



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0095650
(43) 공개일자 2015년08월21일

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/40 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09C 1/40 (2013.01)
C09C 1/0081 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-7014982</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년12월06일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2015년06월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2013/073716</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/089512
국제공개일자 2014년06월12일</p> <p>(30) 우선권주장
13/708,810 2012년12월07일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
번지 아모르픽 솔루션즈 엘엘씨
미합중국 뉴욕 (우편번호 10606) 화이트 플레인즈
메인 스트리트 50</p> <p>(72) 발명자
레와르치크, 로날드 제임스
미국 48114 미시간주 브라이튼 파인 할로우 트레
일 2154
포스칸테, 레이몬드 이.
미국 92886 캘리포니아주 요르바 린다 만차니타
에비뉴 20547</p> <p>(74) 대리인
양영준, 김영</p> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

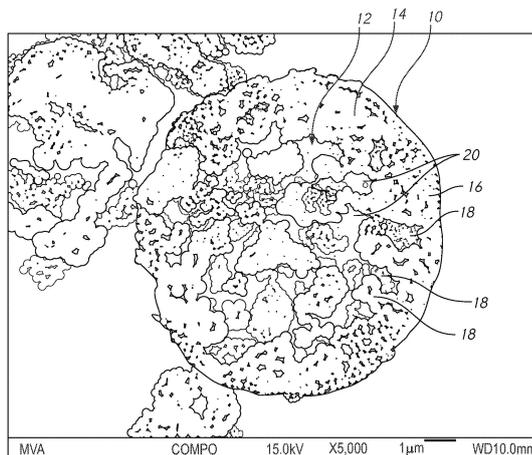
전체 청구항 수 : 총 44 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄 포스페이트 복합 재료 및 조성물

(57) 요약

AIP 복합 재료는 AIP 응집체 코어, 및 코어 위에 부분적으로 또는 완전히 배치되고, 코어보다 큰 굴절률을 갖는 안료 물질, 예를 들어 TiO₂로부터 형성된 셸을 포함하며, 코어보다 큰 전체 굴절률을 제공하고, 안료 대체물 또는 증량제로서 사용하기에 적합하다. AIP 코어는 무정형 AIP, 결정질 AIP 또는 그의 조합을 포함하고, 약 30 마이크로미터 미만의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. TiO₂는 약 10 마이크로미터 미만의 평균 그레인 크기를 가질 수 있다. 셸은 약 0.0001 마이크로미터 이상인 층 두께를 가질 수 있다. 셸은 셸과 코어의 관능기 사이의 반응에 의해 코어에 결합된다. AIP 복합 재료는 안료로서 사용하기 위한 밝기 이외에도 부식방지 및/또는 항미생물 보호와 같은 특성을 제공하도록 조작될 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09C 1/0084 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2004/60 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2004/84 (2013.01)
-

특허청구의 범위

청구항 1

복합 재료의 코어를 형성하는 알루미늄 포스페이트 입자; 및
알루미늄 포스페이트 입자의 외부 표면 위에 배치되고 코어 위에 셸을 형성하는 안료 물질의 층
을 포함하는 알루미늄 포스페이트 복합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 알루미늄 포스페이트 물질이 무정형 알루미늄 포스페이트인 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 알루미늄 포스페이트 물질이 결정질 알루미늄 포스페이트인 복합 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 안료 물질이 코어보다 큰 굴절률을 갖는 것인 복합 재료.

청구항 5

제4항에 있어서, 안료 물질이 TiO_2 인 복합 재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 안료 물질이 약 0.01 마이크로미터 이상의 층 두께를 갖는 것인 복합 재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 안료 물질이 약 0.001 내지 2 마이크로미터의 층 두께를 갖는 것인 복합 재료.

청구항 8

제1항에 있어서, 셸이 코어의 전체 외부 표면의 20 퍼센트 이상을 덮는 것인 복합 재료.

청구항 9

제1항에 있어서, 셸이 코어의 전체 외부 표면의 약 30 내지 100 퍼센트 범위를 덮는 것인 복합 재료.

청구항 10

제1항에 있어서, 셸이 TiO_2 로부터 형성되고, 코어로부터의 펜던트 POH 기와 TiO_2 상의 물질 사이의 반응 생성물
에 의해 셸이 코어에 부착되는 것인 복합 재료.

청구항 11

제1항에 있어서, 코어보다 큰 굴절률을 갖고, 수분과 접촉하여 위치할 때 코어가 포스페이트 음이온의 제어 방
출을 제공하여 부식방지 보호 정도를 제공하는 것인 복합 재료.

청구항 12

제11항에 있어서, 코어가 최대 25 중량 퍼센트의 물을 흡수하는 것인 복합 재료.

청구항 13

제11항에 있어서, 코어가 그 안에 혼입된 구성성분을 포함하고, 상기 구성성분은 복합 재료가 경화된 조성물 내
의 성분으로서 존재하는 경우에 시간에 걸쳐 방출되는 것인 복합 재료.

청구항 14

결합 중합체 중에 분산된 제1항의 복합 재료를 포함하는 화학적 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 복합 재료 이외에 추가 안료 물질을 포함하는 화학적 조성물.

청구항 16

알루미늄 포스페이트로부터 형성된 복수의 코어; 및
각각의 코어의 외부 표면 위에 적어도 부분적으로 배치되고, TiO₂로부터 형성된 셸
을 포함하는 알루미늄 포스페이트 복합 재료; 및
결합 중합체
를 포함하며, 여기서 알루미늄 포스페이트 복합 재료는 결합 중합체 중에 분산된 것인 화학적 조성물.

청구항 17

제16항에 있어서, 안료 물질을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 18

제16항에 있어서, 알루미늄 포스페이트가 무정형 또는 결정질 알루미늄 포스페이트를 포함하는 것인 조성물.

청구항 19

제16항에 있어서, 셸이 각각의 코어 표면적의 약 20 퍼센트 이상을 덮는 것인 조성물.

