(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09C 3/08

(45) 공고일자 2003년12월31일
(11) 등록번호 10-0393310
(24) 등록일자 2003년07월21일

(21) 출원번호	10-1996-0707023	(65) 공개번호	특1997-0704017
(22) 출원일자	1996년12월09일	(43) 공개일자	1997년08월09일
번역문제출일자	1996년12월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1996/01408	(87) 국제공개번호	WO 1996/32446
(86) 국제출원일자	1996년03월30일	(87) 국제공개일자	1996년10월17일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 캐나다 일본 대한민국 멕시코 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 95-118,874 1995년04월10일 일본(JP)

(73) 특허권자 메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자 구니 고시로
일본 후쿠시마겐 이와키시 이즈미마치 구로수노 아자 에고시 51-15
호리 요시후미
일본 후쿠시마겐 이와키시 이즈미마치 구루수노 아자 에고시 51-15
(74) 대리인 김영, 김창세, 장성구

심사관 : 주영식

(54) 표면처리제,표면처리된판상안료및이의제조방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 무기 분말에 사용하기 위한 표면 처리제 및 이것으로 표면 처리된 판상 안료에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명은 저장, 운송, 피복 또는 인쇄하는 동안 침전으로 인하여 페인트 또는 잉크중에 경화 케이크(cake)가 형성되는 것을 억제할 수 있고, 개선된 내수성을 갖는 피복 제품 또는 인쇄 제품을 제공할 수 있는 표면 처리된 판상 안료에 관한 것이다.

배경기술

<2> 페인트 또는 잉크중의 안료, 및 페인트를 구성하는 불용성 물질은 제조후에, 저장하는동안 시간에 따라 침전되어 분리되거나, 사각지대에 점차적으로 보유되고, 피복에서 파이프관의 운송도중에 분리된다. 그 결과로서, 색은 초기색과는 달라지게되거나, 분리되어 목적하는 피복 또는 인쇄를 수행하는 것이 불가능하게 된다. 또한, 페인트 또는 잉크의 종류가 변화할때, 피복/인쇄관의 사각지대에 보유되어 있는 페인트가 혼합되어 해로운 결과를 발생시킨다.

<3> 일반적으로, 침전에 의한 분리를 막기위해 분산제를 가하거나, 미리 침전방지제와 페인트를 혼합하였다. 예를 들면, 문헌[Manual of Paint Starting Materials, p.188, 3.2.1.9. Prevention of Thickening and Settling, Prevention of Sagging]에 기술되어 있는, 유기 벤토나이트, 아미드 왁스, 수소화 아주까리 왁스, 금속성 비누, 폴리에틸렌 산화물 및 술페이트 에스테르 음이온제[예를 들면, 디스파론(Disparon) 시리즈(구스모토 가세이 케이, 케이(Kusumoto Kasei K.K.)의 제품에 대한 상표명) 및 371 F(헥스트 에이지(Hoechst AG)의 제품에 대한 상표명)]와 같은 침전방지제가 일반적으로 사용되었다. 그러나, 이들 침전방지제는 임의의 안료 및 고체에 대해서는 효과적이지 않다. 침전방지제의 작용 및 효과는 수지, 용매, 안료 및 염료와 같이 페인트 또는 잉크를 구성하는 성분 특성의 혼합에 따라 변화한다. 따라서, 이들 침전방지제의 사용은 제한된다. 게다가, 가해진 침전방지제는 고체의 표면인 효과적인 위치에 작용할뿐만아니라 시스템을 통하여 분배된다. 따라서, 침전방지제는 과잉으로 소비되고, 침전방지제의 양은 해롭게 증가하는 경향이 있다. 따라서, 더 효과적인 침전방지제의 개발이 요구되고 있다.

<4> 반면에, 그 자체에 침전방지특성을 갖는 안료, 즉 침전방지처리된 표면을 갖는 안료가 개발되고 있다. 이러한 개념을 근거로 하여 제안되는 표면처리된 안료의 실례는 가소제, 용매 및 계면활성제에 의한 3차 아미노기를 갖는 폴리에스테르 폴리우레탄 블록 공중합체로 피복된 진주 안료(일본 특허 공개공보(고카이(Kokai)) 제 63-46,266호 참조), 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트로 피복된 판상 안료(일본 특허 공개공보(고카이(Kokai)) 제 5-171,058 호 참조) 및 0.1 내지 20μ 의 입자직경을 갖는 섬유 입자가 결합제에 의해 부착된 박편성 기재(substrate)(일본 특허 공개공보(고카이) 제 5-186,707 호 참조)를 포함한다.

<5> 다른 한편으로, 판상 기재상에 금속성 산화물 또는 수화 금속성 산화물을 피복하여 얻어지는 진

주 안료 및 판상 금속성 산화물을 기초로 하는 판상 안료는 일반적으로 페인트, 잉크 및 플라스틱에 대한 안료로서 광범위하게 사용되었다. 그러나, 옥외용도 예를 들면, 자동차용 페인트, 잉크등과 같은 이들 판상 안료를 사용하는 것은 내후성의 관점에서 문제점을 야기한다. 내후성을 개선하는 기법은 예를 들면, 일본 특허 공보 제 55-4,147 호 및 제 6-43,565 호 및 일본 특허 공개 공보(고카이) 제 1-292,067 호에 개시되어 있다. 그러나, 개선된 내후성을 갖는 안료라고 해도 실제로 페인트 또는 잉크중에서 사용될경우 심각한 문제점인 침전방지효과는 만족스럽지 못하다.

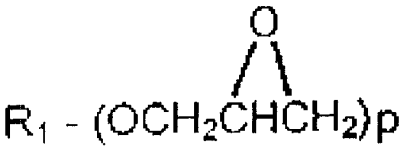
<6> 피복 제품 또는 인쇄 제품을 제조할때 침전방지특성 및 내후성 둘다를 나타내는 안료는 지금까지 제공되지 못하였다.

