

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08K 5/56

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0203248

(24) 등록일자 1999년03월 23일

(21) 출원번호	10-1991-0019711	(65) 공개번호	특 1992-0009901
(22) 출원일자	1991년 11월 07일	(43) 공개일자	1992년 06월 25일
(30) 우선권주장	90-304419 1990년 11월 09일	일본 (JP)	
(73) 특허권자	아지노모토 가부시카가이샤	에가시라 구니오	
	일본국 도쿄도 주오구 교바시 1조메 15반 1고		
(72) 발명자	치바 나오기		
	일본국 가나카와켄 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1반 1고		
	사카와 고이치로		
	일본국 가나카와켄 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1반 1고		
	자마 마사루		
	일본국 가나카와켄 가와사키시 가와사키쿠 스즈키초 1반 1고		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 백영란

(54) 티탄 올리고머 표면처리 충전제

요약

본 발명은 티탄 올리고머 1중량부와 유기산 에스테르 0.5내지 50중량부를 배합하여 이루어진 표면개질제를 충전제에 대해 0.01내지 10중량%를 사용하여 충전제 표면을 개질시킨 난연성, 자성 또는 도료용 티탄 올리고머 표면처리 충전제에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

티탄 올리고머 표면처리 충전제

[발명의 상세한 설명]

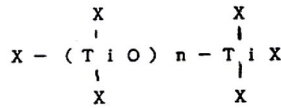
본 발명은 충전제의 표면처리 기술에 관한 것이다.

표면처리제는 무기물 표면 등의 표면 에너지를 저하시킴으로써 발수성을 갖게 하거나 수지 등의 유기물과의 침윤을 개선시켜 복합재료의 강도향상이나 가공성개선, 고기능화에 기여한다. 이러한 표면처리제의 대표적인 것으로서는 실란계, 티타네이트계, 알루미늄에이트계 등을 열거할 수 있다. 일반적으로 처리물을 수지에 혼련시킬 경우, 실란계 표면처리제는 강도 향상 등의 효과를 주며 티타네이트계 표면처리제는 고충전화, 가공성 개선 등의 효과를 준다. 현재 티타네이트계 표면처리제는 다수가 공지되어 있으며 티탄에 결합된 관능기나 중합체형의 주쇄 형태에 따라 분류되어 있다. 중합체형의 예로서는 일본국 공개특허공보 제(소)61-118438호에 기재된 바와 같은 직쇄형 등이 있으며 단량체형보다 효과가 우수하다고 되어 있다. 한편, 티탄 아실레이트 중합체와 고급 카복실산 에스테르의 혼합물을 사용하여 구리 분말을 표면처리하여 전도성 도료용 구리 분말을 수득하는 것이 일본국 공개특허공보 제(평)1-108227호에 기재되어 있다. 그러나, 최근과 같이 고충전화에 의해 복합재료의 고성능화를 도모하거나 분산성을 향상시킨다고 하는 경우, 이러한 표면처리제가 반드시 충분한 효과를 발휘한다고는 볼 수 없는 실정이다.

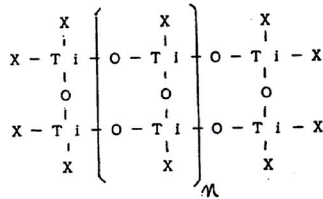
즉, 본 발명이 해결하여야 할 과제는 수지에의 고충전에 관련된 발수성이 우수한 충전제를 개발하는 것이다.

본 발명자들은 상기한 과제를 해결하기 위해 폴리티타녹산 화합물과 유기산 에스테르를 배합하여 이루어진 표면개질제로 처리된 충전제가 고도로 소수화되는 것을 발견하고 본 발명을 완성시켰다. 즉, 본 발명은 티탄 올리고머 1중량부와 유기산 에스테르 0.5내지 50중량부를 배합하여 이루어진 표면개질제를 충전제에 대해 0.01내지 10중량%를 사용하여 충전제 표면을 소수성으로 개질시킨 난연성, 자성 또는 도료용 티탄 올리고머 표면처리 충전제이다.

