

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년10월24일
C09C 1/02 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0610440
C09C 1/36 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년08월01일

(21) 출원번호	10-1998-0706899	(65) 공개번호	10-1999-0087473
(22) 출원일자	1998년09월03일	(43) 공개일자	1999년12월27일
번역문 제출일자	1998년09월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/FI1997/000144	(87) 국제공개번호	WO 1997/32934
국제출원일자	1997년03월04일	국제공개일자	1997년09월12일

(81) 지정국                    국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본,

                                  AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다,

                                  EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스,

                                  EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 영국,

(30) 우선권주장	961003	1996년03월04일	핀란드(FI)
	964365	1996년10월29일	핀란드(FI)

(73) 특허권자                에프피-피그멘츠 오와이  
핀란드 핀-02170 에스푸 아벤티에 4 에이 21-22

(72) 발명자                    비르타넨, 펜티  
핀란드 에프아이엔-37800 토이잘라 티-린자 38 아

(74) 대리인                    남상선

심사관 : 이동욱

(54) 침강탄산칼슘으로코팅된안료입자및이의제조방법

요약

본 발명은 안료 입자 생성물 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 카올린, 천연탄산칼슘 또는 이산화티탄, 및 침전 탄산칼슘과 같은 안료 입자가 pH 6 내지 11의 수성상에서 함께 혼합되어, 안료 입자가 침전 탄산칼슘의 입자로 피복되게 하고, 생성물의 명도가 우수하며, 생산에 소요되는 비용이 아주 저렴하다.

명세서

## 배경기술

본 발명은 입자 크기가 30 내지 100nm인 침강 탄산칼슘 입자 30 내지 90 중량%를 포함하며, 침강 탄산칼슘 입자가 안료 입자의 표면에 결합됨을 특징으로 하는 안료 입자 생성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 안료 입자를 침강 탄산칼슘으로 코팅시키는 방법에 있어서, pH가 6 내지 11로 조절된 안료 탄산염의 수성 현탁액은 혼합기에서 혼합에 의해 형성되며, 입자 크기가 30 내지 400nm인 침강 칼슘의 응집체가 먼저 혼합전에 형성되고, 이러한 응집체는 입자 크기가 30 내지 100nm인 탄산칼슘 입자로 분해되고, 분해된 탄산칼슘 입자가 안료 입자의 표면에 결합됨을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따르면, 안료 입자 및 PCC는 액상으로 함께 혼합되어 안료/PCC 현탁액을 형성한다.

충전제 및 코팅 안료는 제지산업에 사용된다. 이러한 이유는 경제적인 면과 기술적인 면에 있으며, 저렴한 무기 안료가 고가의 섬유물질 일부를 대체할 수 있기 때문이다. 본 발명은 또한 종이의 불투명도, 백색도 및 광택과 같은 인쇄 특성을 개선시키고 있다.

일반적으로 사용되는 충전제 및 코팅 안료물질에는 카올린, 톨컴(talcum), 탄산칼슘 및 이산화티탄이 포함된다. 카올린은 천연 카올린을 정제하고 분별하여제조한 판 유사 또는 플레이크 유사 입자형의 규산알루미늄 무기물이다. 탄산칼슘은 천연 무기물 또는 합성물질일 수 있다. 천연의 탄산칼슘에는 토양 석회암, 토양 탄산칼슘(GCC)으로부터 수득된 탄산칼슘 및 초크가 포함된다. 합성 탄산염은 침강에 의해 제조되고, 침강 탄산칼슘(PCC)이라 일컬어진다. 이산화티탄은 전형적으로 일메나이트(ilmenate) 광석으로부터 제조된다.

충전제로서 카올린은 제지 기술에 많은 유용성을 나타낸다. 그 예로서, 카올린은 광택, 광 산란 및 명도와 같은 종이의 광학적 특성을 개선시킨다. 카올린은 근본적으로 어떠한 더스트도 형성하지 않으며, 종이에 잘 유착되고(양호한 유착성 또는 보유성), 대부분이 아주 균일한 품질을 나타낸다. 카올린은 또한 코팅 안료로서 사용된다. 코팅물의 기능은 기본 종이의 섬유 네트워크 패턴을 종이의 인쇄특성을 개선시키는 안료 유착 혼합물로 코팅시키는 것이다. 상이한 제조 공정 및 인쇄방법 뿐만 아니라 종이의 상이한 품질은 상이한 인자들이 기본적인 것으로 여겨지는 등급을 결정한다. 종이를 코팅하는데 사용된 코팅 페이스트중의 안료의 비율은 80 내지 95%이며, 그로 인해서, 종이의 특성에 미치는 코팅 안료에 사용된 카올린의 효과는 충전제에 사용된 카올린의 효과보다 크다. 카올린이 충전제 및 코팅제로 사용되는 경우에 카올린의 ISO 명도가 그밖의 안료에 비해 오히려 낮은 것, 전형적으로 약 90이라는 것은 단점으로 여겨질 수 있다.

천연의 탄산칼슘은 종이 코팅제 또는 충전제에 사용될 수 있는 충분한 명도의 품질이 더욱더 희박해진다는 단점이 있으며 종종 장거리 수송을 요한다.

이산화티탄과 결부된 단점은 가격이 고가라는 것이다. 이산화티탄을 그밖의 안료 및 충전제와 혼합함으로써 비용을 감소시킬 수는 있지만, 이러한 혼합은 제품의 품질에 영향을 준다. 고품질의 안료 생성물을 제조하는데 있어서, 안료 입자 자체의 치수와 유사한 안료 입자간의 거리를 유지시키는 것이 바람직하다. 분말 형태로 사용되는 경우에 안료 입자는 종종 서로 유착되어 응결체 또는 응집체를 형성한다.