청구항 20

제19항에 있어서, 셸이 각각의 코어 표면적의 약 30 내지 100 퍼센트를 덮는 것인 조성물.

청구항 21

제16항에 있어서, 코어가 약 30 마이크로미터 미만의 평균 입자 크기를 갖는 것인 조성물.

청구항 22

제16항에 있어서, 코어가 약 3 내지 20 마이크로미터의 평균 입자 크기를 갖는 것인 조성물.

청구항 23

제16항에 있어서, 수분에 노출될 때 코어가 약 50 내지 1,500 ppm의 포스페이트 음이온의 제어 방출을 제공하는
것인 조성물.

청구항 24

제23항에 있어서, 수분에 노출될 때 코어가 최대 약 25 중량 퍼센트의 물을 흡수하는 것인 조성물.

청구항 25

제16항에 있어서, 코어가 그 안에 혼입된 구성성분 물질을 포함하며, 이는 제어된 방식으로 방출되는 것인 조성
물.

청구항 26

제25항에 있어서, 구성성분 물질이 생물활성 물질인 조성물.

청구항 27

제26항에 있어서, 구성성분 물질이 Ag, Cu, Zn, Ca, Ni, Sr, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 조성물.

청구항 28

제16항에 있어서, 알루미늄 복합 재료가, 코어로부터의 POH 기와 셸 상의 물질이 반응한 결과인 코어와 셸 사이의 반응 생성물을 포함하는 것인 조성물.

청구항 29

제16항에 있어서, 복합 재료가 약 0.001 내지 2 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 것인 조성물.

청구항 30

결합제 중합체 물질; 및

결합제 중합체 물질 중에 분산된 알루미늄 포스페이트 복합 재료

를 포함하며, 여기서 알루미늄 포스페이트 복합 재료는

무정형 알루미늄 포스페이트를 포함하는 복수의 코어; 및

각각의 코어의 외부 표면 위에 적어도 부분적으로 배치되고, 코어보다 큰 굴절률을 갖는 물질로부터 형성된 셸을 포함하는 것인 코팅 조성물.

청구항 31

제30항에 있어서, 안료 물질을 추가로 포함하는 코팅 조성물.

청구항 32

제31항에 있어서, 알루미늄 포스페이트 복합 재료가 알루미늄 포스페이트 복합 재료 및 안료의 총 중량의 5 중량 퍼센트 이상을 차지하는 것인 코팅 조성물.

청구항 33

제30항에 있어서, 셸이 2 초과의 굴절률을 갖는 것인 코팅 조성물.

청구항 34

제33항에 있어서, 셸이 TiO₂로부터 형성된 것인 코팅 조성물.

청구항 35

제30항에 있어서, 알루미늄 포스페이트 복합 재료가 알루미늄 포스페이트의 펜던트 POH 기와 TiO₂로부터의 물질 사이에 형성된 반응 생성물을 포함하는 것인 코팅 조성물.

청구항 36

제30항에 있어서, 셸이 약 0.001 내지 2 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 것인 코팅 조성물.

청구항 37

제30항에 있어서, 셸이 각각의 셸의 전체 외부 표면의 20 퍼센트 이상을 덮는 것인 코팅 조성물.

청구항 38

알루미늄 포스페이트 입자의 분산액을 형성하는 단계; 및

안료 물질이 알루미늄 포스페이트 입자를 적어도 부분적으로 덮도록, 알루미늄 포스페이트 입자를 알루미늄 포스페이트 입자보다 큰 굴절률을 갖는 안료 물질과 배합하여 알루미늄 포스페이트 복합 재료를 형성하는 단계를 포함하는 알루미늄 포스페이트 복합 재료를 제조하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 배합 단계 동안에, 안료 물질이 TiO₂인 방법.

청구항 40

제38항에 있어서, 배합 단계 후에, 이미다졸을 알루미늄 포스페이트 복합 재료에 첨가하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 41

제38항에 있어서, 알루미늄 포스페이트 입자를 안료 물질과 반응시켜 그 사이에 반응 생성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 42

제41항에 있어서, 안료 물질이 TiO₂인 방법.

청구항 43

제41항에 있어서, 반응 단계 동안에, 알루미늄 포스페이트 입자로부터의 POH 기가 안료 물질의 구성성분과 반응하는 것인 방법.

청구항 44

제38항에 있어서, 형성 단계 동안에, 삼수산화알루미늄을 인산과 배합하는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 알루미늄 포스페이트 복합 재료 및 이를 포함하는 조성물이 본원에 개시되며, 이는 예를 들어, TiO₂ 등과 같은 통상적인 안료 대신에 사용하기 위한 안료 대체물 및/또는 안료 증량제로서 이를 유용하게 하는 특성을 제공하도록 조작되고, 이러한 통상적인 안료로는 나타나지 않는 추가 특성을 제공할 수 있다.

배경 기술

[0002] 코팅 제제에서 TiO₂ 등과 같은 통상적인 안료의 사용은 널리 공지되어 있다. TiO₂ 안료는 그의 밝기 및 매우 높은 굴절률 (약 2.61의 굴절률을 가짐) 때문에 사실상 모든 백색 또는 파스텔 코팅 조성물에 사용되므로, 코팅 산업에서 가장 널리 사용되는 안료이다. 이러한 통상적인 TiO₂ 안료는 코팅 제제에서 원하는 수준의 밝기 및 높은 굴절률을 제공하기에 유용하지만, 통상적인 TiO₂의 원료 비용은 수년에 걸쳐 증가하여, 원료 비용 증가가 제품 소비자에게 전가될 수 없는 경우에는 이를 함유하는 화학적 제제 또는 코팅 제품에 대해 얻을 수 있는 이익률은 감소된다.

