



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월24일
(11) 등록번호 10-2159858
(24) 등록일자 2020년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 7/40 (2018.01) B05D 7/00 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 7/61 (2018.01)
B05D 7/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7034403
(22) 출원일자(국제) 2016년05월27일
심사청구일자 2017년11월28일
(85) 번역문제출일자 2017년11월28일
(65) 공개번호 10-2017-0140385
(43) 공개일자 2017년12월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/034544
(87) 국제공개번호 WO 2016/196252
국제공개일자 2016년12월08일
(30) 우선권주장
62/168,170 2015년05월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004514013 A*
US20120025142 A1*
WO2014151533 A1*
JP09323376 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피알시-데소토 인터내셔널, 인코포레이티드
미국 캘리포니아주 91342 실마 산 페르난도 로드 12780
(72) 발명자
피아르 엘리자베쓰 에이
미국 펜실베이니아주 15215 피츠버그 빌리지 드라이브 371
마요 마이클 에이
미국 펜실베이니아주 15239 피츠버그 러스틱 릿지 드라이브 56
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 리튬 실리케이트를 부식 억제제로서 함유하는 경화성 필름-형성 조성물 및 다층 코팅된 금속 기재

(57) 요약

(1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분; 및 (2) 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 4.5 중량% 리튬의 양으로 상기 경화성 필름-형성 조성물에 존재하는 리튬 실리케이트를 포함하는 부식 억제 성분을 포함하는 경화성 필름-형성 조성물이 제공된다. 또한, 상기 조성물을 포함하는 코팅된 금속 기재(다층 코팅된 금속 기재 포함)가 또한 제공된다. 또한, (a) 금속 기재; (b) 상기 금속 기재에 적용된 제 1 경화성 필름-형성 조성물; 및 (c) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 제 2 경화성 필름-형성 조성물을 포함하는 다층 코팅된 금속 기제가 제공된다. 상기 제 1 및 제 2 경화성 필름-형성 조성물은 독립적으로 (1) 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분; 및 (2) 리튬 실리케이트, 산화 마그네슘 및/또는 아줄을 포함하는 부식 억제 성분을 포함한다.

(52) CPC특허분류

B05D 7/52 (2013.01)

C09D 163/00 (2013.01)

C09D 175/04 (2013.01)

C09D 5/002 (2013.01)

B05D 2202/25 (2013.01)

(72) 발명자

모리스 에릭 엘

미국 캘리포니아주 92563 머리에타 마우룩스 코트
30184

번텐 토미 지

미국 캘리포니아주 92780 파운틴 벨리 패덤 코트
15910

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

(a) 금속 기재;

(b) 상기 금속 기재에 적용된 제 1 경화성 필름-형성 조성물; 및

(c) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 제 2 경화성 필름-형성 조성물을 포함하는 다층 코팅된 금속 기재로서, 이때

상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물은

(1) 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분; 및

(2) 부식 억제 성분

을 포함하고,

상기 제 2 경화성 필름-형성 조성물은

(1) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 상기 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분과 동일하거나 상이한 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분; 및

(2) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 상기 부식 억제 성분과 동일하거나 상이한 부식 억제 성분을 포함하고,

상기 제 1 및 제 2 경화성 필름-형성 조성물 각각의 부식 억제 성분(2)은 독립적으로 (i) 리튬 실리케이트, (ii) 산화 마그네슘 및 (iii) 아졸로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 다층 코팅된 금속 기재.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 리튬 실리케이트, 산화 마그네슘 및 아졸이 각각 존재하는, 다층 코팅된 금속 기재.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물(b) 내의 부식 억제 성분(2)이 산화 마그네슘을 포함하고, 상기 제 2 경화성 필름-형성 조성물(c) 내의 부식 억제 성분(2)이 리튬 실리케이트(i), 아졸(iii) 또는 리튬 실리케이트(i) 및 아졸(iii)을 포함하는, 다층 코팅된 금속 기재.

청구항 26

제 23 항에 있어서,

(d) 상기 제 2 경화성 필름-형성 조성물(c)의 적어도 일부의 상부에 적용된 추가의 필름-형성 조성물을 추가로 포함하는 다층 코팅된 금속 기재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 실리케이트를 포함하는 경화성 필름-형성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물로부터 침착된 코팅으로 적어도 부분적으로 코팅된 기재, 및 부식 억제 성분을 포함하는 코팅 조성물로부터 둘 이상의 층이 침착된 다층 복합 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다수의 이유로, 특히 미적인 이유, 부식 방지 및/또는 개선된 성능, 예컨대 내구성 및 물리적 손상으로부터의 보호를 위해 가전 제품, 자동차, 항공기 등에 코팅이 적용된다. 금속 기재의 내부식성을 개선하기 위해, 기재에 적용되는 코팅에 부식 억제제가 일반적으로 사용된다. 그러나, 건강 및 환경 문제를 고려하여 발전되는 정부 규정은 코팅 조성물 내의 특정 부식 억제제 및 다른 첨가제를 배제시키고 있으며, 이는 효과적인 코팅 조성물의 생산에 대해 과제를 남긴다.

[0003] 대안적인 부식 억제제를 사용하여 향상된 내부식성을 나타내는 적절한 경화성 필름-형성 조성물을 제공하는 것이 요망된다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은

[0005] (1) 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분; 및

[0006] (2) 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 4.5 중량% 리튬의 양으로 상기 경화성 필름-형성 조성물에 존재하는 리튬 실리케이트를 포함하는 부식 억제 성분

[0007] 을 포함하는 경화성 필름-형성 또는 코팅 조성물을 제공한다.

[0008] 상술한 경화성 필름-형성 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 금속 기재가 또한 제공된다.

[0009] 또한, (a) 금속 기재; (b) 상기 금속 기재에 적용된 상술한 경화성 필름-형성 조성물; 및 (c) 상기 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부(top)에 적용된 추가의 코팅층을 포함하는, 다층 코팅된 금속 기재가 제공된다.

[0010] 또한, (a) 금속 기재; (b) 상기 금속 기재에 적용된 제 1 경화성 필름-형성 조성물; 및 (c) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 제 2 경화성 필름-형성 조성물을 포함하는 다층 코팅된 금속 기재가 제공되며, 이때

[0011] 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물은

[0012] (1) 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분; 및

[0013] (2) 부식 억제 성분

[0014] 을 포함하고,

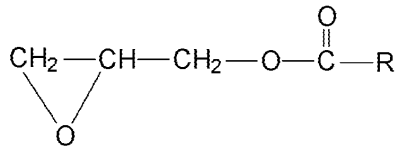
[0015] 제 2 경화성 필름-형성 조성물은

- [0016] (1) 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분과 동일하거나 상이한 경화성, 유기 필름-형성 결합제 성분; 및
- [0017] (2) 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 부식 억제 성분과 동일하거나 상이한 부식 억제 성분
- [0018] 을 포함하고,
- [0019] 상기 제 1 및 제 2 경화성 필름-형성 조성물 각각의 부식 억제 성분(2)은 독립적으로 (i) 리튬 실리케이트 및/또는 리튬 염을 포함하는 리튬 화합물; (ii) 산화 마그네슘 및/또는 (iii) 아졸을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 실시예 이외에 또는 달리 명시하지 않는 한, 물질의 양, 반응 시간 및 온도, 양의 비율, 분자량(수 평균 분자량("Mn") 또는 중량 평균 분자량("Mw")에 상관없이)과 같은 모든 수치 범위, 양, 값 및 백분율 및 명세서의 하기 부분에 있는 다른 것들은, "약"이라는 용어가 값, 양 또는 범위와 함께 명시적으로 나타나지 않을지라도, "약"이라는 단어에 의해 수식되는 것처럼 읽을 수 있다. 따라서, 반대로 언급되지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 설명된 수치 파라미터는, 본 발명에 의해 수득되는 목적하는 특성에 따라 변할 수도 있는 근사치이다. 적어도 특허청구범위의 범주에 대한 균등론의 적용을 제한하고자 하는 것은 아니지만, 각각의 수치 파라미터는 적어도, 일상적인 어림 기법 적용에 의해 보고된 유효숫자의 수치를 근거로 이해되어야 한다.
- [0021] 본 발명의 넓은 범주를 설명하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 구체적인 실시예에 설명된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고한다. 그러나, 임의의 수치 값은 본질적으로 그의 개별적인 시험 측정에서 발견되는 표준편차로부터 필수적으로 유래되는 특정 오차를 포함한다. 또한, 다양한 범위의 수치 범위가 본원에 기재될 때, 열거된 값을 포함하는 이들 값의 임의의 조합이 사용될 수 있는 것으로 고려된다.
- [0022] 본원에서 사용되는 복수의 지시 대상은 단수를 포함하고 그 반대도 마찬가지이다. 예를 들어, 본 발명은 "하나의" 리튬 실리케이트로 기술되었지만, 이러한 실리케이트의 혼합물을 포함하여 복수 개가 사용될 수 있다.
- [0023] 달리 명시되지 않는 한, 양에 대한 모든 수치 기준은 "중량"에 의한다. "당량"이란 용어는 특정 물질을 제조하는 데 사용되는 다양한 성분의 상대적인 양을 기준으로 계산된 값이며 특정 물질의 고형분을 기준으로 한다. 상대적인 양은 성분들로부터 제조된 중합체와 같은 물질의 이론적인 중량(g)를 나타내며, 생성된 중합체에 존재하는 특정 작용기의 이론적인 수를 나타낸다. 이론적인 중합체 중량을 작용기의 이론적인 당량 수로 나누어 상기 당량을 제공한다. 예를 들어, 우레탄 당량은 폴리우레탄 물질의 우레탄 기의 당량을 기준으로 한다.
- [0024] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 예비중합체, 올리고머, 및 단독중합체 및 공중합체 모두를 의미하며; 접두어 "폴리"는 2개 이상을 나타낸다.
- [0025] 또한, 분자량에 있어서, 수 평균(Mn) 또는 중량 평균(Mw)에 관계없이, 이들 양은 당업자에게 공지된 바와 같이 폴리스티렌을 표준으로 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정되며, 이는 US 4,739,019의 컬럼 4, 라인 2 내지 45에 기재되어 있다.
- [0026] 본원에서 조성물의 "수지 고형분의 총 중량을 기준으로" 또는 "유기 결합제 고형분의 총 중량을 기준으로"(이들은 서로 혼용되어 사용됨)는, 조성물의 형성 중에 첨가되는 성분의 양이, 조성물의 형성 중에 존재하는 가교-결합제 및 중합체를 포함하지만 임의의 물, 용매 또는 예를 들어 입체 장애 아민 안정화제, 광개시제, 안료 예컨대 체질 안료 및 충전제, 유동성 개질제, 촉매 및 자외선 흡수제와 같은 임의의 첨가제 고형분을 포함하지 않는 필름-형성 물질의 수지 고형분(비-휘발성 물질)의 총 중량을 기준으로 한다.
- [0027] 본원에 사용된 "열경화성" 및 "경화성"이라는 용어는 상호 교환적으로 사용될 수 있고, 경화 또는 가교-결합시 비가역적으로 "경화"되는 수지를 지칭하며, 이때 중합체 성분의 중합체 사슬은 공유 결합에 의해 함께 결합된다. 이러한 특성은 대개 예를 들어 열 또는 복사선에 의해 종종 유도되는 조성물 성분들의 가교 반응과 관련이 있다. 문헌[Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition., page 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books(1974)] 참조. 경화 또는 가교결합 반응은 또한 주위 조건 하에서 수행될 수 있다. 주위 조건이란 열 또는 다른 에너지의 도움 없이 예를 들어 오븐에서 베이킹되거나 강제 공기를 사용하지 않는 등 코팅이 열경화성 반응을 겪는 것을 의미한다. 일반적으로 주위 온도는, 일반적인 실내 온도인 22.2℃(72°F)와 같이, 15.6 내지 32.2℃(60 내지 90°F)의 범위이다. 열경화성 수지는, 경화되거나 가교결합되면, 열을 가할 때 용융되지 않으며 용매에 불용성이 된다.

