



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0034721
 (43) 공개일자 2014년03월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/08 (2006.01) **C09D 163/00** (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7012577
- (22) 출원일자(국제) 2011년10월14일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년05월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/056459
- (87) 국제공개번호 WO 2012/051589
 국제공개일자 2012년04월19일
- (30) 우선권주장
 12/906,005 2010년10월15일 미국(US)

- (71) 출원인
번지 아모르黠 솔루션즈 엘엘씨
 미합중국 뉴욕 (우편번호 10606) 화이트 플레인즈
 메인 스트리트 50
- (72) 발명자
포스칸트 레이몬드, 이.
 미국 92886 켈리포니아주 요르바 린다 만자나타
 애비뉴 20547
- (74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 63 항

(54) 발명의 명칭 **부식방지 특성을 갖는 코팅 조성물**

(57) 요 약

부식방지 코팅 조성물은 결합 중합체 및 그 내부에 분산된 무정형 알루미늄 포스페이트 부식 억제 안료를 포함한다. 상기 코팅 조성물은 1 내지 25 중량%의 알루미늄 포스페이트를 포함한다. 상기 결합 중합체는 용매-함유 중합체, 수성 중합체, 무용매 중합체 및 이것들의 조합물을 포함할 수 있다. 알루미늄 포스페이트는 알루미늄 공급원을 인 공급원과 조합하여 무정형 알루미늄 포스페이트 고체 응축물을 형성함으로써 제조된다. 상기 코팅 조성물은 50 내지 500 ppm의 포스페이트 음이온의 제어 전달을 제공하도록 특별하게 조작되고, 1,500 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는다. 무정형 알루미늄 포스페이트에는 바람직하게는 알칼리 금속 및 알칼리성 토금속이 없다. 무정형 알루미늄 포스페이트는 50 미만의 오일 흡수성, 및 약 20 m²/g 미만의 표면적을 갖는다. 상기 코팅 조성물은 최대 25 중량% 물의 물 흡착 잠재력을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

결합 중합체, 및

상기 결합 중합체 내에 분산된 알루미늄 포스페이트 응축물

을 포함하고, 금속성 기판에 적용되는 경우에는 상기 알루미늄 포스페이트가 무정형 알루미늄 포스페이트로 본 질적으로 이루어지고, 상기 알루미늄 포스페이트는 약 50 미만의 오일 흡수성을 갖고,

약 1 내지 25 중량% 범위의 알루미늄 포스페이트를 포함하고, 약 50 내지 1,500 ppm 범위의 제어된 포스페이트 전달을 제공하는 부식방지 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 알루미늄 포스페이트에 임의의 알칼리 금속 또는 알칼리성 토금속이 없는 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 알루미늄 포스페이트가 BET 방법으로 측정시에 약 20 m²/g 미만의 표면적을 갖는 것인 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 알루미늄 포스페이트가 BET 방법으로 측정시에 약 10 m²/g 미만의 표면적을 갖는 것인 코팅 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 약 800 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 코팅 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 약 400 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 코팅 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 약 100 내지 250 ppm의 총 가용성물질 함량을 갖는 코팅 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 제어된 포스페이트 전달이 약 100 내지 200 ppm인 코팅 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 아연, 칼슘, 스트론튬, 크로메이트, 보레이트, 바륨, 마그네슘, 몰리브데넘 및 이것들의 조합 물로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 추가로 포함하는 코팅 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 알루미늄 포스페이트가 최대 약 25 중량% 물의 물 흡착 잠재력을 갖는 것인 코팅 조성물.

청구항 11

금속성 기판상에 배치된, 제1항의 코팅 조성물로부터 형성된 프라이머 코팅물.

청구항 12

금속성 기판상에 배치된 프라이머 층 또는 금속성 기판과 접촉하는, 제1항의 코팅 조성물로부터 형성된 코팅 시스템의 중간부-코트 또는 최상부-코트.

청구항 13

제1항에 있어서, 결합 중합체가 폴리우레탄, 폴리에스테르, 용매-기재의 에폭시, 무용매 에폭시, 수성 에폭시, 에폭시 공중합체, 아크릴, 아크릴계 공중합체, 실리콘, 실리콘 공중합체, 폴리실록산, 폴리실록산 공중합체, 알카드 및 이것들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 코팅 조성물.

청구항 14

금속성 기판에 적용되고 경화되어 필름을 형성하는 코팅 조성물을 포함하고, 상기 경화된 코팅 조성물은 내부에 분산된 무정형 알루미늄 포스페이트 부식 억제 안료를 갖는 결합 중합체를 포함하고, 무정형 알루미늄 포스페이트는 약 20 m²/g 미만의 표면적을 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하고, 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 25 중량% 범위의 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하고 포스페이트 음이온의 제어 전달을 갖는 것인, 부식방지 보호를 제공하는 시스템.

청구항 15

제14항에 있어서, 포스페이트 음이온의 제어 전달이 약 1,500 ppm 미만인 시스템.

청구항 16

제14항에 있어서, 부식 억제 안료가 무정형 알루미늄 포스페이트로 이루어진 것인 시스템.

청구항 17

제14항에 있어서, 코팅 조성물과 금속성 기판의 표면 사이에 개재된 부동태화 필름을 포함하고, 상기 부동태화 필름은 포스페이트 음이온과 금속성 기판 사이에서 형성된 반응 생성물인 시스템.

청구항 18

제14항에 있어서, 결합 중합체가 에폭시를 포함하고, 무정형 알루미늄 포스페이트가 경화된 필름으로 진입하는 최대 약 25 중량%의 물을 흡수하는 것인 시스템.

청구항 19

제14항에 있어서, 코팅 조성물이 약 800 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 시스템.

청구항 20

제14항에 있어서, 코팅 조성물이 약 400 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 시스템.

청구항 21

제14항에 있어서, 코팅 조성물이 약 100 내지 250 ppm의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 시스템.

청구항 22

제14항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트에 알칼리 금속이 실질적으로 없는 시스템.

청구항 23

제14항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 최대 약 25 중량% 물의 물 흡착 잠재력을 갖는 것인 시스템.

청구항 24

제14항에 있어서, 코팅 조성물이 금속성 기판상에 배치된 프라이머 코팅물인 시스템.

청구항 25

제14항에 있어서, 코팅 조성물이 금속성 기판상에 배치된 프라이머 층상에 또는 금속성 기판상에 배치된 중간부-코트 또는 최상부-코트 코팅물인 시스템.

청구항 26

제14항에 있어서, 코팅 조성물이 100 내지 200 ppm의 포스페이트 음이온의 제어 전달을 갖는 것인 시스템.

청구항 27

제14항에 있어서, 알루미늄 포스페이트가 약 50 미만의 오일 흡수성을 갖는 것인 시스템.

청구항 28

알루미늄 공급원으로 이루어진 출발 물질을 인 공급원과 조합하고, 조합한 출발 물질을 실온에서 반응시켜 알루미늄 포스페이트 응축물을 포함하는 용액을 형성시킴으로써 무정형 알루미늄 포스페이트 부식 억제 안료를 제조하는 단계,

상기 응축물을 약 200°C 미만의 온도에서 건조시키고, 상기 건조된 응축물은 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 것인 단계, 및

무정형 알루미늄 포스페이트를 결합 중합체와 혼합하여 코팅 조성물을 형성하고, 상기 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량의 약 25 중량% 미만의 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 것인 단계

를 포함하는, 부식방지 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 용액에 임의의 알칼리 금속 또는 알칼리성 토금속이 없는 것인 방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 1,500 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 31

제28항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 50 미만의 오일 흡수성을 갖는 것인 방법.

청구항 32

제28항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 20 m²/g 미만의 표면적을 갖는 것인 방법.

청구항 33

제28항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 10 m²/g 미만의 표면적을 갖는 것인 방법.

청구항 34

제28항에 있어서, 알루미늄 공급원이 알루미늄 히드록시드, 알루미늄 술페이트 및 이것들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 35

제28항에 있어서, 인 공급원이 인산인 방법.

청구항 36

제28항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 400 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 37

제28항에 있어서, 코팅 조성물이 약 500 ppm 미만의 포스페이트 음이온의 제어 전달을 갖는 것인 방법.