본 발명에서의 티탄 올리고머는 에스테르 교환 촉매활성이 있는 것이라면 기본적으로는 한정되지 않는다. 예를 들면, 일본국 공개특허공보 제(소)64-31793호 또는 제(평)1-129031호에 기재된 티탄 아실레이트 중합체를 열거할 수 있으며, 장쇄의 아실레이트와 같은 소수기를 갖지 않은 것, 또한 알콕시기와 같은 가수분해성기(基)가 없는 것도 포함될 수 있다. 이와 같은 티탄 올리고머로서는

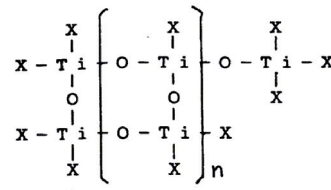


일반식 등의 선형(여기서, X는 아 또는/및 알콕시기 또는/및 아실레이티기 또는/및 설펜산 잔기 또는/및 인산 에스테르 잔기 또는/및 피로인산 에스테르 잔기이다),

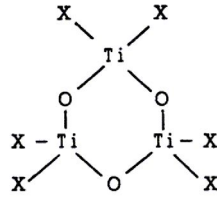


일반식

또는

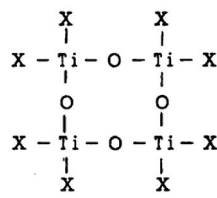


등의 사다리형, 또는 일반



식

또는



등의 환상 형(여기서, X는 위에서 정의한

바와 같다) 등을 열거할 수 있다.

또한, 본 발명에서의 유기산 에스테르는 유기산 잔기가 소수성인 것이 바람직하며, 또한 알콜 잔기가 저 분자인 것이 적절하다. 이와 같은 유기산 에스테르의 유기산 잔기는, 예를 들면, 지방산 잔기의 경우라면 이소스테아르산, 스테아르산, 팔미트산, 미리스트산, 라우르산, 데칸산, 옥탄산, 올레산, 리놀레산 등을 열거할 수 있으며 그 중에서도 소수성을 부여한다는 점에서 이소스테아르산이 적절하다.

설펜산, 인산, 피로인산 잔기의 경우에도 지방산 잔기의 경우와 동일한 탄소수의 일컬기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 유기산 에스테르의 알콜 잔기로서는 이소프로필, 프로필, 에틸, 메틸, 부틸, 이소부틸, t-부틸 등을 열거할 수 있으며 그 중에서도 가수분해 용이성과 가수분해 후의 휘발성 면에서 이소프로필이 적절하다.

표면개질제의 조제법은 특별히 한정되지는 않지만 테트라이소프로폭시 티타네이트(TPT)등의 알콕시 티타네이트와 물을 반응시켜 알콕시 티타네이트 올리고머를 조제하고 여기에 고급 유기산을 저온에서 반응시켜 에스테르를 0.5내지 50배중량으로 혼합시키는 방법, TPT에 고급 유기산을 반응시켜 티탄 올리고머를 생성시키고 여기에 유기산 에스테르를 공존시키는 방법 등이 있다. 에스테르가 많으면 올리고머의 촉매 속도가 떨어지고 에스테르가 적으면 소수성이 충분하게 부여되지 않는다. 또한, 고급 유기산을 추가로 첨가해도 전혀 지장이 없다.

본 발명에서의 난연성 충전제로서는 수산화알루미늄, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 탄산마그네슘, 산화주석, 산화지르코늄, 활석, 석고 등을 열거할 수 있다.