- [0028] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 용매계 또는 수계일 수 있다. 상기 경화성 조성물은 (1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분을 포함한다. 또한, 유기 필름-형성 결합제 성분(1)은 전형적으로 (a) 반응성 작용기를 포함하는 수지 성분; 및 (b) 상기 수지 성분 (a) 내의 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제를 포함할 것이지만, 상기 필름-형성 결합제 성분은 부가적인 경화제와 가교되기보다는 자체적으로 가교될 수도 있다(즉, 자기 가교결합).
- [0029] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물의 유기 필름-형성 결합제 성분(1)에 사용되는 수지 성분 (a)는, 아크릴 중합체, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에터, 폴리티오에터, 폴리티오에스터, 폴리티올, 폴리엔, 폴리올, 폴리실란, 폴리실록산, 플루오로중합체, 폴리카보네이트 및 에폭시 수지 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 중합체성일 필요는 없는 이들 화합물은 당해 분야 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 필름-형성 결합제 상의 작용기는 카복실산 기, 아민 기, 에폭사이드 기, 하이드록실 기, 티올 기, 카바메이트 기, 아미드 기, 우레아 기, (메트)아크릴레이트 기, 스티렌 기, 비닐 기, 알릴 기, 알데하이드 기, 아세토아세테이트 기, 하이드라지드 기, 환형 카보네이트 기, 아크릴레이트 기, 말레산 기 및 머캡탄 기 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 필름-형성 결합제 상의 작용기는 경화제(b) 상의 작용기와 반응하거나 자기 가교결합될 수 있도록 선택된다.
- [0030] 적합한 아크릴 화합물은, 하나 이상의 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬 에스터의 공중합체를 임의적으로 하나 이상의 다른 중합가능한 에틸렌형 불포화 단량체와 함께 포함한다. 유용한 아크릴산 또는 메타크릴산 알킬 에스터는 알킬기에 1 내지 30개, 종종 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알킬 에스터를 포함한다. 비제한적인 예는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트를 포함한다. 적합한 다른 공중합가능한 에틸렌형 불포화 단량체는, 스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 비닐 방향족 화합물; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 니트릴; 비닐 및 비닐리텐 할라이드 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리텐 할라이드 및 비닐 에스터 예컨대 비닐 아세테이트를 포함한다.
- [0031] 아크릴 공중합체는 하이드록실 작용기를 포함할 수 있으며, 이는 종종 공중합체를 제조하는 데 사용되는 반응물에 하나 이상의 하이드록실 작용성 단량체를 포함시킴으로써 중합체에 혼입된다. 유용한 하이드록실 작용성 단량체는 하이드록시알킬 기에 전형적으로 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 카프로락톤과 하이드록시알킬 아크릴레이트의 하이드록시 작용성 부가물 및 상응하는 메타크릴레이트 뿐만 아니라 후술되는 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 포함한다. 아크릴 중합체는 또한 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 및 N-(알콕시메틸)메타크릴아미드로 제조될 수 있다.
- [0032] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체는 에틸렌형 불포화 에폭시 작용성 단량체 및 약 13 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 카복실산으로부터, 또는 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체, 및 상기 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체와 중합가능하지 않으며 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 에폭시 화합물로부터 제조될 수 있다.
- [0033] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 제조하기 위해 사용되는 유용한 에틸렌형 불포화 에폭시 작용성 단량체는, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에터, 메탈릴 글리시딜 에터, 에틸렌형 불포화 모노이소시아네이트와 하이드록시 작용성 모노에폭사이드(예컨대 글리시돌)의 1:1(몰) 부가물, 및 중합가능한 폴리카복실산(예컨대 말레산)의 글리시딜 에스터를 포함한다. (참고: 이들 에폭시 작용성 단량체는 또한 에폭시 작용성 아크릴 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다.) 카복실산의 예는 포화 모노카복실산(예컨대 이소스테아르산) 및 방향족 불포화 카복실산을 포함한다.
- [0034] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 제조하기 위해 사용되는 유용한 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체는 모노카복실산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산; 다이카복실산, 예컨대 이타콘산, 말레산 및 푸마르산; 및 다이카복실산의 모노에스터, 예컨대 모노부틸 말레이트 및 모노부틸 이타코네이트를 포함한다. 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체 및 에폭시 화합물은 전형적으로 1:1 당량비로 반응된다. 상기 에폭시 화합물은 상기 불포화 산 작용성 단량체와의 자유 라디칼-개시형 중합에 참여하는 에틸렌형 불포화기를 함유하지 않는다. 유용한 에폭시 화합물은 1,2-펜텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 종종 8 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 글리시딜 에스터 또는 에터, 예컨대 부틸 글리시딜 에터, 옥틸 글리시딜 에터, 페닐 글리시딜 에터 및 파라-(3급부틸) 페닐 글리시딜 에터를 포함한다. 특정 글리시딜 에스터는 하기 구조의 것을 포함한다:



[0035]

[0036]

상기 식에서, R은 약 4 내지 약 26개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이다. 전형적으로, R은 약 8 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 탄화수소 기, 예컨대 네오펜타노에이트, 네오헵타노에이트 또는 네오데카노에이트이다. 적합한 카복실산의 글리시딜 에스터는 각각 셀 케미칼 캄파니에서 상업적으로 입수가 가능한 버사트산(VERSATIC ACID) 911 및 카두라(CARDURA) E를 포함한다.

[0037]

카바메이트 작용기는, 아크릴 단량체를 메타크릴산의 카바메이트 작용성 알킬 에스터와 같은 카바메이트 작용성 비닐 단량체와 공중합시키거나 또는 하이드록시 작용성 아크릴 중합체를 저 분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써, 아크릴 중합체에 포함될 수 있으며, 예를 들어 트랜스카바모일화 반응을 통해 알콜 또는 글리콜 에터로부터 유도될 수 있다. 이 반응에서, 알콜 또는 글리콜 에터로부터 유도되는 저 분자량 카바메이트 작용성 물질은 아크릴 폴리올의 하이드록실 기와 반응되어 카바메이트 작용성 아크릴계 중합체 및 본래의 알콜 또는 글리콜 에터를 생성한다. 알콜 또는 글리콜 에터로부터 유도되는 저 분자량 카바메이트 작용성 물질은, 촉매의 존재 하에 알콜 또는 글리콜 에터를 우레아와 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 적합한 알콜은 저 분자량 지방족, 지환족, 및 방향족 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올, 및 3-메틸부탄올을 포함한다. 적합한 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 포함한다. 프로필렌 글리콜 메틸 에터 및 메탄올이 가장 빈번하게 사용된다. 당업자에게 공지된 다른 카바메이트 작용성 단량체가 또한 사용될 수 있다.

[0038]

아미드 작용기는, 적합하게는 중합체의 제조에서 작용성 단량체를 사용함에 의해, 또는 당업자에게 공지된 기법을 이용하여 다른 작용기를 아미도-기로 전환시킴에 의해 아크릴계 중합체로 도입될 수 있다. 마찬가지로, 입수 가능하다면 적합한 작용성 단량체를 사용하여 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여, 다른 작용기가 필요에 따라 혼입될 수 있다.

[0039]

아크릴 중합체는 수성 에멀전 중합 기술을 통해 제조되고 수성 코팅 조성물의 제조에 직접 사용되거나, 용매계 조성물의 유기 용액 중합 기술을 통해 제조될 수 있다. 산 또는 아민 기와 같은 염 형성이 가능한 기에 의한 유기 용액 중합을 통해 제조될 때, 이들 기의 염기 또는 산에 의한 중화시에, 상기 중합체는 수성 매질에 분산될 수 있다. 일반적으로, 당업자에게 공지된 양의 단량체를 이용하는 이러한 중합체를 제조하는 임의의 방법이 사용될 수 있다.

[0040]

경화성 필름-형성 조성물의 필름-형성 결합제 성분(1) 내의 수지 성분 (a)은, 아크릴 중합체 외에도, 알키드 수지 또는 폴리에스테릴 수 있다. 이런 중합체는 다가 알콜 및 폴리카복실산의 축합에 의해 공지의 방식으로 제조될 수 있다. 적합한 다가 알콜은, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥실렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올 프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 적합한 폴리카복실산은 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 및 트라이멜리트산을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 전술된 폴리카복실산 외에, 산의 작용성 균등물 예컨대 무수물 (존재하는 경우) 또는 산의 저급 알킬 에스터 예컨대 메틸 에스터가 사용될 수 있다. 공기 건조 알키드 수지를 제조하는 것이 바람직한 경우, 적합한 건조성 지방산이 사용될 수 있으며, 예를 들어 아마씨유, 콩기름, 톨유, 탈수된 피마자유 또는 텅(tung) 오일로부터 유도된 것들이 포함될 수 있다.

[0041]

마찬가지로, 폴리아미드는 폴리산 및 폴리아민을 이용하여 제조될 수 있다. 적합한 폴리산은 상기 열거된 것들을 포함하며 폴리아민은 에틸렌 다이아민, 1,2-다이아미노프로판, 1,4-다이아미노부탄, 1,3-다이아미노펜탄, 1,6-다이아미노헥산, 2-메틸-1,5-펜탄 다이아민, 2,5-다이아미노-2,5-다이메틸헥산, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트라이메틸-1,6-다이아미노-헥산, 1,11-다이아미노운데칸, 1,12-다이아미노도데칸, 1,3- 및/또는 1,4-사이클로헥산 다이아민, 1-아미노-3,3,5-트라이메틸-5-아미노메틸-사이클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루일렌 다이아민, 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄 및 3,3'-다이알킬-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄(예컨대, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄 및 3,3'-다이에틸-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄), 2,4- 및/또는 2,6-다이아미노톨루엔 및 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다.

[0042] 카바메이트 작용기는, 폴리에스터 또는 폴리아미드를 형성하는 데 사용되는 폴리산 및 폴리올/폴리아민과 반응할 수 있는 하이드록시알킬 카바메이트를 먼저 형성함으로써 폴리에스터 또는 폴리아미드에 혼입될 수 있다. 상기 하이드록시알킬 카바메이트는 중합체 상의 산 작용기와 축합되어 말단 카바메이트 작용기를 생성한다. 카바메이트 작용기는 또한, 카바메이트 기의 아크릴 중합체로의 혼입과 관련하여 상기 기재된 것과 유사한 트랜스카바모일화 방법을 통해, 폴리에스터 상의 말단 하이드록실 기를 저 분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써 폴리에스터에 혼입되거나, 이소시아산을 하이드록실 작용성 폴리에스터와 반응시킴으로써 혼입될 수 있다.

[0043] 상기 나열된 아민, 아미드, 티올, 우레아 또는 다른 것들과 같은 다른 작용기는, 입수가능하다면 적절한 작용성 반응물을 사용하거나 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 원하는 작용기를 생성하기 위해 필요에 따라 폴리아미드, 폴리에스터 또는 알키드 수지에 혼입될 수 있다. 이러한 기술은 당업자에게 공지되어 있다.