충전제 또는 코팅 안료로서 사용되는 지에 무관하게 PCC를 사용하는 경우에 양호한 종이의 명도 및 불투명도를 얻을 수 있다. 그러나, 종이의 광택성 및 보유성은 예를 들어 카올린에 비해 열등하다. PCC의 명도는 94이며, 탄산칼슘의 색은 푸르스름하다(카올린의 색은 누르스름하다).

본 발명의 목적은 통상의 안료 입자와 PCC의 단점을 피하면서 이들의 이점을 조합한 제품을 제공하는데 있다. 본 발명의 목적은 안료 입자, 특히 이산화티탄 입자가 서로 소정의 거리를 두고 있는 안료 기재 생성물을 제공하는데 있다. 특히, 이러한 입자는 입자의 크기와 거의 동일한 서로간의 거리를 두고 있다. 이러한 거리로 인해서 생성물의 명도가 증진된다.

예를 들어, 카올린과 PCC가 코팅 페이스트에 동시에 사용될 수 있으며, 카올린과 PCC가 종이에 충전제로서 별도로 사용될 수 있다는 것이 기술분야에 공지되어 있다. 코팅 페이스트를 제조하는데 있어서, 카올린과 PCC, 및 가능하게는 분산제, 라텍스 수지 및 전분과 같은 그밖의 성분이 수성상으로 함께 혼합되어 수성 슬러지를 형성한다. 이러한 공정 동안에, 카올린과 PCC 및 그밖의 성분의 물리적인 혼합물이 형성된다. 카올린과 침강 탄산칼슘의 중량비가 1:1이면, 혼합물은 종이 코팅 카올린 페이스트의 명도를 최대 2 단위까지 개선시킨다. 반면, 카올린과 함께 침강되면 PCC 입자의 보유성을 어떠한 현저한 범위로 개선시키지 않는다.

본 발명에 따르면, 탄산칼슘의 소량의 침강된 입자를 안료 입자의 표면에 유착시키는 방식으로 침강 탄산칼슘으로 코팅함으로써 카올린, 탄산칼슘 및/또는 이산화티탄과 같은 안료 입자 생성물의 안료 및 충전제 특성을 개선시키는 원리가 이용된다. 안료 입자 및 PCC 입자는 수성상으로 함께 혼합되어 상기된 형태의 생성물을 형성하면서, 수성상 알칼리의 pH는 약 6 내지 11, 바람직하게는 약 6.3 내지 10.8로 유지된다. 따라서, 10 내지 400nm, 바람직하게는 30 내지 100nm의 PCC 입자는 근본적으로 물리적인 힘에 의해 안료 입자로의 결합을 유발시킨다.

본 발명에 따르면, 응결체 및 응집체는 분산되고, 안료입자는 PCC 입자로 코팅되어, 예를 들어, 산화티탄 안료가 서로 충분히 분리되게 한다.

보다 상세하게, 본 발명에 따른 안료 생성물은 기본적으로 청구항 1의 특징부에 기재된 사항으로 특정된다.

그러나, 본 발명의 방법은 청구항 6의 특징부에 기재된 사항으로 특정된다.

본 발명은 많은 이점이 있다. 결과적으로, 안료 또는 충전제를 제조하는데 사용된 기본 물질은 카올린, 저렴한 천연 탄산염 또는 이산화티탄, 또는 이와 유사한 안료일 수 있으며, 이러한 기본 물질은 직경이 30 내지 400nm, 바람직하게는 30 내지 100nm이고 전체 생성물의 명도 및 불투명도를 개선시키는 PCC 입자로 코팅된 코어(매트릭스)를 형성한다. 카올린을 PCC로 코팅하면 카올린이 PCC의 명도 및 불투명도 일부를 지니게 된다. 카올린과 PCC의 중량비가 1:1이면, 카올린 페이스트의 불투명도는 2 내지 4 단위까지 증가된다.

이산화티탄/PCC 생성물에서,  $TiO_2$ 의 굴절율이 결정적인 인자이지만, PCC 입자들 사이에 있는 가스 공간이 굴절율을 개선시킬 수 있다. PCC 입자는 다공성이 증가되고, 그 결과 또한 산란을 증가시킨다. 입자 크기의 상대적인 차이는 감소한다. 입자들 사이의 거리는 거의 항상  $TiO_2$ 에 이상적인 거리이며, 즉, PCC로 코팅된 경우에 입자 직경 만큼의 거리이다. 종이를 슈퍼캘린더링(supercalendering)하는 경우에, 로울러들 사이의 압력은 안료 입자의 밀도를 증가시키며,  $TiO_2$  입자간 간격을 감소시키는 방식으로 안료 입자를 압축한다. 코팅체가 도포되는 경우에,  $TiO_2$  입자 서로가 너무 조밀하게 근접되는 것을 유도하지 않는다. 전형적으로, 안료 입자간 간격은 약 60nm 보다 길며, 예를 들어, 약 100nm이다.

충전제 물질을 안료의 표면에 결합시킴으로써, 안료의 입자 크기, 분포 및 다공성을 고려하면서 충전제의 양과 안료의 효능을 최대화할 수 있다.

또한 경제적인 이점은 단지 소량(10%)의  $TiO_2$ 가 통상(100%)의 이산화티탄과 동일한 명도를 지니는 생성물을 얻는데 요구된다는 사실에 의해 달성된다.

충전제를 사용하면 일반적으로 결합제의 양이 증가되어야 하지만, 충전제가 안료의 표면에 결합되는 경우에, 결합제의 양은 감소되고, 안료 입자의 크기는 명백하게 커진다.

본 발명을 이하 첨부된 도면과 함께 설명하고자 하며, 발명의 상세한 설명을 기재하고자 한다.

도 1a 내지 도 1c는 PCC 입자에 의해 형성된 응집체를 예시하는 도면으로서, 도 1a에서는 입자들이 별개의 액체 브릿지에 의해 연결되고, 도 1b에서는 입자들이 브릿지의 네트워크에 의해 연결되며, 도 1c에서는 액체로 충전된 입자들 사이의 모세 공간이 도시되고 있다.

