(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0108523
(43) 공개일자 2010년10월07일

(51) Int. Cl.
C09C 1/30 (2006.01) *C09C 3/08* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *C09J 11/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7013369
(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/009777
(87) 국제공개번호 WO 2009/065569
국제공개일자 2009년05월28일
(30) 우선권주장
61/003,623 2007년11월19일 미국(US)

(71) 출원인
그라세 게엠베하 운트 캄파니 카게
독일 데-67545 보름스 인 데어 홀레르헥케 1
(72) 발명자
플레처 티모시 이
독일 67549 윔스 게베르베슐스트라쎄 18
(74) 대리인
김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 내식성 입자

(57) 요 약

본 발명은, (a) 착화제를 포함하는 유체, (b) 다가 금속 이온을 포함하는 표면 개질된 무기 입자를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 유체, 및

(b) 다가 금속 이온을 포함하고 약 10 마이크론 이하의 평균 입자 직경을 갖는 표면 개질된 무기 입자

를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 평균 입자 직경이 약 5 마이크론 미만인, 분산액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 평균 입자 직경이 약 1 마이크론 미만인, 분산액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 다가 금속 이온이 칼슘, 아연, 코발트, 납, 스트론튬, 리튬, 바륨, 마그네슘, 망간, 세륨, 알루미늄 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 다가 금속 이온이 칼슘, 마그네슘, 아연, 망간, 세륨 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 실리카, 실리케이트, 알루미나, 알루미노실리케이트, 티타니아, 지르코니아, 세리아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 겔, 콜로이드, 또는 침강 또는 발연된 것이거나, 이들의 혼합물인, 분산액.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 유체가 물, 착화제, 결합제, 필름 형성제, 살균제 또는 중합체를 포함하는, 분산액.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 착화제가 산성 또는 염기성 물질을 포함하는, 분산액.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 착화제가 아인산, 인산, 삼인산, 다인산, 유기포스폰산 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 11

제 1 항에 따른 분산액을 포함하는 코팅.

청구항 12

(a) 착화제를 포함하는 유체, 및

(b) 다가 금속 이온을 포함하는 표면 개질된 무기 입자

를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

평균 입자 크기가 약 10 마이크론 미만인, 분산액.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

평균 입자 크기가 약 5 마이크론 미만인, 분산액.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 다가 금속 이온이 칼슘, 아연, 코발트, 납, 스트론튬, 리튬, 바륨, 마그네슘, 망간, 세륨 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 다가 금속 이온이 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 세륨 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 실리카, 실리케이트, 알루미나, 알루미노실리케이트, 티타니아, 지르코니아, 세리아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 겔, 콜로이드, 또는 침강 또는 발연된 것이거나, 이들의 혼합물인, 분산액.

청구항 19

제 12 항에 있어서,

상기 유체가 물, 착화제, 결합제, 필름 형성제, 살균제 또는 중합체를 포함하는, 분산액.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

상기 착화제가 아인산, 인산, 삼인산, 다인산, 유기포스폰산 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 21

제 12 항의 분산액에 따른 코팅.

청구항 22

제 12 항에 있어서,

착화제의 존재 하에 상기 분산액의 밀링 공정에 의해 제조된, 분산액.

청구항 23

(a) 다가 금속 이온으로 표면 개질된 무기 입자를, 착화제를 포함하는 유체와 혼합하는 단계, 및

(b) 상기 무기 입자를 밀링하는 단계

를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 표면 개질된 무기 산화물 입자의 평균 직경이 약 10 마이크론 미만인, 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 입자의 평균 직경이 약 5 마이크론 미만인, 제조 방법.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

상기 다가 금속 이온이 칼슘, 아연, 코발트, 납, 스트론튬, 리튬, 바륨, 마그네슘, 망간, 세륨 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 27

제 23 항에 있어서,

상기 다가 금속 이온이 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 세륨 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 28

제 23 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 실리카, 실리케이트, 알루미나, 알루미노실리케이트, 티타니아, 지르코니아, 세리아 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 29

제 23 항에 있어서,

상기 무기 산화물이 겔, 콜로이드, 또는 침강 또는 발연된 것이거나, 이들의 혼합물인, 제조 방법.

청구항 30

제 23 항에 있어서,

상기 유체가 물, 착화제, 결합제, 필름 형성제, 살균제 또는 중합체를 포함하는, 제조 방법.

청구항 31

제 23 항에 있어서,

상기 착화제가 아인산, 인산, 삼인산, 다인산, 유기포스폰산 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 분산액.

청구항 32

제 23 항에 따른 방법에 의해 제조된 무기 산화물 분산액.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 마이크론 이하의 내식성 입자를 포함하는 입자 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 분산액의 제조 방법 및 이로부터 제조된 코팅에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 특정 양이온 및 음이온이 부식을 억제하는 특성을 가지며, 이를 포함하는 화합물이, 금속 표면 및 구조에 대한 부착 및 부식 억제 특성을 부여하기 위한 보호성 필름 및 코팅에 포함될 수 있음은 공지되어 있다. 이의 전형적인 예는, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 바륨, 망간, 아연, 세륨 및 기타 희토류 원소의 양이온뿐만 아니라, 실리케이트, 보레이트, 몰리브데이트, 나이트로프탈레이트, 포스페이트, 수소 포스페이트, 포스파이트, 포스포네이트 및 포스포카복실레이트의 음이온을 포함한다. 그러나, 납 화합물, 및 크롬 및 아연과 같은 일부 다른 중금속의 양이온 및 화합물(예컨대, 크로메이트)에 기초한 기존의 억제제는 환경, 건강 및 안정성 이유에서 요즘 관심이 덜하다.

[0003] 이러한 억제성 화합물은 수-난용성 염 형태일 수 있으며, 예를 들어 필요한 양이온 및 음이온의 존재 하에 적합한 조건 하에서 입자 성장 및 침강 방법에 제조될 수 있다. 상기 억제성 화합물은 또한, 추가의 억제성 양이온 및 음이온을 포함하는 무기 산화물, 예를 들어 실리카, 실리케이트, 알루미나 및 알루미노실리케이트의 입자 형태일 수 있다. 이러한 억제성 화합물은, 예를 들어 필요한 양이온 및 음이온의 존재 하에 적합한 조건 하에서 상기 산화물의 침강 또는 겔화에 의해 제조될 수 있다.

[0004] 다르게는, 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물은 이온-교환 공정을 통해 제조될 수 있으며, 이때 필요한 억제성 양이온 및 음이온을 함유하는 용액을 적합한 조건 하에 상기 산화물을 접촉시킴으로써, 미리 형성된 산화물의 표면 양성자 및 하이드록실 기가 대체된다. 어느 경우든, 관련된 무기 산화물은 종종, 제조 방법에 따라 입자들의 전체 부피(bulk)에 걸쳐 이온들이 발견될 수도 있지만, 상기 입자의 내부 및 외부 표면에 부착되어 표면 개질된 무기 입자를 생성하는 부식 억제 이온과 함께 특정 표면적 및 다공도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0005] 물론, 상기 설명으로부터, 억제성 화합물을 제조하기 위한 용액 또는 슬러리의 조성 및 공정 경로에 따라 다양한 방식으로, 난용성 염에 기초한 억제성 화합물과 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물의 조합이 동시에 제조되어, 생성 억제성 화합물이 매우 다양한 특성을 나타내게 될 수 있다.

[0006] 많은 경우, 내식성에 사용되는 필름 및 코팅은 물에 대해 특정 투과도를 가지며, 부식 억제의 기작은, 상기 화합물이 물에 점진적으로 용해되어 활성 억제제로서의 이온을 방출하는 것을 포함하는 것으로 여겨진다. 이러한 시스템이 장기간에 걸쳐 효과적이기 위해서는, 상기 화합물의 용해도가 특히 중요하다. 상기 화합물이 너무 가용성이면, 상기 코팅의 블리스터링이 일어날 수 있으며, 상기 화합물이 급속히 고갈될 것이다. 만약 상기 화합물이 불충분하게 가용성이라면, 효과적이지 않을 것이다. 상기 억제성 화합물이, 난용성 염이거나, 또는 무기 산화물에 기초한 것이거나, 이들 둘의 조합인 경우, 필름 및 코팅에 사용하기 적합한 화합물의 전형적인 용해도는, 수성 매질 중 약 10^{-5} M 내지 10^{-2} M의 억제성 이온 농도를 제공한다.

