



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월28일
(11) 등록번호 10-2679966
(24) 등록일자 2024년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 3/08 (2006.01) C09C 1/02 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01) C09C 1/42 (2023.01)

(52) CPC특허분류
C09C 3/08 (2013.01)
C09C 1/021 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7024108
(22) 출원일자(국제) 2017년02월13일
심사청구일자 2022년02월10일

(85) 번역문제출일자 2018년08월21일
(65) 공개번호 10-2018-0108686
(43) 공개일자 2018년10월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/053186
(87) 국제공개번호 WO 2017/140633
국제공개일자 2017년08월24일

(30) 우선권주장
16155963.8 2016년02월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
62/298,486 2016년02월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
EP02700680 A1
WO2014083197 A1
US20110203975 A1
EP00291271 A1

(73) 특허권자
옴야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42

(72) 발명자
소에테만 요르그
독일 79618 라인펠덴 프리츠-로슬러-슈트라쎄 14
에이
마이어 요르그 안드레아스
오스트리아 9524 필라흐 호이가쎄 6

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 **백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 백색 안료 함유 생성물을 포말 부유선광을 통해 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료로부터 얻는다.

(52) CPC특허분류

C09C 1/402 (2013.01)

C09C 1/42 (2023.02)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/60 (2013.01)

C01P 2006/80 (2013.01)

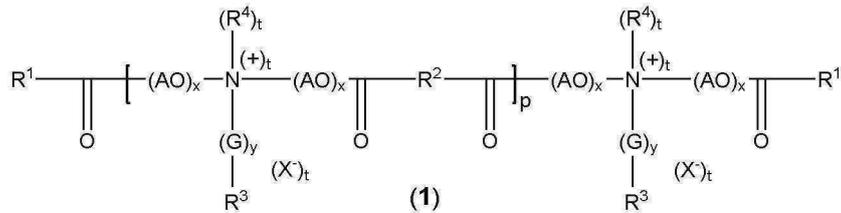
명세서

청구범위

청구항 1

백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법으로서,

- a) 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 제공하는 단계;
- b) 하기 화학식 (1)의 화합물로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종의 포수제(collector agent)를 제공하는 단계;



[식 중,

R¹CO는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기를 나타내고;

R²는

i) 직접 결합,

ii) 1개 이상의 -OH기(들), 1개 이상의 메틸 또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 또는 아릴렌기 또는 이들의 조합에 의해 임의로 치환된 C₁-C₂₀, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬

로 이루어지는 균으로부터 선택되고;

R³은 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T-의 기(여기서,

R⁵는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

w는 0 내지 20의 범위 내의 수이고;

A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기이고;

T는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)로 이루어진 균으로부터 선택되고;

R⁴는 하이드로카빌기 또는 벤질기로 이루어진 균으로부터 선택되고;

AO는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;

X는 알킬화제 R⁴X로부터 유래된 음이온을 나타내고, 여기서 X는 할로젠, 설페이트 또는 카보네이트를 나타내고;

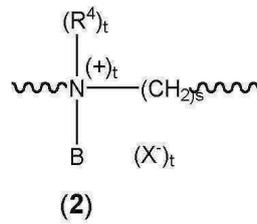
x는 1 내지 20의 범위 내의 수이고;

p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;

t는 0 또는 1이고;

y는 0 또는 1이고;

G는 하기 화학식 (2)의 기를 나타내고:



여기서,

B는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내거나 벤질기를 나타내고;

s는 1, 2 또는 3이고;

R⁴, X 및 t는 상기 정의된 바와 같고;

N⁺는 화학식 (1) 내의 R³에 연결되고;

(CH₂)_s는 화학식 (1) 내의 4차 질소 원자에 연결됨];

c) 수성 환경 중에 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 단계 b)의 상기 포수제를 혼합하여 수성 현탁액을 형성하는 단계;

d) 단계 c)에서 형성된 상기 현탁액을 통해 가스를 통과시키는 단계; 및

e) 단계 d) 후 얻은 상기 수성 현탁액으로부터 불순물을 제거함으로써 상기 백색 안료 함유 생성물을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방법은 상기 불순물을 함유하는 포말 및 상기 백색 안료 함유 생성물을 포함하는 백색 안료 보유 상의 형성을 발생시키는 간접 부유선광 단계를 수반하는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 백색 안료는 백색 광물 안료이거나, 천연 탄산칼슘 또는 중질 탄산칼슘, 탄산칼슘 포함 광물 재료, 백운석, 중정석, 산화알루미늄, 이산화티탄 및 상기의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 백색 광물 안료는 알칼리 토금속 탄산염인, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 철 황화물, 철 산화물, 흑연, 규산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 불순물을 포함하는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 규산염은 석영, 운모, 각섬암, 장석, 점토 광물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 규산염은 회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모릴론석, 활석, 규조토, 해포석 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 백색 색상의 규산염인, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료의 양은 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 99.9중량%, 또는 건조 중량을 기준으로 30 내지 99.7중량%, 또는 60 내지 99.3중량%, 또는 80 내지 99중량%인, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료:불순물의 비율은 건조 중량을 기준으로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1, 또는 건조 중량을 기준으로 30:70 내지 99.7:0.3, 또는 60:40 내지 99.3:0.7, 또는 80:20 내지 99:1인, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 1 내지 1,000 μ m, 또는 3 내지 700 μ m, 또는 5 내지 500 μ m, 또는 10 내지 80 μ m 또는 100 내지 400 μ m의 범위의 중량 중앙치 그레인 직경을 갖는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 화학식 (1)의 화합물은 하기와 같이 규명되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법:

R¹CO는 12개 내지 24개, 또는 14개 내지 24개, 또는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R²는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;

R³은 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T-의 기(여기서,

R⁵는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

w는 0 내지 10, 또는 0 내지 3의 범위 내의 수이고;

A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;

T는 1개 내지 4개의 탄소 원자, 또는 2개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)를 나타내고;

R⁴는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고;

X는 할로겐, 설페이트 또는 카보네이트를 나타내고;

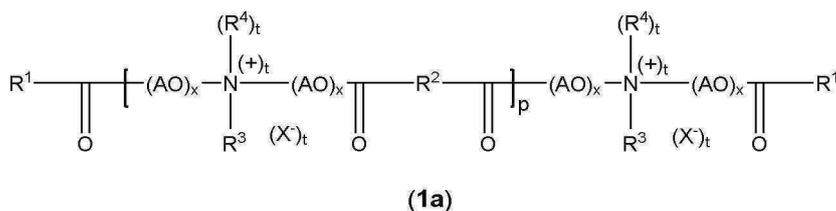
AO는 2개 내지 4개의 탄소 원자, 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;

x는 1 내지 10의 범위 내; 또는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;

p는 1 내지 10의 범위 내, 또는 1 내지 5의 범위 내의 수이다.

청구항 12

제1항에 있어서, 단계 b)에서 제공된 바와 같은 화합물은 하기 화학식 (1a)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법:



[식 중, AO, p, t, x R¹, R², R³, R⁴ 및 X는 제1항에 정의된 바와 같거나, 제11항에 정의된 바와 같음].

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 화학식 (1a)의 화합물은 하기와 같이 규명되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법:

R^1CO 는 12개 내지 24개의 탄소 원자, 또는 14개 내지 24개의 탄소 원자, 또는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^2 는 1개 내지 20개, 또는 1개 내지 10개의 탄소 원자, 또는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;

R^3 은 8개 내지 24개의 탄소 원자, 또는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

R^4 는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

A0는 알킬렌옥시기이고;

X는 알킬화제 R^4X 로부터 유래된 음이온이고;

x는 1 내지 15의 범위 내, 또는 2 내지 10의 범위 내, 또는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;

p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;

t는 0 또는 1이다.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 화학식 (1a)의 화합물은 하기 특징 중 적어도 하나를 보유하는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법:

R^1 은 2-에틸헥산산, n-옥탄산, n-데칸산, n-도데칸산, n-테트라데칸산, n-헥사데칸산, 팔미톨레산, n-옥타데칸산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 도코산산, 테트라코산산, 코코 지방산, 유채씨 지방산, 콩 지방산, 팜로우 지방산, 팜유 지방산, 톨유 지방산, 가돌레산 에루스산, 이들 산의 수소화 형태 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 지방산으로부터 유래되고;

R^2 는 다이카복실산, 다이카복실산 클로라이드, 다이카복실산의 다이에스터, 다이카복실산의 무수물로부터 유래되거나, R^2 는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 글루타콘산, 아디프산, 뮤콘산, 피멜산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 말레산, 푸마르산, 수베르산, 메사콘산, 세바스산, 아젤라산, 타르타르산, 이타콘산, 글루틴산, 시트라콘산, 브라실산, 도데칸다이온산, 트라우마트산, 탑스산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 유래되거나, R^2 는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 타르타르산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 유래되고;

R^3 은 2-에틸헥실아민, 2-프로필헵틸아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, (코코 알킬)-아민, (팜유 알킬) 아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민, 올레일아민, (텔로우 알킬)-아민, (수소화 텔로우 알킬)-아민, (유채씨 알킬)-아민, (콩 알킬)-아민, 에루실 아민, N-(n-데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(n-도데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(코코 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(유채씨 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(콩 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(수소화 텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(에루실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, 아이소트라이데실옥시프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 지방 아민으로부터 유래되고;

R^4 는 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 다이메틸 카보네이트, 벤질 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 요오다이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬화제로부터 유래된다.

청구항 15

제12항에 있어서, 단계 b)의 상기 포수제는 하나 이상의 화학식 (1) 또는 (1a)의 화합물로 이루어진, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 16

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상기 수성 현탁액은 7 내지 10, 또는 7.5 내지 9.5, 또는 8.5 내지 9.0의 pH를 갖는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 17

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 포수제는 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 1 내지 5,000ppm의 양으로, 또는 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 20 내지 2,000ppm의 양으로, 또는 30 내지 1,000ppm의 양으로, 또는 50 내지 800ppm의 양으로 단계 c)에서 첨가되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 18

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상기 수성 현탁액은 상기 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 5 내지 80중량%, 또는 상기 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 10 내지 70중량%, 또는 20 내지 60중량%, 또는 25 내지 55중량%의 고체 함량을 갖는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 1종 이상의 첨가제는 단계 c) 전에, 동안에 또는 후에 상기 수성 현탁액에 첨가되고, 상기 첨가제는 pH 조정제, 용매, 분산제, 다중전해질, 기포제 및 화학식 (1) 또는 (1a)에 따른 포수제 이외의 포수제를 포함하는 군으로부터 선택된, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 20

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 얻은 상기 수성 현탁액은 단계 c) 동안에 또는 단계 c) 후에 또는 단계 c) 동안에 및 후에 분쇄되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 21

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서의 상기 가스는 공기인, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 22

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서의 상기 현탁액은 5 내지 40℃, 또는 10 내지 40℃, 또는 10 내지 30℃, 또는 15 내지 25℃의 온도를 갖는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 23

제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 e)에서 얻어지는 상기 백색 안료 함유 생성물은 단계 e) 전에 또는 단계 e) 후에 또는 단계 e) 전에 및 후에 분산되거나 또는 분쇄되거나 또는 분산 및 분쇄되는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법.

청구항 24

종이, 플라스틱, 페인트, 코팅, 콘크리트, 시멘트, 화장품, 물 처리, 식품, 의약품, 잉크 또는 농업 분야에 사용되거나, 윤전 그라비아(rotogravure) 또는 오프셋 또는 잉크 제트 인쇄 또는 연속 잉크 제트 인쇄 또는 플렉소그래피 또는 전기사진술을 위한 지지체 또는 장식 표면으로서 사용되는, 제1항, 제2항 및 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 백색 안료 함유 생성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법에 관한 것이고, 더 특히 백색 안료 함유 생성물의 제조를 위해 포말 부유선광에 의해 백색 안료 및 불순물을 분리하기 위해 실행된 기술의 분야에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 안료는 일반적으로 파장 선택적 흡수의 결과로서 반사되거나 전송된 광의 색상을 변경시키는 재료로서 공지되어 있다. 이 물리적 공정은 형광, 인광 및 다른 형태의 발광과 다르고, 여기서 재료는 광을 방출한다. 안료는 예를 들어 페인트, 잉크, 플라스틱, 직물, 화장품, 식품 및 다른 재료를 착색하기 위해 사용된다. 사용되는 대부분의 안료는 건조 착색제이고, 보통 미세한 분말로 분쇄된다.

[0003] 백색 안료는 이의 산업 관련성으로 인해 안료의 분야에서 특수 위치를 차지한다. 예를 들어, 유럽에서만 제지 산업에서 매년 백색 안료의 1000만 톤 초과가 사용된다. 백색 안료는 페인트 및 코팅에서 또한 사용된다. 특히 분산 페인트를 제조할 때, 백색 안료는 착색 시스템에서 기본 색상이다.

[0004] 자연 발생 백색 안료를 보통 채굴에 의해 얻는다. 그러나, 일반적으로, 이러한 백색 안료는 예를 들어 회색도(greyness) 또는 황색도(yellowness)와 같은 변색을 유도하는 불순물을 함유한다. 더구나, 이들 불순물은 백색 안료의 특성에 영향을 미치고, 이에 따라 이의 사용에서 상당한 단점을 발생시킬 수 있다. 백색 안료 내의 예를 들어 규산염과 같은 불순물의 많은 양은 마모 특성을 감소시킬 것이다. 따라서, 불순물 및 백색 안료는 불순물에 의해 오염되지 않거나 단지 미미하게 오염되는 백색 안료 함유 생성물을 얻도록 서로로부터 분리되어야 한다.

[0005] 물리-화학 분리에 의해 백색 광물로부터 불순물을 분리하는 것이 선행 기술에 공지되어 있다. 물리-화학 분리 공정은 처음에 변성암 또는 퇴적암을 분쇄하고 이후 수성 환경 중에 생성된 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 종래의 포말 부유선광으로 처리하는 것을 수반한다. 종래의 포말 부유선광은 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 함유하는 수성 현탁액 중에 비표면에 선택적으로 부착하는 가스 버블의 능력의 차이에 기초하여 입자의 물리-화학 분리를 위한 선행 기술에 공지된 매우 다목적의 방법이다. 이후, 부착된 공기 버블을 갖는 백색 안료는 표면으로 운반되고 제거되는 한편, 완전히 습윤된 채 있는 불순물은 액상 중에 머문다.

[0006] 상기 기재된 바대로, 종래의 포말 부유선광의 기본은 백색 안료 및 불순물의 습윤성의 차이이다. 백색 안료는 자연에서 소수성일 수 있지만, 일반적으로 소수화도는 화학 처리에 의해 유도된다. 표면이 소수성에게 하는 화학 처리는 본질적으로 적합한 화합물의 층에 의해 입자 표면을 코팅하는 방법이다.

[0007] 그러나, 종래의 부유선광은 상당한 단점을 가지고, 전에 언급된 바대로, 포수제(collector) 물질로서의 화학 처리는 가스 버블링에 의해 이 입자를 분리하기 위해 백색 안료의 표면이 소수성이 되도록 사용된다. 이 포수제 물질은 백색 안료의 표면에서 흡수되고, 따라서 안료의 특성을 개질시킨다. 그러나, 이 개질은 종이, 플라스틱, 페인트, 코팅, 콘크리트, 시멘트, 화장품, 물 처리, 식품, 의약품, 잉크 및/또는 농업 분야에서의 백색 안료의 하기 사용에서 바람직하지 않을 수 있고, 바람직하게는 백색 안료 함유 생성물은 제지기의 습식 종료 공정에서, 펄프지, 보드, 및/또는 코팅 분야에서, 또는 운전 그라비아 및/또는 오프셋 및/또는 잉크 제트 인쇄 및/또는 연속 잉크 제트 인쇄 및/또는 플렉소그래피 및/또는 전기사진술을 위한 지지체 및/또는 장식 표면으로서 사용된다. 더구나, 원하는 백색 안료의 직접 부유선광은 품질 및 경제적 이유로 불리하다.

[0008] 대안적으로, 백색 안료 및 불순물을 분리하기 위해 리버스/간접 포말 부유선광을 사용하는 것을 고려할 수 있다. 바람직한 백색 안료가 직접적으로 부유하고, 생성된 포말로로부터 수집되는 종래의 부유선광과 반대로, 리버스(간접) 부유선광은 우선적으로 부유하고 제거되는 바람직하지 않은 불순물을 가져서 바람직한 백색 안료와 관련하여 농축된 현탁액을 뒤에 남기는 것이 목표이다. 또한 리버스 부유선광 동안 불순물이 소수성에게 하는 포수제 물질이 사용된다.

[0009] 리버스 포말 부유선광에서 포수제 물질을 사용하는 상응하는 방법은 이미 공지되어 있고, 포수제 물질의 하나의 종류는 에스터쿼터(esterquat)이다.