청구항 38

제28항에 있어서, 코팅 조성물이 100 내지 200 ppm의 포스페이트 음이온의 제어 전달을 갖는 것인 방법.

청구항 39

제28항에 있어서, 알루미늄 공급원과의 조합 이전에 포스페이트 공급원을 물로 희석하는 것인 방법.

청구항 40

제28항에 있어서, 포스페이트 공급원과의 조합 이전에 알루미늄 공급원을 물로 희석하지 않는 것인 방법.

청구항 41

제28항에 있어서, 건조 단계 이후에 무정형 알루미늄 포스페이트가 최대 약 25 중량% 물의 물 흡착 잠재력을 갖는 것인 방법.

청구항 42

제28항에 있어서, 부식방지 코팅 조성물을 금속 기판에 적용하고 상기 적용된 코팅 조성물이 완전 경화된 필름을 형성하도록 하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 결합 중합체가 용매-함유 중합체이고, 경화된 필름 중의 무정형 알루미늄 포스페이트가 필름으로 진입하는 물을 흡착 및/또는 흡수하고 또한 부동태화 포스페이트 음이온을 제공함으로써 하부 기판의 부식을 제어하는 것인 방법.

청구항 43

제42항에 있어서, 결합 중합체가 에폭시를 포함하는 것인 방법.

청구항 44

제28항에 있어서, 혼합 단계 동안의 결합 중합체가 폴리우레탄, 폴리에스테르, 용매-기재의 에폭시, 무용매 에폭시, 수성 에폭시, 에폭시 공중합체, 아크릴, 아크릴계 공중합체, 실리콘, 실리콘 공중합체, 폴리실록산, 폴리실록산 공중합체, 알키드 및 이것들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 45

금속성 기판상에 배치된, 제28항의 방법에 따라 제조된 부식방지 코팅 조성물로부터 형성된 프라이머 코팅물.

청구항 46

금속성 기판상에 배치된 프라이머 층상에 또는 금속성 기판상에 배치된, 제28항의 방법에 따라 제조된 부식방지 코팅 조성물로부터 형성된 중간부-코트 또는 최상부-코트 코팅물.

청구항 47

제28항에 있어서, 혼합 단계 이전에 무정형 알루미늄 포스페이트가 200°C 초과의 열 처리에 적용되지 않는 것인 방법.

청구항 48

제28항에 있어서, 출발 물질의 조합 이후에 자유수가 공정에 첨가되지 않는 것인 방법.

청구항 49

알루미늄 히드록시드로 이루어진 출발 물질을 자유수의 부재하에 인산과 조합하여 알루미늄 포스페이트 응축물을 포함하는 용액을 형성함으로써 무정형 알루미늄 포스페이트 부식 억제 안료를 제조하고, 상기 응축물은 약 1,500 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 단계,

상기 응축물을 약 200°C 미만의 온도에서 건조시키고, 상기 건조된 응축물은 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 것인 단계,

상기 건조된 무정형 알루미늄 포스페이트를 크기분류하여 약 0.01 내지 25 마이크로미터 범위의 입자 크기를 갖도록 하는 단계, 및

무정형 알루미늄 포스페이트를 결합 중합체와 혼합하여 코팅 조성물을 형성하고, 상기 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량의 약 25 중량% 미만의 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 것인 단계

를 포함하는, 부식방지 코팅 조성물의 제조 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 용액에 임의의 알칼리 금속 또는 알칼리성 토금속이 없는 것인 방법.

청구항 51

제49항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 1,500 ppm 미만의 총 가용성물질 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 52

제49항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 50 미만의 오일 흡수성을 갖는 것인 방법.

청구항 53

제49항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 20 m²/g 미만의 표면적을 갖는 것인 방법.

청구항 54

제49항에 있어서, 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 10 m²/g 미만의 표면적을 갖는 것인 방법.

청구항 55

제49항에 있어서, 코팅 조성물이 약 500 ppm 미만의 포스페이트 음이온의 제어 전달을 갖는 것인 방법.

청구항 56

제49항에 있어서, 코팅 조성물이 100 내지 200 ppm의 포스페이트 음이온의 제어 전달을 갖는 것인 방법.

청구항 57

제49항에 있어서, 결합 중합체가 용매-함유 중합체를 포함하고, 코팅 조성물이 금속성 기판에 적용되고 건조되어 완전 경화된 필름을 형성하도록 하고, 상기 무정형 알루미늄 포스페이트는 필름으로 진입하는 물을 흡수 및/ 또는 흡착하고 또한 부동태화 음이온을 생성함으로써 부식을 제어하는 것인 방법.

청구항 58

제49항에 있어서, 결합 중합체가 에폭시 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 59

제49항에 있어서, 제조 단계가 가열 없이 수행되는 것인 방법.

청구항 60

제49항에 있어서, 혼합 단계 이전에 무정형 알루미늄 포스페이트가 200°C 초과의 열 처리에 적용되지 않는 것인 방법.

청구항 61

제49항에 있어서, 조합 단계 이전에 인산을 물로 희석하는 것인 방법.

청구항 62

제49항에 있어서, 조합 단계 이전에 인산을 물로 희석하지 않는 것인 방법.

청구항 63

제49항에 있어서, 혼합 단계 동안의 결합 중합체가 폴리우레탄, 폴리에스테르, 용매-기재의 에폭시, 무용매 에폭시, 수성 에폭시, 에폭시 공중합체, 아크릴, 아크릴계 공중합체, 실리콘, 실리콘 공중합체, 폴리실록산, 폴리실록산 공중합체, 알키드 및 이것들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 부식방지 특성을 갖는 코팅 조성물, 보다 구체적으로는 무정형 알루미늄 포스페이트 부식 억제 안료를 포함하도록 특별하게 제제화된 코팅 조성물, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

금속성 기판의 표면상에 필름 층을 형성하는데 사용되는, 부식방지 특성을 제공하는 1종 이상의 물질을 포함하도록 제제화된 코팅 조성물은 당업계에 공지되어 있다. 이러한 코팅 조성물은 3가지 상이한 메카니즘 중 하나에 의해 부식에 대한 어느 정도의 보호를 제공한다고 공지된 물질을 사용한다.

[0003]

코팅 조성물에서의 부식 제어에 대한 제1 메카니즘은, 생성된 경화된 필름에 높은 정도의 습기 및 물 확산 내성을 부여하는 결합체 조성물이 필름 조성물의 장벽 특성을 증진시키는 안료 또는 고체 성분과 조합되어 경화된 코팅 필름을 통과하는 임의의 물에 대한 물리적 장벽을 제공함으로써 하부 코팅된 금속 기판 표면을 부식으로부터 보호하는 제제에 의해 제공되는 메카니즘이다. 이와 관련하여 유용한 안료 물질 또는 고체 성분은 입자 및/ 또는 플레이크 형태의 알루미늄, 철 옥시드, 운모, 활석, 활석, 칼슘 실리케이트 및 바륨 술페이트를 포함한다.

[0004]

코팅 조성물에서의 부식 제어에 대한 제2 메카니즘은, 경화된 코팅 필름을 통과하는 임의의 물 및 산소와의 접촉시에 희생적으로 부식되어 하부 금속성 기판이 부식되는 것을 캐소드(cathodically) 보호하고 방지하도록 선택된 원하는 물질을 금속성 기판 표면에 인접하게 배치하여 제공되는 메카니즘이다. 아연 금속은 이와 관련하여 유용한 예시적인 물질이고, 기판 표면상에 코팅 조성물 중의 구성성분으로서 제공될 수도 있고 그와 별도로 제공될 수도 있다.

[0005]

부식 제어에 대한 제3 메카니즘은 코팅 조성물이 부식 억제 물질, 예를 들어 부식 억제 안료를 사용하는 메카니즘이고, 이러한 물질은 물 및 산소와의 접촉시에 기판 표면으로 확산되고 기판에 흡착되어 불투과성 층을 형성하거나 금속성 기판의 표면과의 반응 생성물을 형성하여 이것이 물, 산소 및 기타 부식 물질과 반응하는 것을 방지하는 물질을 방출한다. 이것은, 기판 표면을 부동태화(passivation)시켜서 이것을 부식으로부터 보호하는 작용을 한다. 이와 관련하여 유용하다고 공지된 물질은 칼슘 아연 포스포몰리브레이트, 알루미늄 트리포스페이트, 아연 포스페이트, 아연 철 포스페이트, 스트론튬 아연 포스포실리케이트, 칼슘 포스포실리케이트, 아연 알루미늄 포스페이트, 납-함유 물질, 및 크로메이트-함유 물질을 포함한다.