도 2는 pH의 함수로서 Z 포텐셜의 값을 각각 이산화티탄과 PCC에 대하여 도시하고 있다.

도 3a는 침강 탄산칼슘 입자의 전자 현미경 사진을 도시하고 있으며, 대부분의 입자의 직경은  $0.2\mu m$  미만이다.

도 3b는 카올린 입자의 유사한 전자 현미경 사진이다.

도 3c는 본 발명의 방법으로 코팅된 카올린 입자의 전자 현미경 사진이다.

도 4a 및 도 4b는 입자 크기( $\Phi$ )가 약 40nm인 PCC로 코팅된 초크의 전자 현미경 사진이다.

도 5a 내지 도 5c는 PCC로 코팅된 TiO<sub>2</sub> 입자의 전자 현미경 사진이며, 도 5a에서 TiO<sub>2</sub>의 양은 혼합물 전체 중량을 기준으로 하여 10중량%이고, 도 5b에서는 20중량%이며, 도 5c에서는 30중량%이다.

본 발명에서 용어 "안료 입자"는, 예를 들어, 제지산업에 사용되는 공지된 안료 및 충전제를 나타낸다. 안료 입자의 예에는 카올린(결정화에 사용된 물을 함유하는 규산알루미늄), 수산화알루미늄, 황산칼슘, 탄산칼슘, 규산마그네슘, 규산알루미늄, 텔컴(결정화에 사용된 물을 함유하는 규산마그네슘), 이산화티탄, 황산바륨 및 산화아연, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 또한 합성 안료가 사용될 수 있다.

코팅에 사용되는 탄산칼슘은 천연의 탄산염이거나, 합성(PCC)일 수 있다. 합성 PCC는 입자 크기가 약 100 내지 500nm인 다핵 PCC 침강물 클러스터(cluster)를 포함할 수 있다. 이러한 클러스터는 WO 특허출원 제96/237228호에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있으며, 상기 방법에 의하면, 유사한 크기의 아주 작은 PCC 입자를 얻을 수 있다. 침강 탄산칼슘의 "작은" 입자는 약 30 내지 100nm, 또는 대부분 약 120nm인 것으로 이해된다. "입자의 크기가 30 내지 100nm이다"라는 표현은 현저한 비율, 전형적으로는 50% 이상의 입자가 상기 범위내에 있음을 의미한다.

PCC의 입자는 제조 또는 여과(예를 들어, 챔버 여과)동안에 느슨한 응집체로 결합된다. 이러한 응집체는 PCC의 수성 분산액의 pH를 6 내지 11의 범위로 조절함으로써 PCC 클러스터 침강물을 얻는데 사용될 수 있다. 응집체는 또한 안료 입자를 코팅하는 경우에 PCC에 대한 출발물질로 사용될 수 있다. 그러나, 코팅에 사용된 PCC 입자는 어떠한 공지된 기술로 부식화시키거나 탄화시킴으로써 제조될 수 있다는 것을 주지해야 한다. PCC를 제조하는 공지된 방법이 미국특허 제 4,824,654호, FI 특허출원 제942815호 및 공개된 특허출원 DE 2 759 551호에 기재되어 있다.

이하에서는, PCC 응집체의 형성과정을 보다 상세히 기재하고자 한다.

일반적으로, 입자간 친화력에는, 예를 들어, 입자의 간격 및 입자의 직경이 작을수록 증가하는 반데르 발스 힘이 포함된다. 따라서, 0.1 $\mu$ m 입자 직경의 경우에, 반데르 발스 힘은 약 1,000,000Pa이다. 입자들간의 간격이 멀어지는 경우, 반데르 발스 힘은 급속하게 감소하고, 100nm의 간격에서 이러한 힘은 아주 작다. 입자들간의 반발력은 입자와 벌크 매질의 이온장(ionic field) 사이의 (전기운동학적) 전위차인 Z 포텐셜로 나타난다. 동일한 부호의 입자장(particle field)은 반발력을 상승시킨다.

입자의 표면을 변화시키는데 보조 물질을 사용하지 않는 경우, 입자에 대한 Z 포텐셜이 pH 값에 좌우한다는 것은 용이하고 반복가능하게 관찰된다. PCC의 Z 포텐셜은 탄산칼슘에 대하여 pH의 함수로서 약 -25 내지 약 -1mV의 범위로 변화된다. 부식화시킴으로써 제조된 PCC에 있어서 pH 범위 8.2 내지 8.4에서 Z 포텐셜은 최소 절대값(약 -1 내지 -5mV)에 있다는 것이 관찰된다. 입자가 각각으로 분리되는 반발력이 또한 최소이다. 반면, pH 9.5 초과에서, Z 포텐셜의 값이 -20mV를 초과한다. pH 7에서, Z 포텐셜은 약 -6mV이고, 이의 절대값은 pH가 저하되는 경우에 신속하게 증가한다.

따라서, 부식화에 의해 제조된 PCC의 응집체는 pH의 값이 6 내지 9.5의 범위밖에 있는 경우에 오히려 느슨하다. 탄화에 의해 제조된 PCC에 있어서, 상응하는 범위는 약 9 내지 11이다. 느슨한 응집체를 형성시킨다는 면에서, 입자가 모세관 인력에 의해 서로 결합된다는 것을 입증한다. 이러한 경우에, 모세관 및 반데르 발스 힘은 입자들을 인접되게 하는 반면, Z 포텐셜은 반대 효과를 나타내고, 이러한 경우에서 달성되는 평형 유사 상태가 PCC로부터의 느슨한 응집체 형성을 용이하게 한다.

느슨한 응집체의 형성과정이 도 1a 내지 도 1c에 기재되어 있다.

