



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월09일
 (11) 등록번호 10-0969334
 (24) 등록일자 2010년07월02일

(51) Int. Cl.
C09C 1/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2003-7015908
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2002년06월04일
 심사청구일자 2007년05월29일
 (85) 번역문제출일자 2003년12월04일
 (65) 공개번호 10-2004-0010682
 (43) 공개일자 2004년01월31일
 (86) 국제출원번호 PCT/IL2002/000437
 (87) 국제공개번호 WO 2002/99002
 국제공개일자 2002년12월12일
 (30) 우선권주장
 143551 2001년06월04일 이스라엘(IL)
 (56) 선행기술조사문헌
 US03960611 A1*
 US04501615 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피그멘탄 안티코로시브 피그먼츠 포 페인츠 리미티드
 이스라엘 12900 카츠린 피.오. 박스 12
 (72) 발명자
필코그레고리
 이스라엘12900카츠린하스누니트스트리트6
비트너에서
 이스라엘96265예루살렘하솔라림7
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 54 항

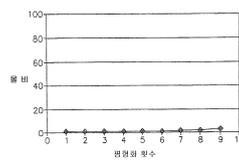
심사관 : 정두환

(54) 방식성 안료 및 그의 제조 방법

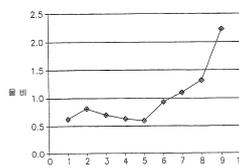
(57) 요약

본 발명은 금속 양이온 및 음이온을 함유하는 금속염 및 금속 산화물 또는 금속 하이드록사이드를 포함하는 방식성 안료를 포함하는 도료 및/또는 코팅 조성물에 관한 것으로, 전체 금속:상기 음이온의 몰 비는 4:1 내지 120:1 이다.

대표도 - 도1



도 1A



도 1B

특허청구의 범위

청구항 1

금속 포스페이트; 및 금속의 옥사이드 및 금속의 하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속 화합물의 혼합물과

pH 완충제를 포함하는 방식성 안료 조성물로서,

상기 금속 포스페이트의 금속 이온은 금속 화합물의 금속 이온과 동일하며, 여기서 상기 금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 2가 철(Fe(II)), 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 혼합물은 안료이고,

전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 4:1 내지 120:1이고,

상기 포스페이트는 무기 포스페이트이고,

상기 안료는 평형수(equilibrated water) 중에서의 용해도가 0.2%보다 높은 것을 특징으로 하는 방식성 안료 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속이 마그네슘인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속이 2가 철인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속이 칼슘인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 금속 포스페이트가 마그네슘 포스페이트인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 pH 완충제가 아민 함유 물질인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 pH 완충제가 모노에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민, 모노에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 1,2-디아자이드, 1,2,3-트리아자이드, 디사이클로헥실아민, 지방족 아민, 방향족 아민, 멜라민, 헥사메틸렌테트라민, 펜타에틸렌테트라민, 암모늄 하이드록사이드, 아미노산, 및 폴리 아민에서 선택되는 아민 함유 물질인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 pH 완충제가 염기인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 염기가 포타슘 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드 및 칼슘 하이드록사이드에서 선택되는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 안료의 최종 pH가 7 내지 11인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 17

삭제

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 안료는 평형수 중에서의 용해도가 0.2% 내지 0.8%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 금속 화합물이 칼슘 화합물과 함께 마그네슘 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 20

삭제

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 금속 화합물이 2가 철 화합물과 함께 마그네슘 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 22

삭제

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 2가 철 화합물이 페로스 옥사이드인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 24

제1항에 있어서,

상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 18:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 25

제1항에 있어서,

상기 안료가 철 및 철 함유 물질에 사용되는 경우, 상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 18:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 26

제1항에 있어서,

상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 4:1 내지 80:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 27

제1항에 있어서,

상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 20:1 내지 50:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 28

제1항에 있어서,

상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 50:1 내지 80:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 29

제1항에 있어서,

상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 80:1 내지 100:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 30

제1항에 있어서,

상기 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 80:1 내지 120:1인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 31

제1항에 있어서,

상기 안료가 방부제를 상기 안료 중량의 0.1 내지 10%(w/w)의 범위로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 32

삭제

청구항 33

제31항에 있어서,

상기 방부제가 살생제(biocide), 살균제(fungicide), 살조제(algaecide), 스포로사이드(sporocide), 살충제 및 제초제에서 선택되는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 34

제31항에 있어서,

상기 방부제가 시트리마이드, 클로로헥사딘 및 4급 아민에서 선택되는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 35

제31항에 있어서,

상기 방부제가 붕산, 소듐 보레이트, 산화아연 및 산화구리에서 선택되는 무기 방부제인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 36

제1항에 있어서,

상기 안료가 계면 활성제를 상기 안료 중량의 0.2 내지 2%(w/w)의 범위로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 37

삭제

청구항 38

제36항에 있어서,

상기 계면 활성제가 리그노설포네이트 또는 올레산인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 39

제1항에 있어서,

상기 안료가 색소를 상기 안료 중량의 0.1 내지 40%(w/w)의 범위로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 40

삭제

청구항 41

제39항에 있어서,

상기 색소가 폭신(fuchsin), 로다민(rohdamine), 메틸렌 블루, 아이언 옥사이드, 메틸 바이올렛 및 알리자린(alizarine)에서 선택되는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 42

제1항에 있어서,

상기 안료가 UV 안정화제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 43

제1항에 있어서,

상기 안료가 UV 흡수제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 44

제1항에 있어서,
 상기 안료가 UV 증진제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 45

제1항에 있어서,
 상기 안료는 도료, 코팅제, 플라스터(plaster) 및 충전제에서 선택되는 수계 물질에 사용되며,
 상기 안료의 함량은 상기 수계 물질의 1.7 내지 25%(w/w)인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 46

제1항에 있어서,
 상기 안료는 도료, 코팅제, 플라스터 및 충전제에서 선택되는 용매계 물질(solvent base material)에 사용되며,
 상기 안료의 함량이 상기 용매계 물질의 1.7 내지 25%(w/w)인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 47

제1항에 있어서,
 상기 안료는 에멀전에 사용되며,
 상기 안료의 함량이 상기 에멀전의 1.7 내지 25%(w/w)인 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

청구항 48

방식성 안료 조성물의 제조 방법으로서,
 금속의 옥사이드 및 금속의 하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속 화합물과 인산을 혼합하여, 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속 화합물 및 금속 포스페이트의 혼합물을 생성하는 단계, 및
 염기 또는 아민 함유 물질을 포함하는 pH 완충제를 추가하는 단계를 포함하고,
 상기 금속 포스페이트의 금속 이온은 금속 화합물의 금속 이온과 동일하며, 여기서 상기 금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 2가 철(Fe(II)), 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
 전체 금속 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 4:1 내지 120:1인
 제조 방법.