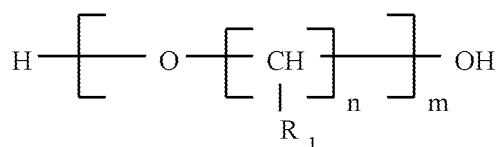
[0044] 또한, 경화성 필름-형성 조성물의 필름-형성 결합제 성분(1) 내의 수지 성분 (a)로서 폴리우레탄이 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 폴리우레탄 중에는, 일반적으로, OH/NCO 당량비가 1:1 초과가 되도록 하여 유리 하이드록실 기가 생성물에 존재하도록, 폴리에스터 폴리올 또는 아크릴 폴리올 예컨대 전술된 것들을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 제조되는 다가 폴리올이 있다. 폴리우레탄 폴리올을 제조하기 위해 사용되는 유기 폴리이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이들 둘의 혼합물일 수 있다. 다이이소시아네이트 대신 또는 다이이소시아네이트와 함께 고급 폴리이소시아네이트가 사용될 수 있지만, 다이이소시아네이트가 전형적으로 사용된다. 적합한 방향족 다이이소시아네이트의 예는 4,4'-다이페닐메탄 다이이소시아네이트 및 톨루엔 다이이소시아네이트이다. 적합한 지방족 다이이소시아네이트의 예는 직쇄 지방족 다이이소시아네이트, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트이다. 또한, 지환족 다이이소시아네이트가 사용될 수 있다. 예로는 이소포론 다이이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실 이소시아네이트)가 포함된다. 적합한 고급 폴리이소시아네이트의 예는, 1,2,4-벤젠 트라이이소시아네이트 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트 및 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트 또는 이소포론 다이이소시아네이트를 기초로 하는 이소시아네이트 삼량체이다. 폴리에스터와 마찬가지로, 폴리우레탄은 미반응 카복실산 기로 제조될 수 있으며, 이는 아민과 같은 염기로 중화시 수성 매질 내로의 분산을 허용한다.

[0045] 말단 및/또는 측부 카바메이트 작용기는, 말단/측부 카바메이트 기를 함유하는 중합체성 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 폴리우레탄에 혼입될 수 있다. 다르게는, 카바메이트 작용기는, 폴리이소시아네이트와 폴리올 및 하이드록시알킬 카바메이트 또는 이소시아산을 별도의 반응물로서 반응시킴으로써 폴리우레탄에 혼입될 수 있다. 카바메이트 작용기는 또한, 카바메이트기를 아크릴 중합체에 혼입시키는 것과 관련하여 전술한 것과 유사한 트랜스카바모일화 방법을 통해, 하이드록실 작용성 폴리우레탄을 저 분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 또한, 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄은 하이드록시알킬 카바메이트와 반응하여 카바메이트 작용성 폴리우레탄을 생성할 수 있다.

[0046] 상기 나열된 아미드, 티올, 우레아 또는 다른 것들과 같은 다른 작용기는 필요에 따라, 입수가능하다면 적절한 작용성 반응물을 사용하여 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 원하는 폴리우레탄에 혼입되어 원하는 작용기를 생성할 수 있다. 이러한 기술은 당업자에게 공지되어 있다.

[0047] 폴리에터 폴리올의 예는 폴리알킬렌 에터 폴리올이며, 이는 하기 구조식을 갖는 것을 포함한다:

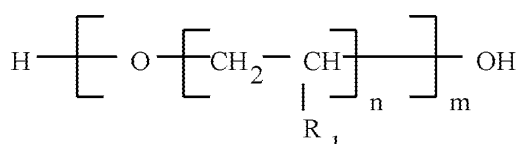
[0048] (i)



[0049]

[0050] 또는

[0051] (ii)



[0052]

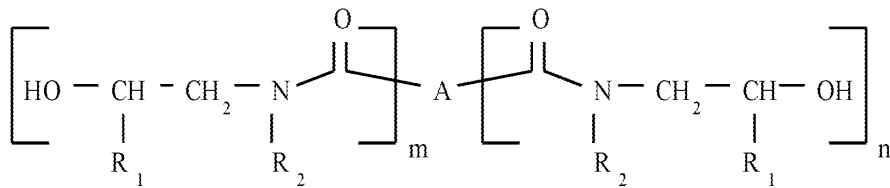
- [0053] 상기 식에서, 치환기 R_1 은, 혼합된 치환기들을 비롯한, 수소 또는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 저급 알킬이고, n 은 전형적으로 2 내지 6이고, m 은 8 내지 100 이상이다.
- [0054] 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 폴리(옥시테트라에틸렌) 글리콜, 폴리(옥시-1,2-프로필렌) 글리콜, 및 폴리(옥시-1,2-부틸렌) 글리콜이 포함된다.
- [0055] 다양한 폴리올, 예를 들면, 다이올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 비스페놀 A 등, 또는 다른 고급 폴리올, 예컨대 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등의 옥시알킬화로부터 형성된 폴리에터 폴리올이 또한 유용하다. 기재된 바와 같이 사용될 수 있는 고급 작용기의 폴리올은 수크로즈 또는 소르비톨과 같은 화합물의 옥시알킬화에 의해 제조될 수 있다. 하나의 통상적으로 이용되는 옥시알킬화 방법은 산성 또는 염기성 촉매의 존재 하에서의 폴리올과 알킬렌 옥사이드(예를 들면, 프로필렌 또는 에틸렌 옥사이드)의 반응이다. 특정 폴리에터는 인비스타(Invista)로부터 입수가 가능한 테라탄(TERATHANE) 및 테라콜(TERACOL)이라는 명칭으로 판매되는 것들 및 라이온텔 케미칼 캄파니(Lyondell Chemical Co.)로부터 입수가 가능한 폴리멕(POLYMEG)을 포함한다.
- [0056] 측부 카바메이트 작용기는 트랜스카바모일화 반응에 의해 폴리에터에 혼입될 수 있다. 산, 아민, 에폭사이드, 아마이드, 티올 및 우레아와 같은 다른 작용기는 필요에 따라, 입수가 가능하다면 적절한 작용성 반응물을 사용하여 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 폴리에터에 혼입되어 원하는 작용기를 수득할 수 있다. 적합한 아민 작용성 폴리에터의 예로는 헨츠만 코포레이션으로부터 입수가 가능한 제파민이라는 명칭으로 시판되는 것들, 예컨대 폴리에터 작용성 다이아민인 제파민(JEFFAMINE) D2000을 포함한다.
- [0057] 수지 성분 (a)으로서 사용하기에 적합한 에폭시 작용성 중합체는, 폴리에폭사이드, 및 알콜성 하이드록실기-함유 물질 및 페놀성 하이드록실기-함유 물질로부터 선택된 폴리하이드록실기-함유 물질을 함께 반응시켜 폴리에폭사이드의 사슬을 연장하거나 분자량을 구축함으로써 연장된 폴리에폭사이드 사슬을 포함할 수 있다.
- [0058] 사슬 연장된 폴리에폭사이드는 전형적으로, 폴리에폭사이드 및 폴리하이드록실기-함유 물질을 용매 없이 또는 메틸 이소부틸 케톤 및 메틸 아밀 케톤을 비롯한 케톤, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족, 및 다이에틸렌 글리콜의 다이메틸 에터와 같은 글리콜 에터 등의 불활성 유기 용매의 존재하에 함께 반응시킴으로써 제조된다. 상기 반응은 일반적으로 에폭시기-함유 수지 반응 생성물이 얻어질 때까지 약 80°C 내지 160°C의 온도에서 약 30 분 내지 180분 동안 수행된다.
- [0059] 반응물들의 당량비, 즉, 에폭시:폴리하이드록실기-함유 물질은 전형적으로 약 1.00:0.75 내지 1.00:2.00이다.
- [0060] 폴리에폭사이드는 정의상 적어도 2개의 1,2-에폭시 기를 갖는다. 일반적으로 폴리에폭사이드의 에폭시 당량은 100 내지 약 2000, 전형적으로는 약 180 내지 500이다. 에폭시 화합물은 포화 또는 불포화, 환형 또는 비환형, 지방족, 지환족, 방향족 또는 헤테로환형일 수 있다. 이들은 할로젠, 하이드록실 및 에터 기와 같은 치환기를 함유할 수 있다.
- [0061] 폴리에폭사이드의 예는, 1보다 크고 통상적으로 약 2인 1,2-에폭시 당량을 갖는 것들(즉, 분자 당 평균 2개의 에폭사이드 기를 갖는 폴리에폭사이드)이다. 가장 일반적으로 사용되는 폴리에폭사이드는 환형 폴리올의 폴리글리시딜 에터, 예를 들어 다가 페놀(예컨대 비스페놀 A, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 벤젠다이메탄올, 플로로글루시놀 및 카테콜)의 폴리글리시딜 에터; 또는 다가 알콜(예컨대 지환족 폴리올, 특히 사이클로지방족 폴리올 예컨대 1,2-사이클로헥산 다이올, 1,4-사이클로헥산 다이올, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시사이클로헥실)에탄, 2-메틸-1,1-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-3급부틸사이클로헥실)프로판, 1,3-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산 및 1,2-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산)의 폴리글리시딜 에터이다. 지방족 폴리올의 예는 특히 트라이메틸펜타다이올 및 네오펜틸 글리콜을 포함한다.
- [0062] 폴리에폭사이드의 분자량을 연장시키거나 증가시키는 데 사용되는 폴리하이드록실 기-함유 물질은 추가로 상기 개시된 임의의 것과 같은 중합체성 폴리올일 수 있다. 본 발명은, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 글리세롤, 노볼락 등의 다이글리시딜 에터와 같은 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 예시적인 적합한 폴리에폭사이드는 US 4,681,811의 컬럼 5, 라인 33 내지 58에 기재되어 있으며, 이 인용된 부분을 본원에 참고로 인용한다.
- [0063] 에폭시 작용성 필름-형성 중합체는 대안적으로, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에터 및 메트알릴 글리시딜 에터와 같은 에폭시 작용성 단량체로 제조된 아크릴계 중합체일 수 있다. 글리시딜 알콜 또는 글리시딜 아민으로 제조되거나 에피할로히드린과 반응되는 폴리에스터, 폴리우레탄 또는 폴리아미드가 또한 적합한 에폭시 작용성 수지이다. 에폭사이드 작용기는, 수지상의 하이드록실기를 알칼리 존재하에 에

피클로로히드린 또는 다이클로로히드린과 같은 에피할로히드린 또는 다이할로히드린과 반응시킴으로써 수지에 혼입될 수 있다.