[0007] 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물의 경우, 상기 무기 산화물은, 부식 억제 입자가 사용되는 환경의 특성에 따라, 그 자체가 억제성 물질의 공급원에 따라 특정 용해도를 가지며, 예를 들어 실리카의 경우, 규산(silicic acid)이 약 10^{-3} M의 배경(background) 용해도를 갖고, 실리케이트의 농도는 pH 의존적이며 예를 들어 약 10.5의 pH에서 10^{-2} M의 값을 갖는다. 그러나, 때로는, 상기 유형의 부식 억제 입자는, 용해에 기초한 작용의 추가적이거나 대안적인 기작으로서, 이러한 환경에 존재하는 부식성 이온과의 이온 교환에 의해 용액 내로 억제성 양이온 및 음이온을 방출할 수 있다고 여겨진다. 또한, 부식 억제 이온의 방출 속도는, 투과성 수성 환경내 억제성 이온의 용해도보다는, 또는 이에 더하여, 교환 이온에 대한 필름 또는 코팅의 투과도에 의해 영향을 받곤 한다. 이러한 경우, 부식 억제 이온은, 코팅의 목적하는 장벽 특성이 가장 약했던 영역에서 무기 산화물로부터

더 많이 방출되며, 개선된 성능 특성을 나타낼 것이다.

[0008] 상기 언급된 억제성 화합물은 일반적으로, 추가적인 공정 단계로서 필요한 세척, 건조 및 밀링 작업을 이용하여 건조 분말 형태로 이용가능하게 제조되며, 상기 분말의 평균 입자 크기는 일반적으로 약 1 내지 2 마이크론을 초과하며, 이는 두께가 수 마이크론을 초과하는 필름 및 코팅에 상기 분말이 가장 적합하도록 한다. 용해도의 기준 이외에, 각종 다양한 필름 및 코팅 시스템에 혼입되기 적합할 뿐만 아니라 내부식성의 측면에서도 적합하도록, 상기 억제 화합물의 수성 슬러리의 pH는 대부분의 경우 전형적으로 4 내지 10.5의 범위 이내이지만, 당해 코팅 또는 필름의 실제 화학 및 금속 기재의 특성에 따라, 더 낮거나 더 높은 값이 적합할 수도 있다. 예를 들어 많은 표면 전처리제는 상당히 산성이며, 1 내지 4 범위의 pH를 나타낸다.

[0009] 분산액 형태로 이용가능한 내식성 입자를 제조하는 것은, 코팅 내로 입자를 혼입하는 작업을 보다 편리하게 하며, 가루의 발생을 방지할 것이다. 그러나, 건조 분말처럼, 공지된 내식성 입자 분산액은 약 1 내지 2 마이크론 초과의 비교적 큰 크기의 안료 입자를 함유한다. 이러한 분산액은, 작은 입자 크기를 필요로 하는 필름 제조 또는 코팅 용도, 예컨대 필름 두께가 수 마이크론 내지 마이크론 이하의 영역일 수 있는 경우의 크롬-비함유 표면 처리제 또는 박막 프라이머에는 적합하지 않다. 또한, 상기 억제성 안료의 분산액의 입자 크기 및 상태 모두가, 환경적 노출 하에 필름 또는 코팅 내의 억제성 화합물로부터 유도되는 억제성 이온의 유용성 및 이동성에 영향을 줄 수 있는 것으로 여겨진다. 따라서, 소입자 안료는, 적용되는 필름의 두께에 관계 없이 필름 및 코팅의 내식성 처리에 잠재적 이점을 제공할 수 있다.

[0010] 물론, 액체 및 표면 코팅에서 무기 및 유기 착색 안료 또는 충전제와 같은 입자의 밀링 및 분산 작업뿐만 아니라 이러한 현탁액의 특성을 포괄하는 일반적인 원리는 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 안료 분산액을 제조하고 안정화시키는 수단으로서의 표면 활성화제, 습윤제 및 분산제의 역할을 포함하는 포괄적인 논의가 문헌["Dispersion of Powders in Liquids with Special Reference to Pigments" 3rd Edition, Edited by G.D.Parfitt, Applied Science Publishers, 1981]에 제시되어 있다. 콜로이드 상태의 기본 원리 및 제법에 대한 추가의 상세설명은 문헌["Foundations of Colloid Science" by R.J.Hunter, VoI 1-2, Academic Press, 1986]에서 발견할 수 있다.

[0011] 말할 필요도 없이, 수많은 특허들이, 입자 및 안료의 분산액; 및 표면 활성화제, 습윤제, 분산제, 및 분산액의 일부 특성을 제어하도록 고안된 기타 첨가제에 대한 미립자 및 안료 현탁액의 특성의 특정 양태를 논의하고 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 4,186,028 호는, 이산화 티타늄, 산화 철, 산화 아연, 산화 크롬, 활석, 탄산 칼슘, 황산 바륨 및 석영과 같은 안료 및 충전제의 고농도 수성 현탁액의 점도를 낮추고 침강을 감소시키기 위한 분산제로서, 안료 고형분을 기준으로 0.01% 내지 1% 범위의 포스포노카복실산 수준에서 포스포노카복실산을 사용하는 것에 관한 것이다. 상기 현탁액의 바람직한 pH 범위는 6 내지 10이다.

[0012] 많은 표면 활성화제, 습윤제 및 분산제 및 기타 첨가제가 물에 대해 특정 혼화성 또는 심지어 가용성을 나타낼 수 있으며, 또한 내식성 및/또는 접착 촉진 특성을 제공하도록 의도된 코팅 및 필름 형성 층의 성능 특성으로부터 벗어날 수 있음에 주목하여야 한다. 따라서, 이러한 물질의 유형 및 양은 주의 깊은 선택을 필요로 할 수 있다.

[0013] 따라서, 개괄적으로, 사용의 편의, 박막에의 적합성 및 성능 이점을 위해, 다양한 처리 필름, 프라이머 및 코팅에 이용할 수 있는 내식성 소 직경 입자 분산액에 대한 필요가 산업상 존재한다. 이상적으로, 이러한 분산액은 납, 크롬 및 일부 다른 중금속(예컨대, 아연)의 화합물을 함유하지 않을 것이다. 따라서, 본 발명은, 금속 표면 및 구조에 접착 및 부식 억제 특성을 제공하도록 의도된 수성 및 비수성 보호 필름, 표면 처리제, 프라이머, 코팅, 접착제 및 실란트에 사용하기 적합한 억제성 화합물의 안정한 소입자 분산액을 제조하는 문제에 관한 것이다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은, (a) 유체, 및 (b) 다가 금속 이온을 포함하고 약 10 마이크론 이하의 평균 입자 직경을 갖는 표면 개질된 무기 입자를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 언급된 분산액을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0015] 본 발명은 또한, (a) 착화제를 포함하는 유체, 및 (b) 다가 금속 이온을 포함하는 표면 개질된 무기 입자를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액에 관한 것이다. 이러한 분산액을 포함하는 코팅 조성물이 또한 본 발

명의 일부이다.

[0016] 본 발명의 또다른 양태는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액의 제조 방법이며, 상기 방법은 (a) 표면 개질된 무기 입자를, 착화제를 포함하는 유체와 혼합하는 단계, 및 (b) 상기 무기 입자를 밀링하여, 약 10 마이크론 이하의 평균 직경을 갖는 입자를 형성하는 단계를 포함하고, 이때 상기 무기 산화물 입자는 다가 금속 이온을 추가로 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은, 금속 표면 및 구조에 접착 및 부식 억제 특성을 제공하도록 의도된 보호 필름, 표면 처리제, 프라이머, 코팅, 접착제 및 실란트에 사용하기 적합한 부식 억제제에 관한 것이다. 본원에 기술되는 바와 같이, 본원의 이러한 모든 분야는 "코팅"이라는 단일 용어로 포괄된다.

