

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C09D 5/08

C09D 7/12

(45) 공고일자 1991년06월12일

(11) 공고번호 특 1991-0003848

(21) 출원번호

특 1983-0002429

(65) 공개번호

특 1984-0004932

(22) 출원일자

1983년06월01일

(43) 공개일자

1984년10월31일

(30) 우선권주장

8216000 1982년06월01일 영국(GB)

8232097 1982년12월10일 영국(GB)

(71) 출원인

인터내셔널 페인트 퍼블릭 리미티드 캠퍼니 배슬 월리엄 브룩

영국, 런던 W1A 1AD, 헨리에타 플레이스 헨리에타하우스 9

(72) 발명자

프랭크 리이더

영국, 휴트번 니어 선더랜드, 프론트 스트리트 50, 래버넘 하우스
미카엘 존 눈영국, 뉴캐슬-어폰-타인, 제스몬드, 오스본로우드 204
미카엘 제임스 미첼영국, 뉴캐슬-어폰-타인, 그로스베너 코트 34
켄네스 포오드 박스터

영국, 선더랜드, 그레이본 가든스

(74) 대리인

백문구

심사관 : 김능규 (책자공보 제2326호)(54) 방청 도료**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

방청 도료

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 금속 표면, 특히 주철이나 강철의 표면에 녹이나는 것을 방지하기 위한 보호 코팅용으로 사용되는 방청 도료에 관한 것이다.

방청 도료는 빌딩 건설중 장기간동안 대기중에 노출되는 브릿지와 철골 구조물, 자동차, 비행기, 기타 승용차체와 부품, 농업용기계, 정유장치 및 선박에 있는 노출된 철제구조물등에 처리되고 있다. 이 경우 방청도료는 구축 또는 조선용으로 사용하기전 보관상태에 있는 새로 제작된 철판에 처리할 수도 있다.

일반적으로 방청 도료는 도막형성제와 일종 또는 그 이상의 안료로 조성되고, 부식방지용으로 가장 적합한 안료로는 연단과 크롬산 아연이나 크롬산염이 알려졌다. 그러나 연단과 크롬산염들은 인데에 유해한 것으로 알려졌다. 현재 시판중인 대부분의 방청 도료는 방청 안료로서 인산아연을 함유하고 있는바, 인산아연을 함유하는 방청 도료는 연단이나 크롬산아연을 함유하는 방청 도료만큼 그 성능이 우수하지 못하였다.

본 발명은 인체에 해로운 화공약품을 사용하지 않고도 인산아연을 함유하는 도료보다 철제품에 대한 방청효과가 더 우수한 방청도료를 제공하기 위한 것이다.

많은 인산염, 포스폰산염 및 폴리인산염들은 수성(水性)에서 부식 및 스케일 억제제로 사용되었다. 이러한 화학물들중에도 에티드론산으로 알려진 하이드록시-에틸리덴-1, 1-디포스폰산과 그 염들은 영국 특허 제 1,201,334호와 제 1,261,552호 및 미국특허 제 3,431,271호, 제 3,532,639호 및 제 3,668,094호에 그 용도가 기술되어 있고 에틸렌-1, 1-디포스폰산은 영국특허 제 1,261,554호에 기술되어 있으며 둘 또는 그 이상의 메틸렌포스폰산기에 의하여 치환된 아미노화합물들은 영국특허 제 1,201,334호 및 미국특허 제 3,483,133호에 기술되어 있다. 에티드로네이트에 대한 납의 몰비가 0.5인 에티트론산의 납염(포스폰네이트에 대한 납의 몰비 0.25 : 1)의 제조에 대하여는 미국특허 제 4,020,091호에 기술되었고 강력한 피복력을 갖는 젤라틴성 안료로서의 용도에 대하여도 기술되어 있으나 방청성에 대하여는 전혀 언급되어 있지 않고 있다.

본 발명자들은 일부의 유기풀리인산염들이 특별히 강력한 방청 도료로 유용하게 사용될 수 있음을

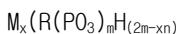
알게 되었다.

본 발명에 의한 방청도료는 필름형성제에 분산된 안료성분을 포함하는바, 안료성분은 최소한 2개의 포스포산기를 갖고 있는 유기폴리포스포산과 다가금속 양이온으로 구성된 염으로 되었다. 염중의 포스포산기에 대한 다가금속이온의 몰비는 최소한 $0.8/n : 1$ 로서 이 경우 n 은 금속 이온의 원자가를 나타낸다.

방청도료에 의한 부식억제는 다수의 효과를 갖고 있는바, 그중에서도 중요한 것은 페인트의 용도를 달리 사용할 수 있다는 것이다. 첫째 효과는 녹을 방지하고 녹에 의하여 나타나는 갈색 반점 현상을 억제하는 것이다. 이러한 현상은 방청 페인트가 외장용을 주목적으로 하는 외장도료에 의하여 피복되는 하도로 사용되는 경우에 특히 중요하다. 또 다른 효과는 부식에 의한 금속의 손실을 억제하는 것인바, 이는 선박의 코오팅 또는 산업용 철골 구조물에 사용하는 경우에 중요하다. 제 3의 효과는 금속 표면에 형성되어 도료의 접착을 방해하는 부식 생성물의 형성을 억제하는 것인바, 이는 공장 시설물의 하도에 대하여 중요하다.

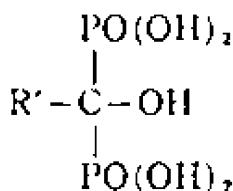
본 발명에 의한 도료는 전술한 효과중의 어느 하나만을 성취하는 공지의 방청 안료인 인산아연 같은 인산염을 함유하는 도료들보다 월등히 효과적으로 되게 제조할 수 있다. 대부분의 폴리포스포네이트 염 안료는 모든 분야에서 인산염보다 우수하지만 특히 방식효과만을 선택적으로 나타내게 선택 사용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 적당한 폴리포스포네이트염의 한 형태는 다음식으로 표현된다.



식중 M 은 아연, 망간, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 알미늄, 코발트, 철, 스트론튬, 주석, 지르코늄, 닉켈, 카드뮴 및 티타늄중에서 선택한 금속 이온을 나타내고, R 은 탄소-인 결합에 의하여 포스포네이트에 연결된 유기 래디칼은 나타내며, m 은 래디칼 R 의 원자가로서 최소한 20이고, n 은 금속이온 M 의 원자가를 나타내고 x 는 $0.8m/n$ 내지 $2m/n$ 을 나타낸다.

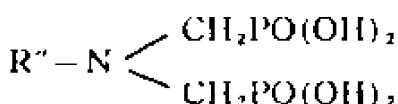
유기래디칼 R 의 원자가가 m 은 2 내지 5가 적당하다. 폴리포스포네이트는 디포스산염 $R(Po_3H_2)_2$, 예를 들면 하기 일반식(I)의 하이드록시-알킬리덴-1, 1-포스포산으로부터 유도할 수 있다.



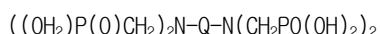
식중 R' 는 1가 유기 래디칼로서 1-12개의 탄소원자를 갖는 알킬기가 적당하다.