- [0064] 적합한 플루오로중합체의 비제한적 예로는 아사히 글래스 컴파니(Asahi Glass Company)로부터 루미플론(LUMIFLON)이라는 명칭으로 시판되는 플루오로에틸렌-알킬 비닐 에터 교대 공중합체(예컨대, US 4,345,057에 기재된 것); 미네소타주 세인트 폴의 3M으로부터 플루오라드(FLUORAD)라는 명칭으로 시판되는 플루오로지방족 중합체성 에스터; 및 퍼플루오르화된 하이드록실 작용성(메트)아크릴레이트 수지를 포함한다.
- [0065] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물의 필름-형성 결합제 성분(1)에 사용하기 적합한 경화제(b)는, 아미노플라스트, 폴리이소시아네이트 예컨대 차단된 이소시아네이트, 폴리에폭사이드, 베타-하이드록시알킬아미드, 폴리산, 유기금속성 산-작용성 물질, 폴리아민, 폴리아미드, 폴리설파이드, 폴리티올, 폴리엔 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리올, 폴리실란 및 이들 중 임의의 것의 혼합물을 포함하며, 이들 물질 중 임의의 것에 대해 당업계에 공지된 것을 포함한다. 본원에서 용어 "경화제" "가교결합제" 및 "가교제"는 상호교환적으로 사용된다.
- [0066] 유용한 아미노플라스트는 포름알데하이드와 아민 또는 아미드의 축합 반응으로부터 수득될 수 있다. 아민 또는 아미드의 비-제한적 예로는 멜라민, 우레아 및 벤조구아나민이 포함된다.
- [0067] 알콜과 포름알데하이드와 멜라민, 우레아 또는 벤조구아나민의 반응으로부터 수득된 축합 생성물이 가장 일반적 이지만, 다른 아민 또는 아미드와의 축합물이 사용될 수 있다. 포름알데하이드가 가장 일반적으로 사용되는 알데하이드이지만, 아세트알데하이드, 크로톤 알데하이드 및 벤즈알데하이드와 같은 다른 알데하이드도 사용할 수 있다.
- [0068] 아미노플라스트는 이미노 및 메틸올 기를 함유할 수 있다. 특정 예에서, 메틸올 기의 적어도 일부가 경화 반응을 개질시키기 위해 알콜에 의해 에터화될 수 있다. 메탄올, 에탄올, n-부틸 알콜, 이소부탄올 및 헥산올과 같은 임의의 1가 알콜이 이러한 목적으로 사용될 수 있다. 적합한 아미노플라스트 수지의 비제한적인 예는 올넥스(Allnex)에서 상표명 사이멜(CYMEL)로, 또한 이네오스(Ineos)에서 상표명 레지멘(RESIMENE)으로 상업적으로 입수가능하다.
- [0069] 사용하기에 적합한 다른 가교결합제는 폴리이소시아네이트 가교결합제를 포함한다. 본원에 사용된 "폴리이소시아네이트"라는 용어는 차단된(또는 캡핑된) 폴리이소시아네이트뿐만 아니라 차단되지 않은 폴리이소시아네이트를 포함하는 것으로 의도된다. 폴리이소시아네이트는 지방족, 방향족 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 다아이스시아네이트의 이소시아누레이드와 같은 고급 폴리이소시아네이트가 종종 사용되지만, 다이이소시아네이트가 또한 사용될 수 있다. 이소시아네이트 예비중합체 예를 들어 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물이 또한 사용될 수 있다. 폴리이소시아네이트 가교결합제의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0070] 폴리이소시아네이트는 다양한 이소시아네이트-함유 물질로부터 제조될 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예로는 톨루엔 다이이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 다이이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트의 이성질체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 테트라메틸 자일렌 다이이소시아네이트 및 4,4'-다이페닐메틸렌 다이이소시아네이트와 같은 다이이소시아네이트로부터 제조되는 삼량체를 포함한다. 또한, 폴리에스터 폴리올과 같은 다양한 폴리올의 차단된 폴리이소시아네이트 예비중합체가 또한 사용될 수 있다.
- [0071] 이소시아네이트 기는 원하는 바에 따라 캡핑되거나 캡핑되지 않을 수 있다. 폴리이소시아네이트가 차단되거나 캡핑되는 경우, 당업자에게 공지된 임의의 적합한 지방족, 지환족 또는 방향족 알킬 모노알콜 또는 페놀계 화합물이 폴리이소시아네이트를 위한 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 차단제의 예는 상승된 온도에서 차단되지 않는 물질, 예를 들면 저급 지방족 알콜 예컨대 메탄올, 에탄올 및 n-부탄올; 지환족 알콜 예컨대 사이클로헥산올; 방향족-알킬 알콜 예컨대 페닐 카비놀 및 메틸페닐 카비놀; 및 페놀계 화합물 예컨대 페놀 자체 및 치환된 페놀(이때 치환체는 코팅 작용에 영향을 미치지 않음) 예컨대 크레졸 및 니트로페놀을 포함한다. 글리콜 에터가 또한 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 부틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에터, 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 포함한다. 다른 적합한 캡핑제는, 메틸 에틸 케톡심, 아세톤 옥심 및 사이클로헥사논 옥심과 같은 옥심, 엠실론-카프로락탐과 같은 락탐, 다이메틸 피라졸과 같은 피라졸 및 다이부틸 아민과 같은 아민을 포함한다.
- [0072] 폴리에폭사이드는 카복실산 기 및/또는 아민 기를 갖는 중합체에 적합한 경화제이다. 적합한 폴리에폭사이드의 예는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-메틸) 아디페이트와 같은 저 분자량 폴리에폭사이드를 포함한다. 다가 페놀 및 상술한 알콜의 폴리글리시딜 에

터를 포함하는 고 분자량의 폴리에폭사이드가 또한 가교결합제로서 적합하다.

[0073] 베타-하이드록시알킬아미드는 카복실산 기를 갖는 중합체에 적합한 경화제이다. 베타-하이드록시알킬아미드는 하기 구조식으로 나타낼 수 있다:



[0074]

[0075] 상기 식에서,

[0076] R₁은 H 또는 C₁ 내지 C₅ 알킬이고;

[0077] R₂는 H, C₁ 내지 C₅ 알킬, 또는 $\text{HO} - \underset{\text{R}_1}{\text{CH}} - \text{CH}_2 -$ 이고, 이때 R₁은 상기한 바와 같고;

[0078] A는 결합, 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 탄화수소 라디칼을 포함하는 포화, 불포화 또는 방향족 탄화수소로부터 유도된 다가 유기 라디칼이고;

[0079] m은 1 또는 2이고;

[0080] n은 0 또는 2이고;

[0081] m+n은 2 이상이며, 통상적으로 2 내지 4의 범위이다.

[0082] 가장 흔히 A는 C₂ 내지 C₁₂ 2가 알킬렌 라디칼이다.

[0083] 폴리산, 특히 폴리카복실산은 에폭시 작용기를 갖는 중합체에 적합한 경화제이다. 적합한 폴리카복실산의 예는 아디프산, 숙신산, 세바스산, 아젤라산 및 도데칸디오산을 포함한다. 다른 적합한 폴리산 가교결합제는, 적어도 하나의 카복실산 기를 함유하는 에틸렌형 불포화 단량체 및 카복실산 기가 없는 적어도 하나의 에틸렌형 불포화 단량체로부터 제조된 산-함유 아크릴계 중합체를 포함한다. 이러한 산 작용성 아크릴계 중합체는 30 내지 150의 범위의 산가를 가질 수 있다. 산 작용기-함유 폴리에스테르가 또한 사용될 수 있다. 지방족 폴리올과 지방족 및/또는 방향족 폴리카복실산 또는 무수물의 축합을 기초로 하는 저 분자량 폴리에스테르 및 반-산 에스테르가 사용될 수 있다. 적합한 지방족 폴리올의 예로는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 트라이메틸올 프로판, 다이-트라이메틸올 프로판, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 펜타에리트리톨 등이 포함된다. 폴리카복실산 및 무수물은 특히 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 무수 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 클로렌드산 무수물 등을 포함할 수 있다. 산 및/또는 무수물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 상기 언급된 폴리산 가교결합제는 본원에 참고로 인용된 US 4,681,811의 컬럼 6, 라인 45 내지 컬럼 9, 라인 54에 더 상세히 기재되어 있다.

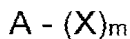
[0084] 적합한 폴리아민 가교결합제의 비제한적 예는, 질소 원자에 결합된 라디칼이 포화 또는 불포화, 지방족, 지환족, 방향족, 방향족-치환된-지방족, 지방족-치환된-방향족 및 헤테로환형일 수 있는 1급 또는 2급 다이아민 또는 폴리아민이 포함된다. 적합한 지방족 및 지환족 다이아민의 비제한적인 예로는 1,2-에틸렌 다이아민, 1,2-프로필렌 다이아민, 1,8-옥탄 다이아민, 이소포론 다이아민, 프로판-2,2-사이클로헥실 아민 등이 포함된다. 적합한 방향족 다이아민의 비제한적 예는 페닐렌 다이아민 및 톨루엔 다이아민 예를 들어 o-페닐렌 다이아민 및 p-톨릴렌 다이아민을 포함한다. 다핵 방향족 다이아민 예컨대 4,4'-바이페닐 다이아민, 메틸렌 다이아닐린 및 모노클로로메틸렌 다이아닐린이 또한 적합하다.

[0085] 적합한 지방족 다이아민의 예로는 비제한적으로 에틸렌 다이아민, 1,2-다이아미노프로판, 1,4-다이아미노부탄, 1,3-다이아미노펜탄, 1,6-다이아미노헥산, 2-메틸-1,5-펜탄 다이아민, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트라이메틸-1,6-다이아미노-헥산, 1,11-다이아미노운데칸, 1,12-다이아미노도데칸, 1,3- 및/또는 1,4-사이클로헥산 다이아민, 1-아미노-3,3,5-트라이메틸-5-아미노메틸-사이클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루일렌 다이아민, 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄 및 3,3'-다이알킬-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄(예

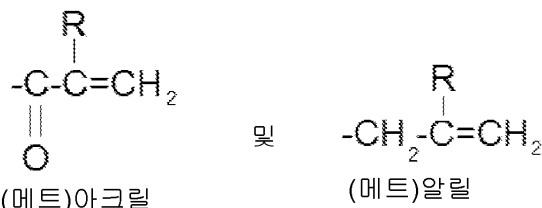
컨대, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄 및 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄), 2,4- 및/또는 2,6-다이아미노톨루엔 및 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 지환족 다이아민은 제프링크(JEFFLINK)TM 754와 같은 제프링크라는 상품명으로 헌츠만 코퍼레이션(Huntsman Corporation)(텍사스주 휴스턴 소재)으로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer Material Science)로부터 입수가 가능한 데스모펜(DESMPHEN) NH 1520 및/또는 도르프 케탈(Dorf Ketal)로부터 입수가 가능한 클리어링크(CLEARLINK) 1000(2급 지방족 다이아민)과 같은 추가의 지방족 환형 폴리아민이 또한 사용될 수 있다. 이소포론 다이아민과 아크릴로니트릴의 반응 생성물인 폴리클리어(POLYCLEAR) 136(바스프(BASF)/한센 그룹 엘엘씨(Hansen Group LLC)에서 입수가 가능)도 적합하다. 다른 예시적인 적합한 폴리아민은 US 4,046,729의 컬럼 6, 라인 61 내지 컬럼 7, 라인 26 및 US 3,799,854의 컬럼 3, 라인 13 내지 50에 기재되어 있으며, 이들 인용된 부분을 본원에 참고로 인용한다. 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 입수가 가능한 안카민(ANCAMINE) 폴리아민과 같은 추가적인 폴리아민이 또한 사용될 수 있다.

[0086] 적합한 폴리아미드는 당업계에 공지된 임의의 것, 예를 들어, 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 안카미드(ANCAMIDE) 폴리아미드를 포함한다.