[0010] US 3,990,966은 분쇄에 의해 방해석 광석을 정제하고, 방해석 광석의 슬러리를 형성하고, 부유선광 물질의 존재 하에 이로부터 불순물의 부유선광에 의해 방해석 슬러리로부터 상기 불순물을 분리하고, 생성된 방해석 슬러리를 분급하고, 증점제에서 분급된 방해석을 침강시키고, 생성물을 건조시키기 위한 습식 공정에 관한 것이다. 부유선광 물질로서, 양이온성 계면활성제는 (a) 1-하이드록시에틸-2-헵타데센일 글라이옥살리딘, (b) 1-하이드록

시에틸-2-알킬이미다졸린 및 (c) 상기 이미다졸린의 염 유도체(여기서, 이미다졸린의 알킬 부분은 상기 계면활성제가 사용된 바대로 액체인 길이의 지방산의 알킬 부분임)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

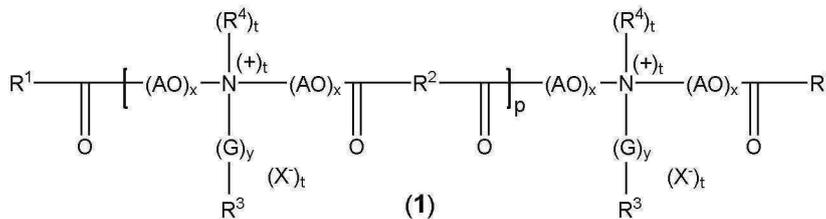
- [0011] CA 1 187 212는 부유선광에 의해 규산염을 함유하는 탄산염 광석을 정제하는 공정에 관한 것이고, 여기서 광석은 불순물을 방출하기에 충분한 분말도(fineness)로 분쇄로 처리된다. 포수제는 하기 4차 아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 양이온성 반응물질이다: a) 포화 또는 불포화 지방족, 노르말 또는 분지형인 알킬 라디칼에서 8개 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 다이메틸 다이알킬; b) 노르말 지방족인 라디칼 알킬에서 10개 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 다이메틸 알킬 벤질; c) 보통 포화 또는 불포화 지방족인 알킬 라디칼에서 12개 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 비스-이미다졸린; d) 4차 아민 a), b) 및 c)로부터 유래된 염.
- [0012] WO 2008/084391 A1은 적어도 하나의 부유선광 단계를 포함하는 탄산칼슘 포함 광물의 정제를 위한 방법에 관한 것으로서, 이 단계는 포수제 물질로서 적어도 1종의 4차 이미다졸린 메토설페이트 화합물을 실행하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] WO 2008/089906 A1은 비설파이드 광물(non-sulphidic mineral) 또는 광석의 부유선광을 위한 공정에 관한 것이고, 여기서 깨진 조각한 광물 또는 광석은 물 및 포수제와 혼합되어 현탁액을 형성한다. 공기는 시약 시스템, 및 맥석을 포함하는 부유선광 잔류물과 함께 이 내부에 형성된 상기 비설파이드 광물 또는 광석을 함유하는 부유선광된 기포의 존재 하에 현탁액으로 도입되고, 여기서 개선은 알칸올아민을 모노카복실산 및 다이카복실산의 혼합물과 반응시키고 임의로 알콕실화 후 생성된 에스터를 공지된 방식으로 4급화함으로써 얻을 수 있는 중합체 에스터쿼터를 포수제로서 사용하는 것을 포함한다.
- [0014] WO 2011/147855 A2는 포말 부유선광 공정에서의 포수제로서의 중합체 4차 에스터 생성물의 용도, 중합체 4차 에스터를 사용하는 포말 부유선광에 대한 방법, 그 자체의 중합체 4차 에스터 및 중합체 4차 에스터의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0015] WO 2010/051895 A1은, 규산염 부유선광에서의 포수제로서의 광석의 1톤당 10 내지 5,000g의 분량으로, A) 암모니아 질소 원자에 결합된 적어도 하나의 유기 라디칼을 포함하고, 임의로 이중원자를 포함하고, 1개 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 4차 암모니아 화합물, 및 B) 화학식 (I)의 적어도 하나의 아민 알콕실레이트 에스터 또는 이의 염(여기서, A, B는 서로 독립적으로 C2- 내지 C5-알킬렌 라디칼 R1, C8- 내지 C24-알킬 라디칼 또는 알켄일 라디칼이고, R2, R3, R4는 서로 독립적으로 H 또는 C8- 내지 C24-아실 라디칼이고(라디칼 R2, R3 또는 R4 중 적어도 하나가 C8- 내지 C24-아실 라디칼을 나타낸다는 가정으로), x, y, z는 서로 독립적으로 0 내지 50의 정수를 나타냄(x + y + z가 1 내지 100의 정수라는 가정으로))의 조성물의 용도에 관한 것이다.
- [0016] EP 2 659 028 A1은 금속 표면에 대한 부식 저해제로서의 화학식 R1COOH(I)을 갖는 지방산, 또는 산의 혼합물 및 화학식 (IIa) 또는 (IIb)를 갖는 다이카복실산 또는 이의 유도체와 화학식 (III)을 갖는 알콕실화 지방 아민 또는 부분 또는 완전 4급화된 이의 유도체와의 반응에 의해 얻을 수 있는 생성물의 용도(임의로 지방산, 다이카복실산 및 알콕실화 지방 아민 사이의 상기 반응은 추가의 반응 단계가 후행하고, 여기서 질소 원자의 일부 또는 전부는 알킬화제 R5X에 의한 반응에 의해 4급화됨)에 관한 것이다.
- [0017] US 5,720,873은 포말-부유선광 공정이 특정한 양이온성 포수제의 존재 하에 수행되는 탄산칼슘 광석 함유 규산염 불순물을 세정하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] AU 2167883 A는 1mol의 알칸올아민(I)을 0.8mol 이상의 이러한 생성물의 지방산 또는 지방산 에스터, 또는 산 유도체에 의해 축합시킴으로써 형성된 생성물을 포함하는 컨디셔너 및 연료 오일 포수제를 함유하는 수성 매질 중에 실행된 크기화된 석탄의 포말 부유선광에 관한 것이다.
- [0019] WO 00/62937 A1은 규산염이 특정한 4차 암모늄 화합물을 함유하는 포수제의 존재 하에 철 광석으로부터 분리되는 포말 부유선광 공정에 관한 것이다. 이 포수제는 포말 생성물에서 규산염을 농축시키도록 높은 선택도를 갖는 한편, 철 광물의 높은 수율은 하부 농축물 또는 농축물들 중에 유지된다.
- [0020] WO 97/26995 A1은 비설파이드 광물의 부유선광을 위한 조제로서의 소위 4차 에스터의 용도에 관한 것이다.
- [0021] US 4,995,965는 리버스 부유선광에 의해 광석으로부터의 규산염 불순물의 제거에 의해 탄산칼슘 광석을 정제하는 공정에 관한 것이다. 상기 공정은 특정한 포수제를 사용함으로써 탄산칼슘 생성물의 높은 수율 및 낮은 산 불용성 함량을 달성한다.
- [0022] CN 101337204 A는 규산염 광물 부유선광에서의 바이-4차 암모늄 화합물, 및 보크사이트 또는 함철암 리버스 부

유선광 탈규소화에서 특정한 바이-4차 암모늄 화합물을 적용하는 특정한 포수제에 관한 것이다.

- [0023] CN 101816981 A는 특정한 환경 친화적인 아민 양이온성 포수제 및 이의 사용 방법에 관한 것이다.
- [0024] EP 1 584 674 A1은 a) 에스터쿼터 화합물; b) 유기 용매; c) 물; d) pH 변형제를 포함하는 더 낮은 온도에서 직물 연화제의 제조에 적합한 에스터쿼터 농축물에 관한 것이다.
- [0025] EP 1 806 392 A1은 특정한 에스터쿼터 또는 특정한 에스터쿼터의 혼합물을 함유하는 수성 조성물에 관한 것이다.
- [0026] EP 1 876 224 A1은 50중량% 미만의 특정한 에스터쿼터 화합물을 함유하는 안정하고 균일한 점성 연화제 제제에 관한 것이다.
- [0027] US 2005/0189113 A1은 산 유체 및 에스터 함유 4차 암모늄 화합물("에스터쿼터")을 포함하는 산성 처리 유체 및 이의 사용의 방법에 관한 것이다.
- [0028] EP 2 700 680 A1은 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 공정에 관한 것이다. 백색 안료 함유 생성물은 특정한 포수제 물질을 사용하여 포말 부유선광을 통해 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료로부터 얻어진다.
- [0029] 그러나, 리버스 포말 부유선광에 의해 생성물을 제조하기 위한 선행 기술 방법은 다수의 단점을 갖는다. 이러한 포수제 물질의 사용은 매우 비싸다. 추가로, 많은 공지된 포수제 물질은 리버스 포말 부유선광 공정에서 비제어된 포말을 발생시킨다. 더구나, 많은 리버스 포말 부유선광 공정은 이들이 선택적이고, 즉 원하는 생성물의 상당한 부분이 불순물과 함께 부유선광한다는 점에서 제한된다. 또한, 현재까지 사용된 아주 많은 수의 포수제 물질은 수생적(aquatic) 및 환경적 독성인 것으로 생각된다. 공지된 포수제 물질의 추가의 단점은 이것이 부유선광 조건 하에 분해되고 이에 의해 효율을 느슨하게 한다는 점이다.
- [0030] 따라서, 부유선광에 의해 백색 안료를 제조하기 위한 개선된 방법에 대한 수요가 존재하고, 방법은 공지된 방법과 관련된 상기 기재된 문제를 회피하거나 감소시킨다. 백색 안료 및 불순물 함유 재료로부터 백색 안료를 제조하기 위한 이러한 개선된 방법은 특히 취급하기 쉽고 생태학적 방법이어야 한다. 또한, 유효성은 성공적이어야 한다. 상기 목적 중 적어도 몇몇은 본 발명에 의해 해결된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 일 양태에 따르면, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법이 제공된다:
- [0032] a) 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 제공하는 단계;
- [0033] b) 하기 화학식 (1)의 화합물로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종의 포수제 물질을 제공하는 단계:



- [0034]
- [0035] [식 중,
- [0036] R¹CO는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기를 나타내고;
- [0037] R²는
- [0038] i) 직접 결합,
- [0039] ii) 1개 이상의 -OH기(들), 1개 이상의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 임의로 치환된 C₁-C₂₀, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬, 바람직하게는,

[0040] A) 1개 내지 20개, 더 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 가장 바람직하게는 치환된 알킬렌 라디칼(여기서, 상기 치환된 알킬렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 1개 또는 2개의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 치환됨), 또는

[0041] B) 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알켄일렌 라디칼, 가장 바람직하게는 치환된 알켄일렌 라디칼(여기서, 상기 치환된 알켄일렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 1개 또는 2개의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 치환됨)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0042] R³은 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T-의 기(여기서,

[0043] R⁵는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

[0044] w는 0 내지 20의 범위 내의 수이고;

[0045] A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기이고;

[0046] T는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0047] R⁴는 하이드로카빌기 또는 벤질기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0048] A0는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;

[0049] X는 알킬화제 R⁴X로부터 유래된 음이온을 나타내고, 여기서 X는 할로젠, 설페이트 또는 카보네이트를 나타내고;

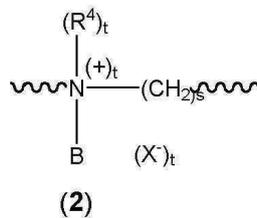
[0050] x는 1 내지 20의 범위 내의 수이고;

[0051] p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;

[0052] t는 0 또는 1이고;

[0053] y는 0 또는 1이고;

[0054] G는 하기 화학식 (2)의 기를 나타내고:



[0055]

[0056] 여기서,

[0057] B는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내거나 벤질기를 나타내고;

[0058] s는 1, 2 또는 3이고;

[0059] R⁴, X 및 t는 상기 정의된 바와 같고;

[0060] N⁺는 화학식 (1) 내의 R³에 연결되고;

[0061] (CH₂)_s는 화학식 (1) 내의 4차 질소 원자에 연결됨];

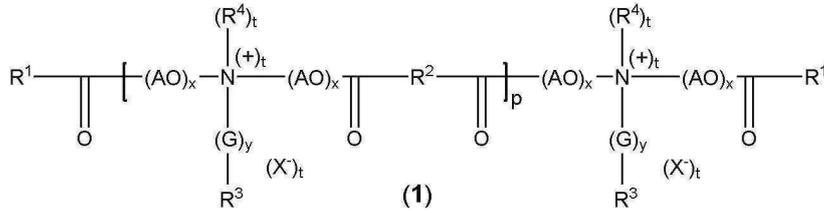
[0062] c) 수성 환경 중에 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 단계 b)의 상기 포수제 물질을 혼합하여 수성 현탁액을 형성하는 단계;

[0063] d) 단계 c)에서 형성된 현탁액을 통해 가스를 통과시키는 단계; 및

[0064] e) 단계 d) 후 얻은 수성 현탁액으로부터 백색 안료 보유 상을 제거함으로써 백색 안료 함유 생성물을 회수하는

단계.

[0065] 본 발명자들은 놀랍게도 상기 언급된 포수제 물질이 백색 안료의 표면보다 불순물의 표면에 훨씬 더 효과적으로 결합하므로 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 적어도 1종의 화학식 (1)에 따른 포수제 물질로부터 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법이 유리하다는 것을 발견하였다:



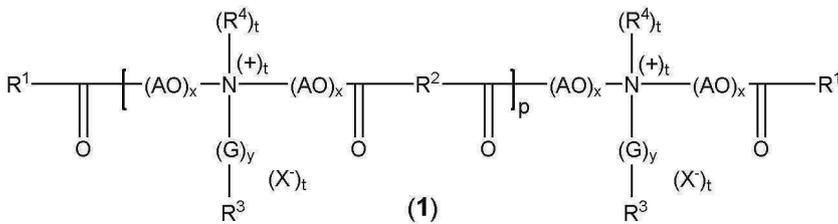
[0066] 더구나, 본 발명에 따른 포수제 물질은 높은 안정성을 나타내고, 부유선광 조건 하에 중대한 양으로 분해되지 않는다.

[0068] 따라서, 본 발명의 부유선광 공정은 공지된 선행 기술 공정과 비교하여 매우 효과적이다. 더구나, 본 발명의 부유선광 공정은 사용된 포수제 물질이 공지된 선행 기술의 포수제 물질과 비교하여 덜 독성이므로 매우 생태학적이다. 본 발명의 공정으로부터 얻은 백색 안료 함유 생성물은 양호한 휘도를 나타내고, 낮은 황색도를 갖는다.

[0069] 본 발명의 제2 양태는 종이, 플라스틱, 페인트, 코팅, 콘크리트, 시멘트, 화장품, 물 처리, 식품, 의약품, 잉크 및/또는 농업 분야에서의 본 발명의 공정에 의해 얻은 백색 안료 보유 상의 용도에 관한 것이다. 백색 안료 함유 생성물은 바람직하게는 제지기의 습식 종료 공정에서, 쉼터지, 보드, 및/또는 코팅 분야에서, 또는 윤전 그라비아(rotogravure) 및/또는 오프셋 및/또는 잉크 제트 인쇄 및/또는 연속 잉크 제트 인쇄 및/또는 플렉소그래피 및/또는 전기사진술을 위한 지지체 및/또는 장식 표면으로서 사용된다.

[0070] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법이 제공된다:

- [0071] a) 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 제공하는 단계;
- [0072] b) 하기 화학식 (1)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 포수제 물질을 제공하는 단계:



[0073] [식 중,
 [0074] R¹CO는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기를 나타내고;

[0076] R²는 직접 결합, 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 치환된 알킬렌 라디칼(여기서, 상기 알킬렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및 아틸렌기에 의해 치환됨)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0077] R³은 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T의 기(여기서,

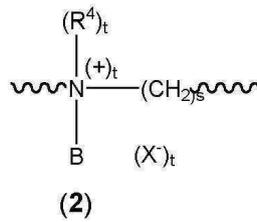
[0078] R⁵는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

[0079] w는 0 내지 20의 범위 내의 수이고;

[0080] A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기이고;

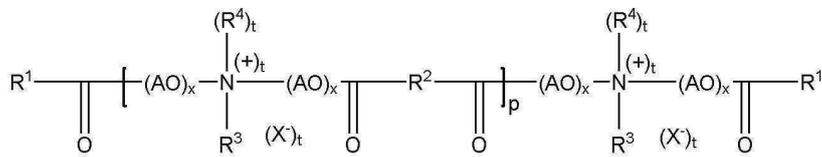
[0081] T는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

- [0082] R^4 는 하이드로카빌기 또는 벤질기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0083] A0는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;
- [0084] X는 알킬화제 R^4 X로부터 유래된 음이온을 나타내고;
- [0085] x는 1 내지 20의 범위 내의 수이고;
- [0086] p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;
- [0087] t는 0 또는 1이고;
- [0088] y는 0 또는 1이고;
- [0089] G는 하기 화학식 (2)의 기를 나타내고;



- [0090]
- [0091] 여기서,
- [0092] B는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내거나 벤질기를 나타내고;
- [0093] s는 1, 2 또는 3이고;
- [0094] R^4 , X 및 t는 상기 정의된 바와 같고;
- [0095] N^+ 는 화학식 (1) 내의 R^3 에 연결되고;
- [0096] $(\text{CH}_2)_s$ 는 화학식 (1) 내의 4차 질소 원자에 연결됨];
- [0097] c) 수성 환경 중에 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 단계 b)의 상기 포수제 물질을 혼합하여 수성 현탁액을 형성하는 단계;
- [0098] d) 단계 c)에서 형성된 현탁액을 통해 가스를 통과시키는 단계; 및
- [0099] e) 단계 d) 후 얻은 수성 현탁액으로부터 백색 안료 보유 상을 제거함으로써 백색 안료 함유 생성물을 회수하는 단계.
- [0100] 본 발명의 유리한 실시형태는 상응하는 하위청구항에 정의되어 있다.
- [0101] 일 실시형태에 따르면, 상기 방법은 백색 안료 함유 생성물에 의한 불순물 및 백색 안료 보유 상을 함유하는 포말의 형성을 발생시키는 간접 부유선광 단계를 수반한다.
- [0102] 또 다른 실시형태에 따르면, 백색 안료는 바람직하게는 천연 탄산칼슘 또는 중질 탄산칼슘, 탄산칼슘 포함 광물 재료, 백운석, 중정석, 산화알루미늄, 이산화티탄 및 상기의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 백색 광물 안료이다.
- [0103] 또 다른 실시형태에 따르면, 백색 광물 안료는 알칼리 토금속 탄산염, 바람직하게는 탄산칼슘, 가장 바람직하게는 중질 탄산칼슘(GCC)이다.
- [0104] 또 다른 실시형태에 따르면, 백색 안료 함유 재료는 철 황화물, 철 산화물, 흑연, 규산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 불순물을 포함한다. 규산염은 석영, 운모, 각섬암, 장석, 점토 광물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 석영이다.
- [0105] 또 다른 실시형태에 따르면, 규산염은 규회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모릴론석, 활석, 규조토, 해포석 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 백색 색상의 규산염이다.