청구항 49

제48항에 있어서,
 상기 금속 화합물이 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 50

제49항에 있어서,
 5 내지 15%(wt)의 용액을 얻도록, 상기 인산을 물로 희석하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 51

제49항에 있어서,
 상기 금속 화합물을, 상기 안료의 7 내지 35%(wt)의 양으로 점진적으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 52

제49항에 있어서,

전체 마그네슘 이온: 포스페이트 음이온의 몰 비가 4:1 내지 120:1이 되도록, 상기 인산 및 상기 금속 화합물에 추가의 마그네슘 포스페이트염을 점진적으로 혼합하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 53

제48항에 있어서,

상기 방식성 안료의 pH가 7 내지 11이 되도록, 5 내지 15%(wt)의 인산을 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드와 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 54

제48항에 있어서,

상기 안료의 마그네슘 함유 성분들의 용해도가 0.2%보다 높게 되도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 점진적으로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 55

제48항에 있어서,

상기 안료의 마그네슘 함유 성분들의 용해도가 0.2% 내지 0.8%가 되도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 점진적으로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 56

제48항에 있어서,

상기 금속 화합물이 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 칼슘 옥사이드 및 칼슘 하이드록사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 57

제48항에 있어서,

상기 금속 화합물이 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 산화(II)철 및 수산화 철(II)을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 58

제48항에 있어서,

물에, 5 내지 15%(wt)의 인산 용액, 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질, 및 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 59

제48항에 있어서,

물에 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질을 혼합하는 단계;

5 내지 15%(wt)의 아미노 인산 용액을 얻도록, 상기 아민 함유 용액에 인산을 혼합하는 단계;

마그네슘 포스페이트, 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 아미노 포스페이트를 함유하는 물질을 얻도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 아미노 포스페이트 용액에 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 60

제48항에 있어서,

물에, 5 내지 15(wt)의 인산 용액, 3 내지 10(wt)의 염기, 및 7 내지 35(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 61

제48항에 있어서,

물에, 5 내지 15(wt)의 인산 용액, 3 내지 10(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질 및 염기의 조합, 및 7 내지 35(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 62

제48항에 있어서,

방부제를 0.1 내지 10(wt)의 범위로 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 63

삭제

청구항 64

제48항에 있어서,

계면 활성제를 0.2 내지 2(wt)의 범위로 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 65

삭제

청구항 66

제48항에 있어서,

색소를 0.1 내지 40(wt)의 범위로 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 67

삭제

청구항 68

제48항에 있어서,

상기 안료 조성물이 알루미늄 및 알루미늄 함유 물질 상에 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 69

제48항에 있어서,

상기 안료 조성물이 철 및 철 함유 물질 상에 사용되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 방식성 안료 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 중금속을 포함하지 않는 방식성 안료 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 방식성 안료는 금속의 표면의 산화와 부식을 방지하는데 사용된다. 이러한 안료는 통상적으로 중금속염을 포함하며, 이 중금속염은 양극 또는 음극 억제 메카니즘 중 하나에 의해 금속 표면에 녹이 스는 것을 방지한다. 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 수상(aqueous phase)에 용해하는 경우에는, 상기 안료는 수화된 금속 양이온 및 수화된 음이온 용액을 제공하도록 부분적으로 용해되어 금속 표면과 반응한다. 이처럼 부분적으로 용해된 안료들간의 반응을 통해 바람직한 방식 반응이 일어난다.
- [0003] 아연 포스페이트 및 아연 크로메이트와 같은 아연 화합물은 현재 방식성 안료로 광범위하게 이용된다. 이 아연은 중금속 원소로서, 특정 농도에서 독성이 있다고 여겨진다.
- [0004] 마그네슘 포스페이트염, 그리고 특히 트리-염기성 마그네슘 포스페이트는 방식이 가능한 안료로서 제공된다. Walker의 미국특허 제3,960,611호에는, 마그네슘 포스페이트를 함유하는 방식성 안료 조성물에 대해 기재되어 있다. 상기한 조성물은 다만 중등 수준의 부식 억제 작용을 제공한다고 알려져 있다.
- [0005] 철을 함유한 물질(ferric material)의 표면 상에 용융 마그네슘을 적용함으로써, 이 마그네슘 포스페이트의 방식성이 현저하게 향상되었다.
- [0006] Sherif의 미국특허 제4,411,876호에는 트리-마그네슘 포스페이트염을 함유하는 방식성 안료에 대해 기재되어 있다. 상기 트리-마그네슘 포스페이트염의 제조 방법은 6.8 미만의 pH에서 모노-마그네슘 포스페이트 용액을 마그네슘 하이드록사이드 슬러리와 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0007] 그러나, 부식을 억제하는데는 9.0 이상의 pH를 유지하는 것이 유리하다고 알려져 있다. 따라서, 염기성 범위에서 완충 효과를 제공하는 조성물이 바람직하다.
- [0008] 본 출원인의 미국특허 제6,331,202호에는 옥시아미노포스페이트, 및 옥시니트라이트, 옥시메탈포스페이트, 옥시보레이트 및 옥시실리케이트에서 선택되는 1종을 포함하는 방식성 아미노 기재 조성물에 대해 기재되어 있다.
- [0009] 이와 유사하게, Hauser 등의 미국특허 제6,312,812호에는 금속과 같은 전이 원소 및 아민 함유 물질을 포함하는 방식성 조성물에 대해 기재되어 있다.