[0087] 적합한 폴리엔은 하기 화학식으로 표시되는 것들을 포함할 수 있다:



[0089] 상기 식에서, A는 유기 잔기이고, X는 올레핀형 불포화 잔기이고, m은 2 이상, 전형적으로 2 내지 6이다. X의 예는 하기 구조식의 기이다:



[0091] 상기 식에서, 각각의 R은 H 및 메틸로부터 선택된 라디칼이다.

[0092] 폴리엔은, 복사선 노출에 의해 중합가능한 올레핀형 이중 결합을 분자 내에 갖는 화합물 또는 중합체일 수 있다. 이러한 물질의 예로는 (메트)아크릴-작용성(메트)아크릴 공중합체, 에폭시 수지(메트)아크릴레이트, 폴리에스터 (메트)아크릴레이트, 폴리에터(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 아미노(메트)아크릴레이트, 실리콘(메트)아크릴레이트, 및 펄라민(메트)아크릴레이트가 있다. 이들 화합물의 수 평균 분자량(Mn)은 종종 약 200 내지 10,000이다. 상기 분자는 종종, 복사선 노출에 의해 중합가능한 평균 2 내지 20개의 올레핀형 이중 결합을 함유한다. 각 경우에 지방족 및/또는 사이클로지방족 (메트)아크릴레이트가 종종 사용된다. (사이클로)지방족 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 (사이클로)지방족 폴리에스터 (메트)아크릴레이트가 특히 적합하다. 결합체는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0093] 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트의 특정 예는, 폴리이소시아네이트 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트 및/또는 이소포론 다이이소시아네이트(이소시아누레이드 및 이의 바이우렛 유도체 포함)와 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 예컨대 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 및/또는 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트의 반응 생성물이다. 폴리이소시아네이트는 1:1의 당량비로 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트와 반응할 수 있거나 1보다 큰 NCO/OH 당량비로 반응하여 NCO-함유 반응 생성물을 형성할 수 있으며, 이는 이어서 폴리올 예를 들어 다이올 또는 트라이올 예컨대 1,4-부탄 다이올, 1,6-헥산 다이올 및/또는 트라이메틸올 프로판에 의해 사슬 연장될 수 있다. 폴리에스터 (메트)아크릴레이트의 예는 (메트)아크릴산 또는 무수물과 폴리올 예컨대 다이올, 트라이올 및 알킬화된 폴리올 예컨대 프로폭실화된 다이올 및 트라이올의 반응 생성물이다. 폴리올의 예는 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 네오펜틸 글리콜, 트라이메틸올 프로판, 펜타에리트리톨 및 프로폭실화된 1,6-헥산 다이올을 포함한다. 폴리에스터 (메트)아크릴레이트의 특정 예는 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트이다.

[0094] (메트)아크릴레이트 이외에, (메트)알릴 화합물 또는 중합체가 단독으로 또는 (메트)아크릴레이트와 조합되어

사용될 수 있다. (메트)알릴 물질의 예는 폴리알릴 에터 예컨대 1,4-부탄 다이올의 다이알릴 에터 및 트라이메틸을 프로판의 트라이알릴 에터이다. 다른 (메트)알릴 물질의 예는 (메트)알릴 기를 함유하는 폴리우레탄이다. 예를 들어 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트 및/또는 이소포론 다이이소시아네이트(이소시아누레이트 및 이의 바이우렛 유도체 포함)와 같은 폴리이소시아네이트와, 1,4-부탄 다이올의 모노알릴 에터 및 트라이메틸을 프로판의 다이알릴에터와 같은 하이드록실-작용성 알릴 에터와의 반응 생성물이다. 폴리이소시아네이트는 1:1의 당량비로 하이드록실-작용성 알릴 에터와 반응할 수 있거나 1보다 큰 NCO/OH 당량비와 반응하여 NCO-함유 반응 생성물을 형성할 수 있으며, 이는 이어서 폴리올 예를 들어 다이올 또는 트라이올 예컨대 1,4-부탄 다이올, 1,6-헥산 다이올 및/또는 트라이메틸을 프로판에 의해 사슬 연장될 수 있다.

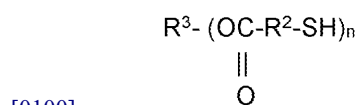
[0095] 본원에 사용된 용어 "폴리티올 작용성 물질"은 2개 이상의 티올 작용기(SH)를 함유하는 다작용성 물질을 의미한다. 경화성 필름-형성 조성물을 형성하는 데 사용하기에 적합한 폴리티올 작용성 물질은 많으며 매우 다양할 수 있다. 이러한 폴리티올 작용성 물질은 당업계에 공지된 것들을 포함할 수 있다. 적합한 폴리티올 작용성 물질의 비제한적인 예는 2개 이상의 티올 기를 갖는 폴리티올(화합물 및 중합체 포함)을 포함할 수 있다. 폴리티올은, 에터 결합(-O-), 설파이드 결합(-S-)(폴리설파이드 결합(-S_x-)(여기서 x는 2 이상, 예컨대 2 내지 4임) 포함) 및 이들 결합의 조합을 가질 수 있다.

[0096] 본 발명에 사용하기 위한 폴리티올은 하기 화학식의 물질을 포함한다:



[0098] 상기 식에서, R¹은 다가 유기 잔기이고, n은 2 이상, 전형적으로 2 내지 6의 정수이다.

[0099] 적합한 폴리티올의 비제한적인 예는, 화학식 HS-R²-COOH의 티올-함유 산(여기서 R²는 유기 잔기임)과 구조식 R³-(OH)_n의 폴리하이드록시 화합물(여기서 R³은 유기 잔기이고 n은 2 이상, 전형적으로 2 내지 6이다)의 에스터를 포함한다. 이들 성분은 적절한 조건하에서 반응되어 하기 구조식을 갖는 폴리티올을 제공할 수 있다:



[0101] 상기 식에서, R², R³ 및 n은 상기 정의된 바와 같다.

[0102] 티올-함유 산의 예는, 티오글리콜산(HS-CH₂COOH), α-머캅토프로피온산(HS-CH(CH₃)-COOH) 및 β-머캅토프로피온산(HS-CH₂CH₂COOH)이며, 폴리하이드록시 화합물의 예는 글리콜, 트라이올, 테트롤, 펜타올, 헥사올 및 이들의 혼합물이다. 적합한 폴리티올의 다른 비제한적인 예는 에틸렌 글리콜 비스(티오글리콜레이트), 에틸렌 글리콜 비스(β-머캅토프로피오네이트), 트라이메틸올프로판 트리스(티오글리콜레이트), 트라이메틸올프로판 트리스(β-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(β-머캅토프로피오네이트) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0103] 경화제로서 유용한 적합한 폴리산 및 폴리올은, 폴리에스터의 제조를 위해 본원에 기술된 것과 같은 당업계에 공지된 임의의 것을 포함한다.

[0104] 가교결합제의 적절한 혼합물이 또한 본 발명에 사용될 수 있다. 경화성 필름-형성 조성물 중의 가교결합제의 양은 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 일반적으로 5 내지 75 중량%의 범위이다. 예를 들어, 최소량의 가교결합제는 5 중량% 이상, 종종 10 중량% 이상, 보다 종종 15 중량% 이상일 수 있다. 가교결합제의 최대 양은 75 중량%, 더욱 종종 60 중량% 또는 50 중량%일 수 있다. 가교결합제의 범위는 예를 들어 5 내지 50 중량%, 5 내지 60 중량%, 10 내지 50 중량%, 10 내지 60 중량%, 10 내지 75 중량%, 15 내지 50 중량%, 15 내지 60 중량%, 및 15 내지 75 중량%를 포함할 수 있다.

[0105] 상기 수지 성분 (a)는 에폭사이드 작용기를 포함할 수 있고, 상기 경화제 성분 (b)는 아민 작용기를 포함할 수 있다.

[0106] 본 발명의 조성물은 (2) 리튬 실리케이트(예컨대 리튬 오르쏘실리케이트(Li₄SiO₄) 및/또는 리튬 메타실리케이트(Li₂SiO₃))를 포함하는 부식 억제 성분을 추가로 포함한다. 부식 억제 성분(2)는 산화 마그네슘(MgO) 및 아줄 중

적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

- [0107] 임의의 수평균 입자 크기를 갖는 임의의 MgO가 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 수평균 입자 크기는 후술하는 바와 같이 투과 전자 현미경("TEM") 이미지의 현미경 사진을 육안으로 검사함으로써 결정될 수 있다. 예를 들어, MgO는 평균 입자 크기를 기준으로 할 때 0.5 내지 50 마이크론 또는 1 내지 15 마이크론과 같은 마이크론 크기일 수 있다. 대안적으로, MgO는 평균 입자 크기를 기준으로 10 내지 499 나노미터 또는 10 내지 100 나노미터와 같은 나노 크기일 수 있다. 이들 입자 크기는 경화성 필름-형성 조성물 내로 혼입될 때의 MgO의 입자 크기를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 다양한 코팅 제조 방법은, 평균 입자 크기를 증가시키는 MgO 입자 응집을 일으키거나, 또는 평균 입자 크기를 감소시킬 수 있는 전단 또는 기타 작용을 일으킬 수 있다. MgO는 많은 공급처부터 상업적으로 입수가능하다.
- [0108] 부식 억제 성분(2)에는 초미세 MgO 입자가 사용될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "초미세"는 B.E.T. 비표면적 이그램 당 적어도 10 평방미터, 예컨대 이그램 당 30 내지 500 평방미터, 또는 경우에 따라 이그램 당 80 내지 250 평방미터인 입자를 나타낸다. 본원에 사용된 "BET 비표면적"이란 용어는 논문 [The Journal of the American Chemical Society, 60, 309(1938)]에 기재된 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법에 기초하여 ASTM D 3663-78 표준에 따라 질소 흡착에 의해 결정된 비표면적을 나타낸다.
- [0109] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 200 나노미터 이하, 예를 들어 100 나노미터 이하, 또는 예를 들어 5 내지 50 나노미터의 계산된 등가 구경을 갖는 MgO 입자를 포함할 수 있다. 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 계산된 등가 구경은 하기 식에 따라 B.E.T. 비표면적으로부터 결정될 수 있다:
- [0110]
$$\text{직경(나노미터)} = 6000 / [\text{BET}(\text{m}^2/\text{g}) * \rho(\text{g}/\text{cm}^3)].$$
- [0111] 종종, MgO 입자는, 투과 전자 현미경("TEM")의 현미경 사진을 육안 검사하고, 이미지에서 입자의 직경을 측정하고, TEM 이미지의 배율을 기준으로 측정된 입자의 평균 1차 입자 크기를 계산하여 결정할 때, 100 나노미터 이하, 예를 들어 50 나노미터 이하 또는 25 나노미터 이하의 평균 1차 입자 크기를 갖는다. 당업자는 이러한 TEM 이미지를 준비하고 배율에 기초하여 1차 입자 크기를 결정하는 방법을 이해할 것이다. 입자의 1차 입자 크기는 입자를 완전히 둘러싸는 최소 직경의 구경을 나타낸다. 본원에 사용된 "1차 입자 크기"라는 용어는, 2개 이상의 개별 입자들의 응집과 반대되는, 개별 입자의 크기를 나타낸다.
- [0112] MgO 입자의 형상(또는 형태)은 다양할 수 있다. 예를 들어, 일반적으로 구형 형태뿐만 아니라 입방형, 판형, 다각형 또는 침상(세장형 또는 섬유형) 입자가 사용될 수 있다. 상기 입자는 중합체 겔에서 완전히 덮이거나 중합체 겔에서 전혀 덮이지 않거나 부분적으로 중합체 겔로 덮일 수 있다. 중합체 겔로 부분적으로 덮인다는 것은, 입자의 적어도 일부분이 그 위에 침착된 중합체 겔을 가지며, 예를 들어 입자에 공유 결합되거나 입자와 단지 회합만 될 수 있음을 의미한다.
- [0113] 상기 경화성 필름-형성 조성물에 사용되는 MgO의 양은 사용자의 요구에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 상기 경화성 필름-형성 조성물은 1 중량% 내지 50 중량%의 MgO입자를 포함할 수 있으며, 이때 최소값은 1 중량%, 5 중량% 또는 10 중량%이고 최대값은 50 중량% 또는 40 중량%이다. 예시적인 범위는, 경화성 필름-형성 조성물 중의 안료를 비롯한 모든 고형분의 총 중량을 기준으로, 5 내지 50 중량%, 5 내지 40 중량%, 10 내지 50 중량% 및 10 내지 40 중량%를 포함한다.
- [0114] 상기 경화성 필름-형성 조성물에 MgO가 존재하는 경우, 부식 억제 성분(2)는 아미노산을 더 포함할 수 있다. 아미노산은 당업자에 의해 산 및 아민 작용기를 모두 갖는 화합물 (각 아미노산에 특이적인 측쇄를 가짐)로서 이해될 것이다. 아미노산은 모노머 또는 올리고머(다이어 포함)일 수 있다. 올리고머성 아미노산이 사용되는 경우, 올리고머의 분자량은 GPC에 의해 결정될 때 종종 1000 미만이다.
- [0115] 특히 적합한 아미노산은 히스티딘, 아르기닌, 라이신, 시스테인, 시스틴, 트립토판, 메티오닌, 페닐알라닌 및 티로신이다. 혼합물도 사용될 수 있다. 아미노산은, 서로 거울상인 L- 또는 D-거울상 이성질체 또는 이들의 혼합물일 수 있다. L-배열은 전형적으로 단백질 및 자연에서 발견되며, 상업적으로 널리 입수가능하다. 따라서, 본원에서 사용된 용어 "아미노산"은 D- 및 L-배열 모두를 지칭하며, L-배열만 또는 D-배열만 포함될 수도 있음이 예측된다. 아미노산은 예를 들어 시그마 알드리치(Sigma Aldrich), 썬모 피셔 사이언티픽(Thermo Fisher Scientific), 호킨스 파마슈티칼(Hawkins Pharmaceutical) 또는 아지노마토(Ajinomoto)에서 구입할 수 있다. 종종 아미노산 글리신, 아르기닌, 프롤린, 시스테인 및/또는 메티오닌은 특히 배제된다.
- [0116] 상기 아미노산은 코팅의 내부식성을 향상시키는 임의의 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 아미노산은 경