[0018] 본 발명에 따르면, 부식 억제제는, 입자에 화학적으로 결합된 부식 억제 이온을 갖는 무기 산화물 입자를 포함한다. 본원에서 "무기 산화물"이라는 용어는, 금속 또는 준금속(metalloid)의 산화물을 의미한다. 상기 금속은, 원소 주기율표 상에서 붕소에서 폴로늄에 이르는 대각선의 왼쪽에 있는 원소들을 포함한다. 상기 준금속 또는 반금속(semi-metal)은 상기 대각선 상의 원소들 및 규소를 포함한다. 무기 산화물의 예는 실리카, 실리케이트, 알루미나, 알루미노실리케이트, 티타니아. 지르코니아, 세리아 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0019] 문맥상 명백히 달리 언급되지 않는 한, 본원 및 특허청구범위에서 단수는 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어 "산화물"이라는 언급은, 복수의 상기 산화물을 포함하며, "산화물"이라는 언급은 하나 이상의 산화물 및 당업자에게 공지된 이의 균등물 등을 포함한다.

[0020] 예를 들어, 본원의 실시양태를 기술하는 데 사용되는 조성물, 농도, 부피, 공정 온도, 공정 시간, 회수율 또는 수율, 유속 및 유사한 값 및 이들의 범위에서 성분의 양을 변형하는 "약"은, 예컨대 전형적인 측정 및 취급 절차를 통해, 상기 절차에서의 우발적인 오차를 통해, 상기 방법을 수행하기 위해 사용되는 성분들 간의 차이를 통해, 및 이와 유사한 고려사항을 통해 일어날 수 있는 수치적 양의 편차를 지칭한다. "약"이라는 용어는 또한, 특정 초기 농도 또는 혼합물을 갖는 조성물의 에이징으로 인해 차이가 나는 양, 및 특정 초기 농도 또는 혼합물을 갖는 조성물의 혼합 또는 가공으로 인해 차이가 나는 양을 포함한다. "약"이라는 용어에 의해 변형되던지 아니던지 간에, 본원에 첨부된 특허청구범위는 이러한 양에 대한 등가물을 포함한다.

[0021] 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물은, 예를 들어 필요한 양이온 및 음이온의 존재 하에 적합한 조건 하에서 상기 산화물의 침강 또는 겔화 공정에 의해 제조될 수 있다. 다르게는, 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물은, 미리 형성된 산화물의 표면 양성자 및 하이드록실 기를, 적합한 조건 하에, 필요한 억제성 양이온 및 음이온을 함유하는 용액으로 대체하는 이온 교환 공정을 통해 제조될 수 있다. 어느 경우든, 관련된 무기 산화물은 종종, 제조 방법에 따라 입자들의 전체 부피에 걸쳐 이온들이 발견될 수도 있지만, 상기 입자의 내부 및/또는 외부 표면에 부착되어 표면 개질된 무기 입자를 생성하는 부식 억제 이온과 함께 특정 표면적 및 다공도를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 따르면, 부식 억제제는 또한, 억제성 양이온 및 음이온의 조합을 상기 음이온의 난용성 금속 염의 형태로 포함할 수 있다. 수-난용성 염의 형태인 억제성 화합물은, 예를 들어 필요한 양이온 및 음이온의 존재 하에 적합한 조건 하에서 슬러리 또는 용액으로부터의 입자 성장 및 침강 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0023] 난용성 염에 기초한 억제성 화합물과 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물의 조합은, 미리 형성된 물질들, 미리 형성된 무기 산화물들, 또는 다르게는, 억제성 양이온 및 음이온을 갖는 미리 형성된 무기 산화물들을, 필요한 적절한 억제성 양이온 및 음이온과 혼합하여, 상기 무기 산화물의 존재 하에, 난용성 염의 입자 성장 및 침강이 일어나도록 함으로써 제조될 수 있으며, 상기 세가지 경우 모두에서, 상기 무기 산화물은 다가 양이온의 존재 하에 존재할 것이다.

[0024] 또한, 무기 산화물의 침강, 겔화 또는 단순한 형성이 억제성 양이온 및 음이온과 친밀 회합되게(intimately associated) 일어나도록, 난용성 억제성 염을 무기 산화물의 전구체(예를 들면, 실리카, 알루미나 및 알루미노실리테이트의 경우, 나트륨 실리케이트, 알킬 실리케이트, 예컨대 테트라에틸 오르쏘실리케이트, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 하이드록시클로라이드 또는 나트륨 알루미늄 등)와 조합하는 조합이 수행될 수도 있다. 유사하게, 억제성 양이온 및 음이온과 무기 산화물 전구체의 혼합물은, 난용성 화합물 및 산화물의 입자 성장, 침강 및/또는 겔화가 동시에 서로 친밀 회합되게 일어나도록 제조될 수 있다.

[0025] 분명히, 상기 억제성 화합물이 제조되는 용액 또는 슬러리의 조성 및 공정 경로에 따라 억제성 조합을 제조하는 수많은 방법이 존재하여, 생성 억제 화합물이 매우 다양한 특성을 나타내게 된다.

[0026] 바람직한 양이온은 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+}), 아연(Zn^{2+}), 망간(Mn^{2+}), 및 희토류 원소의 양이온, 예컨대 세륨 양이온(Ce^{3+}/Ce^{4+})이며, 다른 적합한 양이온은 코발트(Co^{2+}), 납(Pb^{2+}), 스트론튬(Sr^{2+}), 리튬(Li^{+}), 바륨(Ba^{2+}) 및 알루미늄(Al^{3+})일 수 있다. 바람직한 음이온은, 실리케이트, 보레이트, 몰리브데이트, 수소 포스페이트, 포스페이트, 포스파이트, 나이트로프탈레이트, 포스포네이트 및 포스포노카복실레이트뿐만 아니라 아졸 및 이의 유도체(예컨대, 1,2,3-벤조트라이아졸, 톨릴트라이아졸, 벤조트라이아졸, 2-머캅토벤조트라이아졸, 벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸 및 2-머캅토벤족사졸)로부터 유도된 것들이며, 다른 적합한 음이온은 퍼망가네이트, 망가네이트, 바나데이트 및 텅스테이트일 수 있다. 음이온을 제공하는 전술된 성분들에 있어서, 자유 산 형태 또는 임의의 다른 부분적으로 중화되거나 완전히 중화된 형태, 즉 공액 화합물이 임의의 적합한 특정 경우에 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0027] 예로서, 무기 산화물과의 양이온 교환 공정이 고려될 수 있다. 무기 산화물 입자, 예컨대 실리카, 알루미나 및 다른 산화물은, 하이드록실 기의 일부가 상기 입자의 표면에 존재하도록 제조된다. 상기 입자는 다공도가 비다공성 내지 고도의 다공성으로 다를 수 있으며, 원형 내지 임의의 비원형 형태인 임의의 형태일 수 있고, 겔, 침강물, 졸(콜로이드), 발연된 것, 또는 당분야에서 용이하게 인식되는 다른 통상적인 형태일 수 있다. 이러한 산화물 입자는 미국 특허 제 5,336,794 호, 제 5,231,201호, 제 4,939,115호, 제 4,734,226 호 및 제 4,629,588 호 및 독일 특허 제 1,000,793 호, 영국 특허 제 1,263,945 호, 독일 특허 제 1,767,332 호, 미국 특허 제 5,123,964 호, 제 5,827,363 호, 제 5,968,470 호, 미국 특허 출원 공개 제 US2004/0249049 호 및 제 2005/0228106 호에 개시된 공정에 따라 또는 이를 참조하여 제조될 수 있으며, 상기 특허들의 전체 발명내용을 본원에 참고로 인용한다. 또한, 이러한 입자의 제조 방법에 대한 상세설명은 예컨대 문헌["The Chemistry of Silica" by R.K.Iler, John Wiley & Sons, 1979] 및 문헌["Sol-Gel Science" by C.J. Brinker and G.W. Scherer, Academic Press, 1990]에서 발견할 수 있다. 또한, 이러한 종류의 입자는 예를 들어 더블유. 알. 그레이스 앤드 캄파니-콘에서 실로이드(SYLOID, 등록상표), 퍼카실(PERKASIL, 등록상표) 또는 루독스(LUDOX, 등록상표) 하에 시판된다.