발명의 상세한 설명

- [0010] 본 발명의 목적은 중금속을 포함하지 않으면서, 상업적으로 입수 가능한 기존의 방식성 안료와 동등한 또는 우수한 성능을 나타내는 비독성의 방식성 안료를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명은, 금속 양이온 및 음이온을 함유하는 금속염, 및 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속을 포함하며, 전체 금속:상기 음이온의 몰 비가 4:1 내지 120:1인 것을 특징으로 하는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 금속이 마그네슘, 칼슘, 철 또는 이들의 임의의 조합인 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속이 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드 및 이들의 임의의 조합에서 선택되는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0014] 아울러, 본 발명은 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속이 페로스 옥사이드(ferrous oxide), 페로스 실리케이트, 슬래그 물질, 철 함유 산업 유출물(iron containing industrial effluent) 또는 이들의 임의의 조합과 같은 철을 포함하는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속이 칼슘 옥사이드, 칼슘 하이드록사이드, 칼슘 바이카르보네이트, 칼슘 카르보네이트 또는 이들의 임의의 조합과 같은 칼슘을 포함하는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 금속이 마그네슘 포스페이트와 같은 포스페이트염인 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0017] 아울러, 본 발명은, 이를테면, 모노에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민, 모노에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 1,2-디아자이드(diazide), 1,2,3-트리아자이드, 디사이클로헥실아민, 지방족 아민, 방향족 아민, 멜라민, 헥사메틸렌테트라민과 펜타에틸렌테트라민, 암모늄 하이드록사이드, 아미노산 및 폴리 아민 등의 아민 함유 물질인 pH 완충제를 추가로 포함하는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명은 포타슘 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 칼슘 하이드록사이드와 같은 염기인 pH 완충제를, 추가로 포함하는 방식성 안료에 관한 것이다.

- [0019] 또한, 본 발명은 최종 pH가 약 7 내지 11이고, 평형수(equilibrated water) 중에서의 용해도가 약 0.2%보다 높은 것을 특징으로 하는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0020] 아울러, 본 발명은 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속이 칼슘 화합물과 함께 마그네슘 화합물을 포함하는 방식성 안료에 관한 것으로, 상기 마그네슘 화합물을 예시하면, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 또는 이들의 임의의 조합을 들 수 있고, 상기 칼슘 화합물을 예시하면, 칼슘 옥사이드, 칼슘 하이드록사이드 또는 이들의 임의의 조합을 들 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속이 철 화합물과 함께 마그네슘 화합물을 포함하는 방식성 안료에 관한 것으로, 상기 마그네슘 화합물을 예시하면, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드 또는 이들의 임의의 조합을 들 수 있고, 상기 철 화합물을 예시하면, 아이언 옥사이드(iron oxide), 아이언 하이드록사이드 또는 이들의 임의의 조합을 들 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 안료 중량의 1 내지 10%(w/w)의 방부제를 추가로 포함하는 방식성 안료에 관한 것으로서, 상기 방부제를 예시하면, 살생제(biocide), 살균제(fungicide), 살조제(algaecide), 스포로사이드(sporocide), 살충제(insecticide), 제초제(herbicide), 시트리마이드(citrimide), 클로로헥사딘 등과 Querton KKBC1-50 또는 Querton 246, Querton GCL-50, Querton 210C150 또는 Querton GCL-50과 같은 4급 아민, 붕산, 소듐 보레이트, 산화아연 또는 산화구리를 들 수 있다.
- [0023] 아울러, 본 발명은 상기 안료 중량의 0.2 내지 2%(w/w)의 계면 활성제(surface-active agent)를 추가로 포함하는 방식성 안료에 관한 것으로서, 상기 계면 활성제를 예시하면, 링고설포네이트(lingosulphonate) 또는 올레산을 들 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명은 상기 안료 중량의 0.1 내지 40%(w/w)의 색소를 추가로 포함하는 방식성 안료에 관한 것으로서, 상기 색소를 예시하면, 폭신(fuchsin), 로다민(rohdamine), 메틸렌 블루, 아이언 옥사이드, 메틸 바이올렛 또는 알리자린(alizarine)을 들 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 UV 안정화제, UV 흡수제 및 UV 증진제를 추가로 포함하는 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0026] 아울러, 본 발명은 도료(paint), 코팅제, 플라스터(plaster) 및 충전제에서 선택되는 수계 물질(waterborne material) 중의 상기 안료의 함량이 상기 수계 물질의 1.7 내지 25%(w/w)인 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0027] 또한, 본 발명은 도료, 코팅제, 플라스터 및 충전제에서 선택되는 용매계 물질(solvent base material) 중의 상기 안료의 함량이 상기 용매계 물질의 1.7 내지 25%(w/w)인 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0028] 또한, 본 발명은 에멀전 중의 상기 안료의 함량이 상기 에멀전의 1.7 내지 25%(w/w)인 방식성 안료에 관한 것이다.
- [0029] 아울러, 본 발명은 방식성 안료의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 안료는 a) 금속 양이온 및 음이온을 함유하는 금속염, 및 b) 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속을 포함하고, 전체 금속:상기 음이온의 몰 비가 4:1 내지 120:1이며, 상기 방법은, 상기 음이온의 산과 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속을 혼합하여 금속염을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0030] 또한, 본 발명은, 상기 산이 인산이고, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속이 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드이며, 5 내지 15%(wt)의 용액을 수득하도록 상기 산을 물로 희석하고, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속을 상기 안료의 7 내지 35%(wt) 양으로 점진적으로 첨가하는 것을 특징으로 하는 방식성 안료의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0031] 또한, 본 발명은, 전체 마그네슘:포스페이트의 몰 비가 4:1 내지 120:1이 되도록, 상기 인산 및 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속에 추가의 마그네슘 포스페이트염을 점진적으로 혼합하는 것을 특징으로 하는 방식성 도료의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0032] 아울러, 본 발명의 방법은, 상기 방식성 안료의 pH가 약 7 내지 11이 되도록, 5 내지 15%(wt)의 인산을 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드와 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0033] 또한, 본 발명의 방법은, 상기 마그네슘 함유 성분들을 포함하는 안료의 용해도가 0.2%보다 높도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.