[0003] 또한, TiO₂가 원하는 정도의 밝기를 제공하는데 유용하지만, 이것은 단독으로 특정한 화학적 또는 코팅 제제에서 바람직할 수 있는 하나 이상의 다른 성능 특성을 도입하기에 유용하지는 않다. 따라서, 밝기 이외의 성능 특성을 요구하는 화학적 또는 코팅 제제는 통상적으로 TiO₂ 이외의 첨가제 또는 작용제에 의존하며, 이에 의해 화학적 조성물 또는 코팅을 제제화하는 비용 및/또는 복잡성이 추가로 부가된다.

[0004] 따라서, 주요 안료 대체물 또는 안료 증량제로서 기능하도록 TiO₂와 같은 통상적인 안료와 동일하거나 유사한 안료 성능 특성, 예를 들어, 밝기 및 높은 굴절률을 제공하고, 단위 부피 고체 당 원료 및/또는 제제화 코팅 비용에서 볼 때 통상적인 TiO₂와 비교하여 더 비용 효과적인 방식으로 복합 재료를 개발하는 것이 바람직하다. 또한, 복합 재료가 밝기 이외에도 하나 이상의 성능 특성을 제공할 수 있는 것이어서, 추가 첨가제 또는 작용제에 의존할 필요 없이 이러한 추가 성능 특성이 요구되는 화학적 또는 코팅 제제를 제조하는 것을 가능하게 하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 본원에 개시된 알루미늄 포스페이트 복합 재료는 코어 및 셸 구조를 포함하며, 여기서 셸은 코어보다 높은 굴절률을 갖는 물질로부터 형성되어 코어보다 높은 전체 굴절률을 갖는 복합 재료를 제공하고, 여기서 코어는 셸과 비교하여 재료 비용이 낮은 물질로부터 형성된다. 한 예에서, 코어는 함께-연결된 일차 알루미늄 포스페이트 그레인 또는 분말의 응집체를 포함하고, 이로써 응집체는 AIP 입자로 지칭된다. AIP 입자는 무정형 AIP, 결정질 AIP 또는 그의 조합을 포함할 수 있다. AIP 입자는 약 30 마이크로미터 미만, 약 3 내지 20 마이크로미터 범위, 바람직하게는 약 5 내지 10 마이크로미터 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. AIP는 침전, 2원 축합, 및 졸 겔 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0006] 이러한 예에서, 셸은 코어의 외부 표면 위에 배치된 안료 물질의 층 형태로 제공된다. 바람직한 안료 물질은 TiO_2 이다. TiO_2 는 약 10 마이크로미터 미만, 약 0.1 내지 5 마이크로미터 범위, 바람직하게는 약 0.3 내지 1 마이크로미터 범위인 평균 그레인 또는 분말 크기를 가질 수 있다. 셸은 약 0.0001 마이크로미터 이상, 약 0.001 내지 2 마이크로미터, 바람직하게는 약 0.01 내지 1 마이크로미터 범위인 층 두께를 갖는다. 일반적으로, 셸 층 두께는 최소 단일 그레인을 포함할 수 있거나, 코어 표면 상에 결합되거나 다르게는 함께 합쳐진 수개의 그레인을 포함할 수 있다.

[0007] 셸은 AIP 코어의 전부 또는 단지 일부만을 덮을 수 있다. 한 예에서, 셸은 코어의 전체 외부 표면의 20 퍼센트 이상, 코어의 전체 외부 표면의 약 30 내지 100 퍼센트 범위, 바람직하게는 코어 외부 표면의 20 퍼센트, 바람직하게는 코어 외부 표면의 약 50 내지 75 퍼센트 범위를 덮는다. 한 예에서, TiO_2 는, AIP 코어로부터의 펜던트 POH 기와 반응하여 그들 사이의 반응 생성물을 형성하는 물질로 처리되거나 다르게는 이를 포함하며, 상기 반응 생성물은 셸을 코어에 결합시키도록 작용한다.

[0008] 원하는 경우에, AIP 복합 재료는 안료 및/또는 안료 증량제로서의 특성 이외의 특성을 제공하도록 조작될 수 있다. 한 예에서, AIP 복합체는 원하는 정도의 부식방지 보호를 제공하도록 수분과 접촉하여 위치할 때 포스페이트 음이온의 제어 방출을 유발할 수 있다. 추가로, AIP 복합 재료는 부식방지를 제공하고/거나 다른 특성, 예컨대 항미생물 및/또는 오손방지 보호를 제공하기에 유용한 하나 이상의 다른 원소 또는 화합물의 제어 방출을 유발하도록 조작될 수 있다.

[0009] 본원에 개시된 AIP 복합 재료는, 예를 들어 결합 중합체를 포함하는, 화학적 또는 코팅 조성물 내 단독 안료로서 사용될 수 있다. 한 예에서, AIP는 통상적인 안료 물질의 약 100 퍼센트를 대체하기 위해 사용될 수 있다. 또 다른 예에서, 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 통상적인 안료와 함께 사용되어, 사용되는 이러한 다른 통상적인 안료의 양 및 이에 따른 비용을 상쇄시킬 수 있고, 제제에 사용되는 전체 안료의 약 5 중량 퍼센트 이상, 사용되는 전체 안료의 약 10 내지 80 중량 퍼센트 범위, 화학적 또는 코팅 제제에 사용되는 전체 안료의 약 20 내지 60 중량 퍼센트 범위를 차지할 수 있다. 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 단위 부피 고체 당 원료 및/또는 제제화 코팅 비용에서 볼 때 TiO_2 와 같은 통상적인 안료 물질보다 더 비용-효율적인 옵션을 제시한다. 추가로, 이러한 AIP 복합 재료는 밝기 이외에도 하나 이상의 다른 성능 특성을 도입하여 이러한 추가 성능 특성을 요구하는 화학적 또는 코팅 제제를 추가의 첨가제 또는 작용제에 의존할 필요 없이 제조하는 것을 가능하게 하도록 조작될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 본원에 개시된 알루미늄 포스페이트 복합 재료 및 조성물 및 그의 제조 방법의 상기 및 다른 특징 및 이점은, 하기 상세한 설명을 참조하여 도 1에 관하여 고려할 때 더 잘 이해될 것이며, 도 1은 본원에 개시된 예시적인 알루미늄 포스페이트 복합 재료의 단면도를 나타내는 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본원에 개시된 알루미늄 포스페이트 복합 재료 및 이를 포함하는 조성물은 일반적으로 중심에 배향된 코어 및 코어의 전부 또는 일부 주위에 또는 위에 배치된 셸로 구성된 2성분 구조체를 포함한다. 한 예에서, 코어는 완전히 TiO_2 로부터 형성된 코어와 비교할 때 비용상의 장점을 제공하는 비- TiO_2 물질, 예컨대 알루미늄 포스페이트로부터 형성된다. 한 예에서, 코어 위에 배치된 셸은 통상적인 안료 물질, 즉 높은 굴절률을 갖는 물질, 예컨대 TiO_2 의 하나 이상의 층으로 구성된다. 따라서, 이러한 복합 재료의 장점은, TiO_2 셸에 의해 제공되는, 원하