[0006]

당업계에 공지된 부식방지 코팅 조성물이 원치않는 부식에 대해 어느 정도의 보호를 제공하긴 하지만, 이러한 공지된 코팅 조성물은 환경에 위험/위해를 제공하고/거나 사람들에게 건강 또는 안전성 위해를 제공하는 물질의 사용에 의존적일 수 있으며, 이러한 이유로 이러한 코팅 조성물의 사용은 제한 또는 완전 금지되었거나 제한 또는 완전 금지되고 있다. 추가로, 이러한 공지된 코팅 조성물이 어느 정도의 부식 보호는 제공하지만, 이것은 특정 최종 사용 용도의 요건을 충족시키기에 충분한 원하는 또는 필요한 수준의 부식 제어를 제공하지는 못한다.

[0007]

따라서, 규제되거나 환경에 위험/위해를 제공하고/거나 사람들에게 건강 또는 안전성 문제를 일으킨다고 공지된 물질의 사용 없이 원하는 정도의 부식 제어/내성을 제공하는 방식으로 제제화된 부식방지 코팅 조성물이 요망된다. 공지된 코팅 조성물과 비교할 때 원하는 개선된 정도의 부식 내성을 제공하여 특정 최종 사용 용도의 요건을 충족시키는 방식으로 제제화된 이러한 부식방지 코팅 조성물이 요망된다. 추가로, 쉽게 입수 가능한 물질로부터 제제화되고/거나 외래 장치의 사용을 필요로 하지 않고 과도하게 노동 집약적이지 않고 경제적으로 합리적인 방식의 코팅 조성물 제조를 용이하게 하는 공정에 따라 제조되는 이러한 부식방지 코팅 조성물이 요망된다.

발명의 내용

[0008]

발명의 요약

[0009]

본원에 개시된 바와 같은 부식방지 코팅 조성물은 결합 중합체 및 상기 결합 중합체 내에 분산된 알루미늄 포스페이트를 포함한다. 결합 중합체는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 용매-기재의 에폭시, 무용매 에폭시, 수성 에폭시, 에폭시 공중합체, 아크릴, 아크릴계 공중합체, 실리콘, 실리콘 공중합체, 폴리실록산, 폴리실록산 공중합체, 알키드 및 이것들의 조합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄 포스페이트는 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 알루미늄 포스페이트는 무정형 알루미늄 포스페이트

이고, 이 경우에 이것은 결합 중합체와 조합되고, 코팅 조성물은 금속성 기판의 표면에 적용된다. 상기 코팅 조성물은 약 1 내지 25 중량% 범위의 알루미늄 포스페이트를 포함한다.

[0010] 한 예시적인 실시양태에서, 코팅 조성물은 약 50 내지 500 ppm, 바람직하게는 약 100 내지 200 ppm 범위의 제어된 포스페이트 전달, 예를 들어 포스페이트 음이온의 제어된 전달을 제공한다. 한 예시적인 실시양태에서, 코팅 조성물은 약 1,500 ppm 미만, 800 ppm 미만, 바람직하게는 약 400 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 약 100 내지 250 ppm의 총 가용성물질 함량을 갖는다. 무정형 알루미늄 포스페이트에는 바람직하게는 알칼리 금속 및 알칼리성 토금속이 실질적으로 없다.

[0011] 알루미늄 공급원과 인 공급원을 포함하는 출발 물질을 조합하고, 조합한 출발 물질을 반응시켜 무정형 알루미늄 포스페이트 고체 응축물을 포함하는 용액을 형성시킴으로써 부식방지 코팅 조성물이 형성된다. 알루미늄 공급원은 나트륨 알루미네이트, 알루미늄 히드록시드, 알루미늄 술페이트 및 이것들의 조합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있고, 인 공급원은 인산 또는 포스페이트 염일 수 있다. 한 예시적인 실시양태에서, 알루미늄 포스페이트를 제조하는 공정을 특이적으로 제어하여, 감소된/낮은 가용성물질 함량을 갖는 제어된 포스페이트 음이온 방출의 원하는 조작된 특성을 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트를 생성한다.

[0012] 무정형 알루미늄 포스페이트는 약 50 미만의 낮은 오일 흡수 특성, 및 약 20 m²/g 미만의 낮은 표면적을 갖는다. 추가로, 바람직한 실시양태에서, 생성되는 무정형 알루미늄 포스페이트에는 임의의 알칼리 금속 또는 알칼리성 토금속이 없다. 무정형 알루미늄 포스페이트는 약 200°C 미만의 온도에서 건조된다. 그 후에, 무정형 알루미늄 포스페이트가 결합 중합체와 혼합되어 부식방지 코팅 조성물이 형성된다.

[0013] 이러한 부식방지 코팅 조성물은 특정 제제 및/또는 최종 사용 용도에 따라 프라이머 코트, 중간부-코트, 및/또는 최상부-코트 코팅물로서 사용될 수 있다. 부식방지 코팅 조성물은 금속 기판에 적용되고 건조되어 완전 경화된 필름을 형성하도록 할 수 있다. 결합 중합체가 용매-함유 중합체인 경우에서, 경화된 필름 중의 무정형 알루미늄 포스페이트는 필름으로 진입하는 물을 흡착 및/또는 흡수하고 또한 부동태화 포스페이트 음이온을 제공함으로써 하부 기판의 부식을 제어한다.

[0014] 본원에 개시된 바와 같은 부식방지 코팅 조성물은 규제되거나 환경에 위협/위해를 제공하고/거나 사람들에게 건강 또는 안전성 문제를 일으킨다고 공지된 물질의 사용 없이 원하는 정도의 부식 제어/내성을 제공하는 방식으로 제제화된다. 추가로, 이러한 부식방지 코팅 조성물은 공지된 코팅 조성물과 비교할 때 원하는 개선된 정도의 부식 내성을 제공하여 특정 최종 사용 용도의 요건을 충족시키는 방식으로 제제화된다. 이러한 부식방지 코팅 조성물은 쉽게 입수가능한 물질로부터 제제화되고, 외래 장치의 사용을 필요로 하지 않고 과도하게 노동 집약적이지 않고 경제적으로 합리적인 방식의 제조를 용이하게 하는 공정으로 제조된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

[0016] 부식방지 코팅 조성물, 및 그의 제조 방법이 본원에 개시된다. 이러한 부식방지 코팅 조성물은 부식 억제를 위한 최적량의 부동태화 음이온, 예를 들어 포스페이트 음이온의 제어 방출/전달의 조합된 원하는 특징을 제공하도록 특별하게 조작된 원하는 양의 무정형 알루미늄 포스페이트 부식 억제 안료, 및 제어된 양의 총 가용성물질을 포함하도록 제제화된다. 종합하면, 이러한 특징은 부식방지 코팅 조성물에 필름 및 복합물의 무결성 및 안정성의 손상 없이 하부 금속성 기판 표면에 대한 개선된 정도의 부식 내성을 제공하여 통상적인 부식방지 코팅 조성물과 비교할 때 연장된 수명을 위한 이러한 개선된 부식 내성을 제공한다. 통상적인 부식방지 코팅 조성물은 부동태화 음이온의 제어 방출 속도를 제공하지 않으며 제어된 양의 총 가용성물질을 갖지도 않는다.

[0017] 본원에 개시된 부식방지 코팅 조성물에서 사용되는 무정형 알루미늄 포스페이트는 또한 이러한 코팅 조성물을 형성하는데 유용한 다양한 상이한 결합 중합체 또는 결합 중합체 시스템과 높은 수준으로 상용성이도록 특별히 디자인되어 부식방지 코팅 조성물의 제제화에서 높은 정도의 융통성 및 선택성을 제공하여 수많은 상이한 최종 사용 산업에서 다양한 최종 사용 용도의 요건 및 조건을 충족시킨다.