- [0106] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료의 양은 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 99.9중량%, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 30 내지 99.7중량%, 더 바람직하게는 60 내지 99.3중량%, 가장 바람직하게는 80 내지 99중량%이다.
- [0107] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료:불순물의 비율은 건조 중량을 기준으로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 30:70 내지 99.7:0.3, 더 바람직하게는 60:40 내지 99.3:0.7, 가장 바람직하게는 80:20 내지 99:1이다.
- [0108] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 1 내지 1,000 μ m, 바람직하게는 3 내지 700 μ m, 더 바람직하게는 5 내지 500 μ m, 가장 바람직하게는 10 내지 80 μ m 또는 100 내지 400 μ m의 범위의 중량 중앙치 그레인 직경을 갖는다.
- [0109] 훨씬 또 다른 실시형태에 따르면, 화학식 (1)의 화합물은 하기와 같이 정의된다:
- [0110] R¹CO는 12개 내지 24개, 바람직하게는 14개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0111] R²는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;
- [0112] R³은 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T-의 기(여기서,
- [0113] R⁵는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;
- [0114] w는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 3의 범위 내의 수이고;
- [0115] A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;
- [0116] T는 1개 내지 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)를 나타내고;
- [0117] R⁴는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고;
- [0118] X는 할로겐, 설페이트 또는 카보네이트를 나타내고;
- [0119] AO는 2개 내지 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;
- [0120] x는 1 내지 10의 범위 내; 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;
- [0121] p는 1 내지 10의 범위 내, 바람직하게는 1 내지 5의 범위 내의 수이다.
- [0122] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 b)에서 제공된 바와 같은 화합물은 화학식 (1a)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:



(1a)

- [0123]
- [0124] [식 중, AO, p, t, x R¹, R², R³, R⁴ 및 X는 제1 실시형태에 정의된 바와 같고, 바람직하게는 이전의 실시형태에 정의된 바와 같음].
- [0125] 훨씬 또 다른 실시형태에 따르면, 화학식 (1a)의 화합물은 하기와 같이 규명된다:
- [0126] R¹CO는 12개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 14개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0127] R²는 1개 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 2개 내지 6개의

탄소 원자, 가장 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;

- [0128] R^3 은 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;
- [0129] R^4 는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기, 바람직하게는 1개 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고, 더 바람직하게는 메틸기이고;
- [0130] A0는 알킬렌옥시기, 바람직하게는 에톡시기이고;
- [0131] X는 알킬화제 R^4 X로부터 유래된 음이온; 바람직하게는 클로라이드 또는 설페이트이고;
- [0132] x는 1 내지 15의 범위 내, 바람직하게는 2 내지 10의 범위 내, 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;
- [0133] p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;
- [0134] t는 0 또는 1, 바람직하게는 1이다.
- [0135] 또 다른 실시형태에 따르면, 화학식 (1a)의 화합물은 하기 특징 중 적어도 하나를 보유한다:
- [0136] R^1 은 2-에틸헥산산, n-옥탄산, n-데칸산, n-도데칸산, n-테트라데칸산, n-헥사데칸산, 팔미톨레산, n-옥타데칸산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 도코산산, 테트라코산산, 코코 지방산, 유채씨 지방산, 콩 지방산, 텔로우 지방산, 팜유 지방산, 툴유 지방산, 가돌레산 에루스산, 이들 산의 수소화 형태 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 지방산, 바람직하게는 텔로우 지방산으로부터 유래되고;
- [0137] R^2 는 다이카복실산, 다이카복실산 클로라이드, 다이카복실산의 다이에스터, 다이카복실산의 무수물로부터 유래되고, 바람직하게는 R^2 는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 글루타콘산, 아디프산, 뮌콘산, 피멜산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 말레산, 푸마르산, 수베르산, 메사콘산, 세바스산, 아젤라산, 타르타르산, 이타콘산, 글루틴산, 시트라콘산, 브라실산, 도데칸다이온산, 트라우마르산, 탐스산(thapsic acid), 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 유래되고, 더 바람직하게는 R^2 는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 타르타르산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물, 가장 바람직하게는 아디프산으로부터 유래되고;
- [0138] R^3 은 2-에틸헥실아민, 2-프로필헵틸아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, (코코 알킬)-아민, (팜유 알킬) 아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민, 올레일아민, (텔로우 알킬)-아민, (수소화 텔로우 알킬)-아민, (유채씨 알킬)-아민, (콩 알킬)-아민, 에루실 아민, N-(n-데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(n-도데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(코코 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(유채씨 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(콩 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(수소화 텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(에루실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, 아이소트라이데실옥시프로필아민 및 이들의 혼합물, 바람직하게는(코코 알킬)-아민 또는 (텔로우 알킬)-아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 지방 아민으로부터 유래되고;
- [0139] R^4 는 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 다이메틸 카보네이트, 벤질 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 요오다이드, 바람직하게는 다이메틸 설페이트 또는 메틸 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬화제로부터 유래된다.
- [0140] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 b)의 포수제 물질은 1종 이상의 화학식 (1) 및/또는 (1a)의 화합물로 이루어진다.
- [0141] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 7 내지 10, 바람직하게는 7.5 내지 9.5, 더 바람직하게는 8.5 내지 9.0의 pH를 갖는다.
- [0142] 또 다른 실시형태에 따르면, 포수제 물질은 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 1 내지 5,000ppm의 양으로, 바람직하게는 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 건조 중

량을 기준으로 20 내지 2,000ppm의 양으로, 더 바람직하게는 30 내지 1,000ppm의 양으로, 가장 바람직하게는 50 내지 800ppm의 양으로 단계 c)에서 첨가된다.

- [0143] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 5 내지 80중량%, 바람직하게는 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 10 내지 70중량%, 더 바람직하게는 20 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 55중량%의 고체 함량을 갖는다.
- [0144] 또 다른 실시형태에 따르면, 1종 이상의 첨가제는 단계 c) 전에, 동안에 또는 후에 수성 현탁액에 첨가되고, 첨가제는 pH 조정제, 용매, 분산제, 다중전해질, 기포제 및 화학식 (1) 및/또는 (1a)에 따른 포수제 물질 이외의 포수제 물질을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0145] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 단계 c) 동안에 및/또는 후에 분쇄된다.
- [0146] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 d) 중의 가스는 공기이다.
- [0147] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 d) 중의 현탁액은 5 내지 40℃, 바람직하게는 10 내지 40℃, 더 바람직하게는 10 내지 30℃, 가장 바람직하게는 15 내지 25℃의 온도를 갖는다.
- [0148] 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 e)로부터 얻은 백색 안료 보유 상은 단계 e) 전에 및/또는 후에 분산 및/또는 분쇄되고, 바람직하게는 적어도 1종의 분산제 및/또는 적어도 1종의 분쇄 조제 물질의 존재 하에 분산 및/또는 분쇄된다.
- [0149] 또 다른 실시형태에 따르면, 백색 안료 함유 생성물은 건조 중량을 기준으로 적어도 95중량%, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 적어도 98중량%, 더 바람직하게는 적어도 99중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99.9중량%의 백색 안료를 포함한다.
- [0150] 본 발명의 의미에서 "안료"는 한정된 화학 조성 및 특징적인 결정질 구조를 갖는 고체 착색제 재료이다. 안료는 무기 안료일 수 있다. 안료는 합성 또는 천연 안료일 수 있다. 더구나, 안료는 물 중에 불용성이고, 이에 따라 이들이 물과 접촉할 때 현탁액을 생성시킨다.
- [0151] 본 발명의 의미에서 "백색 안료"는 일광에 의해 조명될 때 백색 외관을 갖는 안료이다.
- [0152] 본 발명의 의미에서 "백색 광물 안료"는 천연으로 얻어질 수 있는 무기 백색 안료이고, 구체적으로 천연 탄산칼슘 또는 중질 탄산칼슘(특히 석회석, 백악, 대리석, 방해석), 탄산칼슘 포함 광물 재료(광물의 중량을 기준으로 CaCO₃의 70중량% 최소 함량을 가질 수 있음), 백운석, 중정석, 산화알루미늄, 이산화티탄 및 상기의 혼합물을 포함한다.
- [0153] 본 발명의 의미에서 "알칼리 토금속 탄산염"은 적어도 1종의 알칼리 토금속 양이온을 포함하는 탄산염이다. 본 발명에 따른 알칼리 토금속은 베릴륨 Be²⁺, 마그네슘 Mg²⁺, 칼슘 Ca²⁺, 스트론튬 Sr²⁺, 바륨 Ba²⁺ 및 라듐 Ra²⁺이다.
- [0154] 본 발명의 의미에서 "탄산칼슘"은 천연 탄산칼슘을 포함하고, 중질 탄산칼슘(GCC)일 수 있다.
- [0155] 본 발명의 의미에서 "천연 탄산칼슘"은 천연 공급원, 예컨대 대리석, 석회석 또는 백악으로부터 얻은 탄산칼슘(방해석)이다.
- [0156] 본 발명의 의미에서 "중질 탄산칼슘"(GCC)은 습식 및/또는 건식 처리, 예컨대 분쇄, 스크리닝 및/또는 예를 들어 사이클론 또는 분류기에 의한 분별화를 통해 공정처리된 천연 탄산칼슘이다.
- [0157] 본 발명의 의미에서 "불순물"은 원하는 백색 안료의 화학 조성과 다른 물질이다.
- [0158] 본 발명의 의미에서 "포수제 물질"은 화학흡착 또는 물리흡착에 의해 구상된 입자에 의해 흡착된 화학 화합물이다. 포수제 물질은 불순물의 표면이 더 소수성 있게 한다.
- [0159] 본 발명의 의미에서 "가스"는 용기 내의 물질의 양과 무관하게 중력의 존재 하에서도 용기 내에 보유되고 균일한 밀도를 획득하는 용기의 형상에 정합하는 물질의 샘플이다. 용기에 정합하지 않으면, 중기로도 공지된 가스 물질은 공간으로 분산될 것이다. 용어 가스는 이 특성을 갖는 물질의 상태 또는 조건을 참조하여 또한 사용된다. 가스는 일정한 불규칙 이동으로 있는 분자로 이루어진다. 본 발명에 따라, 화합물은 실온(20±2℃)에서 및 표준 대기압(101 325Pa 또는 1.01325bar)에서 가스 상태이어야 한다.

- [0160] 본 발명의 의미에서 "현탁액" 또는 "슬러리"는 수성 매질 중에 비용해된 고체, 및 임의로 추가의 첨가제를 포함하고, 보통 많은 양의 고체를 함유하고, 이에 따라 더 점성이고, 수성 매질보다 더 높은 밀도를 가질 수 있어서 현탁액을 지지한다.
- [0161] 본 명세서에서 미세한(즉, $5\mu\text{m}$ 미만의 d_{50}) 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 "입자 크기"는 입자 크기 d_k 의 이의 분포에 의해 기재된다. 여기서, 값 d_k 는 입자의 x 중량%가 d_k 미만의 직경을 갖는 직경을 나타낸다. 이것은 예를 들어 d_{20} 값이 모든 입자의 20중량%가 그 입자 크기보다 작은 입자 크기라는 것을 의미한다. d_{50} 값은 이에 따라 중량 중앙치 입자 크기이고, 즉 모든 그레이의 50중량%는 이 입자 크기보다 더 크고, 남은 50중량%는 이 입자 크기보다 작다. 본 발명의 목적을 위해, 미세한(즉, $5\mu\text{m}$ 미만의 d_{50}) 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 입자 크기는, 달리 표시되지 않은 한, 중량 중앙치 입자 크기 d_{50} 으로 기재된다. d_{98} 값은 모든 입자의 98중량%가 그 입자 크기보다 작은 입자 크기이다. 미세한 입자 크기(즉, $5\mu\text{m}$ 미만의 d_{50})는 Micromeritics Instrument Corporation의 Sedigraph(상표명) 5100 또는 5120 장치를 사용함으로써 결정된다. 상기 방법 및 장치는 숙련자에게 공지되고 있고, 충전제 및 안료의 입자 크기를 결정하기 위해 흔히 사용된다. 측정은 0.1중량% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 수용액 중에 수행된다. 샘플을 고속 교반기를 사용하여 분산시키고 음파처리한다.
- [0162] 본 명세서에서 조악한(즉, $5\mu\text{m}$ 초과 d_{50}) 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 "입자 크기"는 입자 크기 d_k 의 이의 분포에 의해 기재된다. 여기서, 값 d_k 는 입자의 x 중량%가 d_k 미만의 직경을 갖는 직경을 나타낸다. 이것은 예를 들어 d_{20} 값이 모든 입자의 20중량%가 그 입자 크기보다 작은 입자 크기라는 것을 의미한다. d_{50} 값은 이에 따라 중량 중앙치 입자 크기이고, 즉 모든 그레이의 50중량%는 이 입자 크기보다 더 크고, 남은 50중량%는 이 입자 크기보다 작다. 본 발명의 목적을 위해, 조악한(즉, $5\mu\text{m}$ 초과 d_{50}) 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 입자 크기는, 달리 표시되지 않은 한, 중량 중앙치 입자 크기 d_{50} 으로 기재된다. d_{98} 값은 모든 입자의 98중량%가 그 입자 크기보다 작은 입자 크기이다. 조악한 입자 크기(즉, $5\mu\text{m}$ 초과 d_{50})는 회사 Malvern(영국)으로부터의 Malvern Mastersizer 2000 Laser Diffraction System을 사용함으로써 결정된다. 측정에 의해 얻은 원 데이터는 1.57의 한정된 RI(입자 굴절률) 및 0.005의 iRI(흡수 지수)에 의해 미 이론(Mie theory) 및 Malvern Application Software 5.60을 이용하여 분석된다. 측정은 수성 분산액에 의해 수행된다. 이 목적을 위해, 샘플을 고속 교반기를 사용하여 분산시킨다. 중량 결정된 입자 크기 분포는 모든 입자의 밀도가 동일한 경우 용적 결정된 입자 크기에 상응할 수 있다.
- [0163] 본 발명의 의미에서 탄산칼슘 생성물의 "비표면적(SSA)"은, 벌크 샘플의 질량으로 나눈, 존재하는 입자의 모든 분포를 대표하는, 벌크 건조 샘플의 고체 표면적으로 정의된다. 본 명세서에 사용된 바와 같은, 비표면적은 BET 등온선(ISO 9277:2010)을 이용하여 흡착에 의해 측정되고, m^2/g 로 기재된다.
- [0164] 본 발명의 의미에서 "종래의 부유선광 공정" 또는 "직접 부유선광 공정"은 원하는 백색 안료가 직접적으로 부유선광되고, 제조된 포말로부터 수집되어서 불순물을 함유하는 현탁액을 남기는 부유선광 공정이다.
- [0165] 본 발명의 의미에서 "리버스 부유선광 공정" 또는 "간접 부유선광 공정"은 불순물이 직접적으로 부유선광되고, 제조된 포말로부터 수집되어서 원하는 백색 안료를 함유하는 현탁액을 남기는 부유선광 공정이다.
- [0166] 본 발명의 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법은 적어도 1종의 "백색 안료 및 불순물 함유 재료" 및 적어도 1종의 본 발명의 포수제 물질의 제공을 수반한다. 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 상기 포수제 물질은 수성 환경에서 혼합되어 수성 현탁액을 형성한다. 혼합 후에 또는 동안에 가스는 얻은 수성 현탁액을 통해 통과하고, 백색 안료 함유 생성물은 현탁액을 통해 가스를 통과시킨 후 얻은 수성 현탁액으로부터 백색 안료 보유 상을 제거함으로써 회수된다.
- [0167] 하기에서, 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법의 상세내용 및 바람직한 실시형태는 더 자세히 기재될 것이다. 이 실시형태 또는 상세내용이 본 발명의 공정에 의해 얻은 백색 안료 함유 생성물 및 본 발명의 방법에 의해 또한 얻은 백색 안료 보유 상의 본 발명의 용도에 또한 적용되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0168] 백색 안료 및 불순물 함유 재료
- [0169] 본 발명의 방법의 단계 a)는 적어도 1종의 백색 안료 및 광물을 포함하는 불순물의 제공에 관한 것이다.
- [0170] 본 발명의 의미에서 백색 안료는 일광에 의해 볼 때 백색 외관을 갖는 안료이다. 백색 안료의 백색 성질은 안료

-공기 계면에서 가시광선의 비선택적인 광 산란과 조합되어 비교적 낮은 광 흡수에 주로 기초한다. 본 발명에 따른 백색 안료는 천연으로 및 합성으로 얻을 수 있는 무기 백색 안료이고, 구체적으로 천연 탄산칼슘 또는 중질 탄산칼슘(특히 석회석, 백악, 대리석, 방해석), 탄산칼슘 포함 광물 재료(광물의 중량을 기준으로 CaCO₃의 50중량% 최소 함량을 가질 수 있음), 백운석, 중정석, 산화알루미늄, 이산화티탄 및 상기의 혼합물을 포함한다.

[0171] 백색 안료는 백색 광물 안료일 수 있다. 본 발명의 의미에서 백색 광물 안료는 천연으로 얻어질 수 있는 무기 백색 안료이다. 상기 언급된 천연 탄산칼슘 또는 중질 탄산칼슘(특히 석회석, 백악, 대리석, 방해석), 탄산칼슘 포함 광물 재료(광물의 중량을 기준으로 CaCO₃의 50중량% 최소 함량을 가질 수 있음), 백운석, 중정석, 및 상기의 혼합물 이외에, 백색 광물 안료는 산화알루미늄 Al₂O₃ 함유 광물, 예를 들어 입방정계 구조를 갖는 γ -Al₂O₃ 및 능면체(삼방정계) 구조를 갖는 α -Al₂O₃을 포함한다. 추가로, 산화알루미늄 함유 광물은 보통 디아오위다오이트(diaoyudaorit)로 공지된 Na₂O • 11Al₂O₃ 중의 나트륨 등과 같은 다른 원소를 포함할 수 있다. 본 발명의 다른 백색 광물 안료는 이산화티탄 TiO₂ 함유 광물, 예를 들어 금홍석, 예추석 또는 판티탄석이다. 추가로 백색 광물 안료는 백색 산화물 광물, 예컨대 황산바륨(BaSO₄), 산화아연(ZnO), 이산화지르코늄(ZrO₂) 또는 이산화티탄(SnO₂), 또는 백색 황산염 광물 및 백색 황화물 광물, 예컨대 황화아연(ZnS) 또는 탄산납(PbCO₃)이다.

[0172] 바람직하게는, 백색 광물 안료는 알칼리 토금속 탄산염이다.

[0173] 본 발명의 의미에서 알칼리 토금속 탄산염은 적어도 1종의 알칼리 토금속 양이온을 포함하는 탄산염이다. 본 발명에 따른 알칼리 토금속은 베릴륨 Be²⁺, 마그네슘 Mg²⁺, 칼슘 Ca²⁺, 스트론튬 Sr²⁺, 바륨 Ba²⁺ 및 라듐 Ra²⁺이고, 바람직하게는 마그네슘 및 칼슘이다. 본 발명의 의미에서 알칼리 토금속 탄산염은 예를 들어 탄산베릴륨, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산바륨 또는 탄산라듐이다.

[0174] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 알칼리 토금속 탄산염은 적어도 1종의 알칼리 토금속, 예를 들어 칼슘으로 이루어진다. 알칼리 토금속 탄산염은 대안적으로 예를 들어 칼슘 및 마그네슘과 같은 2개의 알칼리 토금속의 혼합물로 이루어질 수 있고, 이에 따라 알칼리 토금속 탄산염은 칼슘 탄산마그네슘, 예를 들어 백운석일 수 있다. 알칼리 토금속 탄산염은 2개 이상의 알칼리 토금속의 혼합물을 포함할 수 있다. 추가로, 알칼리 토금속 탄산염은 예를 들어 게이뤼삭석 중의 나트륨(나트륨 칼슘 카보네이트)과 같은 추가의 양이온을 포함할 수 있다.