는 높은 굴절률 (통상적인 고체 TiO_2 의 굴절률에 가까움)을 가지고, TiO_2 보다 비교적 덜 비싼 상이한 코어 물질을 사용하여 (통상적인 고체 TiO_2 와 비교할 때) 감소된 비용으로 이러한 원하는 특성을 제공한다는 것이다. 추가로, 본원에 개시된 알루미늄 포스페이트 복합 재료는 하나 이상의 추가적 성능 특성을 제공하도록 조작될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 포스페이트 복합 재료는 특정한 최종-사용 코팅 또는 제재 적용분야에 따라 원하는 정도의 내식성을 추가로 제공하고/거나 원하는 정도의 항미생물 보호를 제공하도록 조작될 수 있다. 이는 통상적인 안료 대체물 및/또는 안료 증량제로서 기능하는 것에 추가적인 것이다.

[0012] 본원에 개시된 복합 재료를 형성하기에 유용한 예시적인 코어 물질은 고체 알루미늄 포스페이트 (AIP)이며, 이는 무정형 형태, 결정질 형태 또는 그의 조합으로 사용될 수 있다. AIP는 화학적 합성 과정 동안 원하는 입자 크기를 갖게 형성될 수 있거나, 통상적인 크기조절 기법에 의해 화학적 합성 과정 후에 크기조절될 수 있다. 한 예에서, AIP 입자는 약 30 마이크로미터 미만, 약 3 내지 20 마이크로미터 범위, 바람직하게는 약 5 내지 10 마이크로미터 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 궁극적으로, 최종-사용 적용분야는 코어를 위해 사용된 AIP 입자의 특정 크기 및/또는 AIP 입자 분포에 영향을 미칠 것이다. 일반적으로, 대부분의 코팅은 중간 및 저 광택이고, 약 10 마이크로미터를 훨씬 초과하는 평균 안료 입자 크기는 낮은 광택도가 바람직한 최종-사용 적용물일 수 있다.

[0013] AIP 코어에 관해 본원에 사용된 용어 "입자"는 AIP 합성 과정 동안 함께 연결되거나 응집된 다수의 보다 작은 AIP 입자 그레인 또는 분말의 응집체를 의미하는 것으로 이해된다. 코어 형성에 유용한 각 AIP 입자 또는 응집체를 형성하도록 합쳐진 보다 작은 AIP 입자 그레인 또는 분말의 정확한 수는 변동될 수 있고 변동될 것이다. 따라서, 복합 재료의 코어 성분은 상기 기재된 복수의 입자 AIP 그레인 또는 분말로부터 형성된 AIP 응집체를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] AIP 코어 물질은 바람직하게는 실질적으로 불규칙한 형상이지만, 특정한 최종-사용 적용분야에 의해 요구되는 경우에, 구형, 평면형 또는 바늘형인 형상을 가질 수 있다. 예를 들어, 특정 적용분야에서 높은 중형비를 갖거나 또는 박편 등의 평면형인 복합 재료가 바람직할 수 있다. 따라서, 본원에 개시된 코어 물질은 특정 최종-사용 적용분야에 의해 요구되는 대로 다양한 상이한 형상을 갖게 조작될 수 있다.

[0015] 본원에 개시된 복합 재료를 형성하기에 유용한 예시적인 셸 물질은, 생성된 복합 재료가 통상적인 안료의 대체물 및/또는 증량제로서 기능하기에 적합하게 되도록 코어 물질보다 큰 굴절률을 갖는 것이다 (예를 들어, AIP는 약 1.55 미만의 굴절률을 가짐). 한 예에서, 셸 물질은 약 1.55 초과, 약 1.7 초과, 바람직하게는 약 2 초과인 굴절률을 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 실시양태에서, 셸 물질은 약 2.6의 굴절률을 갖는 TiO_2 로부터 형성된다. 특히 바람직한 실시양태에서, TiO_2 는 광 안정성 및 안료 분산성 둘 다를 향상시키기 위해, 알루미늄, 및/또는 실리카 또는 알루미늄과 실리카의 조합 등으로 표면 처리한 것, 예를 들어, 루틸 등급 TiO_2 이다. 대안적으로, TiO_2 는 AIP 코어의 펜던트 POH 기와 반응성일 수 있는 임의의 다른 물질로 처리되어, 이에 의해 AIP 코어에 부착되고 AIP 코어를 갖는 셸을 형성할 수 있다.

[0016] 복합 재료의 셸을 형성하는데 유용한 TiO_2 는 약 10 마이크로미터 미만, 약 0.1 내지 5 마이크로미터 범위, 바람직하게는 약 0.3 내지 1 마이크로미터 범위의 평균 그레인 또는 분말 크기를 갖는다. 특정 최종-사용 적용분야에서, 불투명성을 위한 바람직한 TiO_2 입자 크기는 약 0.3 마이크로미터이다. 따라서, 0.3 마이크로미터보다 크거나 작은 TiO_2 입자 크기를 사용하는 것은 특정 최종-사용 적용분야를 위한 불투명성의 수준 또는 정도를 제공하지 않을 수 있다.