- [0034] 또한, 본 발명의 방법은, 상기 마그네슘 함유 성분들을 포함하는 안료의 용해도가 약 0.2 내지 0.8%가 되도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0035] 아울러, 본 발명의 방법은, 물에, 5 내지 15%(wt)의 인산 용액, 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질, 및 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0036] 또한, 본 발명의 방법은, 물에, 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질 또는 염기를 혼합하는 단계; 5 내지 15%(wt)의 아미노 인산 용액을 얻도록, 상기 아민 함유 용액 또는 염기에 인산을 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0037] 이하, 본 발명의 다양한 양태를 상술한다. 특별한 구성 및 상세한 설명은 본 발명의 이해를 위한 것이다. 그러나, 동 기술 분야의 당업자들이라면, 본 발명은 명세서에 기재된 상세한 설명이 없이도 실행될 수 있음을 지지할 것이다. 아울러, 본 발명이 모호하게 되지 않도록 하기 위하여, 공지된 특징을 생략하거나 간략히 기재할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 구현예들은 금속 표면의 부식을 방지하기 위한, 중금속을 포함하지 않는 방식성 안료 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 명세서에서, 부식은 금속에서의 결합 에너지가 감소해 가는 과정으로 정의되며, 이러한 과정이 실질적으로 모든 금속에게서 나타난다. 본 명세서에서, 메탈릭(metallic) 또는 금속(metal)은, 이를테면, 마그네슘 및 칼슘을 포함하여, 부식될 수 있는 임의의 물질로 정의된다. 또한, 본 명세서에서, 물 비는 안료 중에 전체 금속:음이온의 값으로서 정의된다. 상기 물 비는 10 g의 건조 안료를 25℃에서 100 ml의 증류수에 평형화되도록 용해하고, 물 중의 전체 금속 및 음이온의 양을 측정하여 구한다. 전체 금속이란, 안료 중의 전체 금속, 즉, 상기 염 및 옥사이드 중의 금속을 의미한다. 안료의 pH는 100 ml의 증류수에 10 g의 안료를 현탁시켜, 상기 현탁액의 pH를 측정하여 구한다.
- [0039] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 제조 방법에 따라 방식성 안료를 제조한다. 상기 방식성 안료는 금속 산화물 또는 금속 하이드록사이드와 같이, 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속, 및 금속염의 조성물을 포함하며, 상기 조성물은 액상에서 적어도 부분적으로 가용성이다. 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속은 하나 이상의 금속 양이온, 및 1개의 산소 또는 하이드록시기를 포함한다. 상기 금속염은 하나 이상의 금속 양이온 및 하나 이상의 음이온을 포함한다. 전체 금속: 상기 음이온의 물 비는 4:1 내지 120:1이다.
- [0040] 다른 구현예에 따르면, 상기 금속 양이온의 농도는 상기 금속 음이온의 농도에 비해 높다.
- [0041] 또 다른 구현예로서, 상기 금속을 예시하면, 마그네슘, 칼슘, 철 등을 들 수 있다. 다른 구현예로서, 상기 금속은 마그네슘과 칼슘, 마그네슘과 철, 철과 칼슘 등과 같이, 2종 이상의 금속 조합일 수 있다. 일 구현예로서, 상기 금속염을 예시하면, 마그네슘 포스페이트염과 같은 포스페이트염을 들 수 있다.
- [0042] 일 구현예로서, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속은 마그네시아, 마그네슘 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드 등의 마그네슘 화합물일 수 있다. 다른 구현예로서, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속을 예시하면, 칼슘 옥사이드, 칼슘 하이드록사이드, 칼슘 카르보네이트, 칼슘 바이카르보네이트 등을 들 수 있다. 또 다른 구현예로서, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속으로는, 예를 들어, 페로스 옥사이드, 페로스 실리케이트, 슬래그 물질, 철 함유 유출물 등의 철 화합물일 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 따르면, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속은 칼슘 옥사이드 또는 칼슘 하이드록사이드 화합물과 함께 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드 화합물을 포함한다.
- [0044] 다른 구현예에 따르면, 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속은 아이언 옥사이드 또는 아이언 하이드록사이드 화합물과 함께 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드 화합물을 포함한다.
- [0045] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 안료는 수득한 안료의 pH를 pH 7 이상으로 증가시키기 위하여, pH 완충제를 추가로 포함할 수 있다. 상기한 pH 완충제는 아민 함유 물질일 수 있다. 상기 아민 함유 물질을 예시하면, 모노에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민, 모노에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 1,2-디아자이드, 1,2,3-트리아자이드, 디사이클로헥실아민, 지방족 아민, 방향족 아민, 벨라민, 헥사메틸렌테트라민, 펜타에틸렌테트라민, 암모늄 하이드록사이드, 아미노산 및 폴리 아민 등을 들 수 있다. 본 발명에서는, 상기 아민 함유 물질 대신 염기를 이용할 수 있다. 이러한 염기를 예시하면, 포타슘 하이드록사이드, 소듐 하이드록사이드, 칼슘 하이드록사이드 등을 들 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료의 최종 pH는 약 7 내지 11의 값이다. 일 구현예에 따르면, 상기 방식성

안료의 pH는 약 7이다. 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료의 pH는 약 9이다.