[0018] 부식방지 코팅 조성물은 상이한 최종 사용 용도 및 또한 다른 인자에 따라 선택될 수 있는 원하는 결합 중합체를 포함한다. 예시적인 결합 중합체는 공지된 부식방지 코팅 조성물을 제조하는데 기존에 사용되었던 것들을 포함하고, 수성 중합체, 용매-함유 중합체 및 이것들의 조합물의 일반적인 군으로부터 선택될 수 있다. 부식방지 코팅 조성물을 제조하는데 유용한 예시적인 수성 중합체는 아크릴계 및 아크릴계 공중합체, 알키드, 에폭시, 폴리우레탄, 및 실리콘, 및 폴리실록산 중합체를 포함한다. 부식방지 코팅 조성물을 제조하는데 유용한 예시적

인 용매-함유 및/또는 비수성 중합체는 아크릴계 및 아크릴계 공중합체, 에폭시, 폴리우레탄, 실리콘, 폴리실록산, 폴리에스테르, 및 알카드를 포함한다. 바람직한 결합 중합체는 아크릴계 공중합체 라텍스, 알카드, 폴리우레탄 및 에폭시 중합체를 포함한다.

[0019] 한 예시적인 실시양태에서, 부식방지 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 약 15 내지 75 중량% 범위, 바람직하게는 약 20 내지 60 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 35 중량% 범위의 결합 중합체를 포함한다. 약 15 중량% 미만의 결합 중합체를 포함하는 부식방지 코팅 조성물은 원하는 정도의 부식 내성제공에 필요한 것보다 더 많은 양의 부식 억제 안료를 포함할 수 있다. 약 75 중량% 초과의 결합 중합체를 포함하는 부식방지 코팅 조성물은 원하는 정도의 부식 내성 제공에는 불충분한 양의 부식 억제 안료를 포함할 수 있다. 특정량의 결합 중합체가 제공되었지만, 부식방지 코팅 조성물 제제화에 사용되는 결합 중합체의 정확한 양은 사용되는 결합 중합체의 유형, 사용되는 억제 안료의 유형 및/또는 양, 및/또는 특정 최종 사용 용도, 예를 들어 코팅될 기판 및 기판에 대해 의도된 부식 환경과 같은 인자에 따라 달라질 것이라고 이해된다.

[0020] 부식방지 코팅 조성물을 제조하는데 유용한 부식 억제 안료는 포스페이트-함유 화합물을 포함한다. 바람직한 포스페이트-함유 화합물은 알루미늄 포스페이트이다. 이와 관련하여 유용한 알루미늄 포스페이트는 무정형 알루미늄 포스페이트, 결정질 알루미늄 포스페이트 및 이것들의 조합물을 포함한다. 바람직한 알루미늄 포스페이트는 무정형 알루미늄 포스페이트이고, 가장 바람직한 알루미늄 포스페이트는 무정형 알루미늄 오르토포스페이트이다. 무정형 알루미늄 포스페이트는 분산된 물이 코팅물 중의 안료와 접촉하는 경우에 금속 기판에 부동태화를 제공하기에 충분한 양의 포스페이트 음이온을 방출하는 것으로 나타났기 때문에, 무정형 알루미늄 포스페이트를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 본원에 개시된 바와 같은 부식방지 코팅은 특별하게 조작되어, 이러한 목적에 맞춘 포스페이트 음이온의 제어 방출 속도를 제공한다.

[0021] 추가로, 경화된 필름이 물과의 접촉시에 이 필름의 삼투 발포(blistering)를 야기하지 않을 만큼 충분히 낮은 가용성 물질 함량을 갖도록 무정형 알루미늄 포스페이트 조성물을 제조할 수 있다는 것을 알아냈다. 따라서, 부식방지 코팅 조성물에서 사용되는 바와 같은 무정형 알루미늄 포스페이트는 부동태화 음이온, 예를 들어 포스페이트 음이온의 제어 방출 또는 전달 모두를 제공하여 부식을 억제하고, 낮은 총 가용성 물질 함량을 가져 삼투 발포를 피하도록 특별하게 조작된다.

[0022] 한 예시적인 실시양태에서, 무정형 알루미늄 오르토포스페이트는 무정형 알루미늄 히드록시 포스페이트이다. 무정형 알루미늄 히드록시 포스페이트는, 이것이 조성물 내 균일한 분산액 특성을 제공하고, 분산액이 제제의 유효 기간 전체에 걸쳐 안정적으로 유지되기 때문에 바람직하다. 무정형 알루미늄 히드록시 포스페이트의 히드록실은, 제제의 결합 중합체의 적합한 기, 예를 들어 카르복실 기, 아미노 기, 히드록실 기, 산 기 등과의 수소 결합을 제공함으로써 매트릭스 안정성을 제공하는 독특한 관능기이다. 이러한 특징은 무정형 알루미늄 히드록시 포스페이트에 독특한 것이고, 결정질 또는 다른 유형의 무정형 포스페이트에는 존재하지 않는다. 착물 중의 Al-OH 대 Al-OP 비율을 조정함으로써, 축합 공정에서 물질 중의 혼입된 2차 성분의 방출을 조절하는 것이 가능하다. 이러한 2차 성분은 합성 반응으로부터 유래된 인산나트륨 염을 포함할 수 있다.

[0023] 부식방지 코팅 조성물은 최종 사용시에 부식 억제에 충분한 양의 부동태화 음이온을 제공하도록 계산된 특정량의 억제 안료를 함유하도록 제제화된다. 한 예시적인 실시양태에서, 부식방지 코팅 조성물은 코팅 조성물 건조 필름의 총 중량을 기준으로 약 3 내지 25 중량% 범위, 바람직하게는 약 5 내지 15 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 약 8 내지 12 중량% 범위의 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함한다. 약 3 중량% 미만의 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 부식방지 코팅 조성물은 원하는 정도의 부식 내성 제공에는 불충분한 양을 함유할 수 있다. 약 25 중량% 초과의 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 부식방지 코팅 조성물은 원하는 정도의 부식 내성 제공에 필요한 것보다 더 많은 양을 포함하는 것일 수 있고, 이러한 추가의 양은 경화된 코팅 필름에 장기 안정성 및/또는 무결성을 순상시키는 작용을 할 수 있다. 특정량의 무정형 알루미늄 포스페이트가 제공되었지만, 부식방지 코팅 조성물 제제화에 사용되는 무정형 알루미늄 포스페이트의 정확한 양은 사용되는 결합 중합체의 유형 및/또는 양, 및/또는 특정 최종 사용 용도, 예를 들어 코팅될 기판 및 기판에 대해 의도된 부식 환경과 같은 인자에 따라 달라질 것이라고 이해된다.

[0024] 상기 간략하게 언급한 바와 같이, 코팅 조성물이 금속성 기판의 표면에 적용되고, 경화된 필름으로 형성되고, 부식 환경에 배치되는 경우에, 무정형 알루미늄 포스페이트는 물 및 산소와 접촉시 1종 이상의 부동태화 음이온의 제어 방출 또는 전달을 제공하도록 특별하게 조작된다. 시간 경과에 따라, 물/습기는 상기 적용된 코팅 필름으로 이동하거나 확산되며, 물은 필름 내에 이용 가능한 포스페이트 성분과 접촉하게 된다. 이러한 물과의 접촉은 무정형 알루미늄 포스페이트로부터의 포스페이트 음이온의 방출/전달을 제어된 방식으로 촉진시킨다. 이

러한 포스페이트 음이온은 금속 표면상의 하부 옥시드 또는 금속성 기판 자체의 표면의 철 종과 반응하여 그 위에 부동태화 필름을 형성하며, 이는 하부 금속성 표면을 부식으로부터 보호하는 장벽을 형성하는 작용을 한다

[0025] 이러한 부식방지 코팅 조성물을 제조하는데 사용되는 무정형 알루미늄 포스페이트의 특징은 이들이 제어된 양의 포스페이트 음이온을 방출/전달하도록 조작된다는 것이다. 구체적으로, 유효 필름 수명과 다른 방식으로 절충될 수 있는 코팅 경화된 필름의 기타 성능 특성을 희생시키지 않으면서 최적 수준의 부식 보호를 제공하도록 포스페이트 음이온의 방출/전달량이 계산된다.