또한, 본 발명에서의 자성 분말로서는 α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, MO·Fe₂O₃, (여기서, M은 Ba, Co, Mn, Cu, Sr, Ca, Mg, Zn, Pb 중의 1종 또는 2종 이상이다) 및 이러한 Fe원자의 일부가 Ti, Co, Zn, V, Nb등으로 치환된 것으로 이루어진 페라이트 자성분말, 사마륨코발트, 네오뮴철코발트, 지르코늄코발트 등의 금속 분말 및 이러한 Ti, Ni, Si, Co, Al등에서의 처리물 등을 열거할 수 있다. 또한, 본 발명에서의 안료인 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 송연(松煙), 흑연, 아이보리 블랙, 본 블랙, 파인 블랙, 산화철 흑, 망간 흑, 일루메나이트 흑, 황연, 카드뮴 황, 아연 황, 시안 아미드납, 네프레스 황, 울트라마린 황, 웅황, 주(朱), 카드뮴 적, 안티몬 적, 벤가라, 울트라마린 레드, 울트라마린 바이올렛, 코발트 바이올렛, 망간 바이올렛, 푸러시안 블루, 코발트 청, 산화크롬 녹, 기네 녹, 크롬 녹, 아연 녹, 녹토, 녹색, 화록청, 산화철 황, 오카, 신나, 엔버, 백아, 탄산칼슘, 호분, 바라이트분말, 황산바륨, 점토 등의 분말, 흙 분말, 규석 분말, 구조토, 알루미늄, 한자 옐로, 톨루이딘 레드, 리토루 레드, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 퀴나크리돈 적, 알루미늄 분말, 브론즈 분말, 연단, 시안아미드납, 크롬산납, 황산납, 아산화납 등의 무기 안료 이외에 프탈로시아닌 블루, 한자 옐로, 리토루 레드, 프탈로시아닌그린, 퀴나크리돈 적, 아닐린 블랙 등의 유기안료와 같은 유기물에 적용해도 하등지장이 없다. 또한, 이들 충전제의 형상은 분체, 입상체에 한정하는 것은 아니며 봉상, 판상, 선상, 괴상, 면상 등의 모든 형상을 포함한다. 이들 충전제는 고기능을 부여하기 위하여 수지 속에서 고도의 분산성이 요구된다.

충전제의 표면 개질방법은 충전제에 대해 0.1내지 10중량%, 바람직하게는 0.5내지 5중량%의 표면개질제를 사용하여 일반적으로 수행되는 건식법 또는 습식법으로 실시할 수 있다. 첨가량은 많거나 적어지면 효과가 나지 않는다. 또한, 인테그럴 블렌딩(integral blending)으로 표면처리를 수행해도 전혀 지장이 없다.

본 발명에서의 표면개질제의 작용 메카니즘은, 우선 폴리티타녹산이 종래부터 언급되어진 바와 같이 무기물 표면에 결합되어 표면을 소수화시킨다. 한편, 이러한 메카니즘으로 티탄 중합체가 완전하게 표면을 덮을 수 없는 경우, 에스테르가 그 간극을 메우는 형태로 배향된다고 생각된다.

이어서, 본 발명의 내용을 실시예를 열거하여 상세하게 설명한다. 또한, 하기의 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니며 본 발명의 성질을 보다 명확하게 예시하기 위한 것이다.

[실시예 1]

평균 축합도 10의 이소프로필 티타네이트 10g(4.16mmol)에 대해 이소스테아르산 17.8g(62.7mmol, 15.1당

량)을 서서히 적가한다. 이어서, 40℃에서 교반하면서 4.5시간 동안 반응시킨 다음, 부생하는 이소프로필 알콜을 감압하에 제거하여 담갈색의 액체를 수득한다. 이러한 티탄 올리고머 5중량부 및 이소프로필 이소스테아레이트 5중량부의 헥산 490중량부 용액을 조제한다. 이러한 표면개질제 용액5부(표면개질제로 환산하여 0.1부)및 헥산 50부의 혼합물에 스트론튬 페라이트(평균 입자 크기 5 μ m)100중량부를 첨가 혼합하고 40℃에서 회전식 증발기로 헥산을 증류제거시킨다. 이것을 80℃에서 감압건조시켜 처리 분말을 수득한다. 이러한 처리 분말 0.2g을 IR 정제 조제기로 정제 모양으로 성형시키고 물을 한방울 적가한 직후의 접촉각을 자동 접촉각 측정장치로 측정한다(표 1).