- [0047] 일 구현예에 따르면, 상기 안료 조성물의 마그네슘 성분의 용해도를 평형수 중에서 측정하는 경우, 상기 용해도는 0.2%보다 높은 값이다. 다른 구현예에 따르면, 상기 안료 조성물의 마그네슘 성분의 용해도는 0.2% 내지 1.0%이다. 또 다른 구현예에 따르면, 상기 안료 조성물의 마그네슘 성분의 용해도는 0.2% 내지 0.8%이다. 다른 구현예에 따르면, 상기 안료 조성물의 마그네슘 성분의 용해도는 0.2% 내지 0.5%이다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료는 안료 중량의 0.1 내지 10%(w/w)의 하나 이상의 방부제를 포함할 수 있다. 상기 방부제를 예시하면, 살생제, 살균제, 살조제, 스포로사이드, 살충제, 제초제 등을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료는, 예를 들면, 시트리마이드, 클로로헥사딘 등, 및 Querton KKBCI-50 또는 Querton 246(즉, 벤즈알코늄 클로라이드), Querton GCL-50, Querton 210CI50 또는 Querton GCL-50(즉, 지방족 및/또는 아민 잔기를 포함하는 4급 아민) 등의 4급 아민과 같이, 하나 이상의 방부제를 포함할 수 있다.
- [0050] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료는, 이를테면, 붕산, 소듐 보레이트 또는 기타 임의의 적합한 보레이트, 산화아연 또는 산화구리 등과 같은 하나 이상의 무기 방부제를 포함할 수 있다.
- [0051] 일 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료에 또는 상기 안료를 함유하는 수계 물질, 에멀전 또는 용매계 물질에 계면 활성제가 배합될 수 있다. 상기 활성제의 함량은 상기 안료 중량의 0.2 내지 2.0%(w/w)이다. 상기 계면 활성제, 선택적으로 질소 함유 물질로 예비 처리된 계면 활성제는 상기 반응 혼합물의 균일화에 이용될 수 있다. 이러한 계면 활성제를 예시하면, 린고설포네이트 및 그의 유사물, 올레산 및 그의 유사물 등을 들 수 있다.
- [0052] 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료는, 예를 들면, 폭신, 로다민, 메틸렌 블루, 아이언 옥사이드, 메틸 바이올렛, 알리자린 등과 같은 임의의 적합한 색소를 추가적으로 포함하거나, 또는 상기 색소와 배합될 수 있다. 상기 색소의 함량은 상기 안료 중량의 0.1 내지 40%(w/w)이다. 상기 방식성 안료는, 예를 들면, UV 안정화제, UV 흡수제, UV 증진제 등을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 조성물은, 예를 들면, 도료, 코팅제, 플라스틱 또는 충전제와 같은, 임의의 적합한 수계 물질, 에멀전 또는 용매계 물질 중에 배합, 도입 또는 분산될 수 있다. 본 발명의 구현예에 따라서, 상기 수계 또는 용매계 물질을 예시하면, 아크릴, 알키드(alkyd), 에폭시, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 또는 염화 고무를 들 수 있다. 상기 수계 물질, 에멀전 또는 용매계 물질 중의 상기 방식성 안료의 농도는 1.7 내지 25%(w/w)일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에 따른 방식성 안료의 제조 방법에서, 상기 방식성 안료는 a) 금속 양이온 및 음이온을 함유하는 금속염, 및 b) 금속 산화물 및/또는 금속 하이드록사이드를 포함한다. 상기 제조 방법에서, 상기 음이온에 대한 전체 금속의 몰 비(금속:음이온)는 4:1 내지 120:1이며, 상기 음이온의 산과 상기 1개 이상의 산소 원자를 갖는 금속을 혼합하여, 금속염을 생성하는 단계를 포함한다. 양론비가 아닌 상기 몰 비는 이하에 나타낸 바와 같이, 생성되는 방식성 안료의 방식성에 큰 영향을 끼친다.
- [0055] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 5 내지 15%(w/w)의 인산 용액이 얻어지도록, 인산을 물로 희석한다. 또한, 마그네슘 포스페이트의 분산액이 얻어지도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 상기 인산 용액에 점진적으로 혼합하여 혼합 단계를 수행한다. 상기 혼합 단계는 마그네슘 포스페이트 분산액을 얻기에 적합한 그 밖의 혼합 방법에 따라 수행될 수 있다. 이어서, 방식성 안료를 얻기 위해, 수득한 분산액을 건조한다. 상기 방식성 안료에서 전체 마그네슘:상기 포스페이트의 몰 비는 4:1 내지 120:1일 수 있다. 이어서, 상기 방식성 안료를 수계 물질, 에멀전 또는 용매계 물질에 첨가하여, 예를 들면, 철, 알루미늄 등의 금속 표면 상에 페인트 또는 코팅한다.
- [0056] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 전체 마그네슘:상기 포스페이트의 몰 비가 4:1 내지 120:1이 되도록, 상기 인산 및 마그네슘 하이드록사이드 또는 마그네슘 옥사이드의 분산액에 추가의 마그네슘 포스페이트염을 점진적으로 혼합한다.
- [0057] 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 방식성 안료의 제조 방법은 5 내지 15%(wt)의 인산을 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드와 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 혼합 단계는 방식성 안료의 용액 중에서 약 7 내지 11의 pH를 얻기 위해 수행된다. 이렇게 하여, 수득한 방식성 안료는 과량의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드와 함께 마그네슘 포스페이트를 포함한다. 상기 안료 중에 상기 마그네슘:포스페이트의 몰 비는 4:1 내지 120:1이다.