[0175] 백색 안료는 1종 초과 알칼리 토금속 탄산염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 백색 안료는 1종의 탄산마그네슘 및 1종의 탄산칼슘을 포함할 수 있다. 대안적으로, 백색 안료는 오직 1종의 알칼리 토금속 탄산염으로 이루어질 수 있다.

[0176] 백색 안료는 2종 이상의 백색 광물 안료의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 백색 안료는 이산화알루미늄, 이산화티탄, 황산바륨, 산화아연, 이산화지르코늄 또는 이산화티탄, 백색 황산염 또는 황화물 광물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 알칼리 토금속 탄산염 및 무기 백색 안료를 포함할 수 있다.

[0177] 바람직하게는, 알칼리 토금속 탄산염은 탄산칼슘일 수 있다.

[0178] 탄산칼슘 또는 천연 탄산칼슘은 퇴적암, 예컨대 석회암 또는 백악으로부터, 또는 변성 대리석암으로부터 채굴된 탄산칼슘의 자연 발생 형태인 것으로 이해된다. 탄산칼슘은 결정 다형체의 3가지 유형: 방해석, 아라고나이트 및 바테라이트로서 존재한다고 공지되어 있다. 가장 일반적인 결정 다형체인 방해석은 탄산칼슘의 가장 안정한 결정 형태인 것으로 생각된다. 덜 일반적인 것은 아라고나이트인데, 이것은 별개의 또는 클러스터링된 바늘형 사방정계 결정 구조를 갖는다. 바테라이트는 가장 희귀한 탄산칼슘 다형체이고, 일반적으로 불안정하다. 탄산칼슘은 거의 독점적으로 방해석 다형체인데, 이것은 삼방정계-능면체인 것으로 지칭되며, 탄산칼슘 다형체의 가장 안정한 형태를 나타낸다. 본 출원의 의미에서 용어 탄산칼슘의 "공급원"은 탄산칼슘이 얻어진 자연 발생 광물 재료를 의미한다. 탄산칼슘의 공급원은 자연 발생 성분, 예컨대 탄산마그네슘, 산화알루미늄 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0179] 탄산칼슘의 공급원은 대리석, 백악, 방해석, 백운석, 석회석, 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 탄산칼슘의 공급원은 대리석으로부터 선택될 수 있다.

[0180] 바람직하게는, 알칼리 토금속 탄산염은 중질 탄산칼슘(GCC)일 수 있다. 중질 탄산칼슘(GCC)은 건식 또는 대안적으로 습식의 탄산칼슘의 분쇄, 이어서 후속하는 건조 단계에 의해 얻어진다고 이해된다.

- [0181] 일반적으로, 분쇄 단계는, 예를 들어 2차적인 물체에 의해, 즉 볼 밀, 봉 밀, 진동 밀, 롤 크러셔, 원심분리 충격 밀, 수직 비드 밀, 마손 밀, 핀 밀, 해머 밀 또는 숙련자에게 공지된 다른 이러한 설비 중 하나 이상에서 충격으로부터 정련이 주로 생기게 하는 조건 하에, 임의의 종래의 분쇄 장치에 의해 수행될 수 있다. 탄산칼슘 함유 광물 분말이 습식 중질 탄산칼슘 함유 광물 재료를 포함하는 경우에, 분쇄 단계는 자생적 분쇄가 일어나는 조건 하에 및/또는 수평 볼 밀링 및/또는 숙련자에게 공지된 다른 이러한 공정에 의해 수행될 수 있다. 이렇게 얻은 습식 공정처리된 중질 탄산칼슘 함유 광물 재료는 탈수 전에 널리 공지된 공정, 예를 들어 여과, 원심분리 또는 강제 증발에 의해 탈수될 수 있다. 건조의 추가 단계는 단일 단계, 예컨대 분무 건조에서, 또는 적어도 2 개의 단계에서 수행될 수 있다.
- [0182] 바람직하게는, 백색 안료는 오직 1종의 중질 탄산칼슘으로 이루어질 수 있다. 대안적으로, 백색 안료는 중질 탄산칼슘의 상이한 공급원으로부터 선택된 2종의 중질 탄산칼슘의 혼합물로 이루어질 수 있다. 백색 안료는 중질 탄산칼슘의 상이한 공급원으로부터 선택된 2종 이상의 중질 탄산칼슘의 혼합물을 또한 포함할 수 있다. 예를 들어, 백색 안료는 백운석으로부터 선택된 1종의 GCC 및 방해석 대리석으로부터 선택된 1종의 GCC를 포함할 수 있다. GCC 이외에, 백색 안료는 백색 광물 안료를 추가로 포함할 수 있다.
- [0183] 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 상기 정의된 바와 같은 백색 안료 및 불순물을 함유할 것이다. 본 발명의 의미에서 불순물은 백색 안료의 화학 조성과 다르므로 따라서 백색 안료가 없는 물질이다.
- [0184] 본 발명에 따른 방법에 의해 제거하거나 감소시키고자 하는 불순물은 예를 들어 회색, 검정색, 갈색, 적색 또는 황색 색상 또는 백색 안료 재료의 백색 외관에 영향을 미치는 임의의 다른 색상을 갖는 화합물이다. 대안적으로, 제거하거나 감소시키고자 하는 불순물은 백색 색상을 갖지만, 백색 안료와 상이한 물성을 갖고, 따라서 백색 안료에 불리하게 영향을 미친다.
- [0185] 바람직한 실시형태에 따르면, 출발 재료, 예를 들어 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 철 황화물로부터 선택된 불순물을 포함할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 의미에서 철 황화물 또는 철 황산염은 넓은 범위의 화학량론적 화학식 및 상이한 결정질 구조를 포함하는 철 및 황의 화학 화합물인 것으로 이해된다. 예를 들어, 철 황화물은 황화철(II) FeS (마그네토피라이트) 또는 자황철석 $Fe_{1-x}S$ (식 중, x 는 0 내지 0.2임)일 수 있다. 철 황화물은 또한 이황화철(II) FeS_2 (황철석 또는 백철석)일 수 있다. 철 황화물은 예를 들어 맥크나와이트(Fe, Ni) $_{1+x}S$ (식 중, x 는 0 내지 0.1임)의 형태의 니켈로서 철 및 황 이외의 다른 원소를 또한 함유할 수 있다.
- [0187] 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 불순물은 또한 철 산화물일 수 있다.
- [0188] 본 발명의 의미에서 철 산화물은 철 및 옥사이드로 이루어진 화학 화합물인 것으로 이해된다. 철 산화물은 예를 들어 뷔스타이트로도 공지된 산화철(II) FeO , 자철석으로도 공지된 산화철(I,III) Fe_3O_4 및 산화철(III) Fe_2O_3 을 포함한다. 철 산화물은 원소 철 및 산소 아래에 추가의 원소 수소를 함유하는 철 수산화물 및 철 옥시수산화물을 또한 포함한다. 철 수산화물은 예를 들어 수산화철(II) $Fe(OH)_2$ 및 버날라이트(bernalite)로도 공지된 수산화철(III) $Fe(OH)_3$ 을 포함한다. 철 옥시수산화물은 예를 들어 침철석 형성 각기둥 바늘 유사 결정으로도 공지된 α - $FeOOH$, 레피도크로사이트 형성 사방정계 결정 구조로도 공지된 γ - $FeOOH$, 육방정계에서 결정화하는 페록시하이트로도 공지된 δ - $FeOOH$ 및 페리하이드라이트 $FeOOH \cdot 0.4H_2O$ 를 포함한다. 철 산화물은 예를 들어 슈베르트마나이트로도 공지된 $Fe_3O_8(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O$ 중의 황 또는 아카가네이트로도 공지된 $FeO(OH,Cl)$ 중의 클로라이드와 같은 추가의 원소를 또한 함유할 수 있다.
- [0189] 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 흑연으로부터 선택된 불순물을 포함할 수 있다.
- [0190] 본 발명의 의미에서 흑연은 탄소의 동소체인 것으로 이해된다. 결정질 편상 흑연, 무정형 흑연 및 덩어리 흑연의 천연 흑연의 3개의 주요 유형이 존재한다. 결정질 편상 흑연(또는 간단히 편상 흑연)은 깨지지 않을 때 육방정계 테두리를 갖는 단리된, 편평한, 플레이트 유사 입자로서 생기고, 깨질 때, 테두리는 불규칙적이거나 각이 날 수 있다. 무정형 흑연은 미세한 입자로서 생기고, 석탄화의 마지막 단계인 석탄의 열 변성작용의 결과이고, 때때로 메타무연탄이라 칭해진다. 매우 미세한 편상 흑연은 때때로 무역에서 무정형이라 칭해진다. 덩어리 흑연(인상 흑연이라고도 칭함)은 열극 광맥 또는 깨짐에서 생기고, 섬유성 또는 침상 결정질 응집체의 거대한 판상 연정(intergrowth)으로 보인다.

- [0191] 대안적으로, 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 불순물은 규산염일 수 있다. 규산염은 착색제 또는 마모제일 수 있다.
- [0192] 본 발명의 의미에서 규산염 또는 규산염 광물은 규소 및 산소를 포함하는 화합물인 것으로 이해된다. 추가로, 규산염은 이온, 예를 들어 알루미늄 이온, 마그네슘 이온, 철 이온 또는 칼슘 이온 등을 추가로 포함할 수 있다. 규산염 및 규산염 광물은 네오실리케이트, 소로실리케이트, 사이클로실리케이트, 이노실리케이트, 필로실리케이트 및 테크토실리케이트 및 무정형 규산염으로부터 선택될 수 있다. 네오실리케이트는 SiO_4 사면체가 단리되고 이웃으로서 금속 이온을 갖는 규산염 광물이다. 흔히 공지된 네오실리케이트는 지르콘, 윌레마이트, 감람석, 멀라이트, 고토감람석, 알루미늄노실리케이트 또는 철감람석이다. 소로실리케이트는 2:7의 규소 대 산소 비율을 갖는 단리된 이중 사면체 기를 갖는 규산염 광물이다. 흔히 공지된 소로실리케이트는 이라바이트, 켈레나이트, 녹렴석 또는 코르네루핀이다. 사이클로실리케이트는 규소 대 산소 비율이 1:3인 연결된 SiO_4 사면체의 고리를 함유하는 고리 규산염이다. 흔히 공지된 사이클로실리케이트는 벤토나이트, 논주석 또는 전기석이다. 이노실리케이트 또는 사슬 규산염은 단일 사슬에 대해 1:3 비율의 SiO_3 또는 이중 사슬에 대해 4:11 비율의 Si_4O_{11} 에 의해 실리케이트 사면체의 상호잠금 사슬을 갖는 규산염 광물이다. 흔히 공지된 이노실리케이트는 완화휘석, 규회석, 장미휘석, 투회석 또는 각섬암, 예를 들어 그루네라이트, 커밍토나이트, 연옥(actinolithe) 또는 각섬석이다. 필로실리케이트는 Si_2O_5 또는 2:5의 규소 산소 비율을 갖는 규산염 사면체의 평행 시트를 형성하는 시트 규산염이다. 흔히 공지된 필로실리케이트는 점토 광물, 예를 들어 활석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 할로이사이트, 디카이트, 질석, 논트로나이트, 해포석 또는 몬모틸론석, 운모 광물, 예를 들어 흑운모, 백운모, 금운모, 홍운모 또는 해록석, 또는 녹니석 광물, 예를 들어 사녹니석이다. 테크토실리케이트 또는 망상 규산염은 SiO_2 사면체 또는 1:2의 규소 산소 비율을 갖는 규산염 사면체의 3차원 망상을 갖는다. 흔히 공지된 테크토실리케이트는 석영 광물, 예를 들어 석영, 인규석 및 크리스토팔석, 장석 광물, 예를 들어 정장석 및 마이크로라인을 포함하는 칼륨 장석, 사장석, 조장석 및 중성장석을 포함하는 나트륨 또는 칼슘 장석 또는 주석 및 불석이다. 무정형 규산염은 예를 들어 규조토 또는 단백질이다.
- [0193] 규산염은 석영, 운모, 각섬암, 장석, 점토 광물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 석영일 수 있다.
- [0194] 본 발명의 방법은 석영 및/또는 추가의 규산염으로 이루어진 불순물로부터 백색 안료를 분리하기 위해 특히 고려된다.
- [0195] 바람직하게는, 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 불순물은 오직 석영으로 이루어진다.
- [0196] 대안적으로, 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 불순물 또는 불순물들은 백색 색상을 갖는 규산염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 불순물은 규산염, 예컨대 규회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모틸론석, 활석, 규조토 또는 해포석을 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 불순물은 백색 색상을 갖는 규산염으로 이루어지고, 더 바람직하게는 불순물은 적어도 1종의 백색 색상의 규산염으로 이루어진다. 예를 들어, 불순물은 오직 규회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모틸론석, 활석, 규조토 또는 해포석으로 이루어질 수 있다. 본 발명의 부유선광 방법에 따라 얻어지고 분리된 이 불순물은 적합한 분야에서 추가로 공정처리되고 사용될 수 있다. 오직 백색 색상의 규산염을 함유하고, 바람직하게는 본 발명의 방법에 의해 얻은 적어도 1종의 백색 색상의 규산염을 함유하는 불순물은 백색 안료 함유 생성물과 동일한 방식으로 사용될 수 있다.
- [0197] 바람직한 실시형태에서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료의 양은 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 99.9중량%, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 30 내지 99.7중량%, 더 바람직하게는 60 내지 99.3중량%, 가장 바람직하게는 80 내지 99중량%일 수 있다.
- [0198] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료:불순물의 중량비는 건조 중량을 기준으로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 30:70 내지 99.7:0.3, 더 바람직하게는 60:40 내지 99.3:0.7, 가장 바람직하게는 80:20 내지 99:1일 수 있다.
- [0199] 단계 a)의 백색 안료 및 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 불순물의 전체 양은 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 중량에 대해 적어도 90중량%, 바람직하게는 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 중량에 대해 적어도 95중량%, 더 바람직하게는 적어도 98중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99중량%를 나타낼 수 있다.
- [0200] 상기 기재된 바대로, 바람직한 실시형태에서, 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 불순물은 규산염으로 이루어

질 수 있다. 이러한 경우에, 단계 a)의 백색 안료 및 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 규산염의 전체 양은 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 중량에 대해 적어도 90중량%, 바람직하게는 적어도 95중량%, 더 바람직하게는 적어도 98중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99중량%를 나타낸다.

[0201] 대안적으로, 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 백색 안료 및 규산염으로 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 백색 안료 및 석영으로 이루어질 수 있다. 대안적으로, 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 백색 안료 및 규회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모릴론석, 활석, 규조토 또는 해포석으로 이루어진 군으로부터 선택된 백색 색상의 규산염으로 이루어질 수 있다.

[0202] 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 1 내지 1,000 μm , 바람직하게는 3 내지 700 μm , 더 바람직하게는 5 내지 500 μm , 가장 바람직하게는 10 내지 80 μm 또는 100 내지 400 μm 의 범위의 중량 중앙치 그레인 직경을 가질 수 있다.

[0203] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 후속하는 부유선광 공정이 표준 부유선광 공정인 경우 1 내지 1,000 μm , 바람직하게는 3 내지 500 μm , 더 바람직하게는 5 내지 100 μm , 가장 바람직하게는 10 내지 80 μm 의 범위의 중량 중앙치 그레인 직경을 가질 수 있다. 본 발명의 의미에서 표준 부유선광 공정은 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 분쇄 및/또는 분급 후 수행되는 부유선광 공정이다.

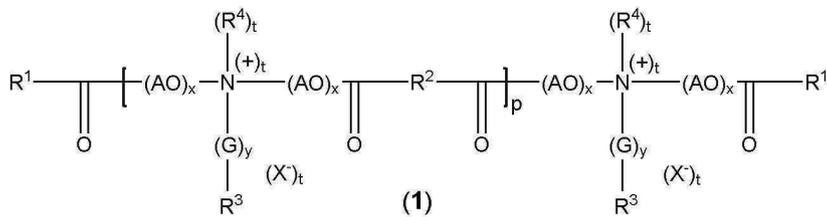
[0204] 또 다른 바람직한 실시형태에서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 후속하는 부유선광 공정이 조악한 부유선광 공정인 경우 1 내지 1,000 μm , 바람직하게는 10 내지 700 μm , 더 바람직하게는 50 내지 500 μm , 가장 바람직하게는 100 내지 400 μm 의 범위의 중량 중앙치 그레인 직경을 가질 수 있다. 본 발명의 의미에서 조악한 부유선광 공정은 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 제1 분쇄 루프 내에 수행되는 부유선광 공정이다.

[0205] 포수제 물질

[0206] 본 발명의 방법의 단계 b)는 적어도 1종의 포수제 물질의 제공을 의미한다.

[0207] 본 발명의 의미에서 포수제 물질은 화학흡착 또는 물리흡착에 의해 구상된 입자에 의해 흡착된 화학 화합물이다.