[실시에 2]

실시에1에서 조제한 표면개질제 용액을 10부(표면 개질제로 환산하여 0.2부)사용하는 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[실시에 3]

실시에1에서 조제한 표면개질제 용액을 25부(표면 개질제로 환산하여 0.5부)사용하는 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[실시에 4 내지 6]

실시에 1에서 조제한 티탄 올리고머 2중량부 및 이소프로필 이소스테아레이트 8중량부의 헥산 490중량부 용액을 표면개질제 용액으로서 사용하는 것 이외에는 실시예 1내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[실시에 7 내지 9]

실시에 1에서 조제한 티탄 올리고머 0.5중량부 및 이소프로필 이소스테아레이트 9.5중량부의 헥산 490중량부 용액을 표면개질제 용액으로서 사용하는 것 이외에는 실시예 1내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[실시에 10 내지 12]

테트라이소프로필 티타네이트 10g(35.2mmol)에, 교반하면서 실온에서 이소스테아르산 32g(112.7mmol, 3.2당량)을 서서히 적가한 다음, 가열 교반하여 환류온도에서 2.5시간 동안 반응시킨다. 이어서, 부생한 이소프로필 알콜을 감압하에 증류제거시켜 갈색의 액체를 수득한다. 이것을 사용하여 티탄 올리고머와 이소프로필 이소스테아레이트의 혼합비가 1대 2인 배합물을 수득한다. 이러한 표면개질제 10중량부를 헥산 490중량부에 용해시켜 표면개질제 용액으로 한다. 이러한 표면개질제 용액 5부(표면개질제로 환산하여 0.1부)를 실시예 1에서 수득한 표면개질제 용액 대신에 사용하는 것 이외에는 실시예 1 내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[실시에 13 내지 15]

티탄 올리고머와 에스테르의 배합비를 1:4로 한 표면개질제 용액을 사용하는것 이외에는 실시예 1 내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[실시에 16 내지 18]

티탄 올리고머와 에스테르의 배합비를 1:19로 한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 1 내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[비교 실시예 1 내지 3]

실시에 1에서 조제한 티탄 올리고머 10중량부를 헥산 490중량부에 용해시킨다. 이러한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 1 내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 1).

[표 1]

표면처리 스트론튬 페라이트의 물에 대한 접촉각

	표면개질제	표면개질제 첨가량		
	티탄 올리고머: 에스테르	0.1%	0.2%	0.5%
실시에 1 내지 3	1:1	18.2°	54.3°	115.2°
실시에 4 내지 6	1:4	16.9°	48.3°	107.2°
실시에 7 내지 9	1:19	13.5°	30.6°	70.1°
실시에 10 내지 12	1:2	17.0°	46.2°	110.8°
실시에 13 내지 15	1:4	15.4°	41.7°	100.4°
실시에 16 내지 18	1:19	14.8°	33.4°	74.5°
비교실시예 1 내지 3	1:0	15.1°	19.2°	53.2°

[실시예 19 내지 36]

이산화티탄(루틸형, 준세이가가쿠사제)을 페라이트(SrO1QFeO)대신에 사용하는 것 이외에는 실시예 1내지 18과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다.(표 2).

[비교실시예 4 내지 6]

이산화티탄을 페라이트(SrO1QFeO)대신에 사용하는 것 이외에는 비교실시예 1 내지 3과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 2).

[표 2]

표면처리 이산화티탄의 물에 대한 접촉각

	표면개질제	표면개질제 첨가량		
	티탄 올리고머: 에스테르	0.1%	0.2%	0.5%
실시예 19 내지 21	1:1	20.8°	64.2°	120.5°
실시예 22 내지 24	1:4	18.2°	60.3°	111.7°
실시예 25 내지 27	1:19	16.1°	40.9°	58.1°
실시예 28 내지 30	1:2	25.4°	55.3°	115.0°
실시예 31 내지 33	1:4	16.2°	46.2°	94.3°
실시예 34 내지 36	1:19	16.1°	38.8°	76.9°
비교실시예 4 내지 6	1:0	20.0°	28.2°	78.0°