발명의 상세한 설명

<7> 본 발명의 발명자들은 상기 언급한 문제점을 해결하기위해 조사 및 개발을 헌신적으로 수행하고 있으며, 저장, 운송 및 페인트 잉크등의 사용중에서 판상 안료의 침전에 의한 분리, 및 침전에 의한 분리로 인한 경화 케이크의 형성을 억제할 수 있는 성공적인 신규 표면 처리된 판상 안료를 결과적으로 제공하고 있으며, 이것은 내수성을 갖는 페인트, 잉크등에 유용하다.

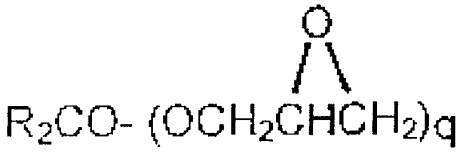
<8> 즉, 본 발명은 화학식(1)로 나타내는 폴리글리시딜 에테르 화합물, 화학식(2)로 나타내는 폴리글리시딜 에스테르 화합물 및 화학식(3)으로 나타내는 디글리시딜 폴리실록산 화합물중 일종이상을 함유하는 것을 특징으로하고, 금속성 산화물층 및/또는 수화 금속성 산화물층이 표면상에 형성된, 무기 분말중에서 사용하기 위한 표면 처리제, 이것으로 표면 처리된 판상 안료 및 이의 제조방법을 제공한다:

<9> [화학식 1]



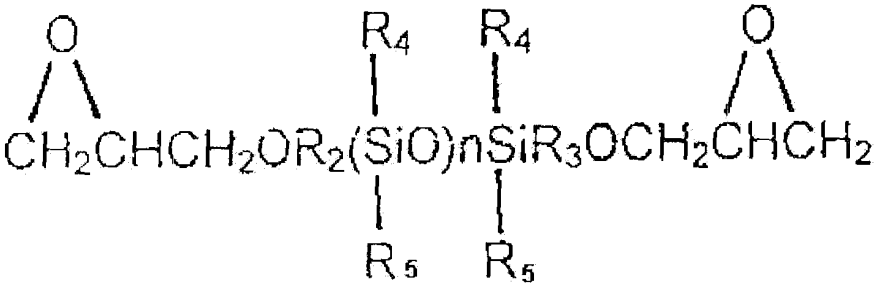
<11> [상기식에서, R_1은 2가 이상의 알콜 잔기를 나타내고, p는 2이상의 수이다];

<12> [화학식 2]



<14> [상기식에서, R_2CO-는 2가 이상의 방향족 또는 지방족 카복실산 잔기를 나타내고, q는 2이상의 수이다];

<15> [화학식 3]



<17> [상기식에서, R_3은 식 $-(CH_2)_m-$의 폴리메틸렌 쇄를 나타내고, m은 1 내지 12의 수이고, n은 1 내지 12의 수이고, R_4 및 R_5는 동일하거나 다르고 각각 수소이거나 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기를 나타낸다].

<18> 본 발명은 하기에서 더 상세하게 기술될 것이다.

<19> 본 발명의 표면 처리제인 화학식(1)의 폴리글리시딜 에테르 화합물은 예를 들면, R_1이 알킬렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 디글리세롤, 폴리글리세롤, 네오펜틸 글리콜, 펜타에리트리톨 또는 소르비톨과 같은 다가알콜잔기인 폴리글리시딜 에테르 화합물이다. 폴리글리시딜 에테르 화합물의 특정 실례는 (폴리)프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, (폴리)에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 리소르시놀 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, 글리세롤 (폴리)글리시딜 에테르, 트리메틸올프로판 (폴리)글리시딜 에테르, 디글리세롤 (폴리)글리시딜 에테르, 폴리글리세롤 (폴리)글리시딜 에테르, 소르비톨 (폴리)글리시딜 에테르, 트리글리시딜 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트, 펜타에리트리톨 (폴리)글리시딜 에테르 및 소르비톨 (폴리)글리시딜 에테르를 포함한다.

<20> 화학식(2)의 폴리글리시딜 에스테르 화합물의 실례는 디글리시딜 프탈레이트 및 디글리시딜 아디

페이트를 포함한다.

<21> 화학식(3)의 화합물의 실례는 R_3의 m이 3이고, n이 1이고, R_4 및 R_5가 메틸기이고, 180의 에폭시 당량(에폭시당량당 중량)을 갖는 디글리시딜 폴리실록산 화합물(예를 들면, 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산)), n이 3이고, 260의 에폭시당량을 갖는 디글리시딜 폴리실록산 화합물, 및 R_3의 m이 3이고, R_4 및 R_5가 메틸기이고, n이 8이고, 450의 에폭시 당량을 갖는 디글리시딜 폴리실록산 화합물을 포함한다.

<22> 사용된 표면 처리제의 양은 판상 안료를 기준으로 0.3 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이지만, 이것은 표면 처리제의 형태에 따라 약간씩 변한다. 상기 양이 0.3중량%미만일 경우에, 바라는 효과는 충분하지 않다. 상기 양이 10중량%보다 클 경우에, 효과는 많이 증가하지 않는다.

<23> 본 발명에 사용되는 판상 안료는 표면이 금속성 산화물 또는 수화 금속성 산화물로 피복될 수 있는 판상 안료일 수 있다. 판상 안료의 실례는 티탄, 주석, 철, 지르코늄, 세륨, 아연, 크롬, 코발트, 알루미늄, 규소, 망간 및 구리로부터 선택되는 하나이상의 금속이 운모, 합성 운모, 견운모, 카올린 및 활석과 같은 판상 점토 광물로부터 선택되는 판상 기재상에 산화물 또는 수화 산화물로서 피복되고, 추가로 내후성을 부여하기 위해 실란 커플링제로 처리되는 판상 안료를 포함한다.