[0208] 본 발명에 따른 포수제 물질은 하기 일반식 (1)을 갖는다:



[0209]

[0210] [식 중,

[0211] R^1CO 는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기를 나타내고;

[0212] R^2 는

[0213] i) 직접 결합,

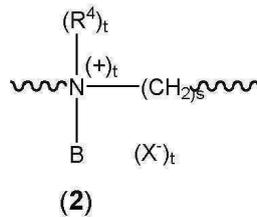
[0214] ii) 1개 이상의 -OH기(들), 1개 이상의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 임의로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬, 바람직하게는

[0215] A) 1개 내지 20개, 더 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 가장 바람직하게는 치환된 알킬렌 라디칼(여기서, 상기 치환된 알킬렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 1개 또는 2개의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 치환됨), 또는

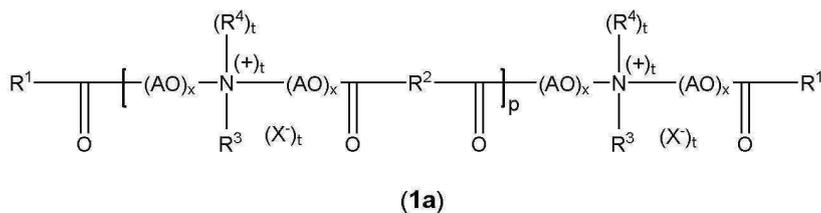
[0216] B) 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알켄일렌 라디칼, 가장 바람직하게는 치환된 알켄일렌 라디칼(여기서, 상기 치환된 알켄일렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 1개 또는 2개의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 치환됨)로 이루어진 군

으로부터 선택되고;

- [0217] R^3 은 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 $R^5-O-(A'O)_w-T$ 의 기(여기서,
- [0218] R^5 는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;
- [0219] w 는 0 내지 20의 범위 내의 수이고;
- [0220] $A'O$ 는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기이고;
- [0221] T 는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0222] R^4 는 하이드로카빌기 또는 벤질기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0223] AO 는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;
- [0224] X 는 알킬화제 R^4X 로부터 유래된 음이온을 나타내고, 여기서 X 는 할로젠, 설페이트 또는 카보네이트를 나타내고;
- [0225] x 는 1 내지 20의 범위 내의 수이고;
- [0226] p 는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;
- [0227] t 는 0 또는 1이고;
- [0228] y 는 0 또는 1이고;
- [0229] G 는 하기 화학식 (2)의 기를 나타내고;



- [0230]
- [0231] 여기서,
- [0232] B 는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내거나 벤질기를 나타내고;
- [0233] s 는 1, 2 또는 3이고;
- [0234] R^4 , X 및 t 는 상기 정의된 바와 같고;
- [0235] N^+ 는 화학식 (1) 내의 R^3 에 연결되고;
- [0236] $(\text{CH}_2)_s$ 는 화학식 (1) 내의 4차 질소 원자에 연결됨].
- [0237] 바람직한 실시형태에서, 일반식 (1)에 따른 화합물은 하기 화학식 (1a)에 따른 화합물이다:

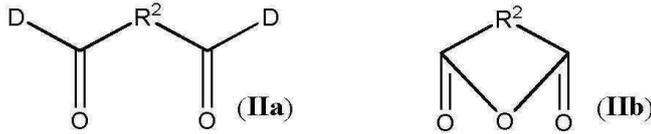


- [0238]
- [0239] [식 중, AO , p , t , x , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 X 는 상기 정의된 바와 같음].
- [0240] 화학식 (1) 및 (1a) 내의 질소 원자가 $t = 1$ 일 때 양전하를 갖지만, $t = 0$ 일 때 이것이 중성인 것으로 이해되어

야 한다.

[0241] 화학식 (1) 및 (1a)의 화합물은 공지된 제조 기법에 따라 제조될 수 있다.

[0242] 예를 들어, 화학식 (1) 및 (1a)의 화합물은, 화학식 $R^1COOH(I)$ (식 중, R^1CO 는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형일 수 있는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 14개 내지 24개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 아실기임)을 갖는 지방산, 또는 지방산의 혼합물, 및 하기 화학식 (IIa) 또는 (IIb)를 갖는 다이카복실산 또는 이의 유도체의, 하기 화학식 (III)를 갖는 알콕실화 지방 아민, 또는 화학식 (III) 또는 (IIIa)의 알콕실화 지방 아민의 부분 또는 완전 4급화에 의해 얻을 수 있는 생성물과의 축합에 의해 용이하게 얻어질 수 있고:



[0243]

[0244] [식 중,

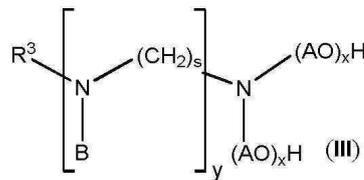
[0245] D-는 -OH, -Cl 또는 -OR'이고, R'는 C₁-C₄ 알킬기이고; R²는

[0246] i) 직접 결합,

[0247] ii) 1개 이상의 -OH기(들), 1개 이상의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 임의로 치환된 C₁-C₂₀, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬, 바람직하게는

[0248] A) 화학식 -(CH₂)_z-의 알킬렌 라디칼(식 중, z는 1 내지 20, 더 바람직하게는 1 내지 10, 훨씬 더 바람직하게는 2 내지 6, 훨씬 더 바람직하게는 4의 정수임), 가장 바람직하게는 치환된 알킬렌 라디칼(여기서, 상기 치환된 알킬렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 1개 또는 2개의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 치환됨), 또는

[0249] B) 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알켄일렌 라디칼, 가장 바람직하게는 치환된 알켄일렌 라디칼(여기서, 상기 치환된 알켄일렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 1개 또는 2개의 메틸 및/또는 메틸렌기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및/또는 아릴렌기에 의해 치환됨)로 이루어진 군으로부터 선택됨];



[0250]

[0251] [식 중,

[0252] R³은 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T-의 기(여기서,

[0253] R⁵는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

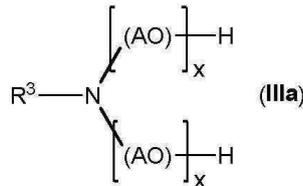
[0254] w는 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 10, 더 바람직하게는 0 내지 3의 범위 내의 수이고;

[0255] A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기이고;

[0256] T는 1개 내지 6개의 탄소 원자; 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 2 내지 3

탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

- [0257] A0는 2개 내지 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;
- [0258] B는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내거나 벤질기를 나타내고;
- [0259] x는 1 내지 20의 범위 내, 바람직하게는 1 내지 10의 범위 내, 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수를 나타내고;
- [0260] s는 1, 2 또는 3, 바람직하게는 2 또는 3이고;
- [0261] y는 0 또는 1임);
- [0262] 화합물(1a)의 제조를 위해, 바람직한 알콕실화 지방 아민은 하기 화학식 (IIIa)를 갖고:



- [0263]
- [0264] [식 중, AO, x 및 R³은 상기 정의된 바와 같음];
- [0265] 임의로 화학식 (I)에 따른 지방산, 화학식 (II)에 따른 다이카복실산 및 화학식 (III) 또는 (IIIa)에 따른 알콕실화 지방 아민 사이의 상기 반응은 추가의 반응 단계가 후행하고, 여기서 부분 또는 모든 질소 원자는 알킬화제 R⁴X(식 중, R⁴는 하이드로카빌기, 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬기 또는 벤질기이고, X는 알킬화제 R⁴X로부터 유래된 음이온이고, X는 할로젠, 설페이트 또는 카보네이트를 나타냄)에 의한 반응에 의해 4급화된다.
- [0266] 화학식 (III) 또는 (IIIa)의 화합물이 1개 초과 (AO)_x 기를 함유할 때, 정수 x의 값이 독립적으로 서로 동일하거나 상이할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 유사하게, 1개 초과 y가 존재하는 경우, 모든 "y"는 독립적으로 서로 동일하거나 상이하다.
- [0267] 화학식 (I), 화학식 (IIa), 화학식 (IIb) 및 화학식 (III) 또는 화학식 (IIIa)의 화합물 사이에 일어나는 에스터화 축합 반응은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 반응은 바람직하게는 에스터화 촉매, 예컨대 브뢴스테드 또는 루이스산, 예를 들어 메탄설폰산, p-톨루엔설폰산, 하이포인산, 시트르산 또는 삼불화붕소(BF₃)의 존재 하에 수행된다.
- [0268] D가 O-R'인 화학식 (IIa)의 다이카복실산 유도체가 사용될 때, 반응은 에스터화교환이고, 이것은 대안적으로 알칼리 촉매의 존재 하에 수행될 수 있다. 또한, 화학식 (I)에 따른 카복실산은 예를 들어 이의 메틸 에스터로서 첨가될 수 있다. 대안적으로, 당해 분야의 숙련자에 의해 공지된 다른 종래의 기법은 다이카복실산의 다른 유도체, 예컨대 무수물 또는 이의 산 클로라이드로부터 시작하여 사용될 수 있다.
- [0269] 상이한 에스터화 반응은 또한 1개 초과 단계에서, 예를 들어 처음에 다이카복실산 유도체(IIa) 또는 (IIb)를 알콕실화 지방 아민(III) 또는 (IIIa)에 의해 축합시키고, 이후 다음 단계에서 카복실산(I)을 첨가함으로써 수행될 수 있다. 반응은 용매 첨가에 의해 또는 이것 없이 일어날 수 있다. 용매가 반응 동안 존재하는 경우, 용매, 예를 들어 톨루엔 또는 자일렌은 에스터화에 불활성이어야 한다.
- [0270] 화합물(I), (IIa) 또는 (IIb) 및 (III) 또는 (IIIa) 사이의 에스터화 축합 반응은 적합하게는 2 내지 20시간의 기간 동안, 임의로 5 내지 200mbar의 감압에서 120 내지 280°C의 온도에서 혼합물을 가열함으로써 실행된다.
- [0271] 화학식 (1) 내의 t가 0일 때, 생성물은 3차 폴리에스터아민 화합물이고, t가 1일 때, 생성물은 폴리에스터 폴리쿼터너리 암모늄 화합물이다. 4급화는 당해 분야에 널리 공지된 반응 유형이다. 4급화 단계에 대해, 알킬화제 R⁴X는 적합하게는 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 다이메틸 카보네이트, 벤질 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 요오다이드, 바람직하게는 다이메틸 설페이트 또는 메틸 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0272] 4급화는 화합물(I), (IIa) 또는 (IIb) 및 (III) 또는 (IIIa)의 축합 생성물에서 수행될 수 있다. 또한, 제1 단

계에서 화학식 (III) 또는 (IIIa)에 따른 화합물의 4급화를 수행하고, 이후 화합물(I), (IIa) 또는 (IIb) 및 4급화된 (III) 또는 (IIIa)의 에스터화를 수행할 수 있다. 질소 원자의 일부 또는 전부는 4급화될 수 있다. 추가의 대안으로서, 4급화된 유도체가 원해지는 경우, 3차 알콕실화 지방 아민(III) 또는 (IIIa) 및 다이카복실산 유도체(IIa) 또는 (IIb) 사이의 반응 생성물은 알킬화체, 예를 들어 메틸 클로라이드 또는 다이메틸 설페이트와 반응하여 카복실산(I)과의 반응 전에 부분적으로 또는 완전히 4급화된 생성물을 얻을 수 있다. 또한, 2개의 공정은 처음에 부분적으로 4급화된 화합물이 에스터화되고, 생성된 폴리에스터가 추가로 4급화되도록 조합될 수 있다.

[0273] 4급화 반응은 보통 물 또는 용매, 예컨대 아이소-프로판올 또는 에탄올, 또는 이들의 혼합물 중에 수행된다. 다른 대안적인 용매는 에틸렌 글라이콜 모노부틸 에터, 다이(에틸렌 글라이콜) 모노부틸 에터, 및 다른 에틸렌- 및 프로필렌 글라이콜, 예컨대 모노에틸렌 글라이콜 및 다이에틸렌 글라이콜일 수 있다. 4급화 반응의 반응 온도는 적합하게는 20 내지 100°C의 범위, 바람직하게는 적어도 40°C, 더 바람직하게는 적어도 50°C, 가장 바람직하게는 적어도 55°C, 바람직하게는 기껏해야 90°C이다.

[0274] 본 발명의 의미에서 표현 "전부 4급화된"은 "모든 질소 원자가 4급화된" 또는 "생성물의 모든 질소 원자가 4차이다"라는 것을 의미하고, 이는 화합물의 1그램당 염기성 질소의 전체 양이 0.2mmol 이하, 바람직하게는 0.1mmol 이하, 더 바람직하게는 0.05mmol 이하라는 것을 의미한다.

[0275] 그 결과, 예를 들어 0.2N 염산에 의한 적정 또는 당해 분야에 공지된 임의의 다른 적합한 방법에 의해 측정될 수 있는 것처럼, 염기성 질소의 양이 0.2mmol/g 이하, 바람직하게는 0.1mmol/g 이하, 더 바람직하게는 0.05mmol/g 이하일 때 가열은 바람직하게는 중단된다.

[0276] 하나의 바람직한 실시형태에 따르면, 생성물의 모든 질소 원자는 4차이다.

[0277] 반응 혼합물 중의 화학식 (I)에 따른 지방산 또는 지방산의 혼합물과 알콕실화 지방 아민(III) 또는 (IIIa) 사이의 몰 비는 1:1.2 내지 1:10, 바람직하게는 1:1.5 내지 1:5, 더 바람직하게는 1:1.8 내지 1:4, 가장 바람직하게는 1:2 내지 1:3이다. 다이카복실산 또는 유도체(IIa) 또는 (IIb)와 알콕실화 지방 아민(III) 또는 (IIIa) 사이의 몰 비는 1:0.7 내지 1:5, 바람직하게는 1:0.8 내지 1:4, 더 바람직하게는 1:1 내지 1:3, 훨씬 더 바람직하게는 1:1.2 내지 1:2, 훨씬 더 바람직하게는 1:1.25 내지 1:1.8, 가장 바람직하게는 1:1.25 내지 1:1.8이다.

[0278] 화학식 (I)에 따른 바람직한 지방산은 2-에틸헥산산, n-옥탄산, n-데칸산, n-도데칸산, n-테트라데칸산, n-헥사데칸산, 팔미톨레산, n-옥타데칸산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 도코산산, 테트라코산산, 코코 지방산, 유채씨 지방산, 콩 지방산, 텔로우 지방산, 툴유 지방산, 팜유 지방산, 가돌레산, 에루스산, 이들 산의 수소화 형태, 이들의 할라이드, 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 할라이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 텔로우 지방산이 더 바람직하다.

[0279] 화학식 (IIa) 및 화학식 (IIb)에 따른 바람직한 화합물은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 글루타콘산, 아디프산, 뮈콘산, 피멜산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 말레산, 푸마르산, 수베르산, 메사콘산, 세바스산, 아젤라산, 타르타르산, 이타콘산, 글루틴산, 시트라콘산, 브라실산, 도데칸다이온산, 트라우마트산, 탑스산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 타르타르산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 아디프산이 가장 바람직하다.

[0280] 화학식 (III) 또는 (IIIa)에 따른 바람직한 화합물은 2-에틸헥실아민, 2-프로필헵틸아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, (코코 알킬)-아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민, 올레일아민, (텔로우 알킬)-아민, (수소화 텔로우 알킬)-아민, (유채씨 알킬)-아민, (콩 알킬)-아민, 에루실 아민, N-(n-데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(n-도데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(코코 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(유채씨 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(콩 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(수소화 텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(에루실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, 아이소트라이데실옥시프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 아민의 알콕실화에 의해 제조되고, (코코 알킬)-아민 또는 (텔로우 알킬)-아민이 더 바람직하다.

[0281] 일 실시형태에서, 상기 언급된 바와 같은 지방 아민은 화학식 (III) 또는 (IIIa)에 따른 화합물을 얻도록 2개 내지 20개, 바람직하게는 2개 내지 10개의 에톡시 단위 및/또는 2개 내지 20개, 바람직하게는 2개 내지 10개의 프로폭시 단위 및/또는 2개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 10개의 뷰톡시 단위에 의해 알콕실화된다. 화학

식 (III) 또는 (IIIa)의 무작위로 알콕실화 생성물은 에톡시 단위, 프로폭시 단위 및 뷰톡시 단위의 혼합물을 사용함으로써 얻어질 수 있다. 블록은 후속하여 알콕시 단위를 첨가함으로써, 예를 들어 처음에 에톡시 단위를 첨가하고 이후 프로폭시 단위, 이어서 뷰톡시 단위를 첨가함으로써 생성될 수 있다. 알콕실화는 예를 들어 알칼리 촉매, 예컨대 수산화칼륨, 또는 산 촉매를 사용함으로써 당해 분야에 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 수행될 수 있다.

- [0282] 화학식 (III) 또는 (IIIa)에 따른 상업 제품의 예는 노라목스(Noramox) SD20, 노라목스 SD15, 노라목스 S11, 노라목스 S5, 노라목스 S7, 노라목스 S2, 노라목스 SH2, 노라목스 O2, 노라목스 O5, 노라목스 C2, 노라목스 C5 및 노라목스 C15(모두 CECA(프랑스)에 의해 제공됨)를 포함한다. 화학식 (III)의 상업 제품의 다른 예는 Air products로부터 구입 가능한 토마민(Tomamine)(등록상표) E-17-5 및 토마민(등록상표) E-T-2를 포함한다.
- [0283] 바람직한 알킬화제 R^4X 는 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 다이메틸 카보네이트, 벤질 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 요오다이드, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 다이메틸 설페이트 또는 메틸 클로라이드가 더 바람직하다. X는 바람직하게는 단일 또는 이중 하전된 음이온이다.
- [0284] 화학식 (1) 및 (1a)에서, x는 1 내지 20의 범위 내, 바람직하게는 1 내지 10의 범위 내, 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수이다.
- [0285] 화학식 (1) 및 (1a) 내의 p의 평균 값은 화학식 (I), (IIa) 또는 (IIb) 및 (III) 또는 (IIIa)에 따른 화합물의 몰 비 및 반응 조건에 따라 달라진다. 일 실시형태에서, p는 1 내지 15의 범위, 바람직하게는 1 내지 10의 범위의 수이고, 더 바람직하게는 1 내지 5의 범위이다.
- [0286] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 화학식 (1) 및 (1a)의 화합물은 다양한 라디칼을 가질 수 있고, 따라서 화학식 (1) 및 (1a)의 상이한 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0287] 더구나, 분자는 지방산에 의해 완전히 에스터화되지 않은 생성물 혼합물에 존재할 수 있지만, 화학식 (1) 및 (1a)에 따른 생성물은 중요한 화합물이다.
- [0288] 일 실시형태에서, 화학식 (1) 및 (1a)의 화합물은 하기와 같이 규명된다:
- [0289] R^1CO 는 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 14개 내지 24개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기를 나타내고;
- [0290] R^2 는 1개 내지 20개, 바람직하게는 1개 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;
- [0291] R^3 은 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;
- [0292] R^4 는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기, 바람직하게는 1개 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고, 더 바람직하게는 메틸기이고;
- [0293] $A0$ 는 알킬렌옥시기, 바람직하게는 에톡시기이고;
- [0294] X는 알킬화제 R^4X 로부터 유래된 음이온; 바람직하게는 클로라이드 또는 설페이트이고;
- [0295] x는 1 내지 15의 범위 내, 바람직하게는 2 내지 10의 범위 내, 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;
- [0296] p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;
- [0297] t는 0 또는 1, 바람직하게는 1이다.
- [0298] 훨씬 또 다른 실시형태에 따르면, 화학식 (1)의 화합물은 하기 특징 중 적어도 하나를 보유한다:
- [0299] R^1 은 2-에틸헥산산, n-옥탄산, n-데칸산, n-도데칸산, n-테트라데칸산, n-헥사데칸산, 팔미톨레산, n-옥타데칸산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 도코산산, 테트라코산산, 코코 지방산, 유채씨 지방산, 콩 지방산, 텔로우 지방산, 팜유 지방산, 톨유 지방산, 가돌레산 에루스산, 이들 산의 수소화 형태 및 이들의 혼합물로

이루어진 군으로부터 선택된 지방산, 바람직하게는 텔로우 지방산으로부터 유래되고;

[0300] R^2 는 다이카복실산, 다이카복실산 클로라이드, 다이카복실산의 다이에스터, 다이카복실산의 무수물로부터 유래되고, 바람직하게는 R^2 는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 글루타콘산, 아디프산, 뮌콘산, 피멜산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 말레산, 푸마르산, 수베르산, 메사콘산, 세바스산, 아젤라산, 타르타르산, 이타콘산, 글루타민산, 시트라콘산, 브라실산, 도데칸다이온산, 트라우마트산, 탑스산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로부터 유래되고, 더 바람직하게는 R^2 는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 타르타르산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물, 바람직하게는 아디프산으로부터 유래되고;

[0301] R^3 은 2-에틸헥실아민, 2-프로필헵틸아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, (코코 알킬)-아민, (팜유 알킬) 아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민, 올레일아민, (텔로우 알킬)-아민, (수소화 텔로우 알킬)-아민, (유채씨 알킬)-아민, (콩 알킬)-아민, 에루실 아민, N-(n-데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(n-도데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(코코 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(유채씨 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(콩 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(수소화 텔로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(에루실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, 아이소트라이데실옥시프로필아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 지방 아민, 바람직하게는 (코코 알킬)-아민 또는 (텔로우 알킬)-아민으로부터 유래되고;

[0302] R^4 는 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 다이메틸 카보네이트, 벤질 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 요오다이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬화제, 바람직하게는 다이메틸 설페이트 또는 메틸 클로라이드로부터 유래된다.