[0026] 한 예시적인 실시양태에서, 무정형 알루미늄 포스페이트는 최종 사용 용도에서 경화된 필름에 존재하는 경우 약 50 내지 500 ppm, 바람직하게는 100 내지 200 ppm 범위의 부동태화 포스페이트 음이온이 방출되도록 조작된다. 부동태화 음이온이 전달되는 양은 수많은 상이한 인자, 예컨대 부식방지 조성물의 제조에 사용되는 무정형 알루미늄 포스페이트의 사용량 또는 양, 사용되는 결합 중합체의 유형, 보호되는 금속성 기판의 유형, 및 최종 사용 용도에 존재하는 부식 환경의 유형에 따라 달라진다. 보호되는 금속성 기판이 철을 포함하고 부식 환경이 물, 산소, 및 다른 부식 염을 포함하는 한 바람직한 실시양태에서, 무정형 알루미늄 포스페이트는 대략 160 ppm의 부동태화 포스페이트 음이온을 방출하도록 조작된다.

[0027] 약 50 ppm 미만의 부동태화 음이온 제어 방출을 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트는 부식 억제에 충분한 양의 부동태화 음이온을 제공하지 않을 수 있다. 약 500 ppm 초과의 부동태화 음이온 제어 방출을 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트는 부식 억제에 충분한 수준을 제공하지만 지나치게 많은 부동태화 음이온을 제공하여 경화된 필름 내의 발포 또는 다른 원치않는 효과를 야기할 수 있으며, 이는 이것의 장기 무결성 및 안정성을 손상시켜서 가능하게는 코팅물의 유효 수명을 감소시킬 수 있다.

[0028] 부식방지 코팅 조성물은 제어 수준 또는 최소화된 수준의 가용성물질을 갖도록 조작된다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "가용성물질" 및 "비-부동태화 가용성물질"은 무정형 알루미늄 포스페이트 제조의 부산물로서 통상적으로 생성되는 물질을 지칭하는데 구별없이 사용되고, 알칼리 금속, 예컨대 나트륨, 칼륨, 및 리튬, 및 술페이트, 클로라이드 및 니트레이트와 같은 음이온을 포함할 수 있고, 무정형 알루미늄 포스페이트에 존재하는 부동태화 음이온을 포함하지 않는 것으로 이해된다. 바람직한 실시양태에서, 비-부동태화 가용성물질의 양은 0이다. 비-부동태화 가용성물질의 최대량은 250 ppm이다.

[0029] 이러한 가용성물질의 존재를 확인하지 않고 두면, 이것이 부식방지 코팅 조성물 및/또는 그로부터 형성된 경화된 필름의 안정성 및/또는 무결성을 손상시키는 작용을 하여 그것의 의도된 수명에 해로운 영향을 줄 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어, 이러한 가용성물질의 존재는 특정 부식 환경에 노출되는 경우, 원치않는 발포, 기판으로부터의 박리, 필름 하부 부식 및 기타 유형의 원치않는 필름 손상을 초래하며, 이러한 필름 손상은 하부 금속성 기판 표면을 노출시키는 작용을 하여 이것이 보호되지 않은 상태가 되도록 한다는 것이 밝혀졌다.

[0030] 한 예시적인 실시양태에서, 부식방지 코팅 조성물은 약 1% 미만 (또는 10,000 ppm 미만)의 총 가용성물질, 즉 포스페이트 부동태화 음이온을 포함하는 가용성물질, 바람직하게는 약 1,500 ppm 미만의 총 가용성물질, 더욱 바람직하게는 약 400 ppm 미만의 총 가용성물질을 포함할 것이 요망된다. 한 예시적인 실시양태에서, 부식방지 코팅 조성물은 약 50 내지 800 ppm 범위의 총 가용성물질, 바람직하게는 약 100 내지 250 ppm 범위의 총 가용성물질을 포함한다. 약 1,500 ppm 미만의 총 가용성물질을 포함하는 부식방지 코팅 조성물은 최종 사용 부식 환경에 적용되는 경우에 발포 또는 기타 원치않는 필름 사건이 발생하지 않는 경화된 필름을 생성하고, 이에 따라 유효 수명을 증진시키는 작용을 한다. 따라서, 부식방지 코팅 조성물의 특징은, 부동태화 음이온의 제어 방출 제공에 추가하여 이것이 총 가용성물질을 감소된 양으로 가져서 의도된 수명이 보장되도록 특별하게 조작된다는 점이다.

이원 축합 제조 방법

[0031] 일반적으로, 무정형 알루미늄 포스페이트는 핵 형성 양이온이 알루미늄 단독이거나 또는 다른 다가 양이온, 예컨대 칼슘, 마그네슘, 바륨 등과 조합된 알루미늄인 포스페이트 착물이다. 한 예시적인 실시양태에서, 무정형 알루미늄 포스페이트의 제조 방법으로서 모든 다른 금속 양이온이 없는, 특히 알칼리 금속 양이온이 없는 무정형 알루미늄 포스페이트를 생성하는 방법이 요망된다. 본원에 개시된 바와 같은 포스페이트 착물은, 알루미늄 포스페이트를 형성하는데 사용되는 특정 알루미늄 염에 따라, 적합한 알루미늄 염, 예컨대 알루미늄 히드록시드, 알루미늄 술페이트 등을 인산 또는 포스페이트 중에서 조합하여 제조된다. 생성된 응축된 고체 조성물의 조성은 포스페이트 음이온에 대한 금속의 비율에 따라 달라진다. 생성된 착물, 즉 무정형 알루미늄 포스페이트의 특성은, 선택된 알루미늄 염, 온도, 반응물질의 첨가 순서, 반응물질의 첨가 속도, 교반 정도 및 기

간, 1종 이상의 반응물질의 전처리를 비롯하여 축합 반응 동안에 이용되는 가공 파라미터에 따라 달라진다.

[0033] 다른 공지의 방법에 의해 제조된 알루미늄 포스페이트와 비교하여, 생성된 응축된 고체가 심지어 밀링 후에도 매우 낮은 오일 흡수 특성 및 낮은 표면적 (BET 방법에 의해 측정된 바와 같음)을 갖는다는 것은 놀라운 결과이다. 오일 흡수성은, 안료를 습윤화하고 안료 주변의 공극 공간을 충전하는데 필요한 아미인 오일의 양 (그램 또는 파운드)으로 정의되며 (ASTM - D-281-84), 이는 안료가 주어진 체계에서 흡수할 수 있는 결합제 수요량 또는 결합제 수지의 양에 대한 척도이다. 높은 결합제 수요량은 제제 비용을 증가시키고, 이는 건조 필름의 특정 장벽 특성에 영향을 미칠 수 있다. 추가로, 이는 본원에 개시된 이원 축합 공정에 의해 제조된 알루미늄 포스페이트가 통상적으로 높은 표면적의 입자와 관련이 있는 제어 방출 특성 및 물 흡착 특성까지 나타내기 때문에 놀라운 일이다.

[0034] 한 예시적인 실시양태에서, 본원에서 제조된 응축된 알루미늄 포스페이트는 약 50 미만, 바람직하게는 약 10 내지 40 범위, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 30 범위의 오일 흡수성을 갖는다. 반대로, 다른 방법에 의해 제조된 알루미늄 포스페이트는 약 50 초과, 전형적으로는 약 50 내지 110 범위의 오일 흡수성을 갖는다.

[0035] 한 예시적인 실시양태에서, 본원에서 제조된 응축된 알루미늄 포스페이트는 약 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, 바람직하게는 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만의 표면적을 갖는다. 한 예시적인 실시양태에서, 표면적은 약 2 내지 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다. 반대로, 다른 방법에 의해 제조된 알루미늄 포스페이트는 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과, 예를 들어 약 30 내지 $135 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.

[0036] 따라서, 부식방지 코팅 조성물에 포함된 무정형 알루미늄 포스페이트는 제어된 물질 전달, 온도 및 교반의 특정 조건 하에서 알루미늄 공급원을 포함하는 선택된 출발 물질을 인 공급원과 조합함으로써 이원 축합 생성물로서 제조된다. 출발 물질 및 공정 조건을 신중하게 선택하면, 원하는 부동태화 음이온 함량, 부동태화 음이온의 제어 전달/방출, 및 원하는 감소된 총 가용성물질 및 높은 물 흡착의 특성이 상기 언급된 바와 같이 조합 조작되도록 할 목적으로 의도적으로 계획한 물질 함량 및 화학 구조를 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트가 생성된다.