[0017] 예시적인 실시양태에서, TiO_2 는 AIP 입자 또는 코어와 접촉하여 위치하고, 하기에 더 잘 기재된 바와 같이 코어와 TiO_2 사이의 반응에 의해 AIP 코어의 표면에 부착된다. 따라서, 예시적인 실시양태에서, 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 코어와 셸 사이에 끼워진 반응 생성물을 포함하며, 이는 셸을 코어에 결합시키도록 작동한다. 한 예에서, TiO_2 셸은 0.0001 마이크로미터 이상, 약 0.001 내지 2 마이크로미터 범위, 바람직하게는 약 0.01 내지 1 마이크로미터 범위의 평균 두께를 가질 수 있다. 일반적으로, TiO_2 셸 또는 층은, 복합 재료의 원료 비용을 불필요하게 추가할 수 있는 과량의 TiO_2 물질을 사용하지 않으면서, 특정 최종-사용 적용분야를 위해 원하는 정도의 밝기 및 굴절률을 제공하기에 충분한 두께를 갖게 형성된다. TiO_2 셸은 코어를 따라 균일하거나 그렇지 않을 수 있는 두께를 가질 수 있다. 따라서, 상기에 제공된 셸 두께는 코어 표면의 여러 부분을 따라 취한 평균

을 나타낸다.

- [0018] TiO₂ 셸은 코어 물질의 전체 외부 표면을 덮을 수 있으며, 즉 이는 코어를 캡슐화할 수 있거나, 코어 외부 표면의 부분적인 영역 또는 일부를 덮을 수 있다. 코어 표면 위의 셸 적용범위의 정도는 복합 재료가 주요 제제 안료로 사용되는지, 이것이 체질 안료로서 또 다른 안료 물질과 함께 사용되는지, 특정 최종-사용 적용분야에 바람직한 원하는 정도의 밝기, 코어를 형성하기 위해 사용되는 특정한 물질, 및 셸을 사용하기 위해 선택된 특정한 물질 등과 같은 인자에 따라 좌우된다.
- [0019] 한 예에서, 코어는 AIP이고 셸은 TiO₂인 경우, TiO₂ 셸이 주요 또는 체질 안료로 작용하기에 충분한 정도의 밝기 또는 굴절률을 제공하기에 충분한 코어 표면의 일부를 덮는 것이 바람직하다. 이러한 예에서, TiO₂ 셸은 코어 외부 표면의 약 20 퍼센트 이상, 코어 외부 표면의 약 30 내지 100 퍼센트 범위, 바람직하게는 약 50 내지 75 퍼센트 범위를 덮는다. 상기 언급된 바와 같은 TiO₂ 셸 적용범위의 정확한 정도는 특정한 최종-사용 적용분야에 따라 변동될 수 있고 변동될 것이다. 추가로, 셸 적용범위의 양은, 예를 들어 셸 물질이 TiO₂ 이외의 물질인 경우에, 사용되는 특정한 셸 물질에 따라 변동될 수 있다. 예를 들어, TiO₂보다 작은 굴절률을 갖는 셸 물질의 경우, TiO₂를 사용하여 달성된 것보다 더 높은 정도의 적용범위가 복합 재료에 대한 밝기 정도를 수득하는데 유용할 수 있다.
- [0020] 도 1은 본원에 개시된 알루미늄 포스페이트 복합 재료의 현미경 사진이다. 구체적으로, 이 도면은 AIP 입자 또는 응집체 (14) 형태인 AIP 코어 (12), 및 AIP 코어 (12)의 외부 표면 (16) 위에 배치된 TiO₂ 셸 (16)을 포함하는 알루미늄 포스페이트 복합체 (10)의 단면을 도시한다. 도시된 바와 같이, 셸 (16)은 단일 TiO₂ 입자를 포함할 수 있거나, 서로 합쳐진 다수의 TiO₂ 입자를 포함할 수 있다. 한 예에서, 셸은 코어 표면에 따라 변동되는 두께를 갖는다. 도시된 바와 같이, AIP 코어는 서로 결합된 다수의 보다 작은 일차 AIP 입자 (18)의 응집체를 포함한다. 입자 또는 응집체 (14)는 일차 AIP 입자 사이에 존재하는 복수의 개방 틈새 영역 (20)을 포함할 수 있다. 이러한 틈새 영역은 비어있을 수 있거나, 그 안에 배치된 하나 이상의 원하는 물질을 포함할 수 있다. 도 1에 도시된 예에서, 틈새 영역 중 일부는 그 안에 배치된 TiO₂를 포함하는 것으로 보여진다.
- [0021] TiO₂는 AIP 코어를 TiO₂ 물질과 배합하는 과정 동안 AIP 입자에 도입될 수 있다. 대안적으로, TiO₂는 AIP 복합 재료가 크기조절될 때 틈새 영역에 도입될 수 있으며, 상기 작업은 코어 중 일부가 개방되고, 이에 의해 존재할 수 있는 임의의 유리 TiO₂에 틈새 영역을 노출시키는 것을 유발할 수 있다. TiO₂에 더하여 또는 그 이외에, AIP 코어는 특정한 최종-사용 적용분야에 의해 요구되거나 바람직한 바에 따라 틈새 영역 내에 배치된 하나 이상의 다른 물질을 포함하도록 처리되며, 여기서 이러한 다른 물질은 특정한 성능 특성 또는 특질이 도입되도록 작동할 수 있다.
- [0022] 특정 정도의 내식성이 요구되는 최종-사용 적용분야의 경우, 기저 AIP 코어의 일부를 노출된 채로 두는 것이 바람직할 수 있다. 본원에 개시된 AIP는 수분과 접촉하여 위치할 때, 금속 기관의 부식을 억제하도록 작동하는 부동태화 포스페이트 음이온을 방출할 수 있는 부식 억제 물질이다. 이와 관련하여 유용한 AIP는 하기 개시되고 본원에 포함된 참고문헌에 따라 제조된 것을 포함한다. 따라서, 본원에 코어로서 사용된 AIP의 특징은 수분과 접촉할 때 이들이 약 50 내지 1,500 ppm의 제어된 포스페이트 음이온 전달을 제공할 수 있다는 것이다.
- [0023] 제어된 포스페이트 음이온 방출의 부식 억제 메커니즘 이외에, 코어로서 사용되는 이러한 AIP는 이들이 접촉하는 수분을 최대 약 25 중량 퍼센트까지 흡수할 수 있다. 따라서, 예를 들어 경화 필름의 형태로 존재하는 경우, 이러한 AIP 코어 물질은 필름에 진입하는 수분을 흡수하고 이에 따라 이를 함유하는 일종의 스폰지로서 기능하고, 이로써 수분이 기관 부식을 유발할 수 있는 경우에, 이러한 수분이 필름을 통해 기저 금속 기관으로 추가로 이동하는 것을 방지하도록 작동한다. 이는 AIP가 방출된 포스페이트 음이온 및 금속성 기관의 반응에 의해 금속성 기관 상에 부식 억제 부동태화 필름을 형성하는 것에 추가적인 것이다. 추가로, 포스페이트 음이온 방출 이외에, 본원에 개시된 AIP는 부식방지 내성을 제공하기에 유용한 하나 이상의 다른 물질을 포함하도록 조작될 수 있으며, 그의 예는 아연, 칼슘, 스트론튬, 크롬산염, 보론산염, 바륨, 마그네슘, 몰리브데넘 및 그의 조합을 포함하고, 이에 제한되지는 않는다.
- [0024] AIP 코어 물질은 미국 특허 출원 공개 번호 2006/0045831, 2009/0217481, 2010/0203318, 2012/0091397, 2012/0094128, 2012/0094130 및 미국 특허 번호 7,763,359 및 7,951,309에 개시된 것을 비롯하여 다양한 상이