<24> 상기 판상 안료는 바람직하게는 산화티탄, 산화철, 산화지르코늄, 산화주석, 산화세륨, 산화아연, 산화크롬, 산화코발트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화망간 또는 산화구리와 같은 금속성 산화물, 또는 수화 금속성 산화물, 또는 이들의 착체 조성물(혼합물 또는 층)을 운모상에 피복하여 얻어지는 진주 안료이다. 이에 대한 전형적인 실례는 이리오딘(Iriodin)(메르크 저팬(Merck Japan)의 제품에 대한 상표명)이다. 운모상에 피복되는 산화티탄이 즉, 부분적으로 감소하는 저산화티탄인 진주 안료가 천연적으로 사용된다. 어쨌든, 공지된 방법에 의해 생성되는 판상 안료가 사용된다. 또한, 일본 특허 공개공보(고카이) 제 1-292,067 호에 기술된 방법으로 제조되는 이리오딘 WII(상표명)가 본 발명의 판상 안료로서 또한 사용된다.

<25> 본 발명에 사용되는 다른 판상 안료의 실례는 판상 산화철, 알루미늄이 용해된 판상 산화철(알루미늄이 산화철중에 용해됨), 판상 산화티탄, 판상 산화규소 및 판상 산화지르코늄; 이들 판상 금속성 산화물을 이들과는 다른 산화티탄, 산화철, 산화지르코늄, 산화주석, 산화세륨, 산화아연, 산화크롬, 산화코발트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화망간 및 산화구리 또는 수화 금속성 산화물로부터 선택되는 금속성 산화물로 피복하여 얻어지는 판상 안료; 일본 특허 공개공보(고카이) 제 1-292,067 호에 기술된 방법에 의해 내후성을 부여하기 위해 처리되는 판상 안료를 포함한다.

<26> 이들 안료는 이후로는 다른 규정이 없는한 "판상 안료"로 지칭될 것이다.

<27> 본 발명의 표면 처리된 판상 안료를 제조하는 방법에 있어서, 하기의 a) 또는 b)가 사용된다.

<28> a) 교반 혼합기에 판상 안료를 채우고, 화학식(1), (2) 및 (3)으로 나타내는 화합물중 일종 이상 또는 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도에서 교반하면서 화합물(들)을 용매로 희석시켜 얻어지는 용액을 교반 혼합기에 점차적으로 가하고, 추가로 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도에서 교반하면서 상기 혼합물을 혼합하고, 이어서 60 내지 160℃에서 상기 반응 혼합물을 열 처리하는 것을 포함하는 방법.

<29> b) 교반 혼합기에 판상 안료를 채우고, 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도에서 교반하면서 판상 안료를 60 내지 160℃에서 가열하고, 화학식 (1), (2) 및 (3)으로 나타내는 화합물중 일종 이상 또는 이 화합물(들)을 용매로 희석시켜 얻어지는 용액을 교반 혼합기에 점차적으로 가하고, 추가로 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도에서 교반하면서 상기 혼합물을 혼합하는 것을 포함하는 방법.

<30> 본 발명의 방법에 사용되는 교반 혼합기의 실례는 와링(Waring) 혼성기, 헨셀(Henschel) 혼합기, 유동 혼합기, 및 마이크로스피드 혼합기를 포함한다.

<31> 교반 블레이드 헤드 속도는 바람직하게는 3 내지 80m/초이다. 헤드 속도가 3m/초미만으로 낮을때 물질의 일부는 집괴상 또는 과립상으로 되거나, 또는 처리제는 불균일하게 부착되어 바람직한 성질을 갖는 표면 처리된 판상 안료를 얻기가 불가능하게 된다. 헤드 속도가 80m/초보다 클때 판상 안료는 바람직하지 못하게 파괴된다.

<32> 상기 시간동안 판상 안료의 표면상에 표면 처리제를 고착시키기 위해 열처리를 수행한다. 열처리가 수행되지 않으면, 효과는 감소된다. 따라서, 상기 화합물은 표면상에서 몇가지 반응을 수행하는 것으로 추정된다. 열처리 온도는 바람직하게 60 내지 160℃이다. 적합한 온도는 비등점 및 표면 처리제의 반응성에 따라 정해진다. 상기 열처리 온도는 트리메틸올프로판 (폴리)글리시딜 에테르(화학식(1)의 화합물)에서 100 내지 150℃, 디글리시딜 프탈레이트(화학식(2)의 화합물)에서 80 내지 150℃, 및 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(에폭시 당량 180)에서 90 내지 150℃가 바람직하다. 열처리 온도가 60℃보다 낮을때 표면 처리제는 충분히 고착되지 않는다. 열처리 온도가 160℃보다 높을때 표면 처리제는 증발되거나 열적으로 분해되어, 효과는 감소하고 생산중의 열손실이 커진다. 따라서, 바람직하지 않다.

<33> 열처리는 교반(b)을 통하여 표면 처리제와 판상 안료를 혼합하는 동안 수행되거나, 교반(a)을 통하여 표면 처리제와 판상 안료를 혼합한 후에 별도로 수행된다. 특히, 입자의 집괴성이 열처리와 동시에 금지되기때문에 생산 효율의 관점에서 상기 방법 (b)가 바람직하다. 상기 방법 (a)에서, 열처리는 교반을 통하여 혼합한 후에 수행되고, 분쇄단계는 또한 그 후에 도입된다. 상기 분쇄는 혼합 교반기, 또는 비터(beater) 분쇄기등과 같은 다른 신규 분쇄기에 의해 수행될 수 있다.