폴리포스포네이트 염으로는 에티드론산이 일반식(I)로 표시되는 산의 단위 종량당 가장 많은 포스포네이트기를 갖고 있고 공업적으로 이용할 수 있다는 점에서 에티드론산염이 가장 적당하다. 일반식(I)의 산들은 카복실산 $R'COOH$ 를 3염화인과 반응시키고 반응생성물을 가수분해하여 제조할 수 있다.

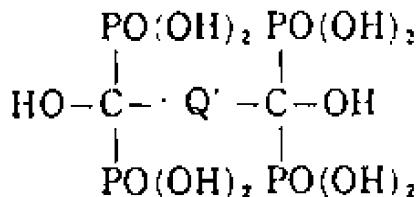
폴리포스포산의 다른 형태는 최소한 2개의 N-메틸렌-포스포산기를 갖는 아미노 화합물이다. 이러한 폴리포스포산들은 암모니아 또는 아민을 포름알데하이드 및 인산과 반응시키므로서 제조할 수 있다. 하기 일반식의 디포스포산은 제 1 아민으로부터 제조할 수 있다.



식중 R'' 는 1가 유기 래디칼로서 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 치환 또는 비치환 알킬기가 적당한 바, 예를들면 프로필, 이소프로필, 부틸, 헥실 또는 2-하이드록시에틸기가 있다. 트리-포스포산 $R(Po_3H_2)_3$ 의 예로는 암모니아로부터 제조되는 아미노-트리스(메틸렌-포스포산) $N(CH_2PO(CH_2)_2)_3$ 가 있다. 테트라-포스포산 $R(Po_3H_2)_4$ 의 예로는 하기 일반식의 알킬렌디아민테트라(메틸렌-포스포산)이 있다.

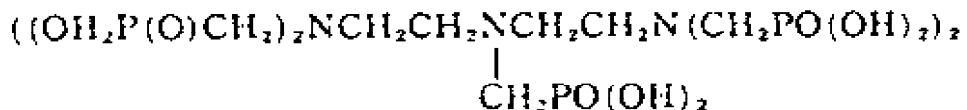


식중 Q 는 2가 유기 래디칼로서 1 내지 12개의 탄소원자를 갖는 알킬렌기가 적당하다. 상기 일반식으로 표시되는 화합물로 에틸렌니아민 테트라(메틸렌-포스포산) 또는 헥사메틸렌디아민테트라(메틸렌-포스포산)을 예로 들수 있다. 테트라포스포산의 다른 형태로는 하기 일반식의 알킬렌비스(1-하이드록시메틸-디포스포산)이 있다.

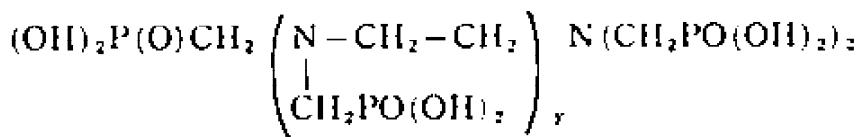


식중 Q'는 Q와 같은 의미를 갖는다.

펜타포스포산 $\text{R}(\text{PO}_3\text{H}_2)_5$ 의 예로는 디알킬렌트리아민 펜타(메틸렌-포스포산)이 있는바, 대표적인 것으로는 하기 일반식으로 표시되는 디에틸렌트리아민펜다(메틸렌-포스포산)이 있다.



중합성 폴리포스포산을 포함하는 다기능 폴리포스포산도 사용할 수 있는바, 이들의 대표적인 예로는 메틸렌 포스포산기에 의하여 치환되고 다음의 일반식으로 표시되는 폴리에틸렌아민이 있다.



식중 y는 최소한 3이다.

염종에서의 산에 대한 다가 금속의 최적 비율은 금속의 종류에 따라 달라질 수 있다. 본인들은 에티드론산아연은 에티트로네이트에 대한 아연의 몰비가 최소한 1.2 : 1, 예를들면 1.4 : 1 내지 2 : 1 (포스포네이트기에 대한 아연의 비가 최소한 0.6 : 1, 예를들면 0.7 : 1 내지 1 : 1)에서 부식방지에 가장 효과적인 반면 에티드론산 망간은 에티트로네이트에 대한 망간의 몰비가 1 : 1 내지 1.5 : 1(포스포네이트에 대한 망간의 몰비가 0.5 : 1 내지 0.75 : 1)의 경우에 가장 효과적이었다. 이러한 범위내에서는 산에 대한 다가금속의 비율이 낮은 염이 녹을 방지하는데 가장 효과적이지만 산에 대한 다가금속의 비율이 높은 염을 피막내부의 부식이 없다는 전제하에 평가한 바에 의하면 가장 낮은 전체부식을 나타내었다.

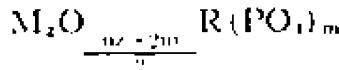
복합 폴리포스포네이트염은 요구하는 금속 M의 염기성 화합물, 예를들면 아연, 망간, 마그네슘, 바륨 또는 칼슘의 산화물, 수산화물 또는 카본네이트를 유기 폴리포스포산, 예를들면 에티드론산과 요구하는 몰비로 반응시키므로서 제조된다.

염형성 반응은 수성 매제중에서 진행되는바, 난용성 염이 침전물로서 회수된다. 염기성 화합물의 예로는 산화아연, 수산화칼슘 및 탄산 망간이 있다. 1종 이상의 금속 M을 포함하는 착염을 만들기 위하여는 염기성 화합물들의 혼합물을, 예를들면 산화아연과 수산화칼슘의 혼합물을 사용할 수 있다. 유기폴리포스포산의 수용액은 염기성화합물의 수성 슬러리에 첨가하거나 그 반대로 염기성 화합물의 수성 슬러리를 폴리포스포산의 수용액에 첨가할 수도 있다. 염기성 화합물과 일반식(I)의 산의 최초 반응에 의하여 생성된 슬러리는 50-100°C 정도로 10분 내지 24시간 동안 가열하므로서 염-형성 반응을 완결시킬 수도 있다. 침전된 염은 분리하여 건조한다. 필요에 따라서는 건조전에 수세하여 수용성 물질, 예를들면 미반응 폴리포스포산을 제거할 수도 있다.

경우에 따라서는 금속 M의 가용성 염을 폴리포스포산 또는 그 가용성 염과 반응시킬 수도 있으나 이 경우는 부식을 촉진하는 이온(예를들면 염화물의 경우 염소이온)이 완전히 제거되도록 생성물을 세척하여 한다.