[0303] 또 다른 바람직한 실시형태에 따라 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 에톡실화 C_{16} - C_{18} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_8 - C_{16} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{18} 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{16} - C_{18} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_8 - C_{16} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{18} 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{16} - C_{18} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C_8 - C_{16} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C_{18} 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 아디프산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C_{16} - C_{18} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_8 - C_{16} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{18} 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{16} - C_{18} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_8 - C_{16} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{18} 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C_{16} - C_{18} 및 C_{18} 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 올레산의

중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 말레산 무수물 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 세바스산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 글루타르산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 텔로우(또는 팜유) 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 코코 지방산(수소화되든 또는 아니든)의 중합체, 에톡실화 C₁₆-C₁₈ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 텔로우 알킬 아민 또는 팜유 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₈-C₁₆ 및 C₁₈ 불포화 아민(또는 코코 알킬 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 올레산의 중합체, 에톡실화 C₁₈ 불포화 아민(올레일 아민), 4급화된 클로로메탄과의 숙신산 및 올레산의 중합체, 및 또한 상응하는 중합체, 4급화된 다이메틸 또는 다이에틸 설페이트인 중합체/포수제 물질이 얻어지도록 선택된다.

[0304] 단계 b)에 대한 상기 중합체/포수제 물질 중에서, 바람직한 중합체는 지방산 및 지방 에톡실화 아민로부터 얻은 것이고, 여기서 지방 사슬은 이의 원래의 또는 수소화 형태의 텔로우, 팜유 또는 코코로부터 생긴다.

[0305] 단계 b)에 대한 더 바람직한 중합체/포수제 물질은 다이카복실산 또는 4개, 6개 또는 10개의 탄소 원자를 함유하는 이의 무수물 유도체와 지방산 및 지방 에톡실화 아민과의 반응에 의해 얻은 것(여기서, 지방 사슬은 이의

원래의 또는 수소화 형태의 텔로우, 팜유 또는 코코로부터 생김), 및 다이카복실산 또는 4개, 6개 또는 10개의 탄소 원자를 함유하는 이의 무수물 유도체와 지방산 및 지방 에톡실화 아민(질소 원자마다 2개 내지 11개의 에틸렌옥사이드 단위 함유)과의 반응에 의해 얻은 것(여기서, 지방 사슬은 이의 원래의 또는 수소화 형태의 텔로우, 팜유 또는 코코로부터 생김)이다.

[0306] 특히 관심 있는 중합체의 예는 아디프산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(50E)과의 반응, 또는 아디프산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민(50E)과의 반응, 또는 아디프산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(20E)과의 반응, 또는 아디프산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민(20E)과의 반응에 의해 얻은 것, 및 말레산 무수물 및 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(50E)과의 반응, 또는 말레산 무수물 및 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민(50E)과의 반응, 또는 말레산 무수물 및 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(20E)과의 반응, 또는 말레산 무수물 및 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민(20E)과의 반응에 의해 얻은 중합체, 및 또한 세바스산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(50E)과의 반응, 또는 세바스산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민(50E)과의 반응, 또는 세바스산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(20E)과의 반응, 또는 세바스산 및 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민(20E)과의 반응에 의해 얻은 중합체이다.

[0307] 상기 중합체/포수제 물질은 4급화될 수 있다. 특히 바람직한 4차 암모늄 중합체는 3차 아민 중합체와 메틸 클로라이드 또는 다이메틸 설페이트와의 추가의 반응에 의해 얻은 것이다.

[0308] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 b)의 포수제 물질은 아디프산 및 수소화 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(메틸 클로라이드에 의해 완전히 4급화된 (코코 알킬)-아민)(50E)으로도 공지됨)과의 중합체이다. 이러한 중합체는 CA1로서 실험 부문에서 제조된다. 그러나, 중합체는 다이메틸 설페이트에 의해 또한 4급화될 수 있다. 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 b)의 포수제 물질은 아디프산 및 수소화 텔로우 지방산과 에톡실화 텔로우 알킬 아민의 중합체(메틸 클로라이드에 의해 완전히 4급화된 (텔로우 알킬)-아민)(50E)으로도 공지됨)이다. 본 발명의 또 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 b)의 포수제 물질은 숙신산 및 수소화 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민(메틸 클로라이드에 의해 완전히 4급화된 (코코 알킬)-아민)(50E)으로도 공지됨)과의 중합체이다. (OE)는 지방 알킬 아민과 반응한 에틸렌 옥사이드 당량의 수이다.

[0309] 본 발명의 방법의 단계 c)

[0310] 본 발명의 방법의 단계 c)는 수성 환경 중에 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 단계 b)의 상기 포수제 물질을 혼합하여 수성 현탁액을 형성하는 것을 의미한다.

[0311] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 단계 a)의 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 제1 단계에서 물과 혼합될 수 있고, 이후 얻은 현탁액은 단계 b)의 포수제 물질과 혼합되어 수성 현탁액을 형성할 수 있다.

[0312] 단계 b)의 포수제 물질은 제1 단계에서 물과 혼합될 수 있고, 이후 얻은 현탁액은 단계 a)의 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료와 혼합되어 수성 현탁액을 형성할 수 있다.

[0313] 본 발명의 또 다른 실시형태에 따르면, 단계 a)의 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 단계 b)의 포수제 물질은 하나의 단계에서 물과 혼합되어 수성 현탁액을 형성할 수 있다.

[0314] 바람직하게는, 혼합은 포수제를 수성 현탁액으로 혼합하기 위해 습식 밀, 혼합 탱크, 공급 펌프 또는 부유선광 아지테이터를 사용하여 수행될 수 있다.

[0315] 혼합은 실온에서, 즉 20°C ± 2°C에서, 또는 다른 온도에서 수행될 수 있다. 일 실시형태에 따르면, 혼합은 5 내지 40°C, 바람직하게는 10 내지 30°C, 가장 바람직하게는 15°C 내지 25°C의 온도에서, 또는 다른 온도에서 수행될 수 있다. 열은 내부 전단에 의해 또는 외부 공급원 또는 이들의 조합에 의해 도입될 수 있다.

[0316] 본 발명의 방법에 의해 얻은 수성 현탁액의 고체 함량은 숙련자에게 공지된 방법에 의해 조정될 수 있다. 수성 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 포함하는 현탁액의 고체 함량을 조정하기 위해, 현탁액은 여과, 원심분리 또는 열 분리 공정에 의해 부분적으로 또는 전체로 탈수될 수 있다. 대안적으로, 물은 원하는 고체 함량이 얻어질 때까지 백색 안료 및 불순물 함유 재료에 첨가될 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, 적절한 더 낮은 함량의 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 갖는 현탁액은 원하는 고체 함량이 얻어질 때까지 수성 현탁액에 첨가될 수 있다.

[0317] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 5 내지 80중량%, 바람직하게는 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 10 내지 70중량%, 더 바람직하게

는 20 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 55중량%의 하기 실시예 부문에 기재된 바와 같이 측정된 고체 함량을 갖는다.

- [0318] 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 7 내지 10, 바람직하게는 7.5 내지 9.5, 더 바람직하게는 8.5 내지 9.0의 pH를 가질 수 있다.
- [0319] 본 발명의 포수제 물질(들)은 단계 a)의 광물 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 1 내지 5,000ppm의 양으로, 바람직하게는 a)의 광물 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 20 내지 2,000ppm의 양으로, 더 바람직하게는 30 내지 1,000ppm의 양으로, 가장 바람직하게는 50 내지 800ppm의 양으로 단계 c)에서 첨가될 수 있다.
- [0320] 본 발명의 포수제 물질의 양은 불순물의 비표면적을 고려함으로써 조정될 수 있다. 일 실시형태에 따르면, 본 발명의 포수제 물질은 단계 a)의 상기 백색 안료 함유 재료 중에 불순물의 1m²당 1 내지 100mg의 양으로, 바람직하게는 단계 a)의 상기 백색 안료 함유 재료 중에 불순물의 1m²당 5 내지 50mg의 양으로, 가장 바람직하게는 단계 a)의 상기 백색 안료 함유 재료 중에 불순물의 1m²당 10 내지 45mg의 양으로 단계 c)에서 첨가될 수 있다. 불순물의 비표면적은 하기 실시예 부문에 기재된 바와 같이 측정한다.
- [0321] 백색 안료 및 불순물 함유 재료 a) 및 포수제 물질 b) 이외에, 1종 이상의 추가의 첨가제는 수성 현탁액 중에 존재할 수 있다. 가능한 첨가제는, 대개 저하 효과와 조합된 분산제 효과를 갖는, 예를 들어 pH 조정제, 용매(물, 유기 용매(들) 및 이들의 혼합물); 분산제, 예컨대 전분, 케브라조, 탄닌, 텍스트린 및 구아 검, 및 다중 전해질, 예컨대 폴리포스페이트 및 물유리이다. 부유선광의 분야에 공지된 다른 종래의 첨가제는 기포제(발포제), 예컨대 메틸 아이소부틸 카르비놀, 트라이에톡시 뷰탄, 송유, 테르피네올 및 폴리프로필렌 옥사이드 및 이들의 알킬 에터이고, 이들 중 메틸 아이소부틸 카르비놀, 트라이에톡시 뷰탄, 송유, 테르피네올이 바람직한 기포제이다. 비제한적인 예로서, 바람직한 종래의 첨가제는 일반적으로 기포제이고, 이들 중 테르피네올이 가장 흔히 사용되는 것이다.
- [0322] 더구나, 부유선광의 분야에 공지된 1종 이상의 다른 종래의 포수제 물질 및 바람직하게는 1종 이상의 종래의 양이온성 포수제 물질은 단계 c)에서 형성된 수성 현탁액 중에 있을 수 있다. 바람직한 종래의 양이온성 포수제 물질은 황 원자를 함유하지 않는 것이고, 오직 탄소, 질소 및 수소 원자 및 임의로 산소 원자를 함유하는 것이 가장 바람직하다. 그러나, 산과의 부가염의 형태의 종래의 양이온성 포수제 물질은 염화 산 자체가 황 원자(들)를 포함할 때, 예를 들어 황산, 설펡산 또는 알칸 설펡산일 때 황 원자(들)를 함유할 수 있다.
- [0323] 단계 c)로부터 얻은 현탁액 중에 존재할 수 있는 종래의 양이온성 포수제 물질의 예는 지방 아민 및 이의 염, 및 이의 알콕실화 유도체, 지방 폴리(알킬렌 아민) 및 이의 염, 예를 들어 폴리(에틸렌 아민), 폴리(프로필렌 아민) 및 이의 염, 및 이의 알콕실화 유도체, 지방 아미도폴리아민 및 이의 염, 및 이의 알콕실화 유도체, 지방 아미도폴리(알킬렌아민) 및 이의 염, 및 이의 알콕실화 유도체, 지방 이미다졸린 및 이의 염, 및 이의 알콕실화 유도체, N-지방 알킬 아미노 카복실산 및 이의 염, 예를 들어 N-지방 알킬 아미노 프로피온산 및 이의 염, 알킬 에터 아민 및 알킬 에터 다이아민 및 이의 염, 4차 암모늄 화합물, 예를 들어 지방 4차 암모늄 화합물, 모노(지방 알킬) 4차 암모늄 화합물, 다이(지방 알킬) 4차 암모늄 화합물, 예컨대 WO 제2007/122148 A1에 기재된 것 등을 포함할 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다.
- [0324] 본 발명의 의미에서 "폴리아민"은 2개 이상의 아민기(아민기는 가능하게는 치환됨)를 포함하는 화합물이고, 즉 2개 이상의 아민기는 동일하거나 상이할 수 있고, 1차, 2차 또는 3차 아민기일 수 있다.
- [0325] 단계 c)로부터 얻은 현탁액 중에 존재할 수 있는 종래의 양이온성 포수제 물질의 특정한 예는, 임의의 제한 없이, 다이코코-다이메틸 암모늄 클로라이드(CAS RN 61789-77-3), 코코-다이메틸벤질 암모늄 클로라이드(CAS RN 61789-71-7), 텔로우 다이메틸 벤질 암모늄 클로라이드(CAS RN 61789-75-1), 에톡실화 텔로우 모노아민, 1,3-프로판다이아민-N-텔로우 디아세테이트(CAS RN 68911-78-4), N,N',N'-트라이-하이드록시-에틸 N-텔로우 프로필렌 다이아민(CAS RN 61790-85-0), N,N',N'-트라이-하이드록시에틸 N-올레일 프로필렌 다이아민(CAS RN 103625-43-0), N,N',N'-트라이-하이드록시에틸 N-라우릴 프로필렌 다이아민(CAS RN 25725-44-4), 다이에틸렌트라이아민 및 올레 지방산의 축합에 의해 얻은 지방 알킬 이미다졸린(CAS RN 162774-14-3), N,N',N'-트라이-하이드록시에틸 N-베헨일-프로필렌 다이아민(CAS RN 91001-82-0), 아이소테실옥시프로필-1,3-다이아미노프로판(CAS RN 72162-46-0), N,N-다이(텔로우 카복시에틸)-N-하이드록시에틸-N-메틸 암모늄 메틸설페이트(CAS RN 91995-81-2), N-코코-β-아미노프로피온산(CAS RN 84812-94-2), N-라우릴-β-아미노프로피온산(CAS RN 1462-54-0), N-미리스틸-β-아미노프로피온산(CAS RN 14960-08-8), 산(들)과의 이의 부가염, N-라우릴-β-아미노프로피온산의 나트륨염(CAS RN 3546-96-1), N-라우릴-β-아미노프로피온산의 트라이에탄올아민 염(CAS RN 14171-00-7),

N-미리시틸-β-아미노프로피온산의 트라이에탄올아민 염(CAS RN 61791-98-8), 및 모든 비율의 상기 화합물의 2 개 이상의 혼합물 등을 포함할 수 있다.

- [0326] 본 발명의 의미에서 "에터아민" 및 "에터다이아민"은 적어도 1개의 에터기 및 각각 NH₂ 말단 기 및 NH₂ 말단 기 및, 또 다른 1차, 2차 또는 3차 아민기를 포함하는 화합물이다.
- [0327] 현탁액 중에 첨가제 및/또는 종래의 포수제 물질이 있는 경우, 본 발명의 포수제 물질은 포수제 물질 및 추가의 첨가제의 전체 양에 대해 1 내지 100중량%, 더 바람직하게는 10 내지 100중량%, 통상적으로 20 내지 100중량%, 유리하게는 1 내지 99중량%, 더 바람직하게는 10 내지 99중량%, 통상적으로 20 내지 99중량%로 존재할 수 있다.
- [0328] 본 발명의 방법의 단계 d)
- [0329] 본 발명의 방법의 단계 d)는 단계 c)에서 형성된 현탁액을 통해 가스를 통과시키는 것을 의미한다.
- [0330] 가스는 용기의 하부 절반에 위치한 하나 이상의 진입 포트를 통해 단계 d)의 용기에서 일반적으로 도입될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 가스는 상기 용기에서 아지테이션 장치에 위치한 진입 포트를 통해 도입될 수 있다. 이후, 가스는 자연히 현탁액을 통해 위로 상승한다.
- [0331] 바람직하게는, 본 발명에서의 가스는 공기일 수 있다.
- [0332] 가스는 0.01 내지 10mm, 바람직하게는 0.05 내지 5mm, 가장 바람직하게는 0.1 내지 2mm의 현탁액 중의 버블 크기를 가질 수 있다.
- [0333] 단계 d)에서의 가스 유속은 4dm³ 부유선광 셀 중에 예를 들어 0.1 내지 30dm³/분, 바람직하게는 1 내지 10dm³/분, 더 바람직하게는 3 내지 7dm³/분으로 조정될 수 있다.
- [0334] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 d)는 아지테이션 셀 및/또는 부유선광 칼럼 및/또는 공압 부유선광 장치 및/또는 가스 주입을 특징으로 하는 부유선광 장치를 실행할 수 있다.
- [0335] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 d)에서의 수성 현탁액은 5 내지 90℃, 바람직하게는 10 내지 70℃, 더 바람직하게는 20 내지 50℃, 가장 바람직하게는 25 내지 40℃의 온도를 가질 수 있다.
- [0336] 단계 d)는 바람직하게는 아지테이션 하에 수행될 수 있다. 더구나, 단계 d)는 연속 또는 불연속일 수 있다.
- [0337] 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 d)는 기포가 더 이상 형성되거나 시각적으로 관찰될 수 없을 때까지 또는 기포에서 불순물이 더 이상 수집될 수 없을 때까지 수행된다.
- [0338] 본 발명의 방법의 단계 e)
- [0339] 본 발명의 방법의 단계 e)는 단계 d) 후 얻은 수성 현탁액으로부터 백색 안료 보유 상을 제거함으로써 백색 안료 함유 생성물을 회수하는 것을 의미한다.
- [0340] 본 발명의 방법은 적어도 하나의 간접 부유선광 단계를 포함한다. 바람직한 백색 안료가 직접적으로 부유하고, 생성된 포말로부터 수집되는 종래의 부유선광과 반대로, 리버스 또는 간접 부유선광은 우선적으로 부유하고 제거되는 바람직하지 않은 불순물을 가져서 바람직한 백색 안료에 농축된 현탁액을 뒤에 남기는 것이 목표이다. 본 발명에 따라, 본 발명의 방법은 백색 안료 함유 생성물에 의한 불순물 및 백색 안료 보유 상을 함유하는 포말의 형성을 발생시킨다. 소수성화된 불순물은 현탁액의 표면으로 이동하고, 표면에서 상청액 기포 또는 포말에서 농축된다. 이 기포는 예를 들어 스크래퍼를 사용하여 이것을 표면으로부터 뽑아냄으로써, 또는 단순히 기포의 오버플로잉(overflowing)을 허용하고 별개의 수집 용기로 기포를 통과시킴으로써 수집될 수 있다. 기포를 수집한 후, 부유되지 않은 백색 안료 함유 생성물을 함유하는 백색 안료 보유 상이 남을 것이다. 수성 현탁액에 남은 백색 안료 함유 생성물은 여과에 의해 수집되어, 경사여과 또는 고체로부터 액체를 분리하기 위해 당해 분야에서 흔히 이용되는 다른 수단에 의해 수상을 제거할 수 있다.
- [0341] 수집된 백색 안료 함유 생성물은 본 발명에 따라 또는 선행 기술 포말 부유선광 방법에 따라 포말 부유선광의 하나 이상의 추가의 단계로 처리될 수 있다.
- [0342] 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 e)로부터 얻은 백색 안료 보유 상은 단계 e) 전에 및/또는 후에 분쇄될 수 있다.
- [0343] 분쇄 단계는 임의의 종래의 분쇄 장치에 의해, 예를 들어 예를 들어 볼 밀, 해머 크러셔, 붕 밀, 진동 밀, 롤

크러셔, 원심분리 충격 밀, 수직 비드 밀, 마손 밀, 핀 밀, 해머 밀을 사용함으로써 수행될 수 있다. 그러나, 방법 단계 e) 동안 회수된 백색 안료 함유 생성물을 분쇄할 수 있는 임의의 다른 장치를 사용할 수 있다.