본 발명에서, 코팅되는 안료 입자와 코팅에 사용되는 PCC는 수성 현탁액중에서 접촉된다. 이러한 수성 현탁액의 pH는 안료와 코팅 물질의 Z 포텐셜이 동일한 부호(둘 모두 양이온성 또는 음이온성)를 나타내는 경우에 이들의 Z 포텐셜이 최소값이 되게 하는 값으로 조절된다. 코팅에 요구되는 에너지의 세기는 이러한 경우에 최소이다. 코팅에 요구되는 에너지의 세기는 또한 성분의 Z 포텐셜이 반대 부호인 경우에 작다. pH를 조절함으로써 Z 포텐셜에 대한 최적의 범위를 찾을 수 있다.

예를 들어, pH 약 6.3에서 TiO<sub>2</sub>의 Z 포텐셜은  $\pm 0$ 이고, 이러한 값을 초과하면, Z 포텐셜은 양의 값이고, 미만이면 음의 값이다. 반면, PCC에 대한 Z 포텐셜은 pH 약 10.8에서  $\pm 0$ 이고, pH 6.3에서의 값은 + 10mV이다. 상기된 결과를 근거로 하여, 코팅제는 pH 6.3 내지 10.8 내에서 수행되는 경우에 최소의 혼합 에너지로 형성될 수 있다. 도 2에서, 탄화에 의해 제조된 PCC와 이산화티탄에 대한 Z 포텐셜을 pH의 함수로서 나타낸다. 상기 도면은 입자의 전하가 반대 부호를 지니는 pH 6.3 내지 pH 10.8의 범위를 나타내고 있다.

본 발명에 따르면, PCC의 큰 Z 포텐셜 값은 상기된 응집체를 직경이 30 내지 100nm, 전형적으로는 30 내지 60nm인 수성상의 보다 작은 응집체로 분해시키고 있다는 것을 관찰할 수 있다. Z 포텐셜이 적합한(상기 참조) 경우, 이들은 반데르 발스 힘으로 안료 입자의 표면에 결합된다. 따라서, 작은 PCC 입자로 코팅된 표면을 지닌 안료 입자는 수성상으로 형성된다.

상기된 설명을 근거로 하면, PCC 응집체 및 침강물이 코팅에 사용되는 본 발명의 바람직한 양태가 하기 단계를 포함한다.

첫째로, PCC 현탁액의 pH 값을 6 내지 11을 벗어나는 값으로 조절하여, 40 내지 400nm, 바람직하게는 40 내지 300nm 범위 직경의 PCC 입자를 함유하는 PCC 응집체를 수득한다. 부식에 의해 제조된 PCC에 있어서, pH 값은 7 내지 9.5 범위를 벗어나는 값으로 조절하고, 탄화에 의해 제조된 PCC의 경우에 있어서는 9 내지 11을 벗어나는 값으로 조절한다. pH의 조절은 제조 동안에 또는, 예를 들어, 챔버 여과 장치에서 수행될 수 있다. pH가 필터에서 조절되는 경우에, 고형물의 여과된 덩어리는 PCC 현탁액으로 파괴된다. 그 후에, PCC 현탁액을 심한 난류를 유도하는 혼합기에서 혼합하여 선택된 안료와 함께 코어 또는 매트릭스를 형성시키면서, pH를 코팅에 적합한 범위, 바람직하게는 6 내지 11 또는 6.5 내지 10.5 범위로 동시에 조절함으로써, Z 포텐셜이 -10mV 미만의 값으로 저하되고, PCC 입자가 안료 입자의 표면에 결합된다.

본 발명의 방법에 따르면, 예를 들어, 카올린, 탄산칼슘 및/또는 이산화티탄 및 PCC가 pH 6 내지 11의 수성상으로 함께 혼합되어 수성 현탁액을 형성한다. pH값의 조절은 적합한 염기 및 상용함으로써 달성될 수 있다. 바람직한 염기에는 알칼리 금속의 수산화물과 탄산염, 특히 수산화나트륨 및 탄산나트륨이 포함된다. 바람직한 산에는 무기산 및 유기산이 포함되며, 인산이 특히 바람직한 것으로 사료된다.

본 발명의 방법에 따르면, 안료 입자 및 PCC는 임의의 순서 또는 동시에 수성상내로 첨가될 수 있다. 한가지 바람직한 방법에 따르면, PCC를 우선 물과 혼합하여 약 5 내지 70%의 건조 고형물 함량을 지니는 PCC 현탁액을 형성시킨다. 수성 현탁액의 pH 값을 바람직한 값, 예를 들어, 약 6 내지 11로 설정한 후에, 혼합하면서 안료입자를 첨가한다.

안료 입자와 PCC 사이의 가능한 최상의 접촉을 얻기 위해서, 수성 현탁액을 제 2 성분(예를 들어, 카올린)을 첨가하는 동안에 강하게 교반시킨다(높은 에너지 세기를 이용함으로써). 코팅되는 안료 입자의 응결체 및 응집체가 또한 혼합에 의해 파괴될 수 있다.

본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 수성 현탁액은 충격 혼합기(shock mixer)로 혼합된다. "충격 혼합기"는 본원에서 회전 휠상의 판 유사 충돌표면이 있으며, (충돌 후) 혼합에 요구되는 힘을 발생시켜, 내부 혼합 휠의 블레이드로부터 중심상 외부 혼합 휠의 블레이드로 원심력의 방향으로 액체와 현탁액을 배출시키는 장치를 의미한다. 상기 장치는 현탁액에 작용하는 힘을 생성시키고, 혼합 블레이드의 연속적인 세트들 사이의 회전 속도 및/또는 방향에서의 차이에 의해 영향을 받는다. 장치는 본원에서 액체와 현탁액이 방출 용량보다 적은 용량으로 공급되는 방식으로 사용된다. 그러한 장치에서, 판은 회전방향으로 약간 경사되거나 방사상으로 배향된다. 고형물과 고형물 혼합 표면 사이의 충돌로 인해서, 충격 혼합기에서의 균일한 혼합 생성물을 수득할 수 있는 가능성은 그밖의 형태의 혼합기에서 균일성을 달성할 수 있는 가능성 보다 아주 크다. 전형적으로, 95%를 초과하는 물질의 유량은 거의 100%의 최대 충격 에너지를 받으며, 5 내지 10%의 물질만이 60% 미만의 최대 충격 혼합 에너지를 받는다. 난류의 세기에 상응하는 이러한 편차는 "고전단" 혼합기라 일컬어지는 혼합기를 포함한 모든 다른 종류의 혼합기에서 보다는 수배 이상 크다. 결론적으로, 형성된 응집체와 응결체의 재분해가 통상의 형태의 혼합기에 비해 소위 충격 혼합기에서 거의 완벽하게 이루어진다.