- [0058] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 방식성 안료의 제조 방법은 상기 안료 내 마그네슘 함유 성분들의 용해도가 0.2%보다 높도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0059] 다른 구현예에 따르면, 본 발명의 방식성 안료의 제조 방법은 상기 안료 내 마그네슘 함유 성분들의 용해도가 약 0.2% 내지 0.8%가 되도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0060] 일 구현예에 따른 방식성 안료의 제조 방법에서, 상기 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드의 일부를 칼슘 함유 물질로 대체하는 경우, 상기 방법은 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0061] 다른 구현예에 따른 방식성 안료의 제조 방법에서, 상기 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드의 일부를 철 함유 물질로 대체하는 경우, 상기 방식성 안료의 제조 방법은 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 5 내지 15%(wt)의 인산 용액과 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0062] 일 구현예에 따른 방식성 안료의 제조 방법은 물에, 5 내지 15%(wt)의 인산 용액, 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질 및 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0063] 다른 구현예에 따른 방식성 안료의 제조 방법은 물에, 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질을 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다. 그리고, 5 내지 15%(wt)의 아미노 인산 용액을 수득하도록, 아민 함유 용액에 인산을 혼합한다. 그리고, 마그네슘 포스페이트, 마그네슘 옥사이드 및/또는 마그네슘 아미노 포스페이트를 포함하는 혼합물을 수득하도록, 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 상기 아미노 포스페이트 용액에 점진적으로 혼합한다.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 방식성 안료의 제조 방법은, 물에, 5 내지 15%(wt)의 인산 용액, 3 내지 10%(wt)의 염기, 및 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0065] 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료의 제조 방법은, 물에, 5 내지 15%(wt)의 인산 용액, 3 내지 10%(wt)의 1종 이상의 아민 함유 물질 및 염기의 조합, 및 7 내지 35%(wt)의 마그네슘 옥사이드 또는 마그네슘 하이드록사이드를 점진적으로 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0066] 일 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료의 제조 방법은 약 0.1 내지 10%(wt)의 방부제를 혼합하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0067] 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료의 제조 방법은 약 0.2 내지 2%(wt)의 계면 활성제를 혼합하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0068] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 방식성 안료의 제조 방법은 약 0.1 내지 40%(wt)의 색소를 혼합하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0069] 도 1을 참조하면, 상기 도면은 상업적으로 입수 가능한 제품(Fluka, Germany)인 트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트의 평형화 횟수의 함수로서, Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값을 나타내는 도면으로서, 상기 평형화는 신선한 수상으로 10회 수행하였다. 작은 그래프에 나타난 바와 같이, 상기 제품에서 마그네슘:포스페이트의 몰 비는 약 3:2이다. 이 비는 상기 제품에 대해 계산된 양론비이다. 상기 제품은 ASTM 53209 및 ASTM 53210에 따라서, 효능이 낮은 방식성 안료임이 확인되었다.
- [0070] 도 2를 참조하면, 상기 도면은 50%의 마그네슘 옥사이드를 이용하는 경우에, 마그네슘 포스페이트염을 포함하는 안료의 평형화 횟수의 함수로서, Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값을 나타낸다. 상기 평형화 공정은 신선한 수상으로 10회 수행되었다. 최초의 평형화 이후의 평형 시에 Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값은 100을 초과하였고, 10회째의 평형화에서는 상기 몰 비값이 약 18로 감소하였다. 5회째의 평형화 이후에는 정상 상태(steady state)가 얻어졌으며, 이는 Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값이 그 이후의 평형화에서도 거의 일정하다는 것을 의미한다. 정상 상태에서의 몰 비로서, Mg^{+2} /포스페이트는 약 18:1이며, 이는 18분자의 Mg^{+2} 에 대해 포스페이트 1분자가 존재하는 것을 의미한다. 전술한 바와 같은 몰 비는 도 1에 나타난 상업적으로 입수 가능한 제품에서 얻어진 양론비와는 차이가

있다. 이 안료는 ASTM 53209 및 ASTM 53210에 따라서, 알루미늄 및 알루미늄 함유 물질과 기타 금속에 대해 우수한 방식성 안료임이 밝혀졌다.

[0071] 도 3을 참조하면, 상기 도면은 50%의 마그네슘 옥사이드를 이용하고 pH 완충제를 첨가하는 경우에, 마그네슘 포스페이트염을 포함하는 안료의 평형화 횟수의 함수로서, Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값을 나타낸다. 상기 첨가된 완충제는 현탁액의 pH를 약 10으로 유지시킬 수 있는, 물과 혼합할 수 없는 지방족 아민 염기이다. 상기한 평형화는 신선한 수상으로 10회 수행되었다. 정상 상태에서의 상기 마그네슘:포스페이트의 몰 비는 약 18:1이다. 이 안료는 ASTM 53209 및 ASTM 53210에 따라서, 철 및 철 함유 물질과 기타 금속에 대해 우수한 방식성 안료임이 밝혀졌다.

실시예

[0076] 이하, 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명의 범위는 하기 실시예에 의해 제한되지 않는다.

[0077] 모든 실시예에서 시험은 ASTM 53209 및 ASTM 53210에 따라 수행되었고, 그 결과는 앞서 언급한 ASTM 표준에 도입된 스케일에 따라 나타낸다.

[0078] **실시예 1**

[0079] 인산(총 중량 0.48 kg, 농업 등급, 85%)을 주위 온도에 3.83 ℓ의 물로 희석하여, 5분간 혼합하였다. 마그네슘 옥사이드(0.69 kg, Periclase Ltd., Israel에 의한 KP 등급) 및 올레산(4 g)을 몇 회의 간격을 두고 상기 물 현탁액에 점진적으로 혼합하였다. 상기 평형화 안료 생성물의 pH가 10.8이 될 때, 상기 혼합 단계를 종료하였다. 상기 혼합 단계에서는 식별이 가능한 온도 변화가 나타나므로, 그 온도의 감소를 기록하고, 상기한 바와 같이 pH 적정을 수행하여, 기계적 혼합을 종료하고, 그 현탁액을 오븐에서 건조하였다(2.5 시간, 105℃ 이상).

[0080] 이렇게 하여 수득한 방식성 안료를 숏-알키드(short-alkyd)를 함유하는 용매계 도료에 배합하였다(7 중량%). 상기 도료를 철제 표준 Q-패널 양면의 상부에 적용하였다(40 μm). 각 패널 중 페인트하여 건조한 쪽을 표준 X 표시(scribe) 하였다. 트리플렛(triplets) 패널을 주위 온도에서 염 침지 카메라(NaCl, 5 중량%)에 두었다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브(scribe), 블리스터(blister) 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 코팅된 철 패널의 평균 시험 결과는 양호하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 다른 철 패널들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0081] **실시예 2**

[0082] 인산(총 중량 0.48 kg), 마그네슘 옥사이드(0.69 kg) 및 올레산(4 g)을 주위 온도에서 3.83 ℓ의 물로 희석하여, 효과적으로 혼합하였다. 이 같은 기계적 혼합을 종료한 뒤, 그 백색의 현탁액을 스프레이 건조기로 건조하였다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패널들의 평균 시험 결과는 양호하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 다른 패널들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0083] **실시예 3**