[0344] 본 발명의 방법의 단계 e)는 미세하게 분쇄된 생성물 슬러리 및/또는 적어도 하나의 다른 처리 단계를 달성하도록 적어도 하나의 분쇄 또는 분급 단계, 예를 들어 습식 분쇄 및 스크리닝이 후행할 수 있다.

[0345] 본 발명의 방법에 의해 얻은 소수성화된 불순물 및 바람직하게는 기포에 함유된 소수성화된 규산염은 상기 이미 기재된 바대로 수집될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 소수성화된 불순물은 백색 색상을 갖는 규산염, 예를 들어 규회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모릴론석, 활석, 규조토 또는 해포석을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 소수성화된 불순물은 백색 색상을 갖는 규산염으로 이루어지고, 더 바람직하게는 불순물은 적어도 1종의 백색 색상의 규산염으로 이루어진다. 예를 들어, 불순물은 오직 규회석 또는 고령토 또는 고령토질 점토 또는 하소된 고령토질 점토 또는 몬모릴론석 또는 활석 또는 규조토 또는 해포석으로 이루어질 수 있다. 본 발명의 부유선광 방법에 따라 얻어지고 백색 안료로부터 분리된 이 불순물은 추가로 공정처리되고 적합한 분야에서 사용될 수 있다. 일광에 의해 조명될 때 백색 외관을 갖는 규산염을 오직 함유하고, 바람직하게는 본 발명의 방법에 의해 얻은 일광에 의해 조명될 때 백색 외관을 갖는 적어도 1종의 백색 규산염을 함유하는 불순물은 예를 들어 종이, 플라스틱, 페인트, 코팅, 콘크리트, 시멘트, 화장품, 물 처리, 식품, 의약품, 잉크 및/또는 농업 분야에서 백색 안료 함유 생성물과 동일한 방식으로 사용될 수 있다.

[0346] 본 발명의 방법에 의해 얻은 백색 안료 함유 생성물

[0347] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 방법에 의해 얻은 백색 안료 함유 생성물은 건조 중량을 기준으로 적어도 95 중량%, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 적어도 98중량%, 더 바람직하게는 적어도 99중량%, 가장 바람직하게는 적어도 99.9중량%의 백색 안료를 포함할 수 있다.

[0348] 또 다른 실시형태에서, 본 발명의 방법에 의해 얻은 백색 안료 함유 생성물은 건조 중량을 기준으로 60ppm 미만, 바람직하게는 35ppm 미만, 더 바람직하게는 15ppm 미만, 가장 바람직하게는 5ppm 미만의 포수제 물질 또는 이의 분해 생성물을 포함할 수 있다.

[0349] 본 발명의 방법에 의해 얻은 백색 안료 함유 생성물 및 백색 안료 보유 상은 종이, 플라스틱, 페인트, 코팅, 콘크리트, 시멘트, 화장품, 물 처리, 식품, 의약품, 잉크 및/또는 농업 분야에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 백색 안료 함유 생성물은 제지기의 습식 종로 공정에서, 쉐런지, 보드, 및/또는 코팅 분야에서, 또는 운전 그라비아 및/또는 오프셋 및/또는 잉크 제트 인쇄 및/또는 연속 잉크 제트 인쇄 및/또는 플렉소그래피 및/또는 전기사진술을 위한 지지체 및/또는 장식 표면으로서 사용될 수 있다.

[0350] 용어 "포함하는"이 본 명세서 및 청구범위에서 사용되는 경우, 이것은 다른 구성요소를 배제하지 않는다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "이루어진"은 용어 "포함하는"의 바람직한 실시형태인 것으로 생각된다. 이하 군이 적어도 소정의 수의 실시형태를 포함하는 것으로 정의되는 경우, 이것은 바람직하게는 오로지 이들 실시형태로 이루어진 군을 개시하는 것으로 또한 이해되어야 한다.

[0351] 단수 명사, 예를 들어 "일", "하나" 또는 "이"를 언급할 때 부정관사 또는 정관사가 사용되는 경우, 이것은 그 외 어떤 것이 구체적으로 언급되지 않는 한 그 명사의 복수를 포함한다.

[0352] "얻을 수 있는" 또는 "한정 가능한" 및 "얻은" 또는 "한정된"과 같은 용어는 상호교환되어 사용된다. 이것은 예를 들어, 문맥이 명확히 다르게 기술하지 않는 한, 이러한 제한된 이해가 항상 바람직한 실시형태로서 용어 "얻은" 또는 "한정된"에 의해 포함되더라도, 용어 "얻은"이 예를 들어 실시형태가 예를 들어 용어 "얻은" 후의 단계의 순서에 의해 얻어져야 한다는 것을 나타내도록 의도하지 않는다는 것을 의미한다.

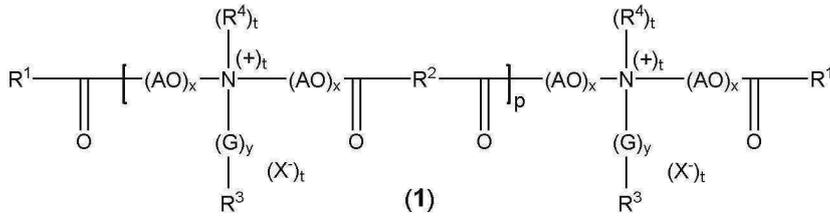
[0353] 본 발명의 범위 및 관심은 본 발명의 소정의 실시형태를 예시하도록 의도되고 비제한적인 하기 실시예에 기초하여 더 잘 이해될 것이다.

[0354] 상기의 관점에서, 본 발명의 몇몇 양태는 하기에 관한 것이다:

[0355] 1. 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법으로서,

[0356] a) 적어도 1종의 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 제공하는 단계;

[0357] b) 하기 화학식 (1)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 포수제 물질을 제공하는 단계;



[0358]

[0359] [식 중,

[0360] R¹CO는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기를 나타내고;

[0361] R²는 직접 결합, 1개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼, 치환된 알킬렌 라디칼(여기서, 상기 알킬렌 라디칼은 1개 또는 2개의 -OH기, 사이클로알킬렌기, 사이클로알켄일렌기 및 아릴렌기에 의해 치환됨)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0362] R³은 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T의 기(여기서,

[0363] R⁵는 8개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

[0364] w는 0 내지 20의 범위 내의 수이고;

[0365] A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기이고;

[0366] T는 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0367] R⁴는 하이드로카빌기 또는 벤질기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0368] AO는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;

[0369] X는 알킬화제 R⁴X로부터 유래된 음이온을 나타내고;

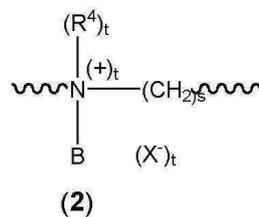
[0370] x는 1 내지 20의 범위 내의 수이고;

[0371] p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;

[0372] t는 0 또는 1이고;

[0373] y는 0 또는 1이고;

[0374] G는 하기 화학식 (2)의 기를 나타내고:



[0375]

[0376] 여기서,

[0377] B는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내거나 벤질기를 나타내고;

[0378] s는 1, 2 또는 3이고;

[0379] R⁴, X 및 t는 상기 정의된 바와 같고;

[0380] N⁺는 화학식 (1) 내의 R³에 연결되고;

[0381] (CH₂)_s는 화학식 (1) 내의 4차 질소 원자에 연결됨];

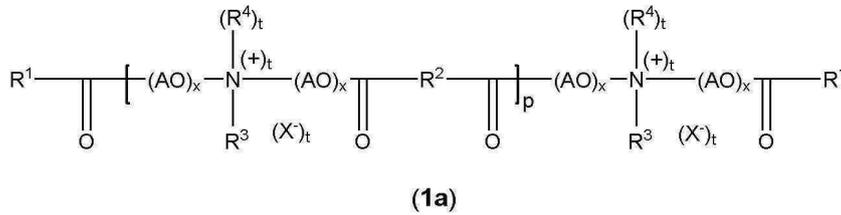
- [0382] c) 수성 환경 중에 단계 a)의 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료 및 단계 b)의 상기 포수제 물질을 혼합하여 수성 현탁액을 형성하는 단계;
- [0383] d) 단계 c)에서 형성된 상기 현탁액을 통해 가스를 통과시키는 단계; 및
- [0384] e) 단계 d) 후 얻은 수성 현탁액으로부터 백색 안료 보유 상을 제거함으로써 백색 안료 함유 생성물을 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [0385] 2. 양태 1에 있어서, 상기 방법은 백색 안료 함유 생성물에 의한 불순물 및 백색 안료 보유 상을 함유하는 포말의 형성을 발생시키는 간접 부유선광 단계를 수반하는, 방법.
- [0386] 3. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 백색 안료는 바람직하게는 천연 탄산칼슘 또는 중질 탄산칼슘, 탄산칼슘 포함 광물 재료, 백운석, 중정석, 산화알루미늄, 이산화티탄 및 상기의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 백색 광물 안료인, 방법.
- [0387] 4. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 백색 광물 안료는 알칼리 토금속 탄산염, 바람직하게는 탄산칼슘, 가장 바람직하게는 중질 탄산칼슘인, 방법.
- [0388] 5. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 백색 안료 함유 재료는 철 황화물, 철 산화물, 흑연, 규산염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 불순물을 포함하는, 방법.
- [0389] 6. 양태 5에 있어서, 규산염은 석영, 운모, 각섬암, 장석, 점토 광물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 석영인, 방법.
- [0390] 7. 양태 5에 있어서, 규산염은 회석, 고령토, 고령토질 점토, 하소된 고령토질 점토, 몬모릴론석, 활석, 규조토, 해포석 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 백색 색상의 규산염인, 방법.
- [0391] 8. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료의 양은 건조 중량을 기준으로 0.1 내지 99.9중량%, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 30 내지 99.7중량%, 더 바람직하게는 60 내지 99.3중량%, 가장 바람직하게는 80 내지 99중량%인, 방법.
- [0392] 9. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료 내의 백색 안료:불순물의 비율은 건조 중량을 기준으로 0.1:99.9 내지 99.9:0.1, 바람직하게는 건조 중량을 기준으로 30:70 내지 99.7:0.3, 더 바람직하게는 60:40 내지 99.3:0.7, 가장 바람직하게는 80:20 내지 99:1인, 방법.
- [0393] 10. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 1 내지 1,000 μ m, 바람직하게는 3 내지 700 μ m, 더 바람직하게는 5 내지 500 μ m, 가장 바람직하게는 10 내지 80 μ m 또는 100 내지 400 μ m의 범위의 중량 중앙치 그레인 직경을 갖는, 방법.
- [0394] 11. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 화학식 (1)의 화합물은 하기와 같이 규명되는, 방법:
- [0395] R¹CO는 12개 내지 24개, 바람직하게는 14개 내지 24개, 더 바람직하게는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0396] R²는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;
- [0397] R³은 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기 또는 화학식 R⁵-O-(A'O)_w-T-의 기(여기서,
- [0398] R⁵는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;
- [0399] w는 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 3의 범위 내의 수이고;
- [0400] A'O는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;
- [0401] T는 1개 내지 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기를 나타냄)를 나타내고;
- [0402] R⁴는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고;
- [0403] X는 할로젠, 설페이트 또는 카보네이트를 나타내고;

[0404] A0는 2개 내지 4개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌옥시기를 나타내고;

[0405] x는 1 내지 10의 범위 내; 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;

[0406] p는 1 내지 10의 범위 내, 바람직하게는 1 내지 5의 범위 내의 수이다.

[0407] 12. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 b)에서 제공된 바와 같은 화합물은 화학식 (1a)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된, 방법:



[0408]

[0409] [식 중, AO, p, t, x, R¹, R², R³, R⁴ 및 X는 양태 1에 정의된 바와 같고, 바람직하게는 양태 11에 정의된 바와 같음].

[0410] 13. 양태 12에 있어서, 화학식 (1a)의 화합물은 하기와 같이 규명되는, 방법:

[0411] R¹CO는 12개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 14개 내지 24개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 16개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 아실기로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0412] R²는 1개 내지 10개의 탄소 원자, 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼을 나타내고;

[0413] R³은 8개 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기를 나타내고;

[0414] R⁴는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌기, 바람직하게는 1개 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타내고, 더 바람직하게는 메틸기이고;

[0415] AO는 알킬렌옥시기, 바람직하게는 에톡시기이고;

[0416] X는 알킬화제 R⁴X로부터 유래된 음이온; 바람직하게는 클로라이드 또는 설페이트이고;

[0417] x는 1 내지 15의 범위 내, 바람직하게는 2 내지 10의 범위 내, 더 바람직하게는 1 내지 6의 범위 내의 수이고;

[0418] p는 1 내지 15의 범위 내의 수이고;

[0419] t는 0 또는 1, 바람직하게는 1이다.

[0420] 14. 양태 12 또는 13에 있어서, 화학식 (1a)의 화합물은 하기 특징 중 적어도 하나를 보유하는, 방법:

[0421] R¹은 2-에틸헥산산, n-옥탄산, n-데칸산, n-도데칸산, n-테트라데칸산, n-헥사데칸산, 팔미톨레산, n-옥타데칸산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 에이코산산, 도코산산, 테트라코산산, 코코 지방산, 유채씨 지방산, 콩 지방산, 텔로우 지방산, 툴유 지방산, 가돌레산 에루스산, 이들 산의 수소화 형태 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 지방산, 바람직하게는 텔로우 지방산으로부터 유래되고;

[0422] R²는 다이카복실산, 다이카복실산 클로라이드, 다이카복실산의 다이에스터, 다이카복실산의 무수물로부터 유래되고, 바람직하게는 R²는 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 말산, 타르타르산, 이타콘산, 이들의 화합물의 상응하는 산 클로라이드, 메틸 또는 에틸 에스터 또는 무수물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물, 바람직하게는 아디프산으로부터 유래되고;

[0423] R³은 2-에틸헥실아민, 2-프로필헵틸아민, n-옥틸아민, n-데실아민, n-도데실아민, (코코 알킬)-아민, (팜유 알킬) 아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민, 올레일아민, (텔로우 알킬)-아민, (수소화 텔로우 알킬)-아민, (유채씨 알킬)-아민, (콩 알킬)-아민, 에루실 아민, N-(n-데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민,

N-(n-도데실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(코코 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(유채씨 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(콩 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(탈로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(수소화 탈로우 알킬)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, N-(에루실)-N-메틸-트라이메틸렌-다이아민, 아이소트라이데실옥시프로필아민 및 이들의 혼합물, 바람직하게는(코코 알킬)-아민 또는 (탈로우 알킬)-아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 지방 아민으로부터 유래되고;

- [0424] R⁴는 다이메틸 설페이트, 다이에틸 설페이트, 다이메틸 카보네이트, 벤질 클로라이드, 메틸 브로마이드, 메틸 클로라이드, 메틸 요오다이드, 바람직하게는 다이메틸 설페이트 또는 메틸 클로라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬화제로부터 유래된다.
- [0425] 15. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 b)의 포수제 물질은 하나 이상의 화학식 (1) 및/또는 (1a)의 화합물로 이루어진, 방법.
- [0426] 16. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 7 내지 10, 바람직하게는 7.5 내지 9.5, 더 바람직하게는 8.5 내지 9.0의 pH를 갖는, 방법.
- [0427] 17. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 포수제 물질은 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 1 내지 5,000ppm의 양으로, 바람직하게는 단계 a)의 백색 안료 및 불순물 함유 재료의 전체 건조 중량을 기준으로 20 내지 2,000ppm의 양으로, 더 바람직하게는 30 내지 1,000ppm의 양으로, 가장 바람직하게는 50 내지 800ppm의 양으로 단계 c)에서 첨가되는, 방법.
- [0428] 18. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 5 내지 80중량%, 바람직하게는 현탁액 중의 고체의 전체 중량을 기준으로 10 내지 70중량%, 더 바람직하게는 20 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 55중량%의 고체 함량을 갖는, 방법.
- [0429] 19. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 1종 이상의 첨가제는 단계 c) 전에, 동안에 또는 후에 수성 현탁액에 첨가되고, 첨가제는 pH 조정제, 용매, 분산제, 다중전해질, 기포제 및 화학식 (1) 또는 (1a)에 따른 포수제 물질 이외의 포수제 물질을 포함하는 군으로부터 선택된, 방법.
- [0430] 20. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 c)에서 얻은 수성 현탁액은 단계 c) 동안에 및/또는 후에 분쇄되는, 방법.
- [0431] 21. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 d)에서의 가스는 공기인, 방법.
- [0432] 22. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 d)에서의 현탁액은 5 내지 40℃, 바람직하게는 10 내지 40℃, 더 바람직하게는 10 내지 30℃, 가장 바람직하게는 15 내지 25℃의 온도를 갖는, 방법.
- [0433] 23. 이전의 양태 중 임의의 하나에 있어서, 단계 e)로부터 얻은 백색 안료 보유 상은 단계 e) 전에 및/또는 후에 분산 및/또는 분쇄되고, 바람직하게는 적어도 1종의 분산제 및/또는 적어도 1종의 분쇄 조제 물질의 존재 하에 분산 및/또는 분쇄되는, 방법.
- [0434] 24. 종이, 플라스틱, 페인트, 코팅, 콘크리트, 시멘트, 화장품, 물 처리, 식품, 의약품, 잉크 및/또는 농업 분야에서 이전의 양태 중 임의의 하나에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 백색 안료 보유 상의 용도로서, 바람직하게는 상기 백색 안료 함유 생성물은 제지기의 습식 종료 공정에서, 권련지, 보드, 및/또는 코팅 분야에서, 또는 윤전 그라비아 및/또는 오프셋 및/또는 잉크 제트 인쇄 및/또는 연속 잉크 제트 인쇄 및/또는 플렉소그래피 및/또는 전기사진술을 위한 지지체 및/또는 장식 표면으로서 사용되는, 용도.

