C로 하였다.
- [0129] 실시예 1
- [0130] 원료인 침전법 함수규산으로서 Nipsil E-220A(BET 비표면적 135 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 4.2 μ m)를 500g 사용하였다. 함수규산 100 질량부에 대하여 6 질량부의, 대표적인 유기 규소 화합물인 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(다우토레사 제품 OFS-6030)를, 핸드 스프레이를 이용해서 함수규산에 분무하였다. 표면처리제의 분무종료 후, 마찬가지로 함수규산에 대하여 2 질량부의 물분무를 행하였다. 분무종료 후, FM 믹서를 이용해서 고속혼합하고, 계속해서 상자형 건조기를 이용해서, 120℃, 감압 조건에서 열처리를 2시간 행하였다. 열처리 종료 후, 자연방랭에 의해 실온까지 냉각시켜, 표면처리 함수규산을 얻었다.
- [0131] 실시예 1에서 조제한 표면처리 함수규산을 이용해서 표 1에 나타낸 조성의 UV도료를 조제하고, 이것을 도장 순서를 따라서 ABS 수지판(흑색)에 도포하고, UV조사에 의해 경화시켜 도장하였다. 얻어진 도막의 내스크래치 시험 후의 초심도형상 측정 현미경 사진을 도 1에 나타낸다. 내스크래치 시험 후에도 깨끗한 도막 표면인 것을 알 수 있다.
- [0132] 실시예 2
- [0133] 원료인 침전법 함수규산으로서 Nipsil E-220A(BET 비표면적 135 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 4.2 μ m)를 4.0kg 사용하여, 함수규산 100 질량부에 대하여 12 질량부의 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(신에츠카가쿠

사 제품 KBM-503)를 준비하였다. 스기야마중공업(SUGIYAMA HEAVY INDUSTRIAL CO., LTD.) 제품인 액셀 믹서 UA-10을 이용해서 함수규산을 혼합하면서, 함수규산에 실란 커플링제를 분무하였다. 표면처리제의 분무 종료 후, 혼합만을 행하고, 그대로 혼합 중에 함수규산에 대하여 6 질량부의 물분무를 행하였다. 표면처리제의 분무 개시부터 30분 혼합을 계속하고, 계속해서 액셀 믹서의 재킷에 증기를 도입하고, 120℃, 감압 조건에서 열처리를 1시간 행하였다. 열처리 종료 후, 재킷에 냉각수를 도입하고, 실온까지 냉각시켜, 표면처리 함수규산을 얻었다.

[0134] 실시예 3

[0135] 원료인 침전법 함수규산으로서 Nipsil E-200A(BET 비표면적 130 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 5.6μm)를 사용한 이외에 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 표면처리를 행하여, 표면처리 함수규산을 얻었다.

[0136] 실시예 4

[0137] 원료인 침전법 함수규산으로서 Nipsil E-150J(BET 비표면적 100 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 8.3μm)를 사용하여, 함수규산 100 질량부에 대하여 12 질량부의 아크릴로일기 함유 실란 커플링제(신에츠카카쿠사 제품 KBM-5103)를 첨가한 이외에, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 표면처리를 행하여, 표면처리 함수규산을 얻었다.

[0138] 실시예 5

[0139] 원료인 겔법 함수규산으로서 NIPGEL BY-800(BET 비표면적 500 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 14.5μm)을 사용하여, 함수규산 100 질량부에 대하여 15 질량부의 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(KBM-503)를 첨가하고, 물의 첨가량을 함수규산에 대하여 10 질량부로 한 이외에 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 표면처리를 행하여, 표면처리 함수규산을 얻었다.

[0140] 참고예 1

[0141] 함수규산 100 질량부에 대하여 20 질량부의 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(KBM-503)를 첨가한 이외에 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 표면처리를 행하여, 표면처리 함수규산을 얻었다. 탄소량이 6.3 질량%이며, 표면처리가 과잉이므로 광택 불균일이 있어 도막 외관이 악화되었다.

[0142] 참고예 2

[0143] 함수규산 100 질량부에 대하여 12 질량부의 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(KBM-503)를 첨가하고, 물을 첨가하지 않은 이외에 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 표면처리를 행하여, 표면처리 함수규산을 얻었다. 감압 열처리 전에 물을 첨가하지 않았기 때문에 결합률이 낮고, 그 결과, 내스크래치성이 낮았다.

[0144] 참고예 3

[0145] 원료인 침전법 함수규산으로서 Nipsil E-220A(BET 비표면적 135 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 4.2μm)를 4.0kg 사용하여, 함수규산 100 질량부에 대하여 6 질량부의 물을 준비하였다. 액셀 믹서를 이용해서 함수규산을 혼합하면서, 함수규산에 물을 분무하였다. 물분무 종료 후, 혼합만을 행하고, 그대로 혼합 중에 함수규산에 대하여 12 질량부의 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(KBM-503)의 분무를 행하였다. 물의 분무 개시부터 30분 혼합을 계속하고, 계속해서 액셀 믹서의 재킷에 증기를 도입하고, 120℃, 감압 조건에서 열처리를 1시간 행하였다. 열처리 종료 후, 재킷에 냉각수를 도입하고, 실온까지 냉각시켜, 표면처리 함수규산을 얻었다. 즉, 참고예 3에서는, 물을 먼저 분무하고, 그 후 실란 커플링제 분무를 행한 점(첨가 순서 차이) 이외에, 실시예 2와 마찬가지로 방법으로 표면처리 함수규산을 얻었다. 함수규산에 실란 커플링제를 첨가하기 전에 물 분무를 행하였기 때문에, 결합률이 낮아, 실시예 2와 비교해서 내마모성이 악화되었다.