[0028] 하이드록실 기의 양성자는, 필요한 양이온을 함유하는 용액과 상기 산화물을 접촉시킴으로써 대체될 수 있다. 교환을 수행하기 위해, 실온에서 계량 장치에 의해 모니터링되는 pH 하에 상기 산화물을 교반할 수 있다. 이어서, pH가 너무 많이 높아지지(예컨대, 실리카의 경우 10.5 초과, 알루미나의 경우 12 초과) 않도록 하면서, 교환될 물질(예컨대, 수산화칼슘 또는 염기성 아연 카보네이트)을 천천히 가한다. pH는, 양성자를 제거할 만큼 높아야 하지만, 상기 무기 산화물을 용해시킬 정도로 높아서는 안된다. 흡인(uptake) 후에, 시간에 따라 pH 감소를 관찰하고, 이어서 염기를 첨가할 수 있다. 이어서, 시간에 따라 pH가 더이상 감소하지 않으면, 이어서 교환을 완료하고, 필요한 경우, 상기 산화물 입자를 밀링하고, 세척하고, 진공 하에 건조한다. 상기 산화물의 양이온 흡인은 XRF 분광기로 측정할 수 있다. 이러한 교환된 산화물을 제조하는 공정은 미국 특허 제 4,687,595 호, 제 4,643,769 호, 제 4,419,137 호 및 제 5,041,241 호에서 발견되거나 이를 참조할 수 있으며, 상기 특허들의 전체 발명내용을 본원에 참고로 인용한다. 전형적으로, 상기 무기 산화물 억제제 입자는 약 5 m^2/g 이하 내지 약 750 m^2/g 범위의 BET 표면적 및 약 0.1 ml/g 내지 약 3 ml/g 범위의 평균 다공도를 가질 것이다.

[0029] 이미 언급한 바와 같이, 무기 산화물에 기초한 유사한 화합물은, 예를 들어 필요한 양이온 및 음이온의 존재 하에 적합한 조건 하에서 상기 산화물의 침강 또는 겔화 공정에 의해 제조될 수 있으며, 이러한 화합물의 제조 방법은 예를 들어 미국 특허 제 4,849,297 호 및 영국 특허 제 918,802 호에서 발견할 수 있으며, 이들 특허의 전체 발명내용을 본원에 참고로 인용한다. 유사하게, 난용성 염에 기초한 억제성 화합물의 예 및 이의 제조 방법은 예를 들어 미국 특허 제 4,247,526 호, 제 4,139,599 호, 제 4,294,621 호, 제 4,294,808 호, 제 4,337,092 호, 제 5,024,825 호, 제 5,108,728 호, 제 5,126,074 호, 제 5,665,149 호 및 제 6,083,308 호, 미국 특허 출원 공개 제 2007/0012220 호 및 영국 특허 제 825,976 호, 제 914,707 호, 제 915,512 호, 제 1,089,245 호, 독일 특허 제 2,849,712 호, 제 2,840,820 호 및 제 1,567,609 호 및 유럽 특허 제 522,678 호에서 발견할 수 있으며, 상기 특허들의 전체 발명내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0030] 많은 경우, 내식성에 사용되는 필름 및 코팅은 물에 대해 제한된 투과도를 가지며, 부식 억제의 기작은, 상기 화합물이 물에 점진적으로 용해되어 활성 억제제로서의 이온을 방출하는 것을 포함하는 것으로 여겨진다. 이러한 시스템이 장기간에 걸쳐 효과적이기 위해서는, 상기 화합물의 용해도가 특히 중요하다. 상기 화합물이 너무

가용성이면, 상기 코팅의 블리스터링이 일어날 수 있으며, 상기 화합물이 급속히 고갈될 것이다. 만약 상기 화합물이 불충분하게 가용성이라면, 효과적이지 않을 것이다. 상기 억제성 화합물이, 난용성 염이거나, 또는 무기 산화물에 기초한 것이거나, 이들 둘의 조합인 경우, 필름 및 코팅에 사용하기 적합한 화합물의 전형적인 용해도는, 수성 매질 중 약 10^{-5} M 내지 10^{-2} M의 억제성 이온 농도를 제공한다.

[0031] 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물의 경우, 상기 무기 산화물은, 부식 억제 입자가 사용되는 환경의 특성에 따라, 그 자체가 억제성 물질의 공급원에 따라 특정 용해도를 가지며, 예를 들어 실리카의 경우, 규산은 약 10^{-3} M의 배경 용해도를 갖고, 실리케이트의 농도는 pH 의존적이며 예를 들어 약 10.5의 pH에서 10^{-2} M의 값을 갖는다.

[0032] 때로는, 무기 산화물에 기초한 억제제는, 상기 억제성 입자가 사용되는 환경에 존재하는 부식성 이온과의 이온 교환에 의해 용액 내로 억제성 양이온 및 음이온을 방출할 수 있다고 여겨진다. 또한, 부식 억제 이온의 방출 속도는, 투과성 수성 환경으로의 억제성 이온의 용해를 포함하는 기작 보다는, 또는 이에 더하여, 교환 이온에 대한 필름 또는 코팅의 투과도에 영향을 받을 것이다. 이러한 경우, 부식 억제 이온은 바람직하게는, 코팅의 목적하는 장벽 특성이 가장 약했던 영역에서 무기 산화물로부터 더 많이 방출되며, 개선된 성능 특성을 나타낼 것이다.

[0033] 용해도의 기준 이외에, 각종 다양한 필름 및 코팅 시스템에 부식 억제제를 혼입하는 능력뿐만 아니라 내부식성에 대한 적합성과 관련된 이유에서, 상기 억제 화합물의 수성 슬러리의 pH는 대부분의 경우 전형적으로 4 내지 10.5의 범위 이내이지만, 당해 코팅 또는 필름의 실제 화학 및 금속 물질의 특성에 따라, 더 낮거나 더 높은 값이 적합할 수도 있다.

[0034] 예로서, 무기 산화물과의 단순한 양이온 교환의 경우, 상기 무기 산화물의 하이드록실 기의 분율에 의존하여, 용해도 및 pH 기준을 만족시키면서, 2.5 mmol/g 이하의 양이온이 상기 산화물과 조합될 수 있음이 밝혀졌다. 상기 언급한 바와 같이, 이온 교환 기술은 비교적 단순하기 때문에, 부식 억제 양이온의 최대 흡인을 제공하기 위한 바람직한 무기 산화물 및 처리제의 선택은 단순한 비교 실험에 의해 결정될 수 있다. 용해도 및 pH 요건과 일치하는 더 낮은 한계는 0.05 mmol/g일 수 있다.

[0035] 부식 억제 입자는 코팅을 위한 충전제로서 작용할 수 있으며, 적용되는 조성물을 기준으로 40 중량% 이하, 건조 필름 중량을 기준으로 80 중량% 이하의 비교적 과량으로 포함될 수 있다.

[0036] 무기 산화물과의 단순한 양이온 교환, 및 전술된 바와 같이 상기 산화물과 조합될 수 있는 양이온의 양을 갖는 경우에 대해 다시 언급하자면, 이러한 경우의 코팅은 건조 필름 중량을 기준으로 2 mmol/g 이하의 부식 억제 양이온을 함유할 수 있다.

[0037] 실제 용해도 및 pH 값에 대한 제어는, 상기 검토된 부식 억제제 화학의 범주 내에 드는 광범위한 조성, 및 부식 억제제 및 부식 억제제들의 조합이 상술된 바와 같이 제조될 수 있는 다양한 방법에 따라 수득되며, 이때, 조합되는 이온들의 특성, 무기 산화물이 포함되는 공극 구조 및 무기 산화물의 특성이 중요한 고려사항이다.

[0038] 본 발명에 따르면, 다가 금속 이온의 존재 하에 무기 산화물 입자를 수 마이크론 미만으로 밀링하려고 시도하거나, 다가 금속 이온의 존재 하에 작은 무기 산화물 입자들을 혼합하는 것은, 특정 코팅 조성물에 사용하기 적합하지 않은 분산액을 제공한다.

[0039] 예를 들어, 이온 교환된 산화물, 침강 또는 동시-겔화(co-gelation)에 의해 제조된 산화물, 또는 밀링 동안 가용성 또는 난용성 화합물 형태로 다가 양이온을 첨가함으로써 제조된 산화물이거나, 또는 전술된 바와 같이 제조될 수 있는 억제성 화합물의 조합에 의해 다양한 방식에 따라 존재할 수 있는 산화물의 경우, 상기 다가 양이온은 억제성 양이온과 무기 산화물의 이미 존재하는 결합으로부터 생성될 수 있다.