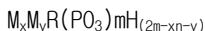
착염의 결정상태는 금속 M의 성질, 폴리포스포네이트 음이온 및 폴리포스포네이트에 대한 금속이온의 비율등에 의하여 달라진다. 어떤 금속은 완전한 결정형태의 염을 형성하는바, 그 화학량과 결정형은 그 제조 방법에 따라 달라질 수도 있다. 예를들면 에티드론산 칼슘은 에티드로네이트에 대한 칼슘의 비율이 1 : 1인 결정과 에티드로네이트에 대한 칼슘의 비율이 2 : 1인 꽃모양의 작은 판상 결정으로 되는 2종의 결정을 형성한다. 다른 금속들은 침전된 염들을 형성하는 경향이 있는바, 이들의 결정 형태는 외관이 뚜렷하지 않고 그 조성은 사용된 에티드로네이트에 대한 금속의 비율에 따라 달라져서 단순한 화학양론으로는 화합물을 확인할 수 없다. 예를들면 아연과 에티드론산을 1.5 : 1의 몰비로 혼합하여 반응조건을 변경시키면서 제조한 에티드론산 아연은 에티드로네이트에 대한 아연의 비율이 1.3 : 1부터 1.6 : 1까지 이르는 응집된 침상 결정을 형성한다.

폴리포스포네이트는 과염기화될 수도 있다. 과염기화된 폴리포스포네이트에 사용된 금속은 그 산화물이 현저한 알カリ성을 띠지 않는 금속인 아연이나 망간등이 적당하다. 예를들면 아연과 같은 금속의 에티드로네이트는 산에 대한 금속의 몰비가 3 : 1까지 이른다. 전술한 바와 같은 과염기화된 염들은 다음의 일반식으로 표시된다.

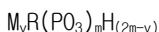


식중 M, R, m 및 n은 전술한 의미를 갖고 z는 $2m/n$ 내지 $3m/n$ 이다. 이들은 산화아연과 같은 과잉량의 금속 M의 염기성화합물을 에티드론산과 같은 폴리포스산을 사용하여서도 제조될 수 있다. 예를들면 2 : 1의 몰비로 반응한 산화아연과 에티드론산은 에티드로네이트에 대한 아연의 몰비가 1.8 : 1인 미세한 판상 결정과 함께 에티드론네이트에 대한 아연의 몰비가 2.3 : 1 내지 2.7 : 1인 무정형 침전물을 형성할 수 있다. 두 가지 형태의 염은 각각 단독으로서도 방청 도료로서 효과가 있을 뿐 아니라 혼합물의 형태로서도 효과가 있다.

폴리포스폰네이트염은 금속 M이 화학양보다 적게 함유된 경우 나트륨, 칼륨, 암모늄 또는 아민으로부터 유도된 치환된 암모늄 양이온(제 4 암모늄 이온포함)과 같은 강염기로부터 선택한 양이온을 포함할 수도 있다. 이러한 양이온들은 염중에 있는 과잉의 산기를 일부 또는 전부 중화시키므로서 염이 물과 접촉하였을 때 보다 덜 산성을 띠게한다. 유리산기들에 대한 강염기 양이온의 치환은 염의 용해도를 증가시킨다. 강염기 양이온을 포함하는 염들은 다음의 일반식으로 표시된다.



식중 M, R, n, m 및 x는 전술한 의미를 갖고 M은 알카리금속이나 암모늄 또는 치환된 암모늄 이온을 나타내고 y의 값은 $(xn + y)$ 가 m 내지 $2m$ 에 맞도록 하는 수치를 의미한다. 이러한 형의 염들은 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 테트라부틸 암모늄하리드록사이드와 같은 수산화제 4 암모늄등의 강염기를 다가금속 M의 염기성 화합물과 폴리포스폰산 $\text{R}(\text{PO}_3)_m\text{H}_{2m}$ 간의 반응에 의하여 생성된 슬러리에 가하거나 또는 하기 일반식의 폴리포스폰산의 부분 알카리금속염수용액을 금속 M의 염기성 화합물의 필요량과 반응시키므로서 제조할 수 있다.



본 발명은 안료성분이 폴리포스폰네이트 음이온과 공침에 의하여 형성된 기타 음이온, 예를들면 인산 음이온을 함유하는 염으로된 피복 조성물을 포함한다.

본 발명은 안료성분이 다가금속을 유기풀리소스폰산과 반응시켜서된 물-불용성 화합물의 입자로 구성된 피복 조성물을 포함하는바, 입자들은 내부가 원래의 물불용성 금속화합물로 되고 표면층은 금속폴리포스폰네이트로 되었다. 이러한 형의 안료는 예를들면 유기풀리소스폰산을 과잉의 금속산화물과 반응시키므로서 생성된다. 그 제품은 순수한 폴리포스폰산염이라기 보다는 최소한 부분적으로 피복된 산화물 입자로 구성되는 것이다. 금속산화물은 예를들면 산화아연, 산화주석, 산화철 또는 각 입자의 표면에 수산화기를 갖는 알루미나, 실리카 또는 지르코니아 형태일 수가 있다. 이러한 형태의 안료제조에 사용된 물-불용성 금속화합물은 그 입도 직경이 100미크론 미만인 것이 좋지만 그중에서 1-20미크론의 입자 직경을 갖는 것이 더 좋다.

안료로 사용된 폴리포스폰산염의 수성용해도는 $2\text{g}/\ell$ 이하, 특히 $0.01-2\text{g}/\ell$ 범위가 적당하다. 염에 대한 용해도는 피복 조성물의 용도에 따라 달라진다. 예를들면 해양용 금속프라이머와 같은 물과 계속적으로 접촉하거나 빈번하게 접촉하는 도료용으로 사용되는 염들은 $0.6\text{g}/\ell$ 이하, 특히 $0.02-0.1\text{g}/\ell$ 의 용해도를 갖는 것이 좋다. 염의 용해도는 자동차, 비행기 또는 지상 철골구조물등과 같이 물과 빈번하게 접촉하지 않는 도료에 사용되는 경우 절대적인 것이 아니다.

방청도료용 도막형성제는 유기중합체가 적당한 바, 예를들면 알카드수지, 에폭시수지, 올레오수지, 염화고무, 비닐수지, 폴리비닐부티랄, 폴리우페난, 폴리에스텔, 유기 또는 무기규산염, 폴리아마이드 또는 아크릴 중합체등과 같은 통상 도료업계에서 사용하는 것을 사용할 수 있다. 2종 또는 그 이상의 상용성 도막형 성용 유기중합체를 도료에 사용할 수도 있다. 그리고 탄화수소수지 또는 콜타르유도체와 같은 체질수지도 배합할 수 있다. 본 발명자들은 본 발명에 사용된 폴리포스폰산 염이 보호코오팅용으로 가장 광범위하게 사용되는 결합제인 알카드 수지와 함께 사용되는 경우 폴리포스폰산 염이 보호코오팅용으로 가장 광범위하게 사용되는 결합제인 알카드 수지와 함께 사용되는 경우 인산아연과 같은 종래의 방청 도료보다 특히 향상된 부식방지작용을 나타내었을 뿐 아니라 에폭시수지와 함께 사용하는 경우에도 현저하게 향상된 효과를 나타냄을 알게되었다.

폴리포스폰산염은 도료중의 전체안료에 대하여 중량으로 2 내지 100%, 특히 5 내지 50% 범위내에 사용할 수 있다.