한 과정 및 방법에 따라 형성될 수 있으며, 각각의 상기 문헌은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 추가로, 상기 개시된 참고문헌에 따라 형성된 AIP 코어 물질은, 본원에 또한 참조로 포함된 바와 같이, 동일한 참고문헌에 개시된 AIP와 동일한 특성을 가질 수 있다.

[0025] AIP 코어 물질은 일반적으로 알루미늄 공급원을 포스페이트 공급원과 원하는 비율로, 원하는 pH 조건 하에 및 원하는 온도 조건 하에 배합함으로써 형성되어, 고체 AIP 입자를 포함하는 형태를 생성한다. 상기 본원에 개시되고 포함된 참고문헌에 개시된 바와 같이, AIP 입자는 침전 방법, 2원 축합 및 졸 겔 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0026] 일반적으로, AIP를 제조하는 침전 방법은 적합한 알루미늄 공급원, 예컨대 알루미늄 술페이트 또는 소듐 알루미늄 네이트를 적합한 포스페이트 공급원, 예컨대 인산과, 원하는 알루미늄 및 포스페이트 비를 사용하고 원하는 pH 및/또는 온도 조건을 사용하여 배합하여 AIP를 형성하는 것을 수반한다. AIP를 제조하는 2원 축합 방법은 적합한 알루미늄 공급원, 예컨대 수산화알루미늄을 적합한 포스페이트 공급원, 예컨대 인산과, 원하는 알루미늄 및 포스페이트 비를 사용하여 배합하고, 산을 염기에 또는 염기를 산에 첨가하며, 여기서 산성 알루미늄 포스페이트가 중간체로서 형성될 수 있고, 원하는 pH 및/또는 온도 조건을 사용하여 AIP를 형성하는 것을 수반한다. AIP를 제조하는 졸 겔 방법은 알루미늄 염, 예컨대 알루미늄 니트레이트를 인산과 배합하고, 연결된 무정형 알루미늄 포스페이트 입자의 3차원 구조를 갖는 겔을 형성하는 콜로이드성 AIP의 응집체를 형성하기에 충분한 수산화암모늄 혼합물에 첨가하는 것을 수반한다.

[0027] 더더욱, 본원에 개시된 복합 재료의 코어로서 유용한 AIP 물질은 제어 방출을 위해 그 안에 포스페이트 이외의 하나 이상의 성분이 혼입되어 특정한 원하는 화학적 조성물 또는 코팅 성능을 제공하도록 조작될 수 있다. 예를 들어, 코어로서 유용한 AIP 물질은, 항미생물 보호와 같은 이러한 성능 특징을 제공하고, 전도성 및/또는 오손방지 내성 등을 제공하기에 유용할 수 있는 하나 이상의 활성 물질, 예컨대 Ag, Cu, Zn, Ca, Ni, Sr, 및 그의 조합이 그 안에 혼입되도록 합성할 수 있다.

[0028] 본원에 사용되는 AIP 물질은 또한 여러 가지 이유로 유기 물질 (휘발성 또는 비휘발성, 일시성 또는 비일시성)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 휘발성 물질의 함유물이 세공 부피, 세공 크기, 구조 등을 제어하기 위해 혼입될 수 있다 (이들 물질은 제조 공정의 일부로서 열 또는 진공에 의해 휘발될 수 있음). 일시성 활성 유기 물질은 항미생물 내성을 향상시키고/거나, 전도성 또는 오손방지 특성을 향상시키고/거나, 산화방지제로서 작용하고/거나, 광 안정화 또는 예를 들어 향상된 UV 광 안정성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 비일시성 유기 모이 어티는 다른 반응성 성분과의 추가 개질을 위한 관능기를 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0029] 한 예에서, 항미생물 보호가 바람직한 경우에, AIP 물질은 본원에 포함된 참조문헌에서 상기 기재된 동일한 방법 중 하나 이상에 의해, AIP가 형성된 후 원하는 활성 물질을 AIP와 배합하거나, 또는 AIP 합성 시점에 원하는 활성 물질을 배합하여 AIP 물질에 혼입된 활성 물질을 포함하는 AIP 작물을 형성함으로써 형성될 수 있다. 한 예에서, 활성 물질이 Ag일 경우, 형성된 생성된 AIP 물질 또는 작물은, 경화 필름 내에 있는 경우, 필름의 표면에 원하는 수준의 항미생물 보호를 제공하기에 충분한 약 5 내지 1,000 ppm의 제어된 Ag 방출을 갖는다.