경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 예컨대 0.1 중량% 이상 또는 2 중량% 이상 및 20 중량% 이하 또는 4 중량% 이하의 양으로 존재할 수 있고, 예시적인 범위는 0.1 내지 4 중량%, 2 내지 4 중량% 또는 2 내지 20 중량%를 포함한다.

[0117] MgO에 부가하여 또는 대안적으로 부식 억제 성분(2)에 아졸 또한 존재할 수 있다. 아졸은, 헤테로환에 2 개의 이중 결합, 1 내지 3 개의 탄소 원자 및 임의적으로 황 또는 산소 원자를 함유하는 5 원 N-헤테로환형 화합물이다. 일반적으로 사용되는 아졸은 벤조트리아아졸이다. 다른 아졸의 예는 5-메틸 벤조트리아아졸, 톨릴 트리아아졸, 2,5-디머캅토-1,3,4-티아다리아아졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-머캅토벤즈이미 다졸, 1-페닐-5-머캅토테트라졸, 2-아미노-5-머캅토-1,3,4-티아 다이아졸, 2-머캅토-1-메틸이미다졸, 2-아미노-5-에틸-1,3,4-티아다리아아졸, 2-아미노-5-에틸티오-1,3,4-티아다리아아졸, 5-페닐테트라졸, 7H-이미다조(4,5-d)피리미딘 및 2-아미노티아졸을 포함한다. 전술한 임의의 것의 염, 예컨대 나트륨 및/또는 아연 염이 또한 적합하다. 추가의 아졸은 2-하이드록시벤조티아졸, 벤조티아졸, 1-페닐-4-메틸이미다졸 및 1-(p-톨릴)-4-메틸이미다졸을 포함한다. 적합한 아졸-함유 생성물은 WPC 테크노로지스(Technologies)로부터 하이브리코어(HYBRICOR) 204로서 상업적으로 입수가능하다. 아졸의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 전형적으로, 상기 아졸은 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 정도의 적은 양, 예컨대 0.1 내지 25 중량%로 경화성 필름-형성 조성물에 존재한다.

[0118] 리튬 실리케이트는 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 4.5 중량%, 예를 들어 0.1 내지 4, 0.1 내지 3.5, 0.25 내지 4.5, 0.25 내지 4, 0.25 내지 3.5, 0.5 내지 4.5, 0.5 내지 4 또는 0.5 내지 3.5 중량%의 양으로 경화성 필름-형성 조성물에 존재한다.

[0119] 특정 예에서, 하기 조합이 고려된다: 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 티아졸과 함께 사용될 수 있다. 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 다이아졸과 조합되어 사용될 수 있다. 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 이미다졸과 함께 사용될 수 있다. 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 옥사졸과 조합되어 사용될 수 있다. 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 테트라졸과 조합되어 사용될 수 있다. 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 트리아아졸과 조합되어 사용될 수 있다. 상기 각 예들에서, 산화 마그네슘이 추가로 포함될 수 있다. 대안적으로, 리튬 실리케이트(오르쏘실리케이트 및/또는 메타실리케이트)는 산화 마그네슘과 조합되어 사용될 수 있다.

[0120] 종종, 상기 경화성 필름-형성 조성물은 리튬-알루미늄 합금 입자, 점토, 리튬 염 및 산화 리튬(Li₂O)을 본질적으로 함유하지 않는다. 정의에 의하면, 리튬 염의 음이온 및 양이온은 모두 물에 가용성이어야 한다. 따라서, 본 발명에서 사용되는, 리튬 메타실리케이트 및 리튬 오르쏘실리케이트와 같은 리튬 폴리실리케이트 및 리튬-교환된 (실리카) 입자는 리튬 염으로 간주되지 않는다.

[0121] Li₂O는 물에 매우 민감하여, 격렬하게 반응하여 수산화 리튬을 생성하여, 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물에 사용하기에 위험하게 만든다. "본질적으로 함유하지 않는다"는 것은 그 물질이 조성물에 필수적이지 않으며, 따라서 상기 경화성 필름-형성 조성물이 임의의 상당한 양 또는 필수 양으로 이 물질을 함유하지 않음을 의미한다. 이 물질은, 존재하는 경우, 상기 경화성 필름-형성 조성물 중의 고형분의 총 중량을 기준으로 부수적인 양으로, 전형적으로 0.1 중량% 미만으로 존재한다.

[0122] (1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분 (즉, (a) 수지 성분 및 (b) 경화제 성분) 및 (2) 부식 억제 성분을 포함하는 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 사용 전에 1-패키지 조성물로서 제공 및 저장될 수 있다. 1-패키지 조성물은, 모든 코팅 성분이, 제조 후 예를 들어 저장 중에 동일한 용기 내에 유지되는 조성물을 언급하는 것으로 이해될 것이다. 통상적인 1-패키지 코팅은 임의의 통상적인 수단 예를 들어 가열, 송풍, 복사선 경화 등에 의해 기재에 적용되고 경화될 수 있다. 주변 분위기 경화 코팅과 같은 일부 코팅의 경우, 이를 단일 패키지로 저장하는 것은 실용적이지 않으며, 사용하기 전에 구성 성분들이 경화되지 않도록 다중-패키지 코팅으로서 저장해야 한다. "다중-패키지 코팅"이란 용어는, 적용 직전까지 여러 구성 성분들이 별도로 유지되는 코팅을 의미한다. 본 발명의 코팅은 또한 2-패키지 코팅과 같은 다중-패키지 코팅일 수 있다.

[0123] 따라서, 성분 (a) 및 (b)는 1-패키지(1K) 또는 2-패키지(2K) 시스템과 같은 다중-패키지로서 제공될 수 있다. 유기 필름-형성 결합제(1)의 성분은 종종 별도의 패키지로 제공되고 반응 직전에 함께 혼합된다. 상기 반응 혼합물이 다중-패키지 시스템인 경우, 부식 억제 성분(2)은 별도의 성분 (a) 및 (b) 중 어느 하나 또는 둘 모두에 존재하고/하거나 추가의 별도의 성분 패키지로 존재할 수 있다.

[0124] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 상기 조성물에 통상적으로 사용되는 임의의 성분을 추가로 포함할 수 있

다. 예를 들어, 상기 조성물은, UV 열화 저항성을 위한 장애 아민 광 안정화제를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 장애 아민 광 안정화제는 US 5,260,135에 개시된 것을 포함한다. 이들이 사용될 때, 이들은 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 다른 임의적인 첨가제, 예컨대 착색제, 가소제, 내마모성 입자, 필름 강화 입자, 유동 조절제, 요변성제, 레올로지 개질제, 충전제, 촉매, 향산화제, 살생물제, 소포제, 계면활성제, 습윤제, 분산 보조제, 접착 촉진제, UV 광 흡수제 및 안정화제, 안정화제, 유기 공용매, 반응성 희석제, 분쇄 비히클 및 기타 통상적인 보조제 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "착색제"는 US 2012/0149820의 단락 29 내지 38에 정의된 바와 같으며, 이 인용된 부분을 본원에 참고로 인용한다.

[0125] "내마모성 입자"는, 코팅에 사용될 때, 이 입자가 없는 동일한 코팅과 비교하여 상기 코팅에 어느 정도의 내마모성을 부여하는 것이다. 적합한 내마모성 입자는 유기 및/또는 무기 입자를 포함한다. 적합한 유기 입자의 예는, 비제한적으로, 다이아몬드 입자, 예컨대 다이아몬드 분말 입자, 및 카바이드 물질로부터 형성된 입자를 포함하고, 카바이드 입자의 예는, 비제한적으로, 티타늄 카바이드, 규소 카바이드 및 붕소 카바이드를 포함한다. 적합한 무기 입자의 예는, 비제한적으로, 실리카; 알루미늄; 알루미늄 실리케이트; 실리카 알루미늄; 알칼리 알루미늄실리케이트; 보로실리케이트 유리; 질화붕소 및 질화규소를 비롯한 질화물; 이산화티타늄 및 산화아연을 비롯한 산화물; 석영; 네펠린 사이아이트(nepheline syenite); 지르콘, 예컨대 산화지르코늄 형태; 부텔루이트; 및 유다이알라이트를 포함한다. 임의의 크기의 입자가 사용될 수 있으며, 상이한 입자 및/또는 상이한 크기의 입자의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0126] 본원에 사용된 용어 "접착 촉진제" 및 "접착 촉진 성분"은 조성물에 포함될 때 코팅 조성물의 금속 기재에 대한 접착성을 향상시키는 임의의 물질을 지칭한다. 이러한 접착 촉진 성분은 종종 자유 산을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "자유 산"은 조성물에 존재할 수 있는 중합체를 형성하는 데 사용될 수 있는 임의의 산과는 달리 조성물의 개별 성분으로서 포함되는 유기 및/또는 무기 산을 포함하는 것을 의미한다. 자유 산은 탄닌산, 갈산, 인산, 아인산, 시트르산, 말론산, 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 유도체는 이러한 산의 에스터, 아마이드 및/또는 금속 착물을 포함한다. 종종, 자유 산은 인산 예컨대 100% 오르토인산, 수퍼인산 또는 이의 수용액, 예컨대 70 내지 90% 인산 용액을 포함한다.