폴리포스폰산염은 다른 방청안료와 함께 사용할 수도 있다. 본인들의 연구결과에 의하면 안료로서의 폴리포스폰산염과 패시베이터(passivator)를 함유하는 도료에 의하여 특히 우수한 부식방지 효과를 얻을 수 있음을 알게 되었다. 즉 패시베이터라 함은 단독 또는 다른 화공약품과 함께 금속에 있는 금속산화물 피막을 보다 보호성을 갖도록 하는 작용을 나타내는 부식억제제를 의미한다. 패시베이터는 산소없이도 기능을 발휘하고 보호하려는 금속의 산화제 작용하기도 한다.

본 발명은 도막형성제에 분산된 안료 성분을 함유하는 방청도막조성물을 포함하는바, 안료성분은 다가금속 양이온과 최소한 2개 이상의 포스폰산기를 갖고 있는 유기풀리포스폰산을 함유하는 염 및 보호할 금속에 보다 보호성을 부여하도록 금속산화물피막을 개선시킬 수 있는 무기 부식 패시베이터로 구성된다. 이 경우 패시베이터에 대한 폴리포스폰산의 비율은 중량으로 1 : 1 내지 50 : 1의 범위이다. 이러한 폴리포스폰산염과 패시베이터를 포함하는 방청 도료는 녹을 방지하고 부식에 의한 금속의 손실을 방지한다는 면에서 인산 아연과 같은 공지된 방청 인산염 안료를 녹을 방지하고 부식에 의한 금속의 손실을 방지한다는 면에서 인산 아연과 같은 공지된 방청 인산염 안료를 포함하는 도료들보다 월등히 우수한 방청 효과를 나타낸다.

패시베이터의 예로서는 모리보덴산염, 바나듐산염, 텅크스텐산염, 크롬산염, 주석산염, 망간산염,

티탄산염, 포스포모리브덴산염 및 포스포바니딘산염등이 있다. 패시베이터는 아연, 칼슘, 망간, 마그네슘, 바륨 또는 스트론튬과 같은 2가 금속의 염이나 또는 나트륨, 칼륨, 암모늄 또는 치환된 암모늄 양이온과 같은 강염기로부터의 양이온뿐만 아니라 2가 금속의 양이온을 함유하는 염들이 적당하다. 패시베이터의 구체적인 예로는 모리브덴산아연, 모리브덴산나트륨아연, 모리브덴산 칼슘, 바나딘산 아연, 바나딘산나트륨 아연 또는 텅그스텐산 아연이 있다. 크롬산 아연과 크롬산나트륨 아연도 사용할 수 있으나 이들은 인체에 대한 독해를 피하기 위하여 유리크롬산염이 없는 조성물로 만들어야 한다. 모리브덴산염과 바나딘산염, 특히 메타-바나딘산염으로는 모리브덴산아연, 모리브덴산나트륨아연 또는 메타-바나딘산아연이 적당하다. 패시베이터는 모리브덴산염 또는 기타의 패시베이터가 체리 안료의 입자표면에 침전된 입자의 형태로된 것이 좋다. 예를들면 모리브데산 나트륨 아연은 영국특허 제1,560,826호에 기술된 바와 같이 산화아연, 산화티타늄 또는 활석등과 같은 체질안료에 코팅의 형태로 부착되게 할 수 있다. 패시베이터는 $2g/l$ 미만, 특히 0.02 내지 $1g/l$ 범위의 용해도를 갖는 것이 좋다.

폴리포스네이트염 및 패시베이터는 상승효과를 갖고 있어서 각각 안료를 단독으로 사용한 경우보다 이들을 함께 사용하는 경우에 더 우수한 부식억제 효력을 나타낸다. 이러한 상승효과는 특히 폴리포스폰네이트기에 대한 다가금속의 비율이 낮은 폴리소스폰네이트염을 사용한 경우에 현저하게 나타나므로 패시베이터와 함께 사용하는 폴리포스폰네이트염에 있는 포스폰네이트기에 대한 금속이온의 비율은 패시베이터 없이 폴리포스폰네이트 염만을 사용하는 경우보다 더 낮아야 한다. 일반적으로 염중에서의 포스폰네이트기에 대한 다가금속의 비율은 최소한 $0.5/n : 10$ 어야 하지만 염을 패시베이터와 함께 사용하는 경우에는 전술한 비율이 $0.8/n : 1$ 내지 $2n/1$ 로 되게하는 것이 좋다. 상기 비율에서 n 은 다가금속이온의 원자가이다.

패시베이터와 함께 사용되는 포스폰네이트염중에는 포스폰네이트기당 $0.4-0.6$ 2가 금속이온을 함유하는 칼슘, 아연, 망간, 마그네슘, 바륨 또는 스트론튬염이 포함되는 바, 예를들면 에티드로네이트기에 대한 칼슘의 물비가 $1 : 1$ 인 칼슘 에티드로네이트가 적당하다. 본 발명자들은 이러한 형태에 해당하는 2종의 결정형 에티드론산 칼슘염을 확인하였다. 수산화칼슘과 에더드론산이 물속에서 $0.6 : 1-1.2 : 1$ 의 물비로 70°C 이상의 온도하에 반응되었을때는 50미크론 미만의 입도를 갖는 판상결정형 침전물이 생성되었고, 수산화칼슘과 에티드론산이 동일한 물비로 물속에 70°C 미만의 온도하에 반응하였을때는 침상결정형 침전물이 형성되었다. 이러한 2종의 결정형태의 침전물들은 에티드로네이트에 대한 칼슘의 물비가 각각 $0.9 : 1$ 과 $1 : 10$ 이었다. 침상 결정들은 수중에서 70°C 이상으로 30분 정도 가열하였을 때 판상 결정으로 전환된다. 비록 이러한 2종의 에티드론산칼슘은 패시베이터와 함께 부식억제제로 사용되지만 판상 결정이 물에 대한 용해도가 낮고(보통 $0.5g/l$ 이하임) 입도가 적어서 보다 더 적당하다.

도료의 안료성분에서 패시베이터에 대한 폴리포스폰네이트염의 비율은 중량으로 $2 : 1$ 내지 $20 : 1$ 이 적당하지만 그중에서도 $4 : 1$ 내지 $10 : 10$ 더 좋다. 전술한 범위중에서는 몰리브덴산 염과 같은 패시베이터부분을 증가시키면 부식억제효력이 증가하지만 몰리브덴산염을 에티드로네이트와 같은 폴리포스폰네이트염에 대하여 중량으로 25% 이상 증가시켰을때는 부식억제 효력이 증가되지 아니한다. 모리브덴산염이 에티드로네이트에 대하여 50% 정도 증가되면 부식억제효력은 감소되게 된다. 본 발명자들은 이러한 경이적인 상승효과를 완전히 설명할 수 없지만 이러한 상승작용은 패시베이터가 금속표면에 부식억제층이 형성되도록 하는 촉진작용을 하는 것으로 믿어진다.