[0040] 상기 다가 금속 이온은, 밀링에 의해 이러한 작은 무기 입자를 생성하려고 시도할 때, 작은 무기 산화물 입자의 상당한 응집을 유발하거나, 응집, 고점도 또는 침강에 대한 불안정성을 유발할 수 있다.

[0041] 본 발명은, pH를 제어하고/하거나 양이온을 착화시킴으로써, 과도한 점도 증가, 입자의 재응집 및 분산된 입자의 심한 침강을 방지하는(이러한 분산액이 아닌 경우에는 밀링 동안 또는 후에 상기 재응집 또는 침강이 일어날 수 있음) 안정한 분산액을 제조하기에 적합한 산성 또는 염기성 시약을 사용하여 이러한 문제를 완화시킨다.

[0042] 따라서, 본 발명의 양태는, 유체 또는 액체를 갖는, 표면 개질된 무기 입자(이는 다가 금속 이온에 의해

개질됨)의 분산액을 포함하며, 10 마이크론 이하의 평균 입자 직경을 갖는다.

[0043] 본원에서 "표면 개질된 무기 입자"라는 용어는, 다가 양이온의 존재 하의 무기 산화물 입자를 지칭하며, 이때 상기 다가 양이온은, 상기 무기 산화물에 의해 양이온의 흡인이 예상될 수 있는 조건 하에, 무기 산화물에 기초한 부식 억제제를 제조하는 것과 관련된 공정으로부터; 난용성 염에 기초한 부식 억제제를 제조하는 것과 관련된 가용성 및 난용성 화합물로부터; 및/또는 부식 억제 화합물과 전술된 화합물의 다른 유형의 조합으로부터 유래될 수 있다.

[0044] 평균 입자 직경은 약 10 마이크론 미만, 약 9 마이크론, 약 8 마이크론, 약 7 마이크론, 6 마이크론, 약 5 마이크론, 약 4 마이크론, 약 3 마이크론, 약 2 마이크론 또는 약 1 마이크론 미만일 수 있다. 더 전형적인 실시양태에서, 상기 평균 입자 직경은 약 1 마이크론 미만이다.

[0045] 상기 다가 금속 이온은 칼슘, 아연, 코발트, 납, 스트론튬, 리튬, 바륨, 마그네슘, 망간 및 희토류 원소(예컨대, 세륨)의 양이온 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 더욱 전형적인 실시양태에서, 상기 다가 금속 이온은 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연 및 희토류 원소(예컨대, 세륨)의 양이온을 포함한다.

[0046] 상기 입자는, 개별적으로 밀링되거나 다른 무기 산화물과 조합된 무기 산화물, 예를 들면 실리카 및 알루미나에 기초한 부식 억제제일 수 있다. 다른 예는, 전술된 바와 같은 부분적으로 또는 난용성 금속 염과 조합된 밀링된 무기 산화물에 기초한 무기 억제제, 예를 들면 포스페이트, 포스페이트, 수소 포스페이트, 포스포네이트, 포스포노카복실레이트, 보레이트, 몰리브데이트, 나이트로프탈레이트, 아졸 유도체, 퍼망가네이트, 망가네이트, 바나데이트, 텅스테이트, 및 이들의 임의의 적절한 조합에 기초한 무기 억제제를 포함한다. 또한, 상이한 입자 유형의 혼합물이 포함되며, 억제성 화합물을 제조하는 용액 또는 슬러리의 조성 및 전술된 바와 같은 공정 경로에 따라 다양한 방식으로 동시에 제조될 수 있는 무기 산화물에 기초한 억제성 화합물과, 난용성 염에 기초한 억제성 화합물의 조합에 기초한 억제성 화합물도 포함된다.

[0047] 본 발명의 또다른 양태는, (a) 안정화제 또는 착화제를 포함하는 유체, 및 (b) 다가 금속 이온을 포함하는 표면 개질된 무기 입자를 포함하는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 상기 언급된 분산액을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0048] 일부 경우, 상기 분산액을 안정화시키고/시키거나 다가 양이온을 착화시키는 데 사용되는 첨가 물질은, 부식 억제 화합물, 입자 또는 입자들의 혼합물의 가용성 또는 부분적으로 가용성 성분일 수 있다. 상기 첨가 물질은 개별적인 화합물이거나, 특성상 올리고머 또는 중합체일 수 있다.

[0049] 상기 안정화제 및 착화제는 다양한 인-함유 산성 물질 또는 인-비함유 산성 물질 및 아민 및 알칸올아민과 같은 염기성 물질을 포함할 수 있다. 물론, 존재하는 실제 화합물 및 이온화 상태는 사용하는 시점의 pH 및/또는 산도 또는 염기도의 상태에 의존할 것이다. 상기 인-함유 산성 물질의 예는 아인산, 인산, 삼인산, 다인산, 분자당 하나의 포스폰산 기를 함유하는 유기포스폰산, 예컨대 2-하이드록시포스포노아세트산, 2-포스포노부탄-1,2,4-트라이카복실산; 말레산과 아크릴산의 포스포네이트화된 올리고머 및 중합체; 및 이들의 올리고머 및 공중합체를 포함한다. 다른 예는, 분자 당 2개 이상의 포스폰산 기를 함유하는 유기포스폰산, 예를 들면 다이포스폰산, 예컨대 알킬메탄-1-하이드록시-1,1-다이포스폰산(이때, 상기 알킬 기는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유함), 예컨대 메틸-1-하이드록시-1,1 -다이포스폰산 또는 프로필-1-하이드록시-1,1-다이포스폰산이다. 분자 당 2개 이상의 N-알킬렌 포스폰산 기를 함유하는 아미노 화합물, 예를 들면 알킬아미노-다이(알킬렌포스폰산)(이때, 상기 알킬 기는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하고, 예를 들어 프로필, 아이소프로필, 부틸, 헥실, 또는 2-하이드록시에틸이고; 상기 알킬렌 기는 1 내지 5개의 탄소 원자를 가짐) 및 아미노-트라이(알킬렌포스폰산), 예컨대 나이트릴로-트리스-(메틸렌포스폰산) 및 나이트릴로-트리스-(프로필렌 포스폰산)이 또한 적합하다. 아미노 화합물로부터의 다른 적합한 아미노 유도체는 알킬렌 다이아민-테트라-(알킬렌 포스폰산), 예를 들면 에틸렌 다이아민-테트라-(메틸렌 포스폰산), 다이알킬렌 트라이아민-펜타-(알킬렌 포스폰산, 예컨대 다이에틸렌 트라이아민-펜타-(메틸렌 포스폰산) 등이다.

[0050] 상기 인-비함유 산성 물질은 하이드록시 산을 포함하며, 이는, 하나 이상의 하이드록실 기를 갖는 모노카복실산, 예를 들면 글라이콜산, 락트산, 만델산, 2,2-비스-(하이드록시메틸)-프로피온산, 2,2-비스-(하이드록시메틸)-부티르산, 2,2-비스-(하이드록시메틸)-발레르산, 2,2,2-트리스-(하이드록시메틸)-아세트산 및 3,5-다이하이드록시벤조산; 하나 이상의 하이드록실 기를 갖는 다이카복실산, 예를 들면 타르타르산; 및 하나 이상의 하이드록실 기를 갖는 트라이카복실산, 예를 들면 시트르산일 수 있다. 인-비함유 산성 물질은 또한, 메타크릴산, 아크릴산 및 말레산 무수물 또는 말레산의 중합체 및 이들의 공중합체, 예를 들면 아크릴레이트-아크릴

산 공중합체; 올레핀-말레산 무수물 공중합체(예컨대, 아이소부틸렌-말레산 무수물 공중합체), 스타이렌-말레산 공중합체, 및 비닐 알킬 에터-말레산 공중합체(예컨대, 폴리(비닐 메틸 에터-코-말레산))을 포함한다. 인-비함유 산성 물질은 또한, 2개 이상의 헤테로원자를 함유하는 아졸 및 이의 유도체, 예컨대 1,2,3-벤조트라이아졸, 톨릴트라이아졸, 벤조티아졸, 2-머캅토벤조티아졸, 벤즈이미다졸, 2-머캅토벤즈이미다졸, 벤족사졸, 2-머캅토벤족사졸 및 (2-벤조티아졸일티오)석신산를 포함한다.