[실시예 37]

실시예 1에서 조제한 표면개질제 용액 50부(표면 개질제로 환산하여 1부)로 탄산칼슘 100부를 처리하고 실시예 1과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 38]

실시예 1에서 조제한 표면개질제 용액 100부(표면 개질제로 환산하여 2부)로 탄산칼슘 100부를 처리하고 실시예 1과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 39]

실시예 1에서 조제한 표면개질제 용액 150부(표면 개질제로 환산하여 3부)로 탄산칼슘 100부를 처리하고 실시예 1과 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 40 내지 42]

실시예 4에서 조제한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 39와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 43 내지 45]

실시예 7에서 조제한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 39와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 46 내지 48]

실시예 10에서 조제한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 39와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 49 내지 51]

실시예 13에서 조제한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 39와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[실시예 52 내지 54]

실시예 16에서 조제한 표면개질제 용액을 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 39와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[비교실시예 7 내지 9]

비교실시예 1에서 조제한 표면개질제 용액을 실시예 1에서 수득한 표면개질제 용액 대신에 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 39와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 3).

[표 3]

표면처리 탄산칼슘의 물에 대한 접촉각

	표면개질제	표면개질제 첨가량		
	티탄 올리고머: 에스테르	1.0%	2.0%	3.0%
실시예 37 내지 39	1:1	34.2°	80.3°	118.2°
실시예 40 내지 42	1:4	33.0°	70.9°	103.1°
실시예 43 내지 45	1:19	28.1°	60.2°	80.8°
실시예 46 내지 48	1:2	30.7°	77.7°	120.6°
실시예 49 내지 51	1:4	32.5°	72.9°	95.3°
실시예 52 내지 54	1:19	21.0°	54.9°	85.3°
비교실시예 7 내지 9	1:0	18.2°	52.0°	75.3°

[실시예 55 내지 72]

수산화마그네슘을 탄산칼슘 대신에 사용하는 것 이외에는 실시예 37 내지 54와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 4).

[비교실시예 10 내지 12]

수산화마그네슘을 탄산칼슘 대신에 사용하는 것 이외에는 비교실시예 7 내지 9와 동일하게 하여 접촉각을 측정한다(표 4).

[표 4]

표면처리 수산화마그네슘의 물에 대한 접촉각

	표면개질제	표면개질제 첨가량		
	티탄 올리고머: 에스테르	1.0%	2.0%	3.0%
실시예 55 내지 57	1:1	61.5°	86.5°	124.3°
실시예 58 내지 60	1:4	64.0°	80.9°	102.2°
실시예 61 내지 63	1:19	30.1°	56.8°	100.7°
실시예 64 내지 66	1:2	50.1°	70.2°	130.7°
실시예 67 내지 69	1:4	48.6°	60.4°	117.3°
실시예 70 내지 72	1:19	24.7°	62.8°	107.2°
비교실시예 10 내지 12	1:0	20.2°	55.8°	101.5°

본 발명의 표면처리 충전제는 고도로 소수성이 부여되어 있고 수지에 대한 고충전을 기대할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

티탄 올리고머 1중량부와, 유기산 잔기는 이소스테아르산 잔기, 스테아르산 잔기, 팔미트산 잔기, 미리스트산 잔기, 라우르산 잔기, 데칸산 잔기, 옥탄산 잔기, 올레산 잔기 및 리놀레산 잔기중에서 선택된 지방산 잔기, 및 이러한 지방산 잔기와 동일한 알킬기를 갖는 설폰산 잔기, 인산 잔기 및 피로인산 잔기로부터 선택되고, 알콜 잔기는 이소프로필, 프로필, 에틸, 메틸, 부틸, 이소부틸 및 t-부틸중에서 선택되어 이루어진 유기산 에스테르 0.5내지 50중량부를 배합하여 이루어진 표면개질제를, 충전제에 대해 0.01내지 10중량%를 사용하여 충전제 표면을 소수성으로 개질시킨 난연성, 자성 또는 도료용 티탄 올리고머 표면처리 충전제.