폴리포스페네이트염은 공지된 다른 방청 안료나 유기방청 첨가제와 함께 사용할 수도 있는바, 공지의 방청 안료로는 인산아연, 규산아연, 봉산아연, 디에틸디티오카바민산아연, 리그노설플산아연과 같은 인산염이 있고 방청 첨가제로는 탄닌, 옥사졸, 이미다졸, 트리아졸, 리그닌, 인산에스텔, 봉산에스텔등을 예로 들 수 있다. 폴리포스페네이트염이 물과 접촉하였을 때 5미만의 pH를 나타낼때는 탄산칼슘이나 산화아연과 같은 미량의 염기성 안료를 사용할 수도 있다. 에티드로네이트에 대한 칼슘의 물비가 $1 : 1$ 인 에티드론산칼슘은 물과 접촉하였을 때 4.5 내지 5.1 의 pH를 나타내고 물비가 $2 : 1$ 인 경우에는 알카리성 pH를 나타낸다. 에티드로네이트에 대한 아연의 물비가 $1.4 : 1$ 인 에더드론산 아연은 3.5 또는 그 이하의 pH를 나타내고 물비가 $1.6 : 1$ 인 경우에는 6 내지 7 의 pH를 나타낸다.

본 발명의 피복조성물은 폴리포스膦네이트염외에도 산화티타늄, 활석 또는 바라이트(중정석)와 같은 불활성 안료와 펜탈로시아닌과, 같은 미량의 착색안료를 포함할 수 있다. 도료종의 안료는 사용된 도막형성제에 따라 용량으로 20-50%까지 함유되도록 하는 것이 좋다.

본 발명의 피복 조성물은 주철이나 강철의 녹을 방지하는데 가장 일반적으로 사용되지만 아연도금 주철이나 알미늄과 같은 철 이외의 금속에 대한 표면 처리용 방청 도료로도 사용되며 철근의 녹을 방지하고 녹에 의한 갈색반점 현상을 방지하기 위하여 콘크리트 제품에도 사용할 수 있다.

방청 피복제는 도막형성제가 용해 내지 분산된 유기용매를 사용하여 분무, 로울러처리 또는 브러싱 등의 통상적인 방법으로 금속표면에 처리된다. 피복제는 공기건조 또는 도막형성제의 성질에 따른 가교결합 메카니즘에 의하여 경화시킬 수 있다. 피복제는 수성 분산액상태로도 처리할 수 있는바, 이 경우에는 분무, 로울러처리 또는 브러싱 방법으로 처리할 수도 있고 음이온 또는 양이온 수지로 된 도막형성제를 사용한 전착 방법에 의하여 처리할 수도 있다. 그외에도 피복제를 조성물은 정진분무방식에 의한 분말 코오팅이나 금속 표면에 응용 경화시키는 방법등으로 처리할 수도 있다.

[실시예 1]

폴리포스포네이트염의 제조

산화아연 $184.8g$ (2.2몰)을 물로 20%의 슬러리를 만들고 70°C 로 가열한다. 에티드론산 $316g$ (1.52몰)을 함유하는 수용액을 중량으로 20%되게 화석하여 70°C 까지 가열한 다음 위에서 제조한 산화아연 슬러리를 45분 동안에 걸쳐 계속 교반하면서 에티드론산 용액에 가한다. 산화아연 약 20%를 첨가한 후 침전이 생성되는바, 생성된 슬러리를 $60-70^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 교반하여 염-형성 반응이 일어나도록 한 다음 슬러리를 냉각하고 부수 판넬에서 여과한다. 분리수거된 고형물을 $2 l$ 씩의 증류수로 4번 수세하여 에티드론산이 완전히 제거되도록 염을 세척한다. 젖은 여과물을 분쇄하고 오븐에서 110°C

로 건조하여 침상 결정으로된 백색 고체인 500g의 에티드론산 아연을 얻는다. 에티드론산 아연을 증류수에 분산시켜 슬러리화하고 원심 분리한 다음 용해된 금속 이온을 측정하므로서 에티드론산 아연과 용해도를 측정한다. 금속이온 함량은 $0.165g / l$ 로서 안료의 용해도가 $0.5g / l$ 임을 나타내었다.

[실시예 2]

실시예 1과 같은 방법으로 탄산망간(87.0g, 0.75몰)을 에티드론산(154.0g, 0.75몰)과 반응시켜 에티드론산 망간을 핑크색 고체 상태로 얻는다.

[실시예 3]

실시예 1과 같은 방법으로 수산화칼슘(0.84몰)을 에티드론산(1몰)과 반응시켜 판상 결정형으로된 에티드론산 칼슘을 제조한다.

[실시예 4]

실시예 1과 같은 방법으로 산화마그네슘 80.7g(2.00몰)을 에티드론산 207.8g(1.01몰)과 반응시켜 백색고체상태의 에티드론산 마그네슘을 제조한다.

[실시예 5]

실시예 1의 방법을 반복하되 산화아연 246.4g(3.04몰)을 사용하여 에티드로네이트에 대한 아연의 몰비가 2 : 1인 에티드론산 아연을 제조한다.

[실시예 6]

실시예 1의 방법을 반복하되 산화아연 369.6g(4.56몰)을 사용하여 에티드로네이트에 대한 아연의 몰비가 3 : 1인 에티드론산아연을 제조한다. 실시예 3 내지 6에 의하여 제조된 안료의 용해도는 다음과 같다.

	금속이온의 g / l로 나타낸 용해도	g / l로 나타낸 안료의 용해도
실시예 3의 에티드론산 칼슘	0.037	0.261
실시예 4의 에티드론산 마그네슘	0.069	0.355
실시예 5의 에티드론산 아연	0.045	0.114
실시예 6의 에티드론산 아연	0.034	0.078

탄산 망간을 증류수 42ml에 에티드론산(78.08g, 0.38몰)이 용해된 수용액에 강력히 교반하면서 소량씩 첨가한다. 첨가중 이산화탄소가 발생되면서 자색 용액으로 된다. 탄산염 39.6g을 첨가한 후에는 흉갈색 침전이 형성된다. 증류수 50ml를 가지고 탄산망간 47.4g을 더 가하여 전체 탄산망간이 0.75몰이 되게 한다. 혼합물을 30분간 교반하고 철야 방치한 다음 생성된 슬러리를 여과하여 증류수로 수세하고 건조하여 115.3g의 에티드론산 망간을 핑크색 고체로서 얻는다.

[실시예 8]

탄산바륨을 증류수 1.58ml에 에티드론산(136.3g, 0.66몰)이 용해된 수용액에 교반하면서 소량씩 첨가한다. 탄산바륨 64.9g을 첨가한 후 침전이 잔류하면 탄산바륨 195.9g을 더 첨가하여 전체 1.32몰이 되게한 다음 혼합물을 교반하고 증류수 150ml로 희석한다.

혼합물을 50~55°C로 1시간동안 가열한 다음 냉각하고 증류수로 세척한 후 110°C에서 건조하여 백색고체 313.7g을 얻는다.

백색 고체를 증류수 1000ml에 분산 교반하고 농염산 34.2ml를 첨가한 다음 혼합물을 30분간 교반하고 여과하여 증류수로 세척한 후 100°C에서 건조한다. 에티드론산바륨 266.1g이 백색 고체로 얻어진다.