[0030] 이러한 추가적 성능 특징 중 하나 이상을 요구하는 최종-사용 적용분야의 경우, 기저 AIP 코어의 일부 부분이 노출되고 셀에 의해 덮이지 않은 채로 남아 있어, 이에 의해 AIP 코어가 상기 개시된 방식으로 기능하도록 하여 그의 구성성분 중 하나 이상의 원하는 방출을 제공하고/거나 수분 흡수를 제공하는 것이 바람직하다. 따라서, AIP 코어가 제제에서 (셀에 대한 코어로서 및 구성성분 방출을 위한 담체로서) 다중 기능을 제공하도록 조작된 이러한 적용분야에서는, 셀에 의한 AIP 코어 적용범위의 정도는, 대체물 또는 증량제로서 안료 성능의 원하는 수준을 제공하기에 유용한 양과 AIP 구성성분 함량의 원하는 방출을 제공하기에 유용한 양 사이의 절충안을 제시한다. 따라서, 이러한 셀 적용범위 양은 특정한 최종-사용 적용분야, AIP 코어에 함유된 활성 성분의 유형, 셀을 형성하기 위해 사용되는 물질의 유형 등과 같은 인자에 따라 변동될 수 있는 것으로 이해된다.

[0031] 본원에 개시된 복합 재료 및 그의 제조 방법은 하기 특정한 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 수 있다.

[0032] 실시예 - 복합 재료의 형성

[0033] 예시적인 복합 재료를 수계 시스템에서 알루미늄 공급원을 포스페이트 공급원과 배합하고 (펜던트 POH 기를 갖는 AIP 입자를 포함하는 슬러리를 형성함) TiO₂를 (이에 따라 POH 기는 TiO₂의 알루미늄이나 표면 처리에 의해 반응할 수 있음) 슬러리에 첨가하여 AIP 입자 위에 셀을 형성함으로써 제조하였다. 한 예에서, 알루미늄 공급원은 삼수산화알루미늄 (ATH)이었고, 포스페이트 공급원은 오르토인산이었다.

- [0034] ATH 및 TiO₂의 분산
- [0035] ATH를 카울스 블레이드(cowles blade)가 구비된 고속 분배기를 포함하는 용기에서 탈이온수 중에 분산시켰다. 한 예에서, 약 5 마이크로미터 미만의 ATH 입자 크기가 바람직하였다. 고속 분배기를 사용하여 7.5+ 헤그만(Hegman) 게이지 값을 달성하였으며, 이는 고체 함량 및 전체 배치 크기에 따라 약 90 내지 120분에서 발생하였다. ASTM D-2369에 따라 측정된 ATH 분산액의 평균 고체 함량은 약 25 내지 30 퍼센트였다. TiO₂를 탈이온수와 합하고 약 90 내지 120분 내에 있는 7.5+ 헤그만 값을 달성할 때까지 카울스 블레이드가 구비된 고속 분배기를 사용하여 TiO₂의 분산액을 형성하였다. ASTM D-2369에 따라 측정된 TiO₂ 분산액의 고체 함량은 약 55 내지 65 퍼센트였다.
- [0036] AIP의 합성
- [0037] 고체 기준으로, 상기 제조한 1 몰의 ATH 용액을 일정량의 탈이온수와 함께 반응 케틀에 첨가하였다. 반응 케틀은 기계식 교반기, 가열 맨틀, 온도 제어기, 열전쌍, 응축기, 및 고체 기준으로 1 몰 오르토인산 (ATH 대 산 몰비는 대략 1:1로 설정함)을 함유하는 첨가 깔때기를 포함하였다. ATH 및 수용액은 초기에 약 700 내지 1,000 RPM으로, 또는 반응 케틀 내에서 용액의 튀김이 일어나지 않는 방식으로 교반하였다. 초기 반응 온도를 대략 42°C로 설정하였고, 이 온도에서 오르토인산의 첨가를 시작하였다. 산의 첨가 시간은 약 19 내지 21분이었다. 산을 완전히 첨가한 후, 교반 속도를 최대점까지 증가시키고, 반응 온도를 대략 92°C로 증가시켰다. 이 조건에서, 반응을 추가 3 시간 동안 지속하여 AIP 입자를 형성하였다. pH를 매시간 모니터링하였다. 정상적으로, pH는 약 3시간 이내에 안정화되었다. 일반적으로, 이 시간 내에 달성된 pH (초기/안정화된 pH)는 약 3 내지 3.8이었다. 이 단계에서 배치 내 AIP 입자의 고체 함량은 대략 20.26 퍼센트였다. 배치 내 AIP 입자는 펜던트 POH 기를 포함하였다.
- [0038] 코어-셸 구조의 합성
- [0039] 초기 pH가 달성되면, 상기 제조한 TiO₂ 용액의 양을 반응 케틀에 첨가하고, 교반을 추가 90분 동안 계속하였다. pH는 이러한 90분의 시간 내에 안정화되었고, 약 3.5 내지 4.6 범위에 있었다. 이 시간 동안, AIP 입자로부터의 펜던트 POH 기는 TiO₂ 상의 알루미늄 표면 처리에 의해 반응하여 TiO₂가 AIP 입자의 외부 표면에 강하게 부착되는 것을 유발하였으며, 이에 의해 각각의 AIP 입자 또는 코어 주위에 TiO₂ 셸이 형성되었다. 이 단계에서, 배치의 고체 함량은 대략 22.196 퍼센트였다.
- [0040] 이미다졸과의 반응
- [0041] 일정량의 이미다졸을 반응 케틀에 첨가하였다. 사용된 이미다졸의 양은 상기 합쳐진 전체 고체, 즉 ATH, 오르토인산, 및 TiO₂에 따라 좌우되었다. TiO₂ 용액을 AIP에 첨가한 후 달성된 pH에 따라, 시스템에서 사용되는 이미다졸의 양은 5+ 최종 생성물 pH를 달성하도록 약 0.2325 퍼센트 내지 2 퍼센트에서 변동될 수 있었다. 이미다졸을 사용하여 임의의 잔류 POH 기와 반응시켜 pH를 증가시키고, 습윤 접착을 향상시켜 생성된 AIP 복합 재료의 코팅 제제 중의 분산을 용이하게 하였다.
- [0042] 여과, 세척 및 건조
- [0043] 최종 생성물을 부흐너 깔때기를 사용하여 여과하고, 여과된 생성물을 탈이온수로 세척하였다. 탈이온수 양은 배치의 전체 고체 중량의 대략 3.6배였다. 세척된 생성물을 대략 24시간의 기간 동안 26 in. Hg 진공 하에 110°C에서 건조시켰다. 최종 생성물은 금속 용기에 저장하였고, 이는 본원에 개시된 AIP 복합 재료로 이루어졌고, 대략 10 마이크로미터의 d50 입자 직경을 가졌다.
- [0044] 본원에 개시된 AIP 복합 재료를, 화학적 또는 코팅 제제에 사용되는 통상적인 안료 물질의 양을 완전히 또는 부분적으로 대체하는 목적으로, 코어보다는 크고 셸 물질, 예를 들어 TiO₂와는 비교적 가까운 높은 굴절률을 제공하고, 또한 통상적인 고체 TiO₂보다 적은 비용으로 이러한 특징을 제공하도록 특별히 조작하였다. 따라서, 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 감소된 가격으로 원하는 수준의 밝기를 제공하도록 조작되며, 여기서 가격 감소는 통상적인 고체 TiO₂를 대체하기 위해 사용되는 AIP 복합체의 양에 따라 좌우된다.
- [0045] 특정 최종-사용 적용분야에서, 본원에 논의된 AIP 복합 재료는 통상적인 안료 물질의 최대 약 100 퍼센트를 대체하기 위해 사용될 수 있다. 예시적인 실시양태에서, 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 통상적인 안료와 함께