충격 혼합기에서의 회전속도는 전형적으로 약 20 내지 200m/s이고, 원주속도에서의 차이는 약 40 내지 400m/s이다.

본 발명에서, 사용된 카올린은 천연의 카올린을 정제 및 분배하여 제조한 통상의 안료제품 또는 충전제이다. 사용된 탄산칼슘은 또한 각각 천연의 석회암 또는 탄산칼슘으로부터 제조된 통상의 안료 제품 또는 충전제이다. 통상적으로 시판되고 있는 탭컴과 이산화티탄이 사용될 수 있다.

본 발명은 표면에 작은 침강 탄산칼슘 입자가 결합된 안료 입자를 생성시킬 수 있다. 침강 탄산칼슘 입자의 크기는 기본적으로 30 내지 100nm이며, 입자들은 물리적인 힘, 근본적으로는 반데르 발스 힘에 의해 안료의 표면에 결합된다.

도 2a 내지 도 2c에서, PCC 입자, 카올린 및 PCC로 코팅된 카올린 플레이크가 도시된다. 도 2c에서 명백하게 도시되고 있는 바와 같이, 카올린 플레이크의 표면에 결합된 균일한 크기의 PCC 입자가 존재하여 전체의 표면을 덮고 있다. 도 2a 내지 도 2c를 실시예 1에 상세히 기재한다.

도 3a 및 도 3b에 도시된 전자 현미경 사진에서, PCC로 코팅된 초크(천연의 탄산칼슘)가 도시된다. 또한 이러한 경우에서, PCC 입자는 고른 크기를 나타내며, 초크의 표면을 덮고 있다. 도면에 도시된 PCC 입자의 크기는 약 40nm  $\Phi$ 이다.

도 4a 내지 도 4c에는, PCC로 코팅된 TiO<sub>2</sub> 입자가 도시되어 있다. PCC 입자는 이산화티탄 입자의 전체 표면을 덮고 있다. 이들의 크기는 약 40 내지 60nm이다. 도 4a에서, 몇가지의 별개의 이산화티탄 입자가 도시되어 있으며, 이들의 직경은 약 160 내지 170nm이다. 이산화티탄 입자간 간격은 60nm, 전형적으로는 100nm 보다 길다.

본 발명에 따라 생성된 코팅 및 충전물질(또는 코팅 및 충전제 안료)은 10 내지 90중량%, 바람직하게는 약 30 내지 70중량%의 안료 입자와 90 내지 10중량%, 바람직하게는 약 70 내지 30중량%의 PCC를 함유한다. 제조한 후에, 건조 고형물 함량(cds)이 5 내지 95%, 바람직하게는 40 내지 80%, 가장 바람직하게는 약 65 내지 75%인 수성 현탁액의 형태일 수 있다. 코팅에 사용되는 수성 안료 현탁액에 대한 건조 고형물 함량은 전형적으로 약 60 내지 80%, 예를 들어, 70%이며, 충전제로 사용되는 현탁액의 건조 고형물 함량은 약 40 내지 60%, 전형적으로는 약 50%이다. 안료 입자의 표면에 PCC 입자가 결합되고, PCC의 양은 안료 입자의 10 내지 50중량%이다.

수성 현탁액은 안료 페이스트 및 충전제 조성물에 사용되는 그밖의 성분, 예를 들어, 0.01 내지 10중량%의 고분자 전해질, 예컨대, 폴리아크릴산 또는 이의 유도체를 함유할 수 있다. 요구되는 경우, 안료 입자와 PCC의 수성 현탁액은 분말형 생성물이 수득될 수 있도록 건조될 수 있다. 사용하고자 하는 의도에 따라, 수득된 PCC로 코팅된 안료 입자는 인산 또는 규산 나트륨으로 추가로 처리되어 생성물의 산에 대한 내성을 보다 우수하게 할 수 있다.

수성 현탁액은 종이에 충전제로서 사용되거나, 종이를 코팅하는데 있어서, 종이를 코팅하는 조성물을 제조하는데 사용된다.

요구되는 경우, 코팅된 안료 입자는, 예를 들어, 압력 여과 장치로 여과에 의해 수성 현탁액으로부터 분리될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니며, 본 발명을 예시하고자 하는 것이다.

## 실시예 1

### A. PCC의 제조

CaO  $\Phi$  10mm를 2 mm  $\Phi$ 미만의 원뿔형 진동 분쇄기에서 미리 분쇄하였다. 70 내지 80°C 온도의 아트렉스(ATREX) 혼합기내에서 고형물 함량 12%로 수화시켰으며, Ca(OH)<sub>2</sub>를 탱크에서 20시간 동안 더 수화시켰다. 그 후에, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 물에 용해시키고 온도를 30°C를 초과시켜, 약 32%의 포화 용액을 수득하였다. 부식 공정을 개시하기 위해서, 성분들을 아트렉스 혼합기에서 혼합하였다. 그 후에, 반응물을 기본적으로 혼합하지 않으면서 반응을 진행시켰다. 반응 단계 동안의 온도는 30°C를 초과하는 온도로 유지시켰다. PCC 코팅을 우수하게 하기 위해서, 반응을 효과적인 아트렉스 혼합에 의한 개시 후 15 내지 25분에서 켄칭(quenching)시켰으며, 켄에서 형성된 결정이 형성된 NaOH와 함께 분산되고 켄중에서의 느슨한 응집체가 분산되는 경우에, 요구되는 균일한 결과(0.2 내지 0.4 $\mu$ m  $\Phi$ )를 얻는 것을 가능하게 했다.