[0037] 축합에 의해 무정형 알루미늄 포스페이트를 형성하는데 유용한 알루미늄 공급원은 알루미늄 염, 예컨대 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 술페이트 등을 포함한다. 바람직한 알루미늄 공급원은 알루미늄 히드록시드 및 알루미늄 술페이트를 포함한다. 축합에 의해 무정형 알루미늄 포스페이트를 형성하는데 유용한 인 공급원은 인산, 및 인의 염, 예컨대 오르토포스페이트 또는 폴리포스페이트를 포함한다. 인 공급원은 정화 및 변색된, 임의의 기원의 비료 등급 인산이다. 예를 들어, 대략 54%의 P_2O_5 를 함유하는 시판 인산을, 처리된 물로 화학적으로 처리하고/거나 회석시켜서 대략 20% 농도의 P_2 를 생성할 수 있다.

[0038] 무정형 알루미늄 포스페이트는 상기 언급된 물질의 선택적 조합을 통해 제조될 수 있다. 하기 선택된 제조 방법은 실시예로서 아래에 제공되며, 구체적으로 개시된 방법 이외의 다른 제조 방법이 사용될 수도 있음을 이해해야 한다.

실시예 1

[0040] 한 예시적인 실시양태에서, 실온에서 인산 H_3PO_4 를 알루미늄 히드록시드 Al(OH)_3 과 조합하여 상기 언급된 조작된 특성을 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트를 제조하여, 원하는 무정형 알루미늄 포스페이트를 형성하였다. H_3PO_4 를 물로 회석한 후에 Al(OH)_3 에 첨가하였고, 첨가 전에는 Al(OH)_3 을 물로 습윤화하지 않았다. 따라서, 이러한 제조 방법의 특징은 반응물질의 조합 후에 자유수의 첨가를 포함하지 않는다는 것이고, 이는 실온에서 가열 없이 수행되었다. 한 예시적인 실시양태에서, H_3PO_4 는 물 중 85 중량% (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에 의해 제공됨)였고, Al(OH)_3 은 시약 등급으로 50% 내지 57% (시그마-알드리치에 의해 제공됨)였다. 구체적으로, 대략 57.3 g의 H_3PO_4 를 50 g의 물로 회석한 후에 Al(OH)_3 과 조합하였다. 대략 39 g의 Al(OH)_3 을 상기 용액에 신속하게 첨가하고, 상기 혼합물을 실온에서 서서히 교반하여 분말을 습윤화하였다. 무정형 알루미늄 포스페이트의 응축된 고체가 형성되었고, 용액 중 고체 입자의 분산액으로서 존재하였다. Al(OH)_3 의 첨가 전에 H_3PO_4 를 회석하는 것은, 오직 무정형 알루미늄 포스페이트만이 형성되도록, 예를 들어 결정질 형태는 생성되지 않도록 한다고 여겨졌다. 상기 혼탁액을 여과하여 무정형 알루미늄 포스페이트 입자를 단리하였다. 상기 입자를 세척하고, 저온 조건, 예를 들어 약 130°C 미만에서 건조시켰다. 이로써 형성된 무정형 알루미늄 포스페이트의 추가의 특징은, 이것이 추가의 열 처리, 템퍼링(tempering) 또는 하소의 필요 없이, 예를 들어 200°C 초과 온도에서 가열할 필요 없이, 부식방지 코팅 조성물을 형성하는데 유용한 원하는 결합 중합체와 조합된다는 것이고,

상기한 열 처리는 원하는 무정형 형태의 알루미늄 포스페이트의 원치않는 결정질 형태로의 전환을 개시하기 때문에 바람직하지 않다.

[0041] 실시예 2

또 다른 예시적 실시양태에서, H_3PO_4 를 $Al(OH)_3$ 과 조합하여 상기 언급된 조작된 특성을 갖는 무정형 알루미늄 포스페이트를 제조하여, 원하는 무정형 알루미늄 포스페이트를 형성하였다. 실시예 1과는 달리, H_3PO_4 를 $Al(OH)_3$ 에 첨가하기 전에 희석하지 않았다. 그러나, 조합 이전에 H_3PO_4 를 가열하였다. 추가로, H_3PO_4 와의 조합 이전에 $Al(OH)_3$ 을 물로 습윤화하였다. 이러한 제조 방법의 특징은 반응물질의 조합 후에 자유수의 첨가를 포함하지 않는다는 것이다. 한 예시적인 실시양태에서, H_3PO_4 는 물 중 85 중량% (시그마-알드리치에 의해 제공됨)였고, $Al(OH)_3$ 은 시약 등급으로 50% 내지 57% (시그마-알드리치에 의해 제공됨)였다. 구체적으로, 대략 57.6 g의 H_3PO_4 를 약 80°C의 온도로 가열하였다. 대략 39 g의 $Al(OH)_3$ 를 약 2 g의 물로 습윤화하고, 습윤화된 $Al(OH)_3$ 을 빠른 기계적 교반하에서 H_3PO_4 에 신속하게 첨가하였다. 무정형 알루미늄 포스페이트 고체가 형성되어 도우-유사볼(dough-like ball)로서 존재하였고, 이를 제거하고 실온에서 보관하였다. 이로써 형성된 무정형 알루미늄 포스페이트의 특징은, 원하는 무정형 알루미늄 포스페이트를 단리하고 수득하기 위한 필터 및 세척 형태의 추가처리가 필요하지 않는다는 것이다. 실시예 1과 유사하게, 이러한 무정형 알루미늄 포스페이트를 (일단 건조되고 원하는 입자 크기로 형성된 후) 추가의 열 처리, 템퍼링 또는 하소의 필요 없이, 예를 들어 200°C 초과 온도에서의 가열 없이, 부식방지 코팅 조성물을 형성하는데 유용한 원하는 결합 중합체와 조합시켰다.

이러한 예시적인 공정에서, 화학 반응에 의해 무정형 알루미늄 오르토포스페이트 또는 알루미늄 오르토포스페이트 ($Al_2(HPO_4)_3$ 또는 $Al(H_2PO_4)_3$)가 형성되었다. 2종 성분의 혼합물로 반응을 수행하였다. 교반 장치가 장착된 반응기에 시약을 넣고, 짧은 기간의 시간, 예를 들어 약 10분 미만 동안 반응시켰다.

상기 나타낸 바와 같이, 본원에서 제조되고 부식방지 코팅 조성물에 포함되는 무정형 알루미늄 포스페이트의 특징은 감소된/낮은 총 가용성물질 함량을 갖는다는 것이다. 이러한 제조 방법에 의해 원하는 낮은 총 가용성물질 함량이 달성되었는데, 이는 물 이외에는 상기 반응에 의해 생성된 부산물, 예를 들어 다른 금속 양이온, 예컨대 알칼리 금속 양이온 등이 없기 때문이다. 따라서, 무정형 알루미늄 포스페이트를 제조하는 이러한 이원 축합 방법의 이점은 임의의 후속 가용성물질 제거 처리를 수행할 필요가 없어서 제조 비용 및 시간이 감소된다는 점이다. 실제로, 축합 반응에 의해 형성된 무정형 알루미늄 포스페이트는 통상적인 방법, 예컨대 필터 프레스(filter press), 즉 액체 상 (때때로 "액(liquor)"이라 지칭됨)이 고체 상 (때때로 "케이크"라 지칭됨)으로부터 분리되는 방법에 의해 용액으로부터 단리될 수 있었다. 대략 35% 내지 45%의 고체를 함유하는 습윤 케이크는, 원한다면 하나 이상의 단계에서 임의로 세척할 수 있다. 생성된 단리된 무정형 알루미늄 포스페이트는 통상적인 건조 장비, 예컨대 "터보 드라이어(turbo dryer)" 등을 사용하여 약 200°C 미만의 온도, 바람직하게는 약 40°C 내지 140°C의 온도, 더욱 바람직하게는 약 130°C 미만의 온도에서 건조시킬 수 있다. 생성된 건조된 무정형 알루미늄 포스페이트 생성물의 최종 물 함량은 약 10 중량% 내지 20 중량%였다. 특정 건조 기술의 이용을 개시하였으나, 다른 유형의 건조 기술이 이용될 수도 있다는 것을 이해해야 한다.