사용되어, 사용되는 이러한 다른 통상적인 안료의 양 및 이에 따른 비용을 상쇄할 수 있고, 제제에 사용되는 전체 안료의 약 5 중량 퍼센트 이상, 사용되는 전체 안료의 약 10 내지 80 중량 퍼센트 범위, 화학적 또는 코팅 제제에 사용되는 전체 안료의 약 20 내지 60 중량 퍼센트 범위를 차지할 수 있다.

[0046] 예를 들어, 복합체의 셀 성분으로 존재하는 15 퍼센트 TiO_2 를 포함하는, 통상적인 고체 TiO_2 와 본원에 개시된 AIP 복합 재료의 50/50 블렌드는 100 퍼센트 통상적인 고체 TiO_2 를 함유하는 코팅 조성물과 유사한 콘트라스트 비, 백색도 및 불투명도를 갖는 코팅 조성물을 제공한다. 이러한 예시적인 50/50 블렌드는 전체 TiO_2 양의 35 퍼센트 감소를 제공하며, 이에 의해 연관된 원료 가격의 절약을 제공한다.

[0047] 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 원하는 수준의 통상적인 안료 감소를 제공하기 위해, 예를 들어 용매계 및/또는 수계 결합 중합체를 포함하는 용매계 및 수계 코팅 시스템 둘 다와 함께 사용할 수 있다. 이러한 결합 중합체의 예는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 용매계 에폭시, 무용매 에폭시, 수계 에폭시, 에폭시 공중합체, 아크릴, 아크릴 공중합체, 실리콘, 실리콘 공중합체, 폴리실록산, 폴리실록산 공중합체, 알키드 및 그의 조합을 포함한다.

[0048] 추가로, 본원에 개시된 AIP 복합 재료는 안료 외의 목적을 위해 사용될 수 있으며, 예를 들어, 이는 코팅 제제에서 소광제로서 사용될 수 있고, 이는 상기 개시된 추가 용도, 예를 들어, 부식방지 및/또는 향미생물 내성을 제공하는 것에 추가적인 것이다. 또한, AIP 코어의 펜던트 반응성 POH 기는 특정 다른 원하는 특성을 복합체에 제공할 수 있는 다른 원소, 성분, 화합물, 무기 또는 유기 모이어티 (안료 물질에 더하여 또는 그 대신에)를 부착시키기 위해 사용될 수 있다.

[0049] 상기 개시된 AIP 복합 재료는 추가 특성을 제공할 수 있는 신규 안료 대체물 및/또는 안료 증량제를 제공한다. 본 발명의 이러한 AIP 복합 재료는 제한된 수의 실시양태에 관해 기재되었지만, 한 실시양태의 구체적인 특징은 본원에 개시된 AIP 복합 재료의 다른 실시양태에 기인한다고 생각하지는 않아야 한다. 어떠한 단일 실시양태도 본원에 개시된 AIP 복합 재료의 모든 측면을 나타내지는 않는다. 본원에 기재된 AIP 복합 재료로부터의 변경 및 변형이 존재한다. AIP 복합 재료의 제조 방법은 참조에 의해 또는 다르게는 다수의 작용 또는 단계를 포함하는 것으로 기재된다. 이러한 단계 또는 작용은 달리 나타내지 않는 한 임의의 서열 또는 순서로 실시될 수 있다. 마지막으로, 본원에 개시된 임의의 수는 숫자를 기재하는데 단어 "약" 또는 "대략"이 사용되었는지에 관계없이 대략의 값을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 첨부된 청구범위는 모든 이러한 변형 및 변경을 본원에 개시된 AIP 복합 재료의 범위 내에 있는 것으로 포함하고자 한다.

도면

도면1