[실시예 9]

에티드론산 316g이 용해된 20% 수용액을 실시예 1과 같은 방법으로 제조하고 수산화나트륨을 에티드론산 2몰에 대하여 1몰의 몰비로 되게 첨가하여 부분 중화시킨다. 산화아연 184.8g이 분산된 20% 수성 슬러리를 실시예 1의 방법에 따라 전기한 에티드론산용액과 반응시켜 나트륨 이온에 의하여 개질된 에티드론산 아연을 제조한다.

[도료 시험]

실시예 1 내지 9에 의하여 제조된 에티드론산염을 방청 도료의 방청 안료로 사용하였다. 에티드론산염을 에티드론산염의 입도가 30~40미크론으로 될때까지 다음의 성분들과 함께 볼밀로 분쇄한다.

중량 %

알카드 수지
20.0

실시예 1-9중의 하나에 의하여 제조된 에티드론산염 16.3

활석

13.5

산화티타늄

9.6

건조제 및 첨가제

2.4

용매(키실렌)

38.2

위에서 제조한 각개 방청 도료를 강철판의 표면에 건조도막의 두께가 100-200미크론으로 되게 분무 처리한다. 도료의 도막이 건조되었을 때 철판 표면이 노출되도록 +자형으로 되게 도막을 굽어낸다. 판넬들은 잉신 인산아연(영국표준규격 격품 BS 5193)을 사용하여 전술한 조성을 갖는 도료를 제조한다.

영분 분무 시험 500시간후 도막을 굽은 부분과 그주위에 나타난 부품을 현상, 녹에 의한 반점 및 부식현상에 대한 평가를 굽은 부분으로부터의 갈색화현상에 대하여 평가한다. 실시예 1-9에 의한 도료는 굽은 부분과 그주위에서 방식효과 특히 부식에 대한 방식 효과가 우수하게 나타났고 굽은 부분으로부터의 갈색화 억제효력도 우수함을 알게되었다. 실시예 1, 2, 3, 5 및 9의 페인트로 도장된 철판은 인산아연 도료로 도장된 철판에 비하여 녹에 의한 갈색화 현상이 덜 나타났고 그외의 현상은 거의 동일함을 보여주었다.

[실시예 10]

전술한 실시예 1의 방법으로 제조한 에티드론산아연을 다음의 성분들과 함께 마쇄하여 에티드론산아연의 입도가 30 내지 40미크론인 방청 도료를 제조한다.

중량부

알키드 수지

20.0

에티드론산 아연

16.3

몰리브덴산 나트륨아연

4.0

활석

13.5

2산화티타늄

9.6

건조제 및 첨가제

2.4

키실렌 용매

38.2

[실시예 11]

실시예 10에 기술된 바와 같은 방법으로 방청 도료를 제조하되 에티드론산아연 대신 에티드론산 망간을 사용한다.

[실시예 12]

실시예 10에 기술된 바와 같은 방법으로 방청 도료를 제조하되 에티드론산아연 대신 에티드론산 칼슘을 사용한다.

[실시예 13]

실시예 12에 기술된 방법으로 방청 도료를 제조하되 몰리브덴산나트륨아연의 사용량을 중량으로 8.0 부까지 증가시킨다.

[실시예 14]

실시예 12에 기술된 바와 같은 방법으로 방청 도료를 제조하되 몰리브덴산나트륨아연의 사용량을 2.0중량부로 감소시킨다. 실시예 10 내지 14에 의한 각개 방청도료를 100 내지 200미크론의 건조 도막 두께를 갖도록 연강판의 표면에 분무처리한다. 도막이 건조되었을 때 도막밑의 연강판이 노출되도록 십자형으로 굽어낸다. 강판을 영국 표준규격 BS 3900에 명시된 바와 같이 1200시간 동아 영분 분무 시험을 행한다. 판넬에 대하여 굽은 부분에서의 녹에 의한 갈색화 및 부풀음 현상을 평가한다. 실시예 3의 도료는 패시베이터를 사용하지 아니한 도료로서 시험한다.

비교시험은 실시예 10의 조성을 갖고 있으나 에티드론산 아연이 동량의 몰리브덴산나트륨 아연으로 대치된 도료(비교실시예 Y) 또는 실시예 10의 조성을 갖고 있으나 에티드론산 칼슘과 몰리브덴산나트륨 아연이 인산아연으로 대치된 도료(비교실시예 Z)에 대하여 실시된다. 실험결과는 다음과 같다.

실시예 10-대단히 작은 갈색화 현상을 나타내고 부풀음이 없었으며 굽은 부분으로부터 1mm 이상에는 부식을 나타내지 않았다.

실시예 11-실시예 10과 같은 결과임.

실시예 12-녹에 의한 갈색화가 거의 없었음(그러나 실시예 10 및 11에서보다 적게 나타남) 부풀음이 없고 굽은 부분으로부터의 부식의 증거도 없음.

실시예 13-약간 녹에 의한 갈색화 현상이 나타남. (그러나 실시예 10 및 11보다 약간 많은 정도임) 부풀임이 없고 굽은 부분으로부터 1mm 이상 연장된 부식의 증거는 없음.

실시예 14-실시예 12와 같은 결과를 나타냄.

실시예 3-녹에 의한 갈색화현상이 약간 나타남. (실시예 10보다 많지 않음). 짙은 부분 주위에 약간의 부풀음이 나타남.

비교실시예 Y-실시예 10 내지 14보다 녹에 의한 갈색화가 더 심했고 짙은 부분으로부터 1mm 이상까지 약간의 부식이 나타남.

비교실시예 Z-비교실시예 Y보다도 더 갈색화 현상이 나타났고 짙은 부분으로부터 1mm 이상까지 약간의 부식이 나타남.

전술한 시험결과 에티드론산염과 폴리브텐산 패시베이터를 포함하는 실시예 10 내지 14에 의한 도료들은 에티드론산염만을 포함하는 실시예 3의 도료보다 강철판의 부식에 대한 저항성이 우수함을 알 수 있었다. 실시예 3의 도료는 폴리브텐산나트륨 아연 또는 인산아연만을 포함하는 도료들보다 녹에 의한 갈색화 현상 및 부식에 대한 저항성이 더 우수하였다. 실시예 10 내지 14 및 비교실시예 Z에 의하여 도장된 일부의 철판을 영국, 노르덤비랜드 해안에 있는 작은 코케트 아일랜드에서 심한 해양 조건에 노출시켰다. 9개월후 실시예 10 내지 14의 도료로 도장된 철판은 녹에 의한 갈색화를 무시할 정도로 적게 나타내었고 짙은 부분으로부터의 부식이 없으며, 특히 실시예 11, 12 및 14의 경우는 짙은 부분 주위에도 갈색화현상이 전혀 없었다. 비교실시예 Z의 경우에는 짙은 부분 주위에 녹이 나고 짙은 부분도 부식되었다.