상기 언급된 공정에 의한 무정형 알루미늄 포스페이트는 약 0.5:1 내지 1.5:1의 P:Al 비율을 갖는다. 무정형 히드록시 알루미늄 포스페이트는 상기 범위의 P:Al 비율을 가질 것이 요망되는데, 이는 이것이 목적하는 코팅 제제의 화학적 성질과 상용가능한, 적합한 범위의 입자 형태 및 특성을 제공하기 때문이다. 또한, 상기 범위의 이러한 고체에 대한 포스페이트 방출 속도는 부식 방지를 위한 원하는 수준의 부동태화를 제공하였다.

무정형 알루미늄 포스페이트 응축된 고체를 형성한 후에, 상기 고체를 처리하여 원하는 입자 크기 또는 크기 분포를 갖는 백색 분말을 수득하였다. 입자 크기는 결합 중합체, 특정 최종 사용 용도 및 코팅 조성물의 적용 방법과 같은 인자에 따라 달라질 것이다. 한 예시적인 실시양태에서, 무정형 알루미늄 포스페이트는 약 0.5 내지 8 마이크로미터의 D50 입자 크기 분포를 갖는다. 한 예시적인 실시양태에서, 무정형 히드록시 알루미늄 포스페이트가 약 0.9 내지 1의 P:Al 비율을 갖고, 약 1 마이크로미터의 D50 입자 크기 분포 및 약 4 마이크로미터 미만의 D90 입자 크기 분포를 갖는 것이 요망된다. 부식방지 코팅 조성물에 사용하기 위해서는 무정형 알루미늄 포스페이트가 약 20 마이크로미터 미만, 바람직하게는 약 0.5 내지 10 마이크로미터 범위, 더욱 바람직하게는 약 1.0 내지 8.0 마이크로미터 범위의 입자 크기를 갖는 것이 요망된다. 약 0.5 마이크로미터 미만의 입자 크기는 코팅 제제의 가공을 방해할 수 있으며, 결합제 수지 흡수를 증가시켜 필름 특성에 해로운 영향을 줄 수 있다.

[0047] 무정형 알루미늄 포스페이트의 본질적인 특징에 대한 증진된 제어는 알루미늄 공급원의 농도를 조작함으로써 달성되며, 생성되는 무정형 알루미늄 포스페이트에서의 P:Al 비율을 상기 나타낸 원하는 양으로 조정하고 미세 조절하여 부동태화 음이온의 원하는 제어 전달을 제공할 수 있는 무정형 알루미늄 포스페이트의 형성을 촉진시킨다. 추가로, 상기 나타낸 바와 같은 제조 방법은 형성 반응의 부산물이 아닌 원치않는 가용성물질 함량을 제어하는 고유의 공정을 제공함으로써, 원하는 필름 안정성 및 무결성을 갖는 코팅 조성물의 형성을 촉진시킨다.

[0048] 상기 나타낸 바와 같이 제조된 무정형 알루미늄 포스페이트는 무정형 구조를 보유하고 결정질 구조로의 전환을 방지할 목적으로, 바람직하게는 고온 건조 또는 다른 열 처리에 적용되지 않는다. 이러한 방식으로 형성된 무정형 알루미늄 포스페이트는 저온 건조 후일지라도 원하는 무정형 구조를 보유하는 것이 발견되었으며, 이러한 구조는 부식 억제 안료로서의 사용을 위한 뚜렷한 이점/특징을 제공한다. 이러한 무정형 알루미늄 포스페이트는 결정질 알루미늄 포스페이트와 비교할 때 현저하게 증가된 물 흡착 잠재력 또는 재수화 정도를 나타내며, 이는 이러한 무정형 알루미늄 포스페이트가 일단 건조에 의해 탈수되면 재수화되어 최대 약 25 중량% 물을 함유하도록 한다. 이러한 특징은 무정형 알루미늄 포스페이트가 비-수성 결합 중합체를 포함하는 부식방지 코팅 조성물과 함께 사용되는 경우에 특히 유용하다. 이러한 코팅 조성물에서, 무정형 알루미늄 포스페이트는 부식 억제 안료로서뿐만이 아니라, 경화된 필름 내로의 물 침투를 저속화시키고 또한 경화된 필름을 통한 물 확산을 제한하는 습기 제거제로서도 작용한다. 따라서, 이러한 물 흡착 특징은 부식 제어의 또 다른 습기 장벽 메카니즘을 제공하는 작용을 한다. 이러한 효과는 전자임피던스 분광분석법 (EIS)의 사용으로 입증되었다.

[0049] 부식방지 코팅 조성물을, 선택된 결합 중합체를 무정형 알루미늄 포스페이트와 상기 기재된 양으로 조합시켜 제조하였다. 무정형 알루미늄 포스페이트는 제제화 조건 또는 선호도에 따라, 조성을 제제를 위해 건조된 분말의 형태로 제공될 수도 있고, 또는 슬리리 또는 액체 혼탁액의 형태로 제공될 수도 있다.

[0050] 표 1은 본원에 개시된 방식으로 제조된 에폭시-폴리아미드 프라이머 조성을 형태의 예시적인 부식방지 코팅 조성을 제제를 참고 목적으로 제공한다.

표 1

예시적인 에폭시-기재의 부식방지 코팅 조성물

용매 기재의 2액 에폭시 프라이머 제제	
제1 액	
에폭시 수지	238.11bs
첨가제	31bs
안료 분산제	51bs
용매 1	751bs
용매 2	20.41bs
침전방지 첨가제	10.21bs
적색 철 옥시드 안료	120.41bs
부식방지 안료	1501bs
증량제 안료 1	341.31bs
증량제 안료 2	120.31bs
증량제 안료 3	78.51bs
해그만(Hegman) 5-6으로의 높은 분산 속도	
에폭시 수지	24.81bs
용매	96.31bs
제2 액	
경화제	142.21bs

[0052] 본 실시예에서, 제1 에폭시 수지는 디-글리시딜 에테르 또는 비스-페놀 A, 예컨대 EPON 828 (헥시온 케미칼 (Hexion Chemical)) 기재의 액체 에폭시 수지이고, 첨가제는 필름 형성시의 유동을 용이하게 하는 중합체 (사이테크(Cytec))이며, 안료 분산제는 첨가제, 예컨대 안티-테라 유(Anti-terra U) (바이크케미(BykChemie))이고, 용매 1은 방향족 용매, 예컨대 툴루엔 또는 크실렌이며, 용매 2는 글리콜 에테르이고, 침전방지 첨가제는 틱사

트로프(thixatrophe), 예컨대 벤톤 에스디(Bentone SD)이고, 프라임 착색 안료는 적색 철 옥시드이며, 부식방지 안료는 상기 개시된 제조 방법에 의해 제조되며 건조된 분말의 형태로 제공되는 무정형 알루미늄 포스페이트이고, 중량제 안료 1은 바륨 슬레이트이고, 중량제 안료 2는 마그네슘 실리케이트이며, 중량제 안료 3은 운모이고, 제2 에폭시 수지는 제1 첨가제와 동일하며, 제3 용매는 크실렌이고, 경화제는 폴리아미드 수지, 예컨대 에피큐어(EPIKURE) 3175 (헥시온)이다. 무정형 알루미늄 포스페이트의 사용량은 조성물의 총 중량을 기준으로 대략 10 중량%였다. 추가로, 5 및 15 중량%의 무정형 알루미늄 포스페이트 사용 수준에서 상기 예시적인 제제의 변형물을 제조하였다.