입자 크기가 100 내지 400nm인 PCC를 수득하였다. 도 2에서, PCC의 미세한 구조가 도시되고 있다. 최대 6개월된 PCC를 물에 현탁시켜 고형물 함량 40 내지 60%인 현탁액을 형성시켰다. 현탁 단계 동안에 약 1%의 현탁제(폴리아크릴산)를 가하였다.

### B. 카올린 코팅

A에서 얻은 현탁액에 카올린 분말(오스트레일리아의 코말코사(Comalco))을 난류를 유도하는 충격 혼합기로 효과적으로 혼합하면서 가하였다. 카올린의 현미경 사진을 도 3에 도시한다. 수성 현탁액의 pH는 8 내지 9의 범위, 바람직하게는 약 8.4 내지 8.6으로 유지시켰다. pH의 조절은 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 수행하였다.

수득된 제품은 코팅된 카올린의 수성 현탁액이었고, 이의 전자 현미경 사진을 도 3에 도시한다. 도면에서, PCC 입자는 직경이 50nm인 둥근 입자로 보이며, 카올린 플레이크에 결합되어 있다.

PCC 현탁액의 건조 고형물 함량이 50%인 경우에, 66.7kg의 카올린 분말을 100kg의 수성 현탁액에 가하였고, 그리하여, 건조 고형물 함량이 70%인 166.7kg 카올린/PCC 현탁액을 수득하였다. 건조 고형물중의 PCC의 비율은 42.8%였고 카올린의 비율은 57.2%였다.

상기된 특징을 근거로 하여, 평방밀리미터내에 거의 절반이 PCC로 코팅된 200,000 내지 400,000개의 카올린 입자가 있다는 것을 예상할 수 있다. 플레이크형 카올린 입자의 말단에는 PCC 그룹이 있다. 카올린의 명도는 92로서 약 4 ISO 단위까지 개선된다. 참조 실시예에서, 산성의 pH에서 침강시킴으로써 50 PCC/카올린 페이스트가 카올린 명도 88에서 2 단위까지 개선된다.

또한 카올린이 PCC로 코팅되는 경우에 이의 불투명도가 개선된다는 것이 관찰될 수 있다. 명백하게는, 카올린 표면상의 PCC 입자는 공기의 작은 엔클로저(enclosure)를 형성시켜 광의 투과에 영향을 주어서 카올린의 불투명도를 개선시킨다.

광택은 종이 표면으로부터의 반사광선의 세기에 대한 입사광선의 세기의 비로 정의된다. 광택은 원리적으로 카올린 입자가 플레이크 유사 (모양 인자) 범위에 의해 측정된다. 카올린이 플레이크와 유사할 수 있는 범위는 종이의 제조에서 다공성의 요건에 의해 제한된다. PCC 50nm  $\Phi$  + 카올린, 효과는 다공성을 증진시키는 것이고, 보다 더 플레이크 유사한 형태인 카올린을 사용할 수 있게 한다. PCC 50nm  $\Phi$ 는 플레이크 유사형을 확장시킴으로써 카올린 입자간의 겹을 충전시키고, 이들이 동시에 다공성 영역을 형성하여, 물의 증발을 억제한다. PCC 50nm  $\Phi$  입자는 파장 영역 400 내지 750nm의 가시광선의 반사에 영향을 주지 않으며, 산란을 유발시키는 입자 크기는 200nm  $\Phi$ 미만이다.

## 실시예 2

입자 크기가 50nm인 침강된 PCC를 챔버 여과 장치에서 이산화탄소로 처리하여 pH 9.6으로 조절하였으며, 초기 값이 pH 10.5인 경우에는 CO<sub>2</sub>로 포화된 물로 세척함으로써 조절하였다.

고형물 함량이 50%인 pH 안정화된 케이크를 원주 속도가 40m/s이며 회전 블레이드의 원주 속도의 속도차가 약 80m/s인 혼합기에 옮겼다. 혼합기에서의 보유시간은 0.1s미만이었다. 현탁액의 온도는 약 40°C였다.

상기된 PCC 현탁액과 초크를 유사한 혼합기에 옮기고, 인산으로 pH를 8.4로 조절하였다. 그 결과, PCC 응집체가 분해되었으며, 일부의 방출된 50nm입자가 반데르 발스 힘으로 초크의 표면에 결합되었다. 혼합물의 온도는 20°C였다.

50%의 초크와 50%의 PCC가 있는 경우에, 약 20%의 PCC를 분해시켜 피막을 형성시키고, 약 30%를 응집체로서 용액중에 유지시켰다.

## 실시예 3

실험장치는 상기된 바와 같고, 코팅되는 물질은 분쇄된 탄산칼슘이었으며, 동일한 결과를 얻었다.

## 실시예 4

본 실험의 목적은 PCC로 코팅된 TiO<sub>2</sub>와, TiO<sub>2</sub> 및 PCC의 혼합물 사이의 차이를 입증하고자 하는 것이다. 코팅은 pH를 7.8로 조절함으로써 수성 현탁액에서 수행하였다. 참조를 위해서, 순수한 생성물의 명도를 측정하였다.