[0051] 상기 염기성 물질은 알칸올아민을 포함하며, 이는 모노알칸올아민, 다이알칸올아민, 트라이알칸올아민일 수 있고, 이는 주로 에탄올아민 및 이의 N-알킬화된 유도체, 1-아미노-2-프로판올 및 이의 N-알킬화된 유도체, 2-아미노-1-프로판올 및 이의 N-알킬화된 유도체 및 3-아미노-1-프로판올 및 이의 N-알킬화된 유도체, 또는 이들의 혼합물이다. 적합한 모노알칸올아민의 예는 2-아미노에탄올(에탄올아민), 2-(메틸아미노)-에탄올, 2-(에틸아미노)-에탄올, 2-(부틸아미노)-에탄올, 1-메틸 에탄올아민(아이소프로판올아민), 1-에틸 에탄올아민, 1-(메)에틸 아이소프로판올아민, n-부틸에탄올아민, 사이클로헥산올아민, 사이클로헥실 아이소프로판올아민, n-부틸아이소프로판올아민, 1-(2-하이드록시프로필)-피페라진, 4-(2-하이드록시에틸)-모폴린 및 2-아미노-1-프로판올을 포함한다. 적합한 다이알칸올아민의 예는 다이에탄올아민(2,2'-이미노다이에탄올), 3-아미노-1,2-프로판다이올, 2-아미노-1,3-프로판다이올, 다이아이소부탄올아민(비스-2-하이드록시-1-부틸)아민), 다이사이클로헥산올아민 및 다이아이소프로판올아민(비스-2-하이드록시-1-프로필)아민)을 포함한다. 적합한 트라이알칸올아민의 예는 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄이다. 환형 지방족 아민, 예를 들어 모폴린, 피페라진 및 이의 N-알킬 유도체 및 지방산 아민이 또한 사용될 수 있다. 상기 인-함유, 인-비함유 또는 아민 물질의 임의의 혼합물이 또한 적합하다. 아민 작용기를 갖는 아졸 유도체, 예를 들면 3-아미노- 1,2,4-트라이아졸이 또한 포함된다.

[0052] 바람직한 안정화제 또는 착화제는 아인산, 인산, 삼인산 및 다인산, 및 분자 당 하나 이상의 포스폰산 기를 함유하는 유기 포스폰산, 예컨대 2-하이드록시포스포노아세트산; 및 분자 당 하나 이상의 하이드록실 기를 갖는 모노카복실산 및 다이카복실산, 예컨대 글라이콜산을 포함한다. 바람직한 안정화제 또는 착화제는 아졸 유도체, 예컨대 1,2,3-벤조트라이아졸, 2-머캅토벤조트라이아졸 및 (2-벤조티아졸일티오)석신산을 포함한다.

[0053] 본 발명의 또다른 양태는, 표면 개질된 무기 입자의 분산액의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은, 다가 금속 이온으로 표면 개질된 무기 입자와 유체를 혼합하는 단계, 및 상기 무기 입자를 밀링하여 약 10 마이크론 이하의 평균 직경을 갖는 입자를 형성하는 단계를 포함한다.

[0054] 이러한 실시양태에서, 무기 입자를 함유하는 소입자의 분산액은, 밀링 전에, 다가 양이온의 존재 하에, 전술된 적합한 산성, 염기성 또는 착화 물질을 첨가하여 pH를 조정하고/하거나 양이온을 착화시키는 습식 밀링 기법에 의해 수득된다. 상기 양이온은 의도적으로 존재하거나, 선행 제조 기술의 결과로서 존재한다. 일부 경우, 상기 첨가된 물질은, 밀링되는 부식 억제 조성물의 가용성이거나 부분적으로 가용성 성분일 수 있으며, 따라서 상기 성분의 추가적인 첨가는 필요하지 않을 수 있다. 이로써, 과도한 점도 증가, 입자의 재응집 및 심한 침강(이러한 분산액이 아닌 경우에는 습식 밀링 동안 또는 후에 상기 재응집 또는 침강이 발생할 수 있음)을 방지하거나 최소화하는 안정한 분산액이 수득된다.

[0055] 생성되는 평균 입자 크기는 약 10 마이크론 이하이며, 상기 분산액 중의 입자 모두 또는 대부분은 1 마이크론 미만일 수 있다. 상기 입자는, 공정에 사용되거나 상기 억제제의 전체 제조 공정 동안 제조되는 무기 산화물의 특성에 따라 비다공성, 실질적으로 비다공성 또는 다공성일 수 있다. 따라서, 상기 논의에 비추어, 다공도는 약 3 ml/g 이하로 다를 수 있다. 밀링은 통상적으로 수성 상에서 수행되지만, 비수성 상에서도 수행될 수 있다. 비수성 실시양태에서 적합한 용매는, 코팅 용도에 통상적으로 사용되는 임의의 공지된 용매, 예를 들면 알코올, 에스터, 케톤, 글라이콜 에터, 방향족 및 지방족 탄화수소, 및 비양성자성 용매(예컨대, N-메틸 피롤리돈, N-에틸 피롤리돈, 다이메틸 설폭사이드, N,N-다이메틸폼아마이드 및 N,N-다이메틸아세트아마이드)일 수 있다. 수성 상 중의 입자 형성 및 성장의 결과로서(이 상황은 이전에 기술된 실시양태에 포함됨), 또는 수성 상 중에서 더 큰 입자를 밀링한 결과로서, 입자들이 수성 상에서 이미 적합하게 작은 입자로서 존재하는 경우, 상기 무기 산화물은 당분야에 공지된 기술에 의해 상기 언급된 임의의 용매 부류로 전달될 수 있다. 이의 예는 문헌[Journal of Colloidal & Interface Science 197, 360-369, 1998 A. Kasseh & E. Keh, "Transfers of colloidal silica from water into organic solvents of intermediate polarities"] 및 문헌[Journal of Colloidal & Interface Science 208, 162-166, 1998 A. Kasseh & E. Keh, "Surfactant mediated transfer of colloidal silica from water into an immiscible weakly polar solvent"]에서 논의되거나, 미국 특허 제 2,657,149 호, 제 2,692,863 호, 제 2,974,105 호, 제 5,651,921 호, 제 6,025,455 호, 제 6,051,672 호, 제 6,376,559 호 및 영국 특허 제 988,330 호에 인용된 것들이며, 상기 문헌 및 특허의 전체 발명내용을 본원에 참고로 인용한다. 다가 양이온, 안정화 및 착화 성분 및/또는 난용성 염과의 조합의 도입은, 용매 전달 이전 또

는 용매 전달 이후에 수행될 수 있다.

[0056] 상기 부식 억제 입자는 보호성 및 부착 촉진 코팅 및 층, 예를 들면 표면 전처리제, 표면 필름, 내식성 프라이머, 접착제 및 실란트에 포함될 수 있으며, 본 발명은, 전술된 바와 같은 부식 억제 입자를 함유하는 보호성 코팅 및 접착 촉진 코팅 및 층을 포함한다. 상기 보호성 코팅 및 접착 촉진 코팅 및 층은, 부식-방지에 사용되는 임의의 공지된 유형의 유기 및 무기 화합물에 기초할 수 있으며, 예를 들어 에폭시 수지, 폴리에스터 수지, 페놀계 수지, 아미노 수지(예컨대, 멜라민-폼알데하이드, 우레아-폼알데하이드 또는 벤조구안아민 수지), 비닐 수지, 알키드 수지, 염소화된 고무 또는 환형화된 고무, 아크릴계 및 스타이렌-아크릴계 화합물, 스타이렌-부타다이엔 수지, 에폭시-에스터, 실리케이트계 코팅(예컨대, 아연-풍부 실리케이트; 실리케이트 및/또는 콜로이드 실리카에 기초한 졸-겔 코팅), 유기작용성 실란으로부터 유도된 필름, 처리제 및 코팅뿐만 아니라, 산성 또는 알칼리성 금속 처리 용액 및 프라이머-전처리 용액이다.

[0057] [실시예]

[0058] 하기 실시예는, 청구된 본 발명의 특정 예시로서 제시된다. 그러나, 본 발명이 하기 실시예에 개시된 특정 세부사항에 한정되는 것으로 이해해서는 안된다.