[실시예 15]

수산화칼슘 1.177g을 물 4.695g에 분산시켜 슬러리화하고 에티드론산 3.913g을 물 15.55Kg에 용해시킨 수용액에 65-78°C에서 교반하면서 분당 130.5g의 첨가속도로 첨가한다. 30분후 매트상으로된 침상 결정의 덩어리가 침전되면 슬러리의 첨가를 중단하고 분산시켜 용액중에 재차 용해되게 한다. 슬러리의 첨가를 계속하면 에티드론산 칼슘이 판상 결정형 침전물로서 침전된다. 이들을 여과하고 수세한 다음 유체상(fluorbed) 건조기에 건조한다. 생성물을 분석한 결과는 에티드로네이트에 대한 칼슘이 몰비가 0.94 : 1임을 나타내었다.

[실시예 16]

물 2ℓ 중에 수산화칼슘 107.4g을 분산시킨 슬러리를 20-35°C의 온도범위로 유지하여 교반하면서 여기에 에티드론산의 60% 수용액 605g을 100분 동안에 걸쳐 첨가한다. 침상 결정의 침전물이 형성된다. 이들을 여과하고 수세한 다음 유체상 건조기에서 건조한다. 생성물의 분석 결과는 에티드로네이트에 대한 칼슘의 몰비가 0.94 : 1임을 나타내었다. 다음 성분들을 마쇄하여 방청 도료를 제조하였다.

	총 량 부	
	실시예 15	실시예 16
단유 알카도 수지20	20	
판상결정의 에티드론산칼슘		16.3
침상결정의 에티드론산칼슘		16.3
산화아연 표면에 침전 쇠복된 폴리브텐산나트륨아연	2.0	2.0
부식	13.5	13.5
이산화티타늄	9.6	9.6
건조재 및 첨가제	2.4	2.4
키실렌 용세	38.2	38.2

실시예 15와 16의 방청 도료를 알카도 수지 20의 표면에 건조강판의 두께가 100미크론으로 되게 분무 처리한다. 도막이 건조되었을 때 철판이 노출되도록 십자형으로 되게 2개의 짙은 부분을 만든다. 도장된 강판을 ASTM-B-117의 규격에 따라 90°C에서 연분 분무처리를 행한다. 뜨거운 염분을 분무 처리한 후 250시간후에 실시예 15 및 16의 도료는 짙은 부분들은 모든면에서 인산아연 도료보다 우수하였다.

뜨거운 염분 처리후 500시간후에는 실시예 16의 도료가 약간의 부식을 나타내었고 짙은 부분에 약간의 부풀음도 나타났고 비교용 도료와 같은 정도의 부식을 나타내었다. 실시예 15의 도료는 부식과 부풀음이 극미하게 나타났고 짙은 부분에서는 비교용 도료보다 월등히 우수하였다.

[실시예 15A 및 16A]

실시예 15 및 16에 의하여 도료를 제조하되 산화아연표면에 침전된 폴리브텐산 나트륨아연의 양을 중량으로 4.0부까지 증가시킨다. 도료를 100미크론의 두께로 되게 연강판의 표면에 분무 도장하고 인산아연도료로 도장된 비교용 강판과 함께 코케트 아일랜드에서 노천 시험한다. 15개월후 실시예 15A 및 16A에 의한 도료는 비록 짙은 부분에서 약간의 녹이 나타났지만 짙은 부분으로부터 녹이 나타난 비교용보다는 우수하였다.

[실시예 17]

증류수 1.45Kg에 산화아연 400g을 분산시킨 슬러리를 교반하면서 에티드론산의 60% 수용액을 서서히 첨가하고 백색무정형 침전물이 생성되면 교반을 중단하여 침전물을 침하시키고 깨끗한 모액이 분리

되게 한다. 이 반응은 발열반응이다. 혼합물을 여과하고 침전물을 증류수로 세척한 다음 110°C에서 건조하여 에티드로네이트에 대한 아연의 몰비가 2.4 : 1인 에티드론산아연 863g을 얻는다.

여액을 냉각하면 미세한 판상 결정이 침전되는바, 침전물을 여과하고 수세, 건조하여 에트드로네이트에 대한 아연의 몰비가 1.8 : 1인 에티드론산 아연 27.3g을 얻는다.

안료용량 40%로서 전술한 에티드론산아연(에티드로네이트에 대한 아연의 몰비가 2.4 : 1인 침전)을 함유하는 40%의 안료용량농도(P.V.C)를 갖는 단유 알카드수지를 기재로 하고 나머지 안료는 소량의 벤토나이트를 함유하는 이산화티타늄으로된 고형분 40%(용량)의 방청 도료를 제조한다.

[실시예 18]

에티드론산 아연을 안료의 80%(용량)로 되게 사용하여 실시예 17의 방법으로 방청 도료를 제조한다.

[실시예 19]

"에피코트 1001"(상표 에폭시수지와 실시예 17의 40용량%의 에티드론산 아연 및 소량의 벤토나이트를 함유하는 이산화티타늄으로 구성된 안료로부터 두 팩의 방청 도료를 제조한다. 에폭시 수지에 대한 경화제로는 "버사미드"(상표) 아미노-기능형 폴리아마이드를 사용하였다. 전체 고형분은 용량으로 51%였고 P.V.C는 40%였다.

[실시예 20]

에티드론산 아연을 안료 용량 80%로 되게 사용하여 실시예 19의 방법으로 두 팩의 에폭시 방청 안료를 제조한다. 실시예 17 내지 20의 방청 안료를 건조 두막 두께 100미크론 정도로 되게 연강판의 표면에 분무 도장하고 굵은 부분을 만든 다음 90°C에서 ASTM B-117에 따른 염분 분무 시험을 한다. 동일하게 도장된 강판을 영국표준규격 3900 F2(요약하기 위한 40°C와 48°C 사이의 온도에서의 상대습도 100%)에 의한 습도시험을 한다.

비교용으로서 에티드론산아연 대신 인산아연을 함유하는 도료(실시예 17A 내지 20A)를 제조하여 시험한다.

강판들은 ASTM D-1654(공정 B)에 따라, 1,000시간 시험한 후 평가한다. 결과는 표 1에 기재한다. 강판은 부식 또는 부풀음을 나타낸 면적의 백분율에 따라 평가하고 등급을 정한다.

도막을 작은 칼로 박리하여 도막밑에서의 부식에 대하여 평가하고 다음과 같이 표시한다.

×-심한 부식

+-완만한 부식

0-부식 없음

[표 1]

강 판	도기온 업분 물무시험		습도 시험	
	부식면적(%) 등급수	도막저면 부식	부식면적 등급수	도막저면 부식
실시예 17	30 4	0	3 8	-
실시예 18	6 7	0	1 10	-
실시예 17A	37 3	+	100 0	-
실시예 18A	46 2	+	100 0	-
실시예 19	100 0	-	0 10	0
실시예 20	93 0	0	0 10	0
실시예 19A	100 0	0	0 10	-
실시예 20A	100 0	0	0 10	0

에티드론산 아연을 함유하는 도료는 뜨거운 염분 분무 시험 및 습도 시험 모두에 육안으로 확인되는 부식과 도면저면의 부식에서 사실상 비교용보다 덜 부식되었음을 보여준다.

[실시예 21]

아미노트리(메틸렌포스폰산) 50중량% 용액 400g을 증류수로 희석하여 20중량%의 용액으로 만들고

75~80°C로 가열한다.