[0084] 1.81 kg의 2,4,6-트리아미노-s-트리아진(C.P. 등급)을 16℃의 60 ℓ 유성형 반응기(planetary reactor)에서 30.7 ℓ의 물과 약 5분간 혼합하였다. 그리고, 인산(3.05 kg, 농업 등급 98%)을 첨가하여, 5분 동안 추가 교반하였다. 마그네슘 옥사이드(4.37 kg, Periclase Ltd., Israel에 의한 KP 등급) 및 올레산(2.4 g)을 상기 물 현탁액에 몇 회의 간격을 두고 점진적으로 첨가하여, 효과적으로 혼합하였다. 이 같은 기계적인 혼합을 종료한 뒤, 수득한 백색의 현탁액을 패들(paddle) 건조기를 이용하여 건조하였다. 수득한 생성물의 물에서의 용해도는 0.30 내지 0.35(wt)이었다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패널들의 평균 시험 결과는 양호하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 다른 패널들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0085] **실시예 4**

[0086] 1.84 kg의 2,4,6-트리아미노-s-트리아진(C.P. 등급)을 실온의 60 ℓ 유성형 반응기(planetary reactor)에서 17.6 ℓ의 물과 약 5분간 혼합하였다. 그리고, 인산(3.05 kg, 85%)을 첨가하여, 7분간 추가적으로 혼합하였다.

마그네슘 옥사이드(1.21 kg), 올레산(3 g) 및 칼슘 카르보네이트(6.80 kg, C.P. 등급)를 몇 회의 간격을 두고 상기 물 현탁액에 추가하여, 효과적으로 혼합하였다. 이 같은 기계적인 혼합을 종료한 뒤, 수득한 백색의 현탁액을 스크류(screw) 건조기를 이용하여 건조하였다. 수득한 생성물의 물에서의 용해도는 0.30 내지 0.40%(wt)이었다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 양호하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 다른 패넬들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0087]

실시예 5

[0088]

인산(3.92 kg)을 17.5°C에서 9.43 l의 물에 첨가하여, 2분간 혼합하였다. 페로스 실리케이트(15.1 kg, C.P. 등급), 올레산(3.8 g) 및 마그네슘 옥사이드(1.5 kg)를 몇 회의 간격을 두고 상기 물 현탁액에 추가하여, 효과적으로 혼합하였다. 이 같은 기계적인 혼합을 종료한 뒤, 수득한 백색의 현탁액을 오븐에서 건조하였다(2.5 시간, 125°C 이상). 수득한 생성물의 물에서의 용해도는 0.35 내지 0.45%(wt)이었다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 양호하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 다른 패넬들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0089]

실시예 6

[0090]

1.81 kg의 2,4,6-트리아미노-s-트리아진(C.P. 등급)을 주위 온도의 60 l 유성형 반응기에서 25.64 l의 물과 약 5분간 혼합하였다. 그리고, 인산(3.05 kg)을 첨가하여, 12분간 추가적으로 혼합하였다. 마그네슘 하이드록사이드(9.43 kg, Periclase Ltd. Israel에 의해 제조됨) 및 올레산(2.4 g)을 몇 회의 간격을 두고 상기 물 현탁액에 추가하여, 효과적으로 혼합하였다. 이 같은 기계적인 혼합을 종료한 뒤, 수득한 백색의 현탁액을 오븐에서 건조하였다(2.5 시간, 145°C 이상). 수득한 생성물의 물에서의 용해도는 0.30 내지 0.40%(wt)이었다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 우수하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 다른 패넬들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0091]

실시예 7

[0092]

건량 13.7 g의 트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트(Fluka 제조, Germany)를 마그네슘 옥사이드의 건조 분말(6.3 g)과 혼합하고 분쇄하였다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 저조하였다(ASTM 표준에 따름).

[0093]

실시예 8

[0094]

건량 13.7 g의 트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트(Fluka 제조, Germany)를 200 ml의 물에 마그네슘 옥사이드(6.3 g)와 혼합하였다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 실시예 7에서 얻은 결과에 비해서는 우수하였다.

[0095]

실시예 9

[0096]

건량 6.3 g의 트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트(Fluka 제조, Germany)를 마그네슘 옥사이드의 건조 분말(13.7 g)과 혼합하여 분쇄하였다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 실시예 8에서 얻은 결과에 비해서는 우수하였다.

[0097]

실시예 10

[0098]

트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트(Fluka 제조, Germany) 10 g을 자기 교반기(약 300 rpm)를 이용하여 주위 온도에서 100 ml의 탈이온수와 약 30분간 평형화하였다.

[0099]

상기 평형화 수상에서의 전체 포스페이트 음이온에 대한 전체 마그네슘 양이온의 몰 비를 도 1에 나타내었다. 상기 도에서의 X축은, 10 g의 트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트를 자기 교반기를 이용하여 약 23

℃의 주위 온도에서 100 ml의 물과 약 30분간 평형화하는 경우, 상기 평형화의 횟수를 나타낸다. 500시간 뒤에 육안으로 관찰한 침지 실험 결과를 얻어, 일반적인 외양, 스크라이브, 블리스터 크기 및 각 트리플렛의 정도를 평가하였다. 상기 패넬들의 평균 시험 결과는 중등 수준보다 저조하였다(ASTM에 따름).