[0059] **실시예 1**

[0060] 10 L의 드라이스 래보러토리 펄 밀(Drais Laboratory Pearl mill; 드라이스워크, 인코포레이티드(Draiswerke, Inc,)로부터 입수가능)에, 1.2 kg의 ZrO_2 비드(0.6 내지 1 mm 직경)를 채웠다. 3 내지 4 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는 쉴덱스(Shieldex, 등록상표) C303 안료(더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.(W. R. Grace & Co.-Conn.)으로부터 입수가능)의 수성 슬러리에 소량의 2-하이드록시포스포노아세트산을 가하고, 2800 rpm(느린 설정)의 로터 속도 및 최대값의 40%의 펌프 속도에서 6시간 동안 순환시켰다. 후속적으로, 0.2 중량%의 액티사이드(Acticide, 등록상표) 1206 살균제(토어 케미칼스(Thor Chemicals)로부터 입수가능)을 교반도입하였다. 쉴덱스(등록상표) C303 안료 및 물의 현탁액을 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 혼합 하에 2-하이드록시포스포노아세트산의 용액을 가하였다. 이로써, pH가 8.42 내지 8.04로 낮아졌다. 이 슬러리의 조성(중량%)은, 16.21%의 쉴덱스(등록상표) C303 안료; 72.93%의 물; 10.66%의, 2-하이드록시포스포노아세트산 수용액과 0.2% 액티사이드(등록상표) 1206 살균제의 5% 수용액이었다.

[0061] 밀링 후, Ca/SiO_2 입자의 자유 유동 분산액은 약 0.3 ㎛의 평균 입자 크기를 가졌으며, 이는 90일 초과의 저장 시에도 계속 안정하였다. 상기 입자들의 98%는 1 ㎛ 미만이었다. 입자 크기는, 마스터사이저(Mastersizer, 등록상표) 2000 광 산란 장비(맬버른 인스트루먼츠(Malvern Instruments)로부터 입수가능)를 사용하여 결정하였다.

[0062] **실시예 2(비교예)**

[0063] 혼합물에 2-하이드록시포스포노아세트산을 가하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1을 반복하였다. 이로써, 상당히 점성의 분산액을 수득하였으며, 상기 분산액에서는 밀링 시 입자들이 재응집되었고, 재응집 피크는 약 10 ㎛의 평균 크기에서 나타났다.

[0064] **실시예 3(비교예)**

[0065] 다시, 2-하이드록시포스포노아세트산을 가하지 않고, 상이한 밀링 조건을 채택하였다. 2 L의 수직 래보러토리 펄 밀(드라이스워크, 인코포레이티드로부터 입수가능)에 ZrO_2 비드(0.6 내지 1 mm 직경)를 절반 채우고, 2000 rpm의 속도에서 사용하였다. 밀링을 6시간 동안 수행하였다. 생성 분산액은 재응집 경향을 가졌으며, 더 점성이 되었고, 약 10 내지 100 ㎛의 크기에서 재응집 피크가 나타났다.

[0066] **실시예 4**

[0067] 3 내지 4 ㎛의 입자 크기를 갖는 실리카 겔(더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.으로부터 입수가능), $Ca(OH)_2$, 및 2-하이드록시포스포노아세트산을 함께 반응시켜, 동일 반응계에서 내식성 안료를 제조하였다. 이어서, 생성 혼합물을, 래보러토리 디스퍼맷(Dispermat, 등록상표) 밀(디스퍼맷(DISPERMAT)으로부터 입수가능) 중에서 1 mm 유리 비드를 사용하여 1800 rpm의 로터 속도로 약 30분 동안 펄 밀링하였다. 그 결과, 약 2 ㎛의 평균 입자 크기를 갖는 Ca/SiO_2/HPA 입자의 자유 유동 분산액을 수득하였다. 이 슬러리의 조성(중량%)은, 5.60%의 실리카

겔; 81.12%의 물; 5.52%의 $Ca(OH)_2$ 및 7.76%의, 50% 2-하이드록시포스포노아세트산 수용액이었다. 물 중 실리카의 현탁액에 $Ca(OH)_2$를 가한 후, 이 혼합물을 40℃에서 16시간 동안 에이징한 후, pH가 9 미만으로 떨어지지 않도록 하는 속도로 2-하이드록시포스포노아세트산을 가하였다. 이 반응 혼합물을 90℃에서 1시간 동안 에이징한 후, 냉각시키고, 밀링하였다. 밀링된 분산액 중의 입자는 정치 후 90일 초과 후에도 재응집되지 않았으며, 이 분산액을 다양한 보호성 코팅 조성물에 가할 수 있었다.

[0068] **실시예 5**

[0069] 실시예 1에 대해 내식성 시험을 수행하였으며, 실시예 2 및 3의 분산액이 안정하지 않았기 때문에 쉴덱스(등록상표) C303 안료와만 비교하였다. 1 마이크론 정도의 두께까지 코팅을 얇게 적용할 수 없어서, 약 40 ㎛의 건조 필름 두께를 수득하도록, 도포기 바(bar)로 센드지미르(Sendzimir, 등록상표) 아연도금 강(즉, 케메텔(Chemetall) 시험 패널)에 적용된 수계 아크릴계 코팅 중에서 시험을 수행하여, 쉴덱스(등록상표) C303 안료 단독에 비해 상기 분산액이 임의의 내식 성능 개선을 제공하는지를 평가하였다. 사용된 조성물을 하기 표 3에 제시하며, 여기서 상기 분산액은 단순 교반에 의해 혼입되고, 쉴덱스(등록상표) C303 안료는 유리 비드의 도움 하에 통상적인 방식으로 혼입되었다.

[0070] 실온에서 7일의 건조 후, 코팅된 패널을 스크라이빙하고, 240 시간 동안 염 분무(ASTM B117 이용)로 처리하고, 이후 패널을 간단히 세척하고, 건조하고, 염 분무 캐비넷에서 빼낸 지 30분 이내에 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 제시하며, 여기서 등급은 0 내지 5의 크기로 주어지고, 이때 0은 파괴(breakdown)가 없음을 의미하고, 5는 완전한 파괴를 의미한다.

표 1

아연 도금된 강(steel) 상의 수계 아크릴계 코팅 중의 쉴덱스(등록상표) C303에 대한 실시예 1의 염 분무 결과

[0071]

	블리스터링	스크라이브 접착력 손실	크로스해치 접착력 손실	러스팅
쉴덱스(등록상표) C303 안료	0	3	5	2
실시예 1	0	1	2	0

[0072] 표 1의 결과는, 더 단순한 혼입으로 본 발명의 분산액이 시판 제품에 비해 내식 성능을 개선하였음을 보여준다.

[0073] **실시예 6**

[0074] 실시예 4에 대해도 내식성 시험을 수행하였다. 이 경우, 본 발명의 아연-비함유 분산액을, 수계 아크릴계 코팅에 통상적으로 사용되고 시판되는 아연계 내식성 안료(호이바흐 게엠베하(Heubach GmbH)로부터 입수가능한 호이코포스(Heucophos, 등록상표) ZPO 내식성 안료)와 비교하였다. 시판되는 아연-비함유 내식성 안료인 쉴덱스(등록상표) AC5를 또한 참고로서 시험에 포함시켰다. 도포기 바(bar)로 코팅을 냉연 강[Q-패널 캄파니(Q-Panel Co.)로부터 입수가능한 Q-패널 S412]에 적용하여, 약 40 ㎛의 건조 필름 두께를 수득하였다. 사용된 조성물을 하기 표 3에 제시하며, 이때 다시, 상기 분산액은 단순 교반에 의해 혼입하지만, 호이코포스(등록상표) ZPO 안료는, 본원에 언급된 바와 같은 유리 비드의 도움 하에 혼입하였다.

[0075] 실시예 5에서와 같이, 실온에서 7일 동안 건조한 후, 코팅된 패널을 스크라이빙하고, 240시간 동안 염 분무로 처리하였다(ASTM B1 17 시험 이용). 후속적으로, 상기 패널을 간단히 세척하고, 건조하고, 염 분무 캐비넷에서 빼낸지 30분 이내에 평가하였다. 이 결과를 하기 표 2에 제시하며, 이때 다시, 등급은 0 내지 5의 크기로 제시되고, 0은 파괴가 없음을 의미하고, 5는 완전한 파괴를 의미한다.