<34> 본 발명의 표면 처리제가 고점도를 가질때, 페인트 또는 잉크에 영향을 미치지 않는 용매가 미리 적합하게 선택되고 희석제로서 사용될 수 있다. 상기 용매의 실례는 메탄올 및 에탄올과 같은 알콜, 아세톤, MEK 및 MIBK와 같은 케톤, 및 B, T 및 X와 같은 방향족을 포함한다. 이런 경우에, 상기 용매는 열처

리와 동시에 증발된다. 예를 들면, 압력이 감소되거나 또는 불활성 기체가 이동된다.

<35> 효과

<36> 본 발명의 표면 처리된 판상 안료는 저장, 운송 및 사용하는 동안에 페인트 또는 잉크중에 경화 케이크가 형성되는 것이 억제될 수 있고 피복 필름 및 인쇄제품의 내수성이 개선될 수 있는 매우 우수한 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 본 발명의 표면 처리된 판상 안료는 내수성을 많이 요구하지 않는 예를 들면, 플라스틱으로의 반죽 분야에서 일반적인 안료와 유사하게 활용될 수 있다.

<37> 본 발명은 실시예, 다양한 평가 시험 및 적용 실시예를 참고로하여 더욱 상세하게 예시될 것이다. 그러나, 본 발명은 이들 설명에 의해 한정되지는 않는다.

실시예

<38> 표면 처리된 판상 안료의 제조

<39> 실시예 1

<40> 판상 안료로서 100g의 이리오딘 103, 및 2g의 트리메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르를 와링 반죽기에 채우고 72m/초의 블레이드 헤드 속도에서 30초동안 교반하였다. 수득된 분말을 일정 온도 욕에서 130℃에서 15시간동안 열처리하였다. 상기 열처리된 분말을 72m/초의 블레이드 헤드 속도에서 15초동안 와링 반죽기로 추가로 교반하여 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

<41> 실시예 2 내지 10

<42> 판상 안료 및 표면 처리제가 표 1에 나타낸 바와 같이 변화하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 표 1에 나타낸 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

[표 1]

표면 처리된 판상 안료의 제조

실시예 번호	판상 안료	표면 처리제	사용량(%)
1	이리오딘 103*1)	트리메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르	2
2	이리오딘 103	디글리시딜 0-프탈레이트	3
3	이리오딘 103	1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 180)	2
4	이리오딘 103	트리메틸올프로판 폴리글리시딜 에테르, 디글리시딜 0-프탈레이트, 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 180)	0.5 0.5 2
5	이리오딘 103	1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 180)	1
6	이리오딘 103	1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 108)	4
7	이리오딘 103	1,3-비스(3-글리시드옥시알킬)-1,1,3,3,-폴리실록산(m=3, n=8, R_1=R_5(-CH_3), 에폭시 당량 450)	2
8	이리오딘 103WII*2)	1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 180)	2
9	이리오딘 300*3)	1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 180)	2
10	이리오딘 300WII*4)	1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3,-테트라메틸-디실록산(에폭시 당량 180)	2

<44> *1) 이리오딘 103: 금홍석 산화티탄으로 피복된 운모.

<45> *2) 이리오딘 103WII: 수화 산화지르코늄형 무기물질 및 유기물질로 처리되는 이리오딘 103(이후로는 "WII로 처리된 제품"이라 칭함).

<46> *3) 이리오딘 300: 산화티탄 및 산화철로 피복된 운모.

<47> *4) 이리오딘 300WII: 이리오딘 300의 WII로 처리된 제품.

<48> 실시예 11

<49> 판상 안료로서 100g의 이리오딘 504(산화철로 피복된 운모), 및 2g의 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(에폭시 당량 180)을 와링 반죽기에 채우고 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 1분동안 교반하였다. 수득된 분말을 일정 온도 욕에서 130℃에서 15시간동안 열처리하였다. 상기 열처리된 분말을 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 15초동안 와링 반죽기로 추가로 교반하여 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

<50> 실시예 12

<51> 판상 안료를 이리오딘 504WII(산화철로 피복된 운모의 WII로 처리된 제품)으로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

<52> 실시예 13

<53> 판상 안료로서 100g의 이리오딘 103, 및 표면 처리제로서 2g의 프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르를 와링 반죽기에 채우고 72m/초의 블레이드 헤드 속도에서 30초동안 교반하였다. 수득된 분말을 일정 온도 욕조에서 110℃에서 15시간동안 열처리하였다. 상기 열처리된 분말을 72m/초의 블레이드 헤드 속도에서 15초동안 와링 반죽기로 추가로 교반하여 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

<54> 판상 안료로서 100g의 이리오딘 103을 와링 반죽기에 채우고 30m/초의 헤드 단 속도에서 교반하면서 130℃로 가열하였다. 표면 처리제로서 2g의 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(에폭시 당량 180)을 채우고, 상기 혼합물을 72m/초의 블레이드 헤드 속도에서 10분동안 처리하였다. 추가로, 상기 온도를 130℃로 유지하고, 30m/초의 블레이드 헤드 속도에서 교반하면서 30분 동안 열처리를 수행하여 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

<55> 실시예 15

<56> 판상 안료로서 3kg의 이리오딘 103WII를 20ℓ 헨셀 혼합기에 채웠다. 표면 처리제로서 60g의 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(에폭시 당량 180)을 10m/초의 헤드 속도로 교반하면서 점차적으로 가했다. 상기 혼합물을 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 10분동안 열처리하였다. 추가로, 상기 온도를 10m/초의 블레이드 헤드 속도로 교반하면서 130℃로 상승시키고, 상기 열처리를 30분동안 수행하여 표면처리된 판상 안료를 얻었다.