[0127] 이러한 자유 산에 부가하여 또는 대체하여, 다른 적합한 접착 촉진 성분은 금속 포스페이트, 유기 포스페이트 및 유기 포스포네이트이다. 적합한 유기 포스페이트 및 유기 포스포네이트는 US 6,440,580의 컬럼 3, 라인 24 내지 컬럼 6, 라인 22, US 5,294,265의 컬럼 1, 라인 53 내지 컬럼 2, 라인 55 및 US 5,306,526의 컬럼 2, 라인 15 내지 컬럼 3, 라인 8에 개시된 것들을 포함하며, 이들 인용된 부분을 본원에 참고로 인용한다. 적합한 금속 포스페이트는 예를 들어 아연 포스페이트, 철 포스페이트, 망간 포스페이트, 칼슘 포스페이트, 마그네슘 포스페이트, 코발트 포스페이트, 아연-철 포스페이트, 아연-망간 포스페이트, 아연-칼슘 포스페이트, 예컨대 US 4,941,930, 5,238,506 및 5,653,790에 개시된 물질을 포함한다. 위에서 언급했듯이, 특정 상황에서, 포스페이트는 배제된다.

[0128] 접착 촉진 성분은 포스페이트화된 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 이러한 수지는 하나 이상의 에폭시-작용성 물질과 하나 이상의 인-함유 물질의 반응 생성물을 포함할 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 상기 물질의 비제한적인 예는 US 6,159,549의 컬럼 3, 라인 19 내지 62에 개시되어 있으며, 이 인용된 부분을 본원에 참고로 인용한다.

[0129] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 또한 알콕시실란 접착 촉진제 예를 들어 아크릴옥시알콕시실란 예컨대 γ -아크릴옥시프로필트라이메톡시실란 및 메타크릴레이트알콕시실란 예컨대 γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실란, 및 에폭시-작용성 실란 예컨대 γ -글리시독시프로필트라이메톡시실란을 포함할 수 있다. 적합한 알콕시실란의 예는 US 6,774,168의 컬럼 2, 라인 23 내지 65에 기재되어 있으며, 이 인용된 부분을 본원에 참고로 인용한다.

[0130] 접착 촉진 성분은 통상 0.05 내지 20 중량%, 예컨대 0.05 중량% 이상 또는 0.25 중량% 이상 및 20 중량% 이하 또는 15 중량% 이하, 예컨대 0.05 내지 15 중량%, 0.25 내지 15 중량% 또는 0.25 내지 20 중량%와 같은 범위의 양으로 코팅 조성물에 존재하며, 여기서 중량%는 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 한다.

[0131] 본 발명의 코팅 조성물은 또한, 전술한 내부식성 입자들 중 임의의 것 이외에, 통상적인 비-크롬 내부식성 입자를 포함할 수 있다. 적합한 통상의 비-크롬 내부식성 입자는 철 포스페이트, 아연 포스페이트, 칼슘 이온-교환 실리카, 콜로이드 실리카, 합성 비정형 실리카 및 몰리브데이트 예컨대 칼슘 몰리브데이트, 아연 몰리브데이트, 바륨 몰리브데이트, 스트론튬 몰리브데이트, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 적

합한 칼슘 이온-교환 실리카는 더블유 알 그레이스 앤드 컴퍼니(W. R. Grace & Co.)로부터 쉴덱스(SHILEDDEX) AC3 및/또는 쉴덱스 C303으로서 입수가능하다. 적합한 비정형 실리카는 더블유 알 그레이스 앤드 컴퍼니로부터 실로이드(SYLOID)로서 입수가능하다. 적합한 아연 하이드록실 포스페이트는 엘리먼츠 스페셜티스 인코포레이티드(Elementis Specialties, Inc.)로부터 날진(NALZIN) 2로서 입수가능하다. 이들 통상의 비-크롬 내부식성 안료는 전형적으로 약 1 마이크론 이상의 입자 크기를 갖는 입자를 포함한다. 이들 입자는 5 내지 40 중량% 예를 들어 5 중량% 이상 또는 10 중량% 이상 및 40 중량% 이하 또는 25 중량% 이하, 예를 들면 10 내지 25 중량% 범위의 양으로 본 발명의 코팅 조성물에 존재할 수 있으며, 이때 중량%는 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 한다.

[0132] 본 발명의 코팅은 또한 하나 이상의 유기 억제제를 포함할 수 있다. 이러한 억제제의 예로는 황 및/또는 질소 함유 헤테로환형 화합물이 포함되나, 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 티오펜, 하이드라진 및 유도체, 피롤 및 유도체가 포함된다. 사용되는 경우, 유기 억제제는 0.1 내지 20 중량% 예를 들어 0.5 내지 10 중량% 범위의 양으로 코팅 조성물에 존재할 수 있으며, 이때 중량%는 조성물의 총 고형분 중량을 기준으로 한다.

[0133] 본 발명은 추가로 전술한 경화성 필름-형성 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 금속 기재를 제공한다.

[0134] 본 발명에 사용되는 금속 기재는 철 금속, 비철 금속 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 철 금속은 철, 스틸 및 이들의 합금을 포함한다. 유용한 스틸 물질의 비제한적인 예는 냉간 압연 스틸, 산-피클링된(acid pickled) 스틸, 임의의 아연 금속, 아연 화합물 및 아연 합금으로 표면-처리된 스틸(예컨대, 전기아연도금 스틸, 용융-아연도금 스틸, 갈바닐(GALVANNEAL) 스틸 및 아연 합금으로 도금된 스틸) 및/또는 아연-철 합금을 포함한다. 또한, 알루미늄, 알루미늄 합금, 아연-알루미늄 합금 예컨대 갈판(GALFAN), 갈바륨(GALVALUME), 알루미늄 도금 스틸 및 알루미늄 합금 도금 스틸 기재가 사용될 수 있다. 용접가능한 아연-풍부 또는 철 포스파이드-풍부 유기 코팅으로 코팅된 스틸 기재(예컨대 냉간 압연 스틸 또는 위에 열거된 스틸 기재 중 임의의 것)도 본 발명에 사용하기에 적합하다. 이러한 용접가능한 조성물은 US 4,157,924 및 4,186,036에 개시되어 있다. 냉간 압연 스틸은 또한 아래에서 논의되는 바와 같이 금속 포스페이트 용액, 하나 이상의 IIIB 족 또는 IVB 족 금속을 함유하는 수용액, 유기 포스페이트 용액, 유기 포스포네이트 용액 및 이들의 조합과 같은 당업계에 공지된 적절한 용액으로 전처리될 때 적합하다. 알루미늄 합금의 예는 자동차 또는 항공 우주 산업에서 사용되는 합금, 예컨대 2000, 6000 또는 7000 시리즈 알루미늄이며, 2024, 7075, 6061이 특정 예이다. 합금은 피복되지 않거나 또는 하나 이상의 표면 상에 피복층을 포함할 수 있으며, 이때 상기 피복층은 피복층 아래의 베이스/벌크 합금과 상이한 알루미늄 합금으로 이루어진다.

[0135] 상기 기재는 대안적으로, 하나 초과와 금속 또는 금속 합금을 포함할 수 있으며, 이때 상기 기재는, 함께 조립된 두 개 이상의 금속 기재의 조합, 예컨대 알루미늄 기재와 조립된 용융 아연도금 스틸일 수 있다. 상기 기재는 운송수단의 일부를 포함할 수 있다. "운송수단"은 본원에서 가장 넓은 의미로 사용되며 항공기, 헬리콥터, 드론, 자동차, 트럭, 버스, 밴, 골프 카트, 오토바이, 자전거, 철도 차량, 탱크 등과 같은 모든 형태의 운송수단(유인 및 무인)을 포함한다. 본 발명에 따라 코팅된 운송수단 부분은 코팅을 사용하는 이유에 따라 달라질 수 있음을 이해할 것이다. 종종 기재는 항공기 부품이다.

[0136] 상기 경화성 필름-형성 조성물은, 기재와 경화성 필름-형성 조성물 사이에 중간 코팅이 없을 때, 금속 기재에 직접 적용될 수 있다. 이는, 기재가 아래에 기술된 바와 같이 맨(bare) 상태이거나, 하기 기술된 바와 같이 하나 이상의 전처리 조성물로 처리될 수 있음을 의미하지만, 기재는 전형적으로는 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물의 적용 이전에 전착성 조성물 또는 프라이머 조성물과 같은 임의의 코팅 조성물로 코팅되지 않는다.

[0137] 전술한 바와 같이, 사용되는 기재는 맨 금속 기재일 수 있다. "맨(bare)"은, 통상의 포스페이트 욕, 중금속 린스 등과 같은 임의의 전처리 조성물로 처리되지 않은 버진 금속 기재를 의미한다. 또한, 본 발명에 사용되는 맨 금속 기재는, 그 표면의 나머지 표면 위에 달리 처리 및/또는 코팅되는 기재의 절단 엣지일 수 있다. 다르게는, 상기 기재는, 상기 경화성 필름-형성 조성물의 적용 전에 당업계에 공지된 하나 이상의 처리 단계를 거칠 수 있다.

[0138] 상기 기재는 통상의 세정 절차 및 물질을 사용하여 선택적으로 세정될 수 있다. 이들은, 상업적으로 입수가능하고 금속 전처리 공정에서 통상적으로 사용되는 것과 같은 약하거나 강한 알칼리성 세정제를 포함할 것이다. 알칼리성 세정제의 예는 켐클린(Chemkleen) 163 및 켐클린 177을 포함하며, 이들은 모두 피피지 인더스트리즈 프리트리트먼트 앤드 스페셜티 프로덕츠(PPG Industries, Pretreatment and Specialty Products)에서 입수할 수 있다. 이러한 세정제는 일반적으로 물 린스가 후속되고/되거나 선행된다. 금속 표면은 또한, 알칼리성 세정제로 세정한 후에 또는 그에 대신하여 수성 산성 용액으로 세정될 수 있다. 린스 용액의 예는, 상업적으로 입수가능

하고 금속 전처리 공정에서 통상적으로 사용되는 묽은 질산 용액과 같은 약하거나 강한 산성 세정제를 포함한다.