표 2

수계 아크릴계 코팅 중의 표준 아연계 내식성 안료 및 표준 아연-비함유 안료에 대한, 냉연 강 상의 실시예 4의 염 분무 결과

[0076]

	블리스터링	스크라이브 접착력 손실	크로스해치 접착력 손실	러스팅
호이코포스(등록상표) ZPO 안료	0	1	0	1
쉴덱스(등록상표) AC5 안료	3	3	5	4
실시예 1	0	1	0	1

[0077] 표 2의 결과는, 시판되는 중금속 및 아연-비함유 코팅에 비해, 본 발명에 따른 아연-비함유 분산액이 우수한 내식성을 제공함을 보여준다.

표 3

쉘덱스(등록상표) C303 내식성 안료에 대한, 아연 도금된 강 상에서 실시예 1을 수행하기 위한 수계 아크릴계 조성물, 및 표준 아연계 내식성 안료 및 표준 아연-비함유 안료에 대한, 냉연 강 상에서 실시예 4를 수행하기 위한 수계 아크릴계 조성물

	1	2	3	4	5
1) 네오크릴 XK-85	11.20	11.20	9.84	11.20	9.90
2) 물	5.23	5.23	0.88	5.23	0.88
3) 드루 210-693	0.14	0.14	0.12	0.14	0.12
4) 디스퍼스-에이드 W33	1.43	1.43	1.26	1.43	1.26
5) 아크리솔 TT935	0.29	0.29	0.25	0.29	0.26
6). 물	0.30	0.30	0.26	0.30	0.27
7). 세르-AD FA179	0.48	0.48	0.42	0.48	0.42
8). 부틸 글라이콜	2.15	2.15	1.89	2.15	1.90
9). 네오크릴 BT-24	2.74	2.74	2.41	2.64	2.42
10). 에어로실 R972	0.57	0.57	0.52	0.57	0.52
11a). 쉘덱스 C303	3.39	-	-	-	-
11b). 쉘덱스 AC5		3.39			
11c). 실시예 1 *	-	-	19.87	-	-
11d). 호이코포스 ZPO	-	-	-	6.72	-
11e). 실시예 4 *	-	-	-	-	17.68
12). TiO_2 크로노스 2190	4.31	4.31	3.79	4.15	3.81
13). 활석 20MOOS	10.18	10.18	8.94	9.81	10.69
14). 호스타틴트 블랙 GR-30	0.81	0.81	0.71	0.78	0.72
15). 네오크릴 XK-85	44.66	44.66	39.24	42.64	39.48
16). 텍산올	1.11	1.11	0.98	1.08	0.98
17). 내코르 1652	1.91	1.91	1.68	1.91	1.69
18) 레시드롤 AX 237W	5.06	5.06	4.45	4.88	4.47
19) 부틸 글라이콜	2.42	2.42	2.13	2.25	2.14
20). 옥타 솔리겐 코-10%	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
21) 암모니아 25%	0.36	0.36	0.32	0.34	0.32
22). 물	1.20	1.20	-	0.96	-
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0078]

[0079] *상기 분산액은 약 15 중량%의 농도를 가짐.

[0080] **실시예 7**

[0081] 교반 하에, 1:5 몰 비의 수산화 칼슘(3.1 g) 및 1,2,3-벤조트라이아졸(BTA) (26.9 g) 물(70 g)에 가하여, 30 중량%의 고형분 함량을 갖는 용액을 달성하였다. 교반 하에, 100 g의 루독스(등록상표) AM 실리카(34 중량%의 고형분 함량을 갖는, 알루미네이트 개질된 콜로이드성 실리카; 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-콘.으로부터 입수가능)에, 20 g의 BTA-함유 용액을 천천히 가하여, 0.25 mmole/(g 실리카)의 칼슘 함량 및 0.15 g/(g 실리카)의 BTA 함량(다르게는, 상기 분산액의 총 함수량을 기준으로 6.3 중량%의 BTA로 표현됨)을 갖는 미립자 분산액을 제조하였다. 상기 분산액의 pH는 8.5였다. BTA 없이 수산화칼슘을 가하여 즉각적인 겔화를 유도하였다.

[0082] **실시예 8**

[0083] 실시예 7의 내식성을 다음과 같이 결정하였다.

[0084] 교반 하에, 용해 후 상기 분산액의 총 함수량을 기준으로 염화 나트륨의 농도가 약 0.1 M이 되도록, 실시예 7의 분산액 100 g에 0.39 g의 염화 나트륨을 가하였다. 3전극 구성에서, 시험 전극으로 알루미늄 합금 2024-T3을 사용하고, 포화된 Ag/AgCl을 기준 전극으로 사용하고, 백금을 상대 전극으로 사용하고, 염화 나트륨 함유 분산액을 전해액으로 사용하였다. 4시간 후, 시험 전극을 전해액과 접촉시키고, Gi118AC 전기화학 부식 시험 장비

(에이씨엠 인스트루먼츠(ACM Instruments)로부터 입수가능)를 사용하여 동전위(potentiodynamic) 조건 하에 정지(rest) 전위의 양쪽 250 mV를 스위핑함으로써, 전류-전압 곡선을 생성하였다. 정지 전위의 양쪽 10 mV 곡선의 기울기를 부식 억제의 척도로서 사용하였으며, 이때 기울기는 저항의 단위를 가졌다. 3가지 비교를 사용하였다. 첫째는, 교반 하에 0.39 g의 NaCl을 100 g의 루독스(등록상표) AM 실리카에 가하여, 칼슘 또는 BTA가 없는 0.1 M NaCl 분산액을 제조하는 것을 포함하였다. 둘째는, 0.1 M NaCl(100 g) 중의 1:5 몰 비의 수산화 칼슘(0.767g) 및 BTA(6.684g)의 용액을 제조하는 것을 포함하며, 이때 BTA 결과 농도는 상기 용액의 총 함수량을 기준으로 6.3 중량%였다. 셋째는, 단순한 0.1 M 염화나트륨 용액이었다. 결과를 하기 표 4에 제시한다.

표 4

[0085]

억제제	기울기($\Omega \cdot cm^2$)	전류-전압 곡선의 외형
실시예 7	약 10^6	매끈함
루독스(등록상표) AM 실리카	약 10^7	들쭉날쭉함
Ca/BTA	약10^3	매끈함
블랭크	측정 불가	불안정

[0086] 알 수 있는 바와 같이, BTA 단독 및 블랭크(balnk)에 비해, 실시예 7 및 루독스(등록상표) AM 실리카는 모두, 2034-T3 상에서 부식 억제의 증거를 제공하였으며, 또한 실시예 7은, 높은 기울기 및 매끈한 곡선으로 증명되는 바와 같이, 안정한 억제를 제공하였으며, 이때 들쭉날쭉한 곡선은 교대적인 표면 분해 및 보수를 나타내는 것이다.

[0087] 본 발명이 제한된 수의 실시양태를 사용하여 기술되었지만, 이러한 특정 실시양태가, 본원에서 다르게 기술되고 청구되는 바와 같은 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 의도되지는 않는다. 당업자가 본원의 예시적 실시양태 및 설명을 검토할 때 추가의 변형 및 변화가 가능함은 자명할 것이다. 달리 명시되지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서 모든 부 및 %는 중량에 대한 것이다. 또한, 명세서 또는 특허청구범위에 기재된, 특성, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 %의 특정 세트를 나타내는 임의의 수치 범위는 상기 기재된 임의의 범위에 들어가는 임의의 하위세트 수치들을 비롯한 상기 범위 내에 속하는 모든 수치를 본원에 문언적으로 참고로 명시하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 하한값(R_L) 및 상한값(R_U)을 갖는 수치 범위가 개시될 때마다, 상기 범위 내의 모든 수치 R이 명시적으로 개시된다. 특히, 상기 범위 내의 수치 R은 명시적으로 다음과 같이 개시된다:

[0088] $R = R_L + k(R_U - R_L)$

[0089] 상기 식에서, k는 1% 내지 100%의 범위의 1%씩 증분되는 변수이며, 예를 들어 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ... 50%, 51%, 52%, ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 또한, 임의의 2개의 R(상기 계산되는 바와 같음) 값으로 제시되는 임의의 수치 범위 또한 명시적으로 개시된다. 전술된 설명으로부터, 본원에 제시되고 기술된 것 이외의 본 발명의 임의의 변형이 당업자에게 명백해질 것이다. 이러한 변형도 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 드는 것으로 의도된다.