<57> 실시예 16

<58> 판상 안료로서 3 내지 35㎛의 입자 직경 분포 및 15㎛의 평균 입자 직경을 갖는 100g의 판상 산화철 안료, 및 2g의 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(에폭시 당량 180)을 와링 반죽기에 채우고 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 1분동안 교반하였다. 수득된 분말을 일정 온도 욕에서 130℃에서 15시간동안 열처리하였다. 추가로, 상기 열처리된 분말을 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 15초동안 와링 반죽기로 교반하여 표면 처리된 판상 안료를 얻었다.

<59> 실시예 17

<60> 판상 산화철의 100g의 WII로 처리된 제품 및 표면 처리제로서 2g의 1,3-비스(3-글리시드옥시프로필)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(에폭시 당량 180)을 와링 반죽기에 채우고, 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 1분동안 교반하였다. 수득된 분말을 일정 온 욕에서 130℃에서 15시간동안 열처리하였다. 추가로, 상기 열처리된 분말을 50m/초의 블레이드 헤드 속도에서 15초동안 와링 반죽기로 교반하여 표면 처리된 안료를 얻었다.

<61> -침전성 시험-

<62> 실시예 18 내지 34

<63> 평가를 위한 용매형 안료의 제법 및 안료의 평가:

<64> 실시예 1 내지 17에서 수득한 각각(2.54g)의 표면 처리된 판상 안료 및 하기 배합물을 갖는 105g의 페인트 수지 조성물을 진탕기로 혼합하여 평가를 위한 페인트를 수득하였다.

<65> 평가를 위한 페인트 수지 조성물의 배합물:

<66> 아크리딕(Acridic) 47-712(다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드(Dainippon Ink And Chemicals, Inc)에 의해 제조됨): 70중량부

<67> 슈퍼 베커민(Super Beckermin) G821-60(다이니폰 잉크 및 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 30중량부

<68> 톨루엔: 30중량부

<69> 에틸 아세테이트: 50중량부

<70> N-부탄올: 10중량부

<71> 솔베소(Solvess) #150(다이신 가가쿠 케이. 케이(Daishin Kagaku K.K.)에 의해 제조됨): 40중량부

<72> 디스파론 6900-20X(구스모토 가세이 케이. 케이에 의해 제조됨): 0.3중량부

<73> 평가를 위해서 상기와 같이 수득한 용매형 안료 100cm^3를 정지기(stopper)가 갖추어진 100cc 실린더(침전관)에 채우고, 실온에서 24시간동안 유지하였다. 상기 실린더를 진탕기상에 설치하고, 침전으로 분리된 안료를 분산시키는데 필요한 진탕횟수를 측정하였다. 작은 횟수의 진탕은 침전에 의한 분리를 통하여 경화 케이크가 적게 형성되는 것을 의미한다.

<74> 표 2는 표면 처리되지 않은(비교 실시예 1 내지 8) 판상 안료 및 본 발명에 따라 표면 처리된 판상 안료(실시예 1 내지 17)를 사용할때 침전성(실시예 18 내지 34)에 대한 시험에서의 진탕횟수를 나타낸다. 그 결과로서, 본 발명에 따라 표면 처리된 판상 안료는 모두 작은 횟수의 진탕을 나타내는 것을 관찰하였고, 그것은 침전에 의해 분리된 층중에 경화 케이크의 형성이 억제되는 것을 의미한다.

[표 2]

침전성에 대한 시험		
사용된 판상 안료	진탕 횟수	
이리오딘 103	70	비교 실시예 1
실시예 1의 시료	24	실시예 18
실시예 2의 시료	25	실시예 19
실시예 3의 시료	20	실시예 20
실시예 4의 시료	24	실시예 21
실시예 5의 시료	26	실시예 22
실시예 6의 시료	28	실시예 23
실시예 7의 시료	28	실시예 24
실시예 13의 시료	30	실시예 25
실시예 14의 시료	25	실시예 26
이리오딘 103WII	60	비교 실시예 2
실시예 8의 시료	40	실시예 27
실시예 15의 시료	42	실시예 28
이리오딘 300	72	비교 실시예 3
실시예 9의 시료	30	실시예 29
이리오딘 300WII	65	비교 실시예 4
실시예 10의 시료	30	실시예 30
이리오딘 504	42	비교 실시예 5
실시예 11의 시료	21	실시예 31
이리오딘 504WII	52	비교 실시예 6
실시예 12의 시료	25	실시예 32
판상 산화철(입자직경 3 내지 35 μ , 평균입자직경 15μ)	50	비교 실시예 7
실시예 16의 시료	30	실시예 33
판상 산화철의 WII로 처리된 제품	53	비교 실시예 8
실시예 17의 시료	32	실시예 34

<76> -내수성 시험-

<77> 페인트의 제법:

<78> A(용매형):

<79> 평가를 위해 하기의 배합물을 갖는 100g의 용매형 수지 조성물을 4.35g의 판상 안료와 혼합하여 기제(base) 페인트를 형성하였다.

<80> 용매형 수지 조성물의 배합물

<81> 아크리딕 47-712(다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 70중량부

<82> 슈퍼 베커민 G821-60(다이니폰 잉크 및 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 30중량부

<83> 톨루엔: 30중량부

<84> 에틸 아세테이트: 50중량부

<85> N-부탄올: 10중량부

<86> 솔베소 #150(다이신 가가쿠 케이. 케이에 의해 제조됨): 40중량부

<87> 하기의 배합물을 갖는 용매형 수지 조성물을 상부가 투명한 수지 조성물로서 사용하였다.