증류수에 수산화칼슘 99.0g을 분산시킨 20중량%의 슬러리를 75~80°C로 가열하고 계속 교반하면서 45분 동안에 걸쳐 포스폰산 용액에 가한다. 아미노트리(메틸렌포스포산)에 대한 수산화칼슘의 몰비는 2 : 1(포스폰산기에 대한 칼슘의 몰비 0.67 : 1)이다.

슬러리를 전부 첨가한 후 반응 용액과 생성된 침전을 동일 온도에서 2시간 이상 유지한 다음 침전을 분리하고 건조한다.

[실시예 22 내지 29]

다음의 표 2에 맞도록 실시예 21의 방법에 의하여 각종 유기풀리인산의 칼슘 및 아연염을 제조한다.

[표 2]

실시예	풀리 유기인산	유기인산의 중량	수산화칼슘 중량	산화아연 중량	풀리인산에 대한 칼슘 또는 아연의 몰비	포스폰산기에 대한 칼슘 또는 아연의 몰비
22	아미노트리 (에틸렌포스포산)	58.5g	41.7g	—	2.88 : 1	0.96 : 1
23	아미노트리 (에틸렌포스포산)	95.5g	—	48.6g	1.88 : 1	0.63 : 1
24	아미노트리 (에틸렌포스포산)	81.0g	—	68.0	3.10 : 1	1.03 : 1
25	에틸엔디아민테트라 (에틸렌포스포산)	81.8g	50.0g	—	4.0 : 1	1.00 : 1
26	에틸엔디아민테트라 (에틸렌포스포산)	81.8g	—	54.7g	4.0 : 1	1.00 : 1
27	헥사에틸엔디아민테트라 (에틸렌포스포산)	92.3g	53.9g	—	4.0 : 1	1.00 : 1
28	헥사에틸엔디아민테트라 (에틸렌포스포산)	92.3g	—	59.0g	4.0 : 1	1.00 : 1
29	다에틸렌트리아민펜타 (에틸렌포스포산)	172.6g	—	66.5g	5.45 : 1	1.09 : 1

실시예 21-29에서 개조된 각각 폴리포스포산염은 실시예 3의 도료조성에서 에티드론산 칼슘 대신 사용할 수 있고 실시예 3에 의한 도료와 동일한 방청성능을 나타낸다.

[실시예 30]

수산화나트륨 1몰을 에티드론산 1몰의 수용액에 가하여 20중량%의 수용액을 만든 다음, 수산화칼슘 1몰의 수성 슬러리를 30분 동안에 가하여 에티드론산 나트륨칼슘을 침전시키고 여과하여 수세, 건조한다. 이 폴리인산염은 실시예 3 및 실시예 12의 도료 조성에 에티드론산 칼슘 대신 사용할 수 있고 각 경우 동일한 방청 성능을 나타내게 한다.

[실시예 30]

수산화나트륨 1몰을 에티드론산 1몰의 수용액에 가하여 20중량%의 수용액을 만든 다음, 수산화칼슘 1몰의 수성 슬러리를 30분 동안에 가하여 에티드론산 나트륨칼슘을 침전시키고 여과하여 수세, 건조한다. 이 폴리인산염을 실시예 3 및 실시예 12의 도료 조성에 에티드론산 칼슘 대신 사용할 수 있고 각 경우 동일한 방청 성능을 나타내게 된다.

[실시예 31]

농업용 기계류에 도장하기 위한 프라이머로서 속건성 공업용 프라이머를 제조하되 다음의 성분들을 마쇄하여 제조한다.

중량 %

건성유 알카드 50.23

실시예 15의 에티드론산 칼슘 12.40

폴리브덴산 나트륨아연 1.55

불활성안료 및 종량제 20.07

(탄산칼슘, 이산화티티늄, 활석 또는 산화철)

건조제 및 첨가제 2.39

키실렌 용제 13.36

도료를 인산염 처리된 강판에 처리하고 실시예 1에서와 같이 긁은 부분을 만든다. 강판은 ASTM B-

117의 조건을 이용하여 240시간 동안 염분 분무시험에 공한다. 비교용으로서 에티드론산 칼슘과 몰리브덴산나트륨아연을 사용하는 대신 크롬산 아연(안료중량의 16%)를 방청 안료로 사용하여 동일한 조성의 도료를 제조한다.

실시예 31의 도료로 도장된 강판은 염부 분무 시험후 굵은 부분에 약간의 부식만을 나타내었고 모든 외관과 굵은 부분에 녹이 없다는 점에서는 크롬산 아연을 함유하는 도료보다 좋거나 또는 동일한 효과를 나타내었다.

[실시예 32]

인산염 처리강판에 처리되도록 만들고 아크릴계 상면도와 사용할 수 있도록 자동차용 하도를 다음 성분들로부터 제조한다.

중량부

몰리브덴산나트륨아연	1.32
실시예 15의 에티드론산칼슘	12.68
불활성안료(황산바륨, 자료, 이산화티타늄 및 산화철)	22.64
벤토나이트 겔 10%	2.57
카본 블랙 분산액 10%	4.93
탈유 에폭시에스텔수지	20.94
우레아-포름알데하이드 수지	1.37
벤조구아나민 수지	2.13
건조제 및 첨가제	1.24
n-부타놀	
0.69	
에틸글라이콜모노에틸에텔	0.69
키실렌	
28.80	

안료, 벤토나이트 겔 및 카본 블랙 분산액을 에폭시에스텔수지에 분산시키고 분산액에 키실렌을 가한후 해그만 눈금 7에 이를때까지 샌드밀을 통과시킨다. 나머지 성분들은 교반하면서 첨가한다.

도료를 인산염 처리된 강판의 표면에 건조도막두께가 30-40미크론으로 되도록 분무 처리한 다음 선상으로 굽어내고 ASTM B-117에 따른 300시간의 염분 분무시험을 거친다. 별도로 에티드론산 칼슘과 몰리브덴산나트륨 아연 대신에 인산아연을 사용한 비교용 도료를 만들고 동일한 시험을 거친다. 본 발명에 의하여 도장된 강판을 손상되지 아니한 면에 부식을 나타내지 않았고 굽어낸 부위의 주위에는 약간의 부식이 나타났으며 두면 전부에서 비교용 판넬보다 현저하게 덜 부식되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

도막형성제에 분산된 안료성분을 포함하는 방청 피막 조성물에 있어서, 안료 성분이 다가금속 양이온과 최소한 2개의 포스포산기를 갖는 유기 폴리포스포산으로된 염을 포함하되 염중에서의 포스포네이트기에 대한 다가금속 양이온의 몰비가 최소한 $0.8/n : 1$ (식중 n은 금속이온의 원자가임)인 염을 포함하고 또는 보호하여야 할 금속에 보다 보호성을 띠도록 금속 산화물 피막을 개질시키는 부식 패시베이터가 패시베이터에 대한 폴리포스포네이트염의 중량 비율이 1 : 1 내지 50 : 10이 되도록 조성물중에 포함되어 있음을 특징으로 하는 방청 도료.