[0100] **실시예 11**

[0101] 농업 등급 인산(98%)을 물로 희석하여, 약 10%(wt)의 인산 용액을 제조하였다. 상기 용액을 마그네슘 옥사이드 (Magnesia KP, Periclas, Israel)와 함께 기계적으로 6회의 간격으로 혼합하여, 특히, 마그네슘 포스페이트염 및 마그네슘 옥사이드를 함유하는 분산액을 제조하였다. 수득한 분산액의 pH는 9.8이었다. 세척 횟수의 함수로서, 상기 포스페이트에 대한 마그네슘 양이온의 몰 비는 도 2에 나타낸 바와 같다. 그 생성물을 도료에 배합하여, 앞서 정의한 바와 같은 침지 시험을 수행하였다. 상기 패넬들의 평균적인 시험 결과는 우수하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 기타 패넬들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

[0102] **실시예 12**

[0103] 농업 등급 인산(98%)을 물로 희석하여, 약 10%(wt)의 인산 용액을 제조하였다. 상기 용액을 멜라민과 기계적으로 혼합하여, 약 10%(wt)의 멜라민 포스페이트 용액을 제조하였다. 이어서, 약 30%(wt)의 마그네슘 옥사이드를 6회 간격으로 혼합하여, 수득한 분산액을 분석(즉, XRD 및 HRSEM 및 EDS를 이용함)한 결과, 상기 분산액은 특히 마그네슘 포스페이트염, 멜라민 포스페이트, 멜라민 마그네슘 포스페이트 및 마그네슘 옥사이드를 포함하였다. 상기 분산액의 pH는 9.8이었다. 세척 횟수의 함수로서, 상기 포스페이트에 대한 마그네슘 양이온의 몰 비는 도 3에 나타낸 바와 같다. 그 생성물을 도료에 배합하여, 앞서 정의한 바와 같은 침지 시험을 수행하였다. 상기 패넬들의 평균적인 시험 결과는 우수하였다(ASTM 표준에 따름). 상기 결과는 상업적으로 입수 가능한 방식성 안료를 함유하는 이와 유사한 도료로 코팅된 기타 패넬들에서 얻은 결과에 비해 우수하였다.

도면의 간단한 설명

[0072] 본 발명은 하기 도면을 통해 이해될 수 있고, 하기 도면의 상세한 묘사를 통해 보다 완전하게 평가될 수 있다.

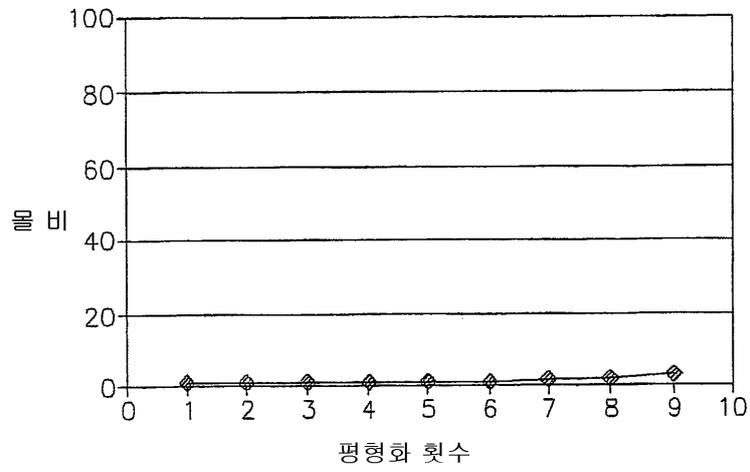
[0073] 도 1은 트리-마그네슘 디포스페이트 옥타하이드레이트 제품의 평형화 횟수의 함수로서, Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값을 나타낸다. 작은 그래프는 위 그래프의 미세 스케일을 나타낸다.

[0074] 도 2는 50%의 마그네슘 옥사이드를 이용하는 경우에 마그네슘 포스페이트염의 평형화 횟수의 함수로서, Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값을 나타낸다.

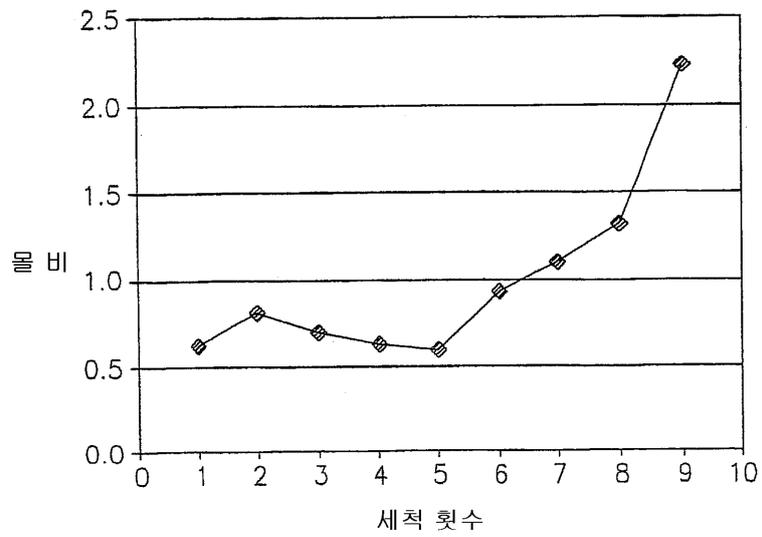
[0075] 도 3은 50%의 마그네슘 옥사이드를 이용하고 pH 완충제를 첨가하는 경우에, 마그네슘 포스페이트염의 평형화 횟수의 함수로서, Mg^{+2} /포스페이트 몰 비값을 나타낸다.

도면

도면1

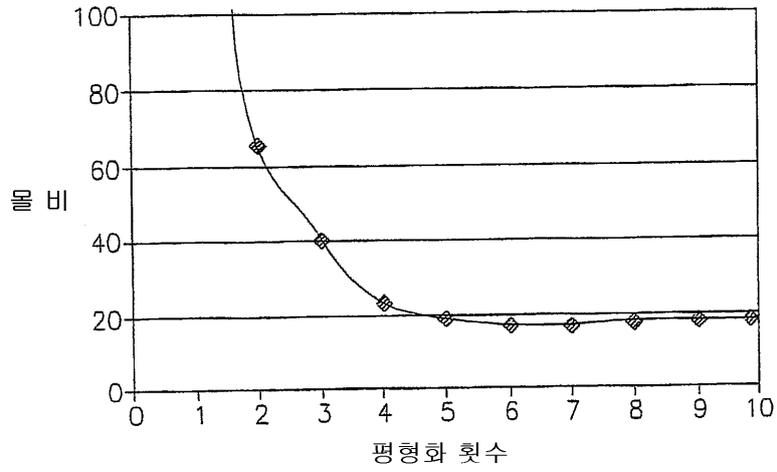


도 1A



도 1B

도면2



도면3