<88> 상부가 투명한 수지 조성물의 배합물:

<89> 아크리딕 47-179(다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 70중량부

<90> 슈퍼 베커민 L-117-60(다이니폰 잉크 및 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 30중량부

<91> 톨루엔: 20중량부

<92> MIBK: 20중량부

<93> 부틸 셀로솔브: 10중량부

<94> B(수성):

<95> 평가를 위해 하기의 배합물을 갖는 100g의 수성 수지 조성물을 4.2g의 판상 안료와 혼합하여 기제 페인트를 형성하였다.

<96> 수성 수지 조성물의 배합물:

<97> 물 졸(Sol) S-751(다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 70중량부

<98> 물 졸 S-695(다이니폰 잉크 앤드 케미칼스, 인코포레이티드에 의해 제조됨): 30중량부

<99> 이소프로판올: 100중량부

<100> 흑색으로 피복된 판의 제조:

<101> 하기의 배합물을 갖는 하부 피복 베이킹(baking) 페인트를 분무(분무 압력 4kg/cm^2)에 의해 부착 판상에 피복하여 건조 피복된 필름의 두께가 30 내지 35㎛가 되도록 하였다. 상기와 같이 피복된 판을 10분동안 공기 건조시키고, 150℃에서 40분동안 구웠다. 추가로, 상기 피복된 필름의 표면을 물로 청소하고 깨끗하게 건조시켰다.

<102> 하부 피복 베이킹 페인트의 배합물:

<103> 슈퍼랙 F47 블랙(니폰 페인트 캄파니 리미티드(Nippon Paint Co. Ltd.)에 의해 제조됨): 100중량부

<104> 니페 시너(Nippe Thinner) 741(니폰 페인트 캄파니 리미티드에 의해 제조됨): 100중량부

<105> 피복된 판의 제조:

<106> A(용매형):

<107> 상기 언급한 용매형 기제 페인트를 상기 언급한 흑색 피복판상에 15 내지 20㎛의 두께로 분무(분무 압력 5kg/cm^2)하여 피복하고, 10분동안 공기 건조시켰다. 그런 다음, 상부가 투명한 페인트를 25 내지 30㎛의 피복된 필름 두께로 피복하고, 30분동안 공기 건조시켜, 방폭(explosion-proof) 건조기로 130℃에서 20분동안 구워 시험용 피복판을 제조하였다.

<108> B(수성):

<109> 상기 수성 기제 페인트를 상기 언급한 흑색 피복판상에 15 내지 20㎛의 두께로 분무(분무 압력 6kg/cm^2)하여 피복하고, 10분동안 공기 건조시킨다음, 80℃에서 20분동안 예비 건조시켰다. 계속하여, 상부가 투명한 페인트를 피복하여 건조된 피복필름의 두께가 25㎛ 내지 30㎛가 되도록 하였다. 상기와 같이 피복된 판을 30분동안 공기 건조시키고, 방폭 건조기로 140℃에서 20분동안 구워 시험용 피복판을 제조하였다.

<110> 내수성 시험 및 내수성 평가방법:

<111> A(용매형):

<112> 상기 언급한 제조 A에서 제조된 피복판을 80℃의 열수(hot water)를 함유하는 욕에 침지하고, 욕으로부터 회수하였다. 침지된 부분중의 수축의 변화를 가시적으로 관찰하고 3등급으로 평가하였다.

<113> B(수성):

<114> 상기 언급한 제조 B에서 제조된 피복판을 80℃의 열수를 함유하는 욕에 침지하고, 욕으로부터 회수하였다. 침지된 부분중의 수축의 변화를 가시적으로 관찰하고 3등급으로 평가하였다.

<115> 표 3은 표면 처리되지 않은 판상 안료 및 본 발명에서 수득한 표면 처리된 판상 안료를 사용할때 내수성 시험의 평가 결과를 나타낸다.

[표 3]

내수성 시험의 결과		
사용된 판상 안료	용매형 페인트	수성 페인트
이리오딘 103	×	×
실시예 1의 시료	○	△
실시예 2의 시료	△	△
실시예 3의 시료	○	△
실시예 4의 시료	△	△
실시예 5의 시료	△	△
실시예 6의 시료	△	△
실시예 7의 시료	△	△
실시예 13의 시료	△	△
실시예 14의 시료	△	△
103WII	△	×
실시예 8의 시료	○	△
실시예 15의 시료	○	△
이리오딘 300	△	×
실시예 9의 시료	○	△
이리오딘 300WII	△	△
실시예 10의 시료	○	○
이리오딘 504	×	×
실시예 11의 시료	△	△
이리오딘 504WII	△	×
실시예 12의 시료	○	△
판상 산화철(입자직경 3 내지 35 μ , 평균입자직경 15μ)	×	×
실시예 16의 시료	△	△
판상 산화철의 WII로 처리된 제품	△	×
실시예 17의 시료	○	△

<117> × : 주목할만한 수축

<118> △ : 경미한 수축

<119> ○ : 무시할만한 수축

<120> 상기 표로부터 본 발명에 따라 처리된 판상 안료(실시예 1 내지 17)는 내수성이 매우 개선된 것으로 나타났다.

<121> 적용 실시예

<122> 적용 실시예 1

<123> 본 적용 실시예는 안료가 인쇄 잉크로 사용되는 수성 그라뷰어(gravure) 잉크의 실시예를 나타낸다.

<124> 잉크의 배합물:

<125> 아쿠아 PAC 매질(도요 잉크 엠에프지 캄파니 리미티드(Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.)에 의해 제조됨): 50중량부

<126> 실시예에서 수득한 안료: 12.5중량부

<127> 탈이온수를 상기 언급한 배합물을 갖는 잉크에 가하고, 잔컵(Zancup) NO. 3에 의해 점도를 20초로 조절하였다. 그런다음 인쇄를 수행하였다.