[0053] 에폭시-기재의 예시적인 샘플을 전자-임피던스 분광분석법 (EIS)을 이용하여 연구하였다. EIS 시험으로부터의 예상치 못한 결과는, 에폭시-기재의 샘플에서의 최대 15 중량% 무정형 알루미늄 포스페이트의 혼입이 대조군에 비해 최대 한 자릿수만큼 에폭시 필름에서의 임피던스를 증가시켰다는 것을 입증하는 관찰 결과였다. 이러한 결과는, 에폭시에 무정형 알루미늄 포스페이트를 5% 및 15%로 사용한 두 경우 모두에서 나타났다. 이러한 결과는, 상기 샘플 중 무정형 알루미늄 포스페이트가 물 제거제로서 작용하여 분산된 물을 매트릭스로부터 제거함으로써 에폭시 결합 중합체의 장벽 특성을 증진시키는 작용을 한다는 것을 나타낸다.

[0054] 물이 필름으로 침투함에 따라, 이것은 필름 중에 존재하는 무정형 알루미늄 포스페이트 입자로 유인되어 축적된다. 물은 우선적으로 무정형 알루미늄 포스페이트에 의해 흡착되며, 국부 입자 포화가 발생한 후에만 임의의 물이 필름 내 해당 위치를 벗어나서 이동할 것이다. 이러한 일이 발생하는 경우, 무정형 알루미늄 포스페이트의 다음 층이 물을 흡착할 것이다. 무정형 알루미늄 포스페이트에 의한 이러한 물 흡수는 필름을 통한 물의 확산을 유의하게 저속화시켜서 필름의 수명을 증가시킨다. 추가로, 재수화된 포화 무정형 알루미늄 포스페이트 입자 주위의 물의 존재로 인해, 이동하는 물로 포스페이트 음이온이 방출된다. 따라서, 물이 필름을 통해 기판으로 확산될 만큼 수명이 충분히 길다고 할지라도, 기판에 도달하는 수용액은 부동태화 포스페이트 음이온을 함유하기 때문에 강철 기판의 부식을 방지할 것이다. 추가로, 억제량의 포스페이트 음이온을 방출하는 무정형 알루미늄 포스페이트의 능력은, 필름 내 물리적 결합 또는 손상 부위에서의 부식 억제를 제공한다.

[0055] 상기 나타낸 바와 같이, 고체의 독특한 형태 특성 (낮은 오일 흡수성 및 낮은 표면적)에도 불구하고, 이원 축합에 의해 생성된 알루미늄 포스페이트는 물 제거제로서 효과적이다. 추가로, 이러한 공정에 의해 제조된 무정형 알루미늄 포스페이트는 낮은 오일 흡수성 측정치를 가지며, 이는 코팅 조성물에 혼입되는 경우에 이것이 낮은 결합제 수요량을 가짐을 나타낸다. 이는, 이러한 방법의 무정형 알루미늄 포스페이트의 혼입이 제제의 비용을 증가시키지도 않으며, 생성된 건조 필름의 발색 또는 광택 외관 특성을 방해하지도 않을 것임을 보장한다.

[0056] 이러한 발견은 단순히 프라이머에서만이 아니라 중간부-코트 및 최상부-코트에서도 장벽 증진제로서의 무정형 알루미늄 포스페이트의 실제 혼입을 가능하게 한다. 통상적인 억제 안료는 부식 제어의 부동태화 메카니즘만을 제공하기 때문에 오직 프라이머에서만 가치가 있다. 무정형 알루미늄 포스페이트 및 본원에 개시된 바와 같이 이것을 포함하는 코팅 조성물은, 물 흡착에 의해 코팅물의 장벽 특성을 증진시키고 부동태화 음이온을 방출하는 이중 메카니즘을 통해 부식으로부터 보호한다.

[0057] 표 2는 본원에 개시된 방식으로 제조된 아크릴계 라텍스 프라이머 조성물 형태의 예시적인 부식방지 코팅 조성물 제제를 참고 목적으로 제공한다.

표 2

예시적인 아크릴계 라텍스 기재의 부식방지 코팅 조성물

물 기재의 프라이머 제제	
물	111lbs
안료 분산제 - 서퍼놀(Surfynol) CT-131	23.4lbs
TiO ₂ 착색 안료	104.4lbs
암모늄 히드록시드 25%	1.6lbs
부식 억제 안료	50lbs
중량제 안료 - 칼슘 카르보네이트	183.7lbs
고전단하에 30분 동안 분산시킴	
이어서, 하기 물질을 혼합함	
소포제 - 드루플러스(Drewplus) L-475	1.1lbs
유착제 - I 이스트만(Eastman) EB	49.2lbs

라텍스 수지 - 아쿠아맥(Aquamac) 740	506lbs
유착제 II - 텍사놀(Texanol) 에스테르 알콜	91lbs
유착제 III - 다우아놀(Dowanol) DPnB	141lbs
분산제/계면활성제 - 서피놀 DF 210	2.41bs
첨가제	12.31bs
가소제 - 산티사이저(Santicizer) 160	12.31bs
플래쉬 러스트(Flash Rust) 억제제 - 암모늄 벤조에이트	31bs
하제(HASE) 증점제 - 아크리솔(Acrysol) TT 615	4.061bs
소포제	1.41bs

[0059] 본 실시예에서, 안료 분산제는 서피놀 CT-131이고, 부식 억제 안료는 상기 개시된 방법에 의해 제조되고 분말 형태로 제공되는 무정형 알루미늄 포스페이트이고, 소포제는 드루플러스 L-475이고, 유착제 I은 이스트만 EB이고, 유착제 II는 다우아놀 DPnB이며, 유착제 III은 텍사놀 에스테르 알콜이고, 분산제/계면활성제는 서피놀 DF 210이고, 가소제는 산티사이저 160이며, 플래쉬 러스트 억제제는 암모늄 벤조에이트 염이고, 하제 증점제는 아크리솔 TT 615이다. 상기 제제 중 무정형 알루미늄 포스페이트의 사용량은 조성물의 총 중량을 기준으로 대략 4.6 중량%였다.

[0060] 상기 입증된 바와 같이, 본 발명의 실시양태는 무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 신규한 부식방지 코팅 조성물을 제공한다. 본 발명이 제한된 수의 실시양태와 관련하여 기재되었지만, 한 실시양태의 특정 특징이 본 발명의 다른 실시양태로 인한 것으로 여겨서는 안된다. 단일 실시양태가 본 발명의 모든 측면을 대표하는 것은 아니다. 일부 실시양태에서, 상기 조성물 또는 방법은 본원에서 언급되지 않은 수많은 화합물 또는 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 상기 조성물 또는 방법은 본원에서 열거되지 않은 임의의 화합물 또는 단계를 포함하지 않거나 또는 이것이 실질적으로 없다.

[0061] 예를 들어, 원한다면, 무정형 알루미늄 포스페이트 이외에도, 부식방지 가치가 있다고 공지된 1종 이상의 원소, 예를 들어 양이온, 예컨대 아연, 칼슘, 스트론튬, 크로메이트, 보레이트, 바륨, 마그네슘, 몰리브데넘 및 이것들의 조합물을 포함하는 부식방지 코팅 조성물이 제조될 수 있다. 이러한 다른 원소의 첨가는 코팅 조성물의 부식방지 효과를 증가시키거나 보완하는 작용을 할 수 있다.

[0062] 추가로, 본원에 기재된 바와 같은 부식방지 코팅 조성물이 무정형 형태의 알루미늄 포스페이트를 포함하도록 조작되지만, 본원에 기재된 바와 같은 부식방지 조성물은 알루미늄 포스페이트를 이것의 공지된 결정질 형태로 포함할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 예를 들어, 이러한 결정질 알루미늄 포스페이트는 코팅 조성물의 조작된 부식방지 메카니즘 및/또는 특성에 달리 해로운 영향을 주거나 또는 손상시키지 않는 양으로 존재할 수 있다.

[0063] 기재된 실시양태에는 변동 및 변형이 가해진다. 코팅 조성물 및/또는 무정형 알루미늄 포스페이트의 제조 방법은 수많은 작용 또는 단계를 포함하는 것으로서 기재된다. 이러한 단계 또는 작용은 달리 나타내지 않는다면 임의의 이행순서 또는 순서로 실시될 수 있다. 마지막으로, 본원에 개시된 임의의 수는 그 수의 기재 시에 "약" 또는 "대략"의 단어가 사용되었는지의 여부와 관계 없이 대략의 값을 의미하는 것으로 간주되어야 한다. 첨부하는 특허청구범위는 본 발명의 범위 내에 속하는 모든 변형 및 변동을 포함한다.