[0146] 참고예 4

[0147] 도료 배합할 때, 표면처리 함수규산을 사용하지 않고, 시판품 Nipsil E-220A(BET 비표면적 135 m²/g, 체적평균 입자직경 D50값 4.2μm)와 함수규산 100 질량부에 대하여 6 질량부의 메타크릴로일기 함유 실란 커플링제(KBM-503)를 직접 도료에 첨가해서 도료를 조제하였다. 얻어진 도료를 이용해서 실시예 1과 마찬가지로 도장하였다. 그 도막 표면의 내스크래치 시험 후의 초심도형상 측정 현미경 사진을 도 2에 나타낸다. 도막 표면으로부터 요철이 없어지고, 도막이 깨어 있는 혹은 실리카가 탈락하고 있는 것을 알 수 있다.

[0148] 실시예 1 내지 5, 참고예 1 내지 4의 함수규산의 물성 및 도막조제법에 의해 제작한 도막의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

물성값			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
작용기			메타크릴로일	메타크릴로일	메타크릴로일	아크릴로일	메타크릴로일
처리제 결합률		%	99.9	97.1	99.7	99.9	96.2
Al ₂ O ₃ 량		질량%	0.7	0.7	0.8	0.5	0.1
레이저회절법 입도분포	D50	μm	4.5	4.4	6.4	9.0	14.7
	D90	μm	7.7	7.6	9.3	13.6	23.9
	D90/D50		1.71	1.73	1.45	1.51	1.63
	최대	μm	18.5	15.6	18.5	26	52
M 값		vol%	0	0	0	0	0
탄소량		질량%	1.8	3.8	3.8	0.9	5.5
DBA 흡착량		mmol/kg	125	64	47	94	294
그로스값	∠60°		55	80	24	45	10
내마모시험	ΔRz		0.5	0.6	0.4	0.2	0.1
외관			A	B	A	A	B

[0149]

물성값			참고예 1	참고예 2	참고예 3	참고예 4
작용기			메타크릴로일	메타크릴로일	메타크릴로일	메타크릴로일
처리제 결합률		%	84.8	85.0	93.4	-
Al ₂ O ₃ 량		질량%	0.8	0.7	0.7	-
레이저회절법 입도분포	D50	μm	6.5	4.5	4.4	-
	D90	μm	9.6	7.6	7.6	-
	D90/D50		1.50	1.69	1.73	-
	최대	μm	15.6	15.6	15.6	-
M 값		vol%	5	0	0	-
탄소량		질량%	6.3	3.8	3.8	-
DBA 흡착량		mmol/kg	23	220	68	-
그로스값	∠60°		40	76	78	20
내마모시험	ΔRz		0.8	1.8	1.2	3.8
외관			C	C	B	B

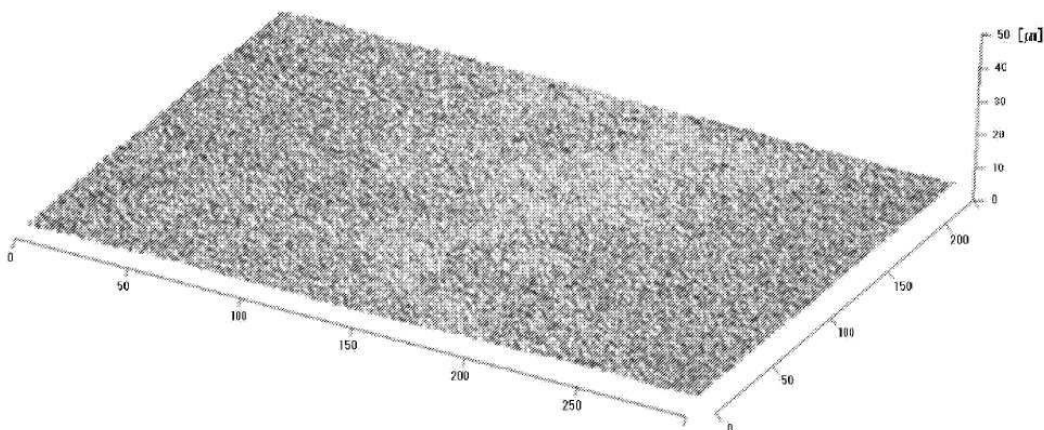
[0150]

산업상 이용가능성

[0151] 본 발명은 표면처리 함수규산과 관련되는 도료의 분야에 유용하다.

도면

도면1



도면2