<128> 적용 실시예 2

<129> 본 적용 실시예는 안료가 인쇄 잉크로 사용되는 그라뷰어 잉크의 실시예를 나타낸다.

<130> 잉크의 배합물:

<131> CCST 매질(니트로셀룰로즈 수지: 도요 잉크 엠에프지 캄파니 리미티드에 의해 제조됨): 40중량부

<132> 실시예에서 수득한 안료: 8중량부

<133> NC 102 용매(도요 잉크 엠에프지 캄파니 리미티드에 의해 제조됨)를 상기 언급한 배합물을 갖는 잉크에 가하고, 잔컵(Zancup) NO. 3에 의해 점도를 20초로 조절하였다. 그런다음 인쇄를 수행하였다.

<134> 적용 실시예 3

<135> 본 적용 실시예는 안료가 플라스틱의 착색에 사용되는 실시예를 나타낸다.

<136> 배합물:

<137> 폴리에틸렌 수지(펠렛): 100중량부

<138> 실시예 1에서 수득한 안료: 1중량부

<139> 스테아르산 아연: 0.2중량부

<140> 액체 파라핀: 0.1중량부

<141> 상기 언급한 배합물을 갖는 펠렛을 건식 혼합하고, 사출 성형기로 사출 성형하였다.

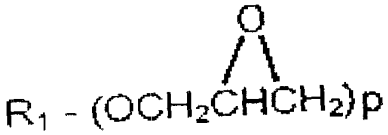
(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 화학식(1)의 폴리글리시딜 에테르 화합물, 하기 화학식(2)의 폴리글리시딜 에스테르 화합물 및 하기 화학식(3)의 디글리시딜 폴리실록산 화합물중 일종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는,

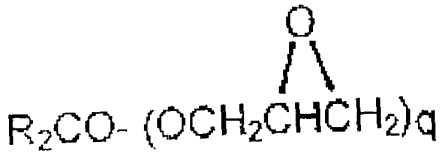
표면에 금속성 산화물층 및/또는 수화 금속성 산화물층이 형성되어 있는 무기 분말에 사용하기 위한 표면 처리제:

화학식 1



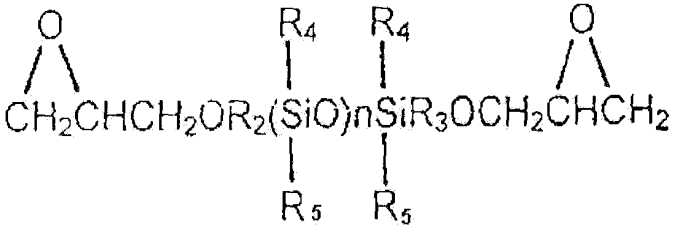
[상기식에서, R_1은 2가 이상의 알콜 잔기를 나타내고, p는 2이상의 수이다];

화학식 2



[상기식에서, R_2CO-는 2가 이상의 방향족 또는 지방족 카복실산 잔기를 나타내고, q는 2이상의 수이다];

화학식 3



[상기식에서, R_3은 식 $-(CH_2)_m-$의 폴리메틸렌 쇄를 나타내고, m은 1 내지 12의 수이고, n은 1 내지 12의 수이고, R_4 및 R_5는 동일하거나 다르고 각각 수소 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기를 나타낸다].

청구항 2

판상 안료를 기준으로 하여 0.3 내지 10중량%의 제 1 항에 따른 표면 처리제로 표면 처리된 판상 안료.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

판상 안료가 운모, 합성 운모, 견운모, 카올린 및 활석으로 이루어진 군으로부터 선택되는 판상 점토 광물인 판상 기재(substrate)상에 금속성 산화물층 및/또는 수화 금속성 산화물층을 피복하여 형성된, 표면 처리된 판상 안료.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속성 산화물 및/또는 수화 금속성 산화물이 티탄, 주석, 철, 지르코늄, 세륨, 아연, 크롬, 코발트, 알루미늄, 규소, 망간 및 구리로부터 선택된 하나 이상의 금속의 산화물 및/또는 수화 산화물인, 표면 처리된 판상 안료.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 판상 안료가 판상 산화철, 알루미늄이 용해된 판상 산화철, 판상 산화티탄, 판상 산화규소 및 판상 산화지르코늄으로부터 선택된 판상 금속성 산화물이거나, 또는 다른 금속성 산화물 및/또는 수화 금속성 산화물로 추가로 피복된 판상 금속성 산화물인, 표면 처리된 판상 안료.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

판상 금속성 산화물상에 피복된 다른 금속성 산화물 및/또는 수화 금속성 산화물이 티탄, 주석, 철, 지르코늄, 세륨, 아연, 크롬, 코발트, 알루미늄, 규소, 망간 및 구리로부터 선택된 하나 이상의 다른 금속의 산화물 및/또는 수화 산화물인, 표면 처리된 판상 안료.

청구항 7

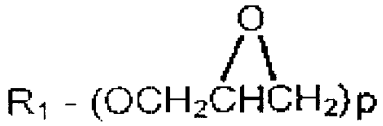
제 2 항에 있어서,

판상 안료가 실란 커플링제로 처리된, 표면 처리된 판상 안료.