시험된 물질:

1. TiO<sub>2</sub>, 아나타스(anatase), 과립 크기 54 내지 178nm, 평균 크기 166nm, 굴절율 2.55
2. PCC, 배터라이트(vaterite) 결정형, 과립 크기 30 내지 60nm, 굴절율 약 1.5
3. PCC 침강물, 또는 30 내지 60nm 입자를 포함하며 크기가 200 내지 300nm인 다핵 PCC 클러스터
4. 30 내지 60nm PCC 입자로 코팅된 TiO<sub>2</sub>

5. TiO<sub>2</sub>와 PCC 클러스터의 혼합물(침강물)

[표 1]

	명도
클러스터	93.39
TiO <sub>2</sub>	93.58
PCC로 피복된 TiO <sub>2</sub>	94.36
TiO <sub>2</sub> 와 PCC 클러스터의 혼합물	91.35

표 1에서 알 수 있는 바와 같이, PCC 입자로 이산화티탄을 코팅함으로써 얻은 명도는 이산화티탄과 PCC의 단순 혼합물의 명도에 비해 아주 우수하다. 코팅된 입자의 명도는 또한 이산화티탄의 명도 보다 우수하다. 이러한 결과는 이산화티탄간의 간격이 적합하게 되어, 입자들간의 (공기) 공간이 굴절율을 개선시킨다는 사실에 의해 유도된다.

실시예 5

본 실시예의 방법 및 물질은 실시예 4에서와 동일하다. 본 실시예에 따르면, 생성물의 명도에 대한 혼합비의 변화의 영향이 조사된다(백분율은 중량 백분율이다).

[표 2]

	명도
TiO <sub>2</sub> 100%	94.95
TiO <sub>2</sub> 10% + PCC 90%	91.15
TiO <sub>2</sub> 20% + PCC 80%	94.35
TiO <sub>2</sub> 30% + PCC 70%	94.20
TiO <sub>2</sub> 50% + PCC 50%	92.48
PCC 100%	90.59

표 2의 데이터로부터 입증되는 바와 같이, 최상의 결과는 이산화티탄의 양이 약 10 내지 40%의 혼합물인 경우에 달성된다. 최상의 실험 명도는 20%의 TiO<sub>2</sub> 및 80%의 PCC의 혼합물 비에 대해 측정되었다. 평균(TiO<sub>2</sub>)을 근거로 하여, 최상의 피막비는 30 내지 40% TiO<sub>2</sub>인 경우에 얻어진다. 차이는 더 작은 TiO<sub>2</sub> 입자의 보다 큰 표면적에 의해 유발되며, 이는 TiO<sub>2</sub> 대 PCC의 중량비를 실험조건에 상응하도록 변화시킨다.

실시예 6

본 실험을 수행하여 결합의 중요성을 입증하였다.

펠릿을 TiO<sub>2</sub>와 PCC 입자로부터 압축하여, PCC로 코팅된 TiO<sub>2</sub>의 펠릿과 상이한 조건하에서 비교하였다. 펠릿은 압력 10T/cm<sup>2</sup>으로 압축되고, 형성된 펠릿의 두께는 1.5mm였다. 명도는 미놀타(Minolta) 장치로 측정하여 타피(tappi)값을 얻었다.



[표 3]

	명도
TiO <sub>2</sub> 100%	87.12
PCC 100%	84.44
TiO <sub>2</sub> 10% + PCC 90%	91.22
TiO <sub>2</sub> 20% + PCC 80%	92.91
TiO <sub>2</sub> 30% + PCC 70%	92.87

안료를 압축하여 입자 밀도를 크게 하였으며, PCC와 TiO<sub>2</sub> 입자간 간격을 산란이 감소되는 범위로 짧게 하였다.

상기 나타낸 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, TiO<sub>2</sub> 입자(평균  $\Phi$  166nm)는  $\Phi$  약 50nm PCC로 코팅되었고, 이들의 서로 간의 간격이 유지되었으며, 이들의 명도가 높게 유지되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

입자 크기가 30 내지 100nm인 침강 탄산칼슘 입자 30 내지 90 중량%를 포함하며, 침강 탄산칼슘 입자가 안료 입자의 표면에 결합됨을 특징으로 하는 안료 입자 생성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 안료 입자가 카올린, 탄산칼슘, 이산화티탄 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 안료 입자 생성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 침강 탄산칼슘의 입자가 반 데르 발스 힘에 의해 안료 입자의 표면에 결합됨을 특징으로 하는 안료 입자 생성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 안료 표면에 결합된 침강 탄산 칼슘의 입자가 안료 입자의 중량을 기준으로 하여 30 내지 80중량%로 존재함을 특징으로 하는 안료 입자 생성물.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 안료 입자가 이산화티탄 입자이며, 이산화티탄 입자 서로간의 간격이 60nm를 초과함을 특징으로 하는 안료 입자 생성물.

청구항 6.

안료 입자를 침강 탄산칼슘으로 코팅시키는 방법에 있어서,

pH가 6 내지 11로 조절된 안료 탄산염의 수성 현탁액은 혼합기에서 혼합에 의해 형성되며,

입자 크기가 30 내지 400nm인 침강 칼슘의 응집체가 먼저 혼합전에 형성되고, 이러한 응집체는 입자 크기가 30 내지 100nm인 탄산칼슘 입자로 분해되고, 분해된 탄산칼슘 입자가 안료 입자의 표면에 결합됨을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7.**

제 6항에 있어서, 안료 입자와 침강 탄산칼슘이 격렬하게 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8.**

제 7항에 있어서, 안료 입자와 침강 탄산칼슘이 충격 혼합기형(shock blender type)의 믹서에서 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9.**

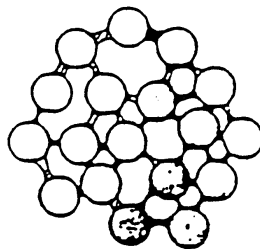
제 6항에 따라 코팅된 안료 입자의 수성 현탁액이 종이에 충전제로 사용됨을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10.**

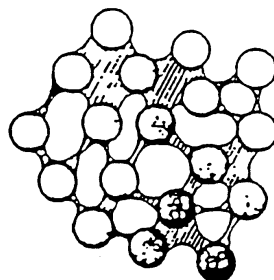
제 6항에 따라 코팅된 안료 입자의 수성 현탁액이 종이상에 코팅됨을 특징으로 하는 방법.