[0435] **실시예**

[0436] **1 측정 방법**

[0437] pH 측정

[0438] Mettler Toledo Seven Easy pH 미터 및 Mettler Toledo InLab(등록상표) Expert Pro pH 전극을 사용하여 25℃에서 pH를 측정한다. (Aldrich로부터) 20℃에서 4, 7 및 10의 pH 값을 갖는 상업적으로 구입 가능한 완충제 용액을 사용하여 처음에 상기 장치의 (세그먼트 방법에 따라) 3점 보정을 한다. 보고된 pH 값은 상기 장치에 의해 검출된 중점 값이다(중점은 측정된 신호가 마지막 6초에 걸쳐 평균으로부터 0.1mV 미만만큼 차이가 있을 때이다).

- [0439] 미립자 재료의 입자 크기 분포(X 미만의 직경을 갖는 질량% 입자) 및 중량 중앙치 그레인 직경(d_{50})
- [0440] 레이저 회절 분석장치; $5\mu\text{m}$ 초과인 d_{50} 의 경우에 Malvern Mastersizer 2000 또는 더 미세한 재료($5\mu\text{m}$ 미만)의 경우에 Micromeritics Sedigraph(상표명) 5120에 의해 입자 크기 분포(PSD) 및 상관하는 중앙치 그레인 직경 d_{50} 을 측정한다. 측정을 0.1중량%의 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 수용액 중에 수행하고, 샘플을 전에 고속 교반기 및 초음파를 사용하여 분산시킨다. Sedigraph가 침강 방법, 즉 중량측정 분야에서의 침강 거동의 분석을 통해 일하면서, Mastersizer는 순환 방식으로 실행된다.
- [0441] 현탁액 중의 재료의 중량 고체(중량%)
- [0442] 수성 현탁액의 전체 중량에 의해 고체 재료의 중량을 나눠 중량 고체를 결정한다. 현탁액의 수상을 증발시키고 일정한 중량으로 얻은 재료를 건조시킴으로써 얻은 고체 재료를 칭량함으로써 고체 재료의 중량을 결정한다.
- [0443] 비표면(BET) 측정
- [0444] 숙련자에게 널리 공지된 질소 및 BET 방법(ISO 9277:2010)을 이용하여 백색 안료 또는 불순물의 비표면적(m^2/g 단위)을 결정한다. 이후, 백색 안료 또는 불순물의 전체 표면적(m^2 단위)을 백색 안료 또는 불순물의 비표면적 및 질량(g 단위)의 곱셈에 의해 얻는다. 상기 방법 및 장치는 숙련자에게 공지되어 있고, 백색 안료 또는 불순물의 비표면을 결정하기 위해 흔히 사용된다.
- [0445] 휘도 측정 및 황색도(=YI)
- [0446] 마이크로파의 사용에 의해 부유선광 공정으로부터의 샘플을 건조시킨다. 얻은 건조 분말을 분말 프레스에서 제조하여 편평한 표면을 얻고, 회사 Datacolor로부터의 ELREPHO 3000을 사용하여 ISO 2469에 따라 Tappi 휘도(R457 ISO 휘도)를 측정한다. Tappi 휘도에 대한 결과는 보정 표준품과 비교하여 백분율로 주어진다.
- [0447] 황색도는 하기 식에 의해 계산된다:
- [0448]
$$YI = 100 * (R_x - R_z) / R_y$$
- [0449] HCl 불용성 함량의 결정
- [0450] 10g의 미정제 재료(고체 함량의 고려 하에 건조 생성물 또는 슬러리)를 400ml의 비이커로 칭량하고, 50ml의 탈염(demin.) 물 중에 현탁시키고, 40ml의 HCl(8N = 25%)과 혼합한다. 이산화탄소의 형성이 종료된 후, 혼합물을 5분 동안 비등시키고, 실온으로 냉각시키고, 후속하여 이전에 칭량된 막 필터에 걸쳐 변형시킨다. 비이커 벽을 20ml의 demin. 물에 의해 3회 세정하고, 이후 중량 항상성이 도달할 때까지 마이크로파에서 필터를 105°C에서 건조시킨다. 필터를 건조기에서 냉각시킨 후, 이것을 다시 칭량하고, 하기 식에 따라 HCl 불용성(insol.) 함량을 계산한다:
- $$\text{HCl-insol. 함량[중량\%]} = \frac{\text{필터 그로스[g]} - \text{필터 테어[g]}}{\text{칭량된 샘플[g]}(\text{슬러리의 건조 질량})} \times 100\%$$
- [0451] .
- [0452] 로드 역량(표면 전하)의 결정
- [0453] [$\mu\text{Val}/\text{kg}$] 단위의 나트륨 폴리에틸렌설포네이트(Na-PES)에 의한 적정을 이용하여 Mutek 입자 전하 검출기(BTG로부터의 PCD04)에 의해 슬러리 중의 포수제 물질 보유 입자의 표면 전하를 측정한다.
- [0454] 산가의 결정
- [0455] 시약으로서의 수산화칼륨 용액 및 용매로서의 아이소프로필 알코올을 사용하여 전위차 적정에 의해 산가를 측정한다.
- [0456] 250ml 비이커에서, 분석하고자 하는 약 10g의 샘플을 정확히 칭량하고(S_w , mg까지의 정확성), 70ml의 아이소프로필 알코올을 첨가한다. 혼합물을 아지태이션하고, 필요한 경우 온화하게 가열하여 균질한 샘플을 얻는다. 적정장치와 조합된 유리 기준 전극을 용액으로 도입하고, 이것을 이후 자석 교반기에 의해 아지태이션한다. 0.1N 수성 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 샘플의 산-염기 적정을 수행하고, 적정장치에서 pH 전계를 기록한다. 당량점을 당해 분야의 숙련자에게 공지된 방법을 이용하여 그래프로 결정하고, 이 점에 도달하도록 사용된 수산화칼륨 용액의 용적(V_{KOH} , ml 단위)을 결정한다. 이후, 하기 계산에 따라 산가(AV)를 얻는다:

$$AV = \frac{[KOH \text{ 용액의 노르말 농도}(\text{mol}/\ell)] \times 56.1 \times V_{KOH}}{Sw}$$

[0457]

[0458] 2 포수제 물질

[0459] 포수제 물질 1(CA1)의 합성

[0460] 567g의 수소화 텔로우 지방산 및 0.3g의 하이포인산(50%)을 4리터의 환저 플라스크에서 도입한다. 혼합물을 질소 버블링에 의해 80℃로 가열하고, 이후 버블링을 중단하고, 219g의 아디프산을 아지태이션 하에 첨가한다. 15분 후, 1,872g의 에톡실화 코코 알킬 아민(노라목스 C5, CECA(프랑스)에 의해 공급됨, 5mol의 에톡시기 함유)을 첨가하는 한편, 온도를 120℃로 증가시킨다. 이후, 혼합물의 온도를 1시간의 기간에 걸쳐 160℃로 상승시키고, 6.67kPa(50mm Hg)의 압력이 도달할 때까지 용기 내의 압력을 계속해서 낮춘다. 160℃ 및 6.67 kPa에서 1시간 후, 혼합물을 200℃로 가열하고, 혼합물을 4시간 동안 그 온도에서 유지시킨다. 이후, 온도를 190℃로 상승시키고, 거의 모든 산이 소모될 때까지(5meq/g 미만의 산가) 유지시킨다. 혼합물을 60℃로 냉각시키고, 생성된 에스테리아민(3)을 임의의 추가의 처리 없이 회수한다.

[0461] 2,000g의 에스테리아민(3)을 6리터의 유리 반응기에서 충전하고, 300g의 아이소-프로판올을 첨가한다. 유기 반응기 내의 압력이 2.9bar에 도달할 때까지 메틸 클로라이드를 첨가하고, 이후 온도를 85℃로 상승시키고, 완전한 반응이 발생할 때까지(아이소-프로판올 중의 0.2N 염산에 의한 적정에 의해 측정된 바대로 염기성 질소의 전체 양이 0.2mmol • g-1 이하일 때 완전한 반응이 달성됨), 혼합물을 80 내지 85℃에서 유지시킨다. 이후, 혼합물을 65℃로 냉각되게 하고, 압력을 대기압으로 감소시킨다. 혼합물을 통한 질소 버블링의 2시간 후, 얻은 포수제 물질 1(CA1)을 회수하고, 아이소-프로판올에 의해 희석하여, 적절한 가스 크로마토그래피 분석에 의해 결정된 바대로 30중량%의 아이소-프로판올 함량에 도달한다. 포수제 물질(CA1)은 아디프산 및 수소화 텔로우 지방산과 에톡실화 코코 알킬 아민의 중합체(메틸 클로라이드에 의해 전부 4급화된 (코코 알킬)-아민)(50E)으로도 공지됨)로 또한 공지되어 있다.

[0462] 포수제 물질 2(CA2)(비교용)

[0463] BASF로부터 상업적으로 구입 가능한, 시약 Lupromin FP 18 AS, 중합체 에스테리쿼터

[0464] 포수제 물질 3 내지 9(CA3 내지 CA9)

[0465] 하기 다른 포수제 물질(CA3 내지 CA9)을 실시예 1에서와 동일한 반응 조건을 따라 제조하고, 하기 화합물을 반응시킴으로써 얻는다:

표 1

포수제 물질 CA3 내지 CA9.

포수제 물질	지방산 (I)	알콕실화 지방 아민(III)	다이카복실산 또는 유도체(II)	몰 비 (I)/(III)	몰 비 (II)/(III)	4급화 반응을 위한 알킬화제 R ⁴ X
CA3	텔로우 지방산	에톡실화 텔로우 알킬 아민(50E)	아디프산	0.5	0.75	메틸 클로라이드
CA4	텔로우 지방산	에톡실화 코코 알킬 아민(20E)	아디프산	0.5	0.75	메틸 클로라이드
CA5	코코 지방산	에톡실화 텔로우 알킬 아민(20E)	세바스산	0.5	0.75	메틸 클로라이드
CA6	텔로우 지방산	에톡실화 텔로우 알킬 아민(50E)	말레산 무수물	0.4	0.6	메틸 클로라이드
CA7	팜유 지방산	에톡실화 팜유 알킬 아민(50E)	아디프산	0.4	0.6	메틸 클로라이드
CA8	텔로우 지방산	에톡실화 코코 알킬 아민(20E)	말레산 무수물	0.4	0.6	메틸 클로라이드
CA9	텔로우 지방산	에톡실화 텔로우 알킬 아민(110E)	아디프산	0.4	0.6	메틸 클로라이드

[0466]

[0467] 표 1에서, 화학식 (I)의 지방산 및 화학식 (III)의 알콕실레이트화 지방 아민은 지방 알킬 사슬의 기원에 의해 기재된다. 지방 알킬 아민과 반응한 에틸렌 옥사이드(OE) 당량의 수는 괄호 안에 주어진다. 모든 포수제 물질

CA3 내지 CA9를 전부 4급화한다.

[0468] 포수제 물질 CA3 내지 CA9는 또한 본 발명에 따른 백색 안료 함유 생성물을 제조하는 방법에서 양호한 특성을 보여준다.

[0469] **3 부유선광 실험**

[0470] 4dm³ 커패시티 유리 셀의 사용 하에 1,600rpm의 아지테이션 하에 원뿔 개성 아지테이터가 장착된 Outotec 실험실 부유선광 셀에서 실온(20±2℃)에서 모든 포말 부유선광 실험을 수행한다. 부유선광 기계에 첨가된 수성 백색 안료 및 불순물 함유 재료 현탁액의 고체 함량은, 이미 부유선광 공정을 실행하여, 33% 건조 중량이고, 상기 백색 안료 및 불순물 함유 재료는 상이한 기원을 갖는 대리석 퇴적암 광상으로부터 공급된다. 사용된 물은 각각의 지역 부유선광 공정으로부터의 원래의 수돗물이다.

[0471] 80%의 부유선광 물질의 통상적인 실행된 투입량은 실험의 초기에 주어지고, 2분 컨디셔닝 시간 내에 혼합된다. 제2 투입량은 셀에서 달성된 포말 생성물 및 가지적으로 보이는 불순물에 따라 첨가된다.

[0472] 이후, 공기로 이루어진 부유선광 가스를 대략 2dm³/분의 속도로 아지테이터의 축을 따라 위치한 오리피스를 통해 도입한다.

[0473] 더 이상 기포가 수집되지 않을 때까지 오버플로우 및 스키밍에 의해 현탁액으로부터 현탁액의 표면에서 생성된 기포를 분리하고, 남은 현탁액 및 수집된 기포 둘 다를 탈수시키고 건조시켜서, 탄소 분획 결정과 같은 물질 균형 및 품질 분석을 위해 2개의 농축물을 형성한다.

[0474] 비교예는 실시예 번호 후 "C"로 표시된다.

[0475] 실시예 1 내지 3

[0476] 실시예 1 내지 3에 대해, 오스트리아에서의 Gummern 대리석 광상으로부터의 백색 안료 및 불순물 함유 재료를 선택한다. 재료는 탄소 분획 결정에 의해 결정된 3.21중량%의 불순물을 함유한다. 재료를 20μm의 중앙치 분쇄 크기 d₅₀으로 으깨고 예비 분쇄한다. 재료를 상기 언급된 방법에 따라 처리한다. 시험 데이터는 하기 표 2에 요약되어 있다.

표 2

부유선광 실험.

시험 번호	부유선광 데이터			백색 안료 함유 생성물		
	포수제 물질	포수제 물질의 양[ppm]	부유선광 시간[분]	불순물 [중량%] ^{a)}	Tappi 휘도	황색도
1	CA1	400	15	0.06	93.16	2.62
2	CA1	500	20	0.04	93.93	2.26
3	CA1	600	25	0.02	94.37	2.05
4C	CA2	400	20	0.95	90.70	1.94
5C	CA2	500	20	0.08	93.58	2.22
6C	CA2	600	25	0.06	93.90	2.09

a) 8N HCl 중에 불용성인 화합물로서 표시된 불순물.

[0477]

[0478] 실시예 1 내지 3으로부터 수집될 수 있는 것처럼, 백색 안료 포함 생성물을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 수성 현탁액 내의 낮은 양의 포수제 물질(실시예 1: 400ppm)에서도 양호한 결과(백색 안료 함유 생성물 중의 낮은 양의 불순물, Tappi 휘도에 대한 높은 값 및 황색도에 대한 낮은 값)를 보여준다. 비교예 4C 내지 6C에 따른 방법은 선행 기술에 따른 포수제 물질을 사용하고, 더 많은 양의 불순물을 포함하고 특히 더 낮은 포수제 물질 양(비교, 실시예 1과 비교예 4C)에서 더 낮은 휘도를 갖는 생성물을 생성시킨다.

[0479] **4 안정성 시험**

[0480] 시약의 안정성을 조사하기 위해, 이것을 24시간 동안 20℃ 및 40℃에서 동시에 교반하고, 양성 Mytek 전하의 감소를 음이온성 적정 물질로서 Na-PES를 사용함으로써 한정된 시간 기간 동안 제어한다. 원래의 것과 비교하여 실험실 부유선광 시험에 대해 생성된 생성물을 이후 사용한다. 8.5 내지 9의 중성 pH에서 부유선광 시험을 한다.

표 3

안정성 시험

포수제 물질	온도[°C]	시간 [시간:분]	로드 역량 [μVal/kg]
CA1(본 발명)	20	0	8 624
CA1(본 발명)	20	1:41	8 673
CA1(본 발명)	20	5:00	8 201
CA1(본 발명)	20	24:47	7 155
CA1(본 발명)	40	0	8 624
CA1(본 발명)	40	1:12	8 602
CA1(본 발명)	40	5:29	8 182
CA1(본 발명)	40	22:52	7 252
CA2(비교용)	20	0	12 051
CA2(비교용)	20	1:38	11 075
CA2(비교용)	20	4:58	90 53
CA2(비교용)	20	23:30	61 63
CA2(비교용)	40	0	12 051
CA2(비교용)	40	1:12	8 805
CA2(비교용)	40	5:29	6 320
CA2(비교용)	40	22:52	5 101

[0481]

[0482]

본 발명에 따른 포수제 물질의 로드 역량은 대략 24시간 후 20°C에서 17%만큼 및 40°C에서 16%만큼 감소한 한편, 선행 기술에 따른 포수제 물질은 20°C에서 49%만큼 및 40°C에서 58%만큼의 로드 역량의 감소를 보여준다. 결과는 본 발명에 따른 포수제 물질이 선행 기술의 포수제 물질과 비교하여 더 높은 안정성을 보여준다는 것을 확인시켜준다.

[0483]

부문 3에 주어진 바와 같은 조건에 따른 부유선광 실험은 원래의 포수제 물질(시험 번호 10 및 12C) 및 1중량% 수용액으로서 40°C에서 24시간 동안 저장된 포수제 물질(시험 번호 11 및 13C)에 의해 수행된다.

표 4

부유선광 실험.

시험 번호	부유선광 데이터			백색 안료 함유 생성물 불순물[중량%] ^{a)}
	포수제 물질	포수제 물질의 양[ppm]	부유선광 시간[분]	
7	CA1	600	25	0.02
8	CA1	600	25	0.05
9C	CA2	600	30	0.06
10C	CA2	600	30	1.40

a) 8N HCl 중에 불용성인 화합물로서 표시된 불순물.

[0484]

[0485]

상기 표 4에 기재된 결과는 저장 후에 및 전에 본 발명에 따른 포수제 물질의 성능이 선행 기술의 포수제 물질의 성능보다 높다는 것을 확인시켜준다. 심지어 24시간 저장 후, 본 발명에 따른 포수제 물질의 성능은 원래의 선행 기술의 포수제 물질의 성능보다 높다(시험 번호 8과 시험 번호 9C의 비교).