청구항 8

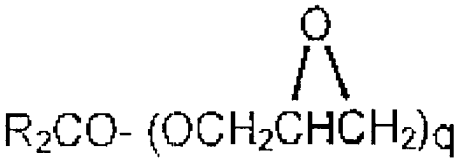
교반식 혼합기에 판상 안료를 채우고, 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도로 교반하면서 하기 화학식(1), (2) 및 (3)의 화합물중 일종 이상 또는 상기 화합물을 용매로 희석시켜 얻어진 용액을 상기 교반식 혼합기에 점차적으로 가하고, 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도로 교반하면서 상기 혼합물을 추가로 혼합하고, 이어서 60 내지 160℃에서 상기 반응 혼합물을 열 처리하는 것을 포함하는, 표면 처리된 판상 안료의 제조방법:

화학식 1



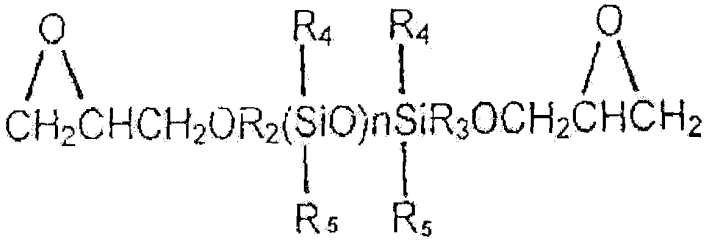
[상기식에서, R_1은 2가 이상의 알콜 잔기를 나타내고, p는 2이상의 수이다];

화학식 2



[상기식에서, R_2CO-는 2가 이상의 방향족 또는 지방족 카복실산 잔기를 나타내고, q는 2이상의 수이다];

화학식 3

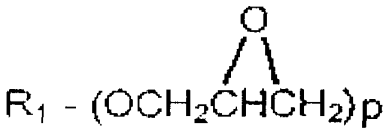


[상기식에서, R_3은 식 $-(CH_2)_m-$의 폴리메틸렌 쇄를 나타내고, m은 1 내지 12의 수이고, n은 1 내지 12의 수이고, R_4 및 R_5는 동일하거나 다르고 각각 수소 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기를 나타낸다].

청구항 9

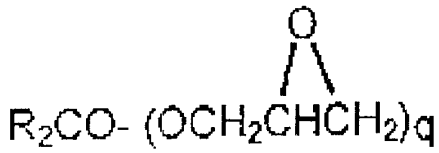
교반식 혼합기에 판상 안료를 채우고, 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도로 교반하면서 60 내지 160℃에서 상기 판상 안료를 가열하고, 하기 화학식 (1), (2) 및 (3)의 화합물중 일종 이상 또는 이 화합물을 용매로 희석시켜 얻어진 용액을 상기 교반식 혼합기에 점차적으로 가하고, 3 내지 80m/초의 교반 블레이드 헤드 속도로 교반하면서 상기 혼합물을 추가로 혼합하는 것을 포함하는, 표면 처리된 판상 안료의 제조방법:

화학식 1



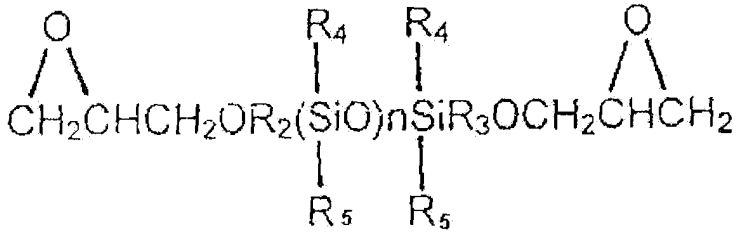
[상기식에서, R_1은 2가 이상의 알콜 잔기를 나타내고, p는 2이상의 수이다];

화학식 2



[상기식에서, R_2CO-는 2가 이상의 방향족 또는 지방족 카복실산 잔기를 나타내고, q는 2이상의 수이다];

화학식 3



[상기식에서, R_3은 식 $-(CH_2)_m-$의 폴리메틸렌 쇄를 나타내고, m은 1 내지 12의 수이고, n은 1 내지 12의 수이고, R_1 및 R_5는 동일하거나 다르고 각각 수소 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알킬기를 나타낸다].

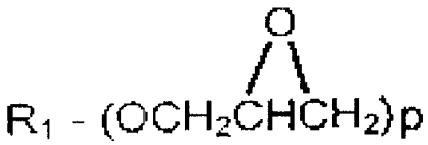
청구항 10

제 2 항에 따른 표면 처리된 판상 안료를 함유하는 페인트 조성물 또는 잉크 조성물.

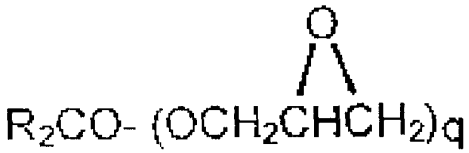
요약

화학식(1)로 나타내는 폴리글리시딜 에테르 화합물, 화학식(2)로 나타내는 폴리글리시딜 에스테르 화합물 및 화학식(3)으로 나타내는 디글리시딜 폴리실록산 화합물중 일종 이상을 함유하는 것을 특징으로하고, 금속 산화물층 및/또는 수화 금속 산화물층이 표면상에 형성되는, 무기 분말중에서 사용하기 위한 표면 처리제:

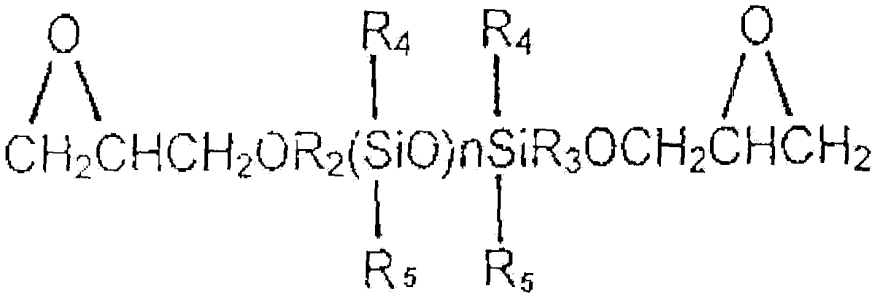
화학식 1



화학식 2



화학식 3



상기식에서, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, n, p 및 q는 청구항 1에 나타낸것과 동일한 의미를 갖는다.