**도면**

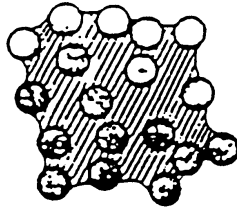
도면1a



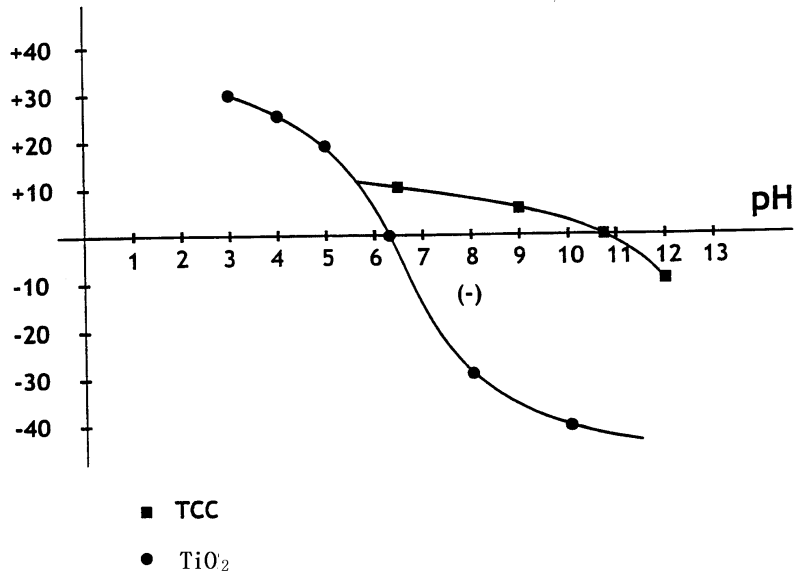
도면1b



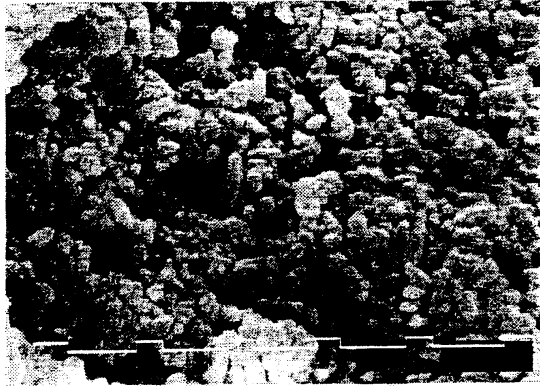
도면1c



도면2



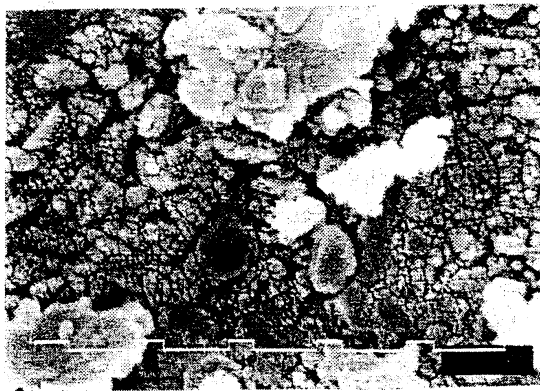
도면3a



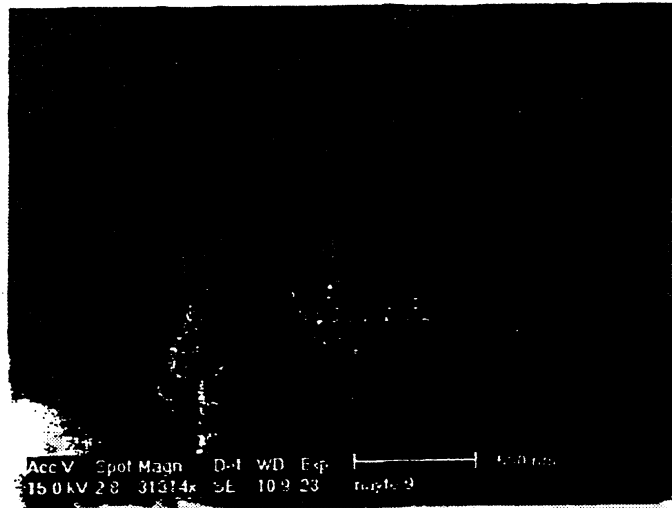
도면3b



도면3c



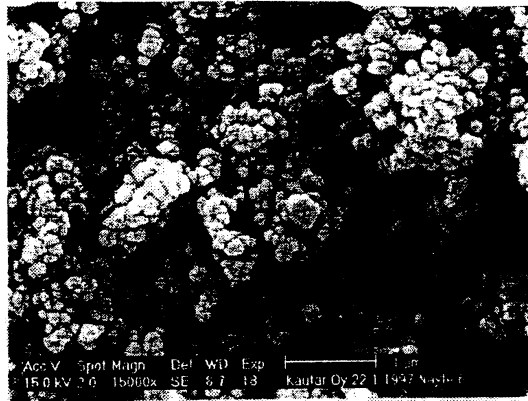
도면4a



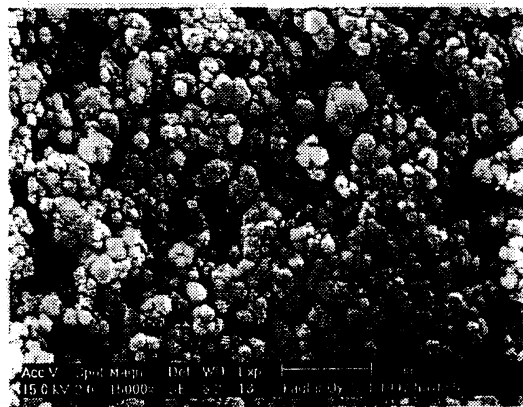
도면4b



도면5a



도면5b



도면5c