[0139] 본 발명에 따르면, 세정된 알루미늄 기재 표면의 적어도 일부는 기계적으로 또는 화학적으로 탈산화될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "탈산화"는, 전처리 조성물의 균일한 침착을 촉진시키고(후술함) 전처리 조성물 코팅의 기재 표면에 대한 부착을 촉진시키기 위한, 기재의 표면 상에서 발견되는 산화물 층의 제거를 의미한다. 적합한 탈산화제는 당업자에게 익숙할 것이다. 전형적인 기계적 탈산화제는, 예를 들면 정련 또는 세정 패드를 사용하는 것에 의한, 기재 표면의 균일한 조면화일 수 있다. 전형적인 화학적 탈산화제는, 예를 들어 인산, 질산, 플루오로붕산, 황산, 크롬산, 불화수소산 및 이불화 암모늄과 같은 산계 탈산화제, 또는 암켄(Amchem) 7/17 탈산화제(미국 미시간주 매디슨 하이츠 소재의 헨켈 테크놀로지(Henkel Technologies)), 오카이트(OAKITE) 탈산화제 LNC(케메탈(Chemetal)로부터 상업적으로 입수가능), 투르코(TURCO) 탈산화제 6(헨켈로부터 상업적으로 입수가능), 또는 이들의 조합물을 포함한다. 종종, 화학적 탈산화제는 담체, 종종 수성 매질을 포함하여, 탈산화제가 담체 중의 용액 또는 분산액의 형태일 수 있으며, 이 경우 상기 용액 또는 분산액은 침지 또는 함침, 분무, 간헐 분무, 침지후 분무, 분무후 침지, 브러싱 또는 롤-코팅과 같은 임의의 다양한 공지된 기술에 의해 기재와 접촉될 수 있다.

[0140] 상기 금속 기재는 임의적으로, 당업계에 공지된 임의의 적합한 용액, 예를 들면 금속 포스페이트 용액, 하나 이상의 IIIB 족 또는 IVB 족 금속을 함유하는 수용액, 유기 포스페이트 용액, 유기 포스포네이트 용액 및 이들의 조합물로 전처리될 수 있다. 전처리 용액은 크롬 및 니켈과 같은 환경적으로 해로운 중금속을 본질적으로 함유하지 않을 수 있다. 적합한 포스페이트 전환 코팅 조성물은, 중금속을 함유하지 않는 당업계에 공지된 임의의 것일 수 있다. 예는 아연 포스페이트(가장 종종 사용됨), 철 포스페이트, 망간 포스페이트, 칼슘 포스페이트, 마그네슘 포스페이트, 코발트 포스페이트, 아연-철 포스페이트, 아연-망간 포스페이트, 아연-칼슘 포스페이트, 및 하나 이상의 다가 양이온을 함유할 수 있는 다른 형태의 층을 포함한다. 포스페이트화 조성물은 당업자에게 공지되어 있으며, US 4,941,930, 5,238,506 및 5,653,790에 기재되어 있다.

[0141] 본원에 언급된 IIIB 또는 IVB 전이 금속 및 희토류 금속은 예를 들어 문헌[Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition(1983)]에 나와 있는 바와 같은 원소 CAS 주기율표에서 상기 족에 포함된 원소들이다.

[0142] 전형적인 IIIB 및 IVB 족 전이 금속 화합물 및 희토류 금속 화합물은 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 이트륨 및 세륨의 화합물 및 이들의 혼합물이다. 전형적인 지르코늄 화합물은 헥사플루오로지르콘산, 이의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 암모늄 지르코늄 카보네이트, 지르코닐 니트레이트, 지르코늄 카복실레이트 및 지르코늄 하이드록시 카복실레이트 예컨대 하이드로플루오로지르콘산, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 옥살레이트, 암모늄 지르코늄 글리콜레이트, 암모늄 지르코늄 락테이트, 암모늄 지르코늄 시트레이트 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 헥사플루오로지르콘산이 가장 많이 사용된다. 티타늄 화합물의 예는 플루오로티탄산 및 이의 염이다. 하프늄 화합물의 예는 하프늄 니트레이트이다. 이트륨 화합물의 예로는 이트륨 니트레이트이다. 세륨 화합물의 예는 세륨 니트레이트이다.

[0143] 전처리 단계에서 사용되는 전형적인 조성물은, US 5,294,265 및 5,306,526에 개시된 것과 같은 비전도성 유기 포스페이트 및 유기 포스포네이트 전처리 조성물을 포함한다. 이러한 유기 포스페이트 또는 유기 포스포네이트 전처리는 누팔(NUPAL)이라는 명칭으로 피피지 인터스트리즈 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능하다.

[0144] 항공 우주 산업에서, 양극산화되는(anodized) 표면 처리 및 크롬 기반 전환 코팅/전처리가 종종 알루미늄 합금 기재에 사용된다. 양극산화되는 표면 처리의 예로는 크롬산 양극산화, 인산 양극산화, 붕산-황산 양극산화, 타타르산 양극산화, 황산 양극산화가 있다. 크롬 기반 전환 코팅은, 헨켈로부터의 본더라이트(Bonderite)® M-CR1200과 같은 6가 크롬 유형 및 헨켈로부터의 본더라이트® M-CR T5900과 같은 3가 크롬 유형을 포함한다.

[0145] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 통상의 기술을 사용하여 기재에 적용될 수 있다. 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물 아래에 스프레이-적용된 또는 전착된 프라이머 또는 프라이머-표면처리제를 사용하는 것은, 본 발명의 조성물에 의해 제공되는 우수한 내부식성 때문에 일반적으로 불필요하다.

[0146] 본 발명의 코팅 조성물은 보호층으로서 단독으로 사용될 수 있거나 또는 유니코트 또는 모노코트 층으로서 제공될 수 있다. 다르게는, 본 발명의 조성물은 프라이머, 베이스코트 및/또는 탑코트로서 조합될 수 있다. 따라서, 본 발명은 다층 코팅된 금속 기재를 제공한다. 이러한 다층 코팅된 기재는

[0147] (a) 금속 기재;

- [0148] (b) 상기 금속 기재에 적용된 경화성 필름-형성 조성물
- [0149] (이때 상기 경화성 필름-형성 조성물은
- [0150] (1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분; 및
- [0151] (2) 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 4.5 중량% 리튬의 양으로 경화성 필름-형성 조성물에 존재하는 리튬 실리케이트를 포함하는 부식 억제 성분을 포함함); 및
- [0152] (c) 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 추가의 코팅층
- [0154] 을 포함한다. 특정 예에서, 상기 경화성 필름-형성 조성물은 기재에 적용된 프라이머 코팅이고, 경화성 필름-형성 조성물의 상부에 적용된 추가의 코팅층은 탑코트 조성물이다. 또 다른 예에서, 경화성 필름-형성 조성물은 프라이머 코팅이고 추가의 코팅층은 프라이머 표면처리제 코팅이다. 특정 예에서, 추가의 코팅층은 전술한 바와 같이 플루오로중합체 및/또는 폴리우레탄 중합체를 포함한다.
- [0155] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 종종 내부식성 프라이머로 사용된다. 기재된 바와 같이, 본 발명은, "에칭 프라이머"와 같은, 금속 기재 프라이머 코팅 조성물에 관한 것이다. 본원에 사용된 용어 "프라이머 코팅 조성물"은, 이로부터 언더코팅이 기재 상에 침착될 수 있는 코팅 조성물을 지칭한다. 일부 산업 또는 특정 기재에서 상기 프라이머는, 보호 또는 장식 코팅 시스템의 적용을 위한 표면을 제조하기 위해 적용된다. 다른 산업 또는 기재에서는, 상기 프라이머의 상부에 또 다른 코팅층이 적용되지 않는다. 예를 들어, 외부 노출이 제한적이거나 전혀 없는 기재 표면은 상부에 다른 층 없이 프라이머를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "에칭 프라이머"는, 접착 촉진 성분, 예를 들어 상기에서 더 상세히 기술된 바와 같은 자유 산을 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 지칭한다.
- [0156] 적합한 탑코트(베이스코트, 클리어코트, 착색된 모노코트 및 컬러-플러스-투명 복합체 조성물)는 당업계에 공지된 임의의 것을 포함하고, 각각은 수계, 용매계 또는 분말형일 수 있다. 상기 탑코트는 전형적으로 필름-형성 수지, 가교결합 물질 및 안료를 포함한다 (착색된 베이스코트 또는 모노코트 형태로). 적합한 베이스코트 조성물의 비제한적인 예는, 미국 특허 4,403,003; 4,147,679; 및 5,071,904에 개시된 것과 같은 수계 베이스코트를 포함한다. 적합한 클리어코트 조성물은, 미국 특허 4,650,718; 5,814,410; 5,891,981; 및 WO 98/14379에 개시된 것을 포함한다.
- [0157] 상기 경화성 필름-형성 조성물의 상부에 적용된 추가의 코팅층은 리튬 실리케이트, 산화 마그네슘 및/또는 아연을 포함하는 부식 억제 성분을 포함할 수 있다. 즉, 경화성 필름-형성 조성물의 상부에 적용된 추가의 코팅층은, 리튬 실리케이트, 산화 마그네슘 및 아졸 중 하나 이상을 포함하는 부식 억제 성분을 포함할 수 있다. 이러한 시나리오에서, 상기 추가의 코팅층은 상기 경화성 필름-형성 조성물과 동일하거나 상이할 수 있다. 이는, 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물의 범위에 여전히 속하지만 상기 경화성 필름-형성 조성물과 다를 수 있으며; 예를 들어, 추가의 코팅층의 경화성 필름-형성 결합제 성분은 제 1 코팅층의 것과 다를 수 있지만 여전히 본 발명에 따른 조성물일 수 있다.
- [0158] 본 발명은 추가로,
- [0159] (a) 금속 기재;
- [0160] (b) 상기 금속 기재에 적용된 제 1 경화성 필름-형성 조성물; 및
- [0161] (c) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 제 2 경화성 필름-형성 조성물
- [0162] 을 포함하는 다층 코팅된 금속 기재를 제공하며, 이때
- [0163] 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물은
- [0164] (1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분; 및
- [0165] (2) 부식 억제 성분
- [0166] 을 포함하고,
- [0167] 제 2 경화성 필름-형성 조성물은

- [0168] (1) 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분과 동일하거나 상이한 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분; 및
- [0169] (2) 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 부식 억제 성분과 동일하거나 상이한 부식 억제 성분
- [0170] 을 포함하고,
- [0171] 상기 제 1 및 제 2 경화성 필름-형성 조성물 각각의 부식 억제 성분(2)은 독립적으로 (i) 리튬 실리케이트 및/또는 리튬 염을 포함하는 리튬 화합물; (ii) 산화 마그네슘 및/또는 (iii) 아졸을 포함한다.
- [0172] 적합한 리튬 염은 탄산 리튬, 옥살산 리튬, 인산 리튬, 황산 리튬, 사붕산 리튬, 아세트산 리튬, 지르콘산 리튬 및 폴리브덴산 리튬을 포함한다. 리튬 화합물의 조합물 또한 적합하다.
- [0173] 특정 예에서, 하기 조합물이 고려된다: 리튬 화합물은 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 다른 층에는 티아졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물은 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 다른 층에는 다이아졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물은 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 옥사졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물은 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 다른 층에는 테트라졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물은 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 트라이아졸이 존재할 수 있다. 상기 각 예에서, 산화 마그네슘이 리튬 화합물 및/또는 아졸과 함께 사용될 수 있다.
- [0174] 추가적인 특정 예에서, 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 산화 마그네슘이 존재할 수 있고 다른 층에는 티아졸이 존재할 수 있다. 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 산화 마그네슘이 존재할 수 있고 다른 층에는 다이아졸이 존재할 수 있다. 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 산화 마그네슘이 존재할 수 있고 이미다졸이 다른 층에 존재할 수 있다. 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 산화 마그네슘이 존재할 수 있고, 다른 층에는 옥사졸이 존재할 수 있다. 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 산화 마그네슘이 존재할 수 있고 다른 층에는 테트라졸이 존재할 수 있다. 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 산화 마그네슘이 존재할 수 있고 다른 층에는 트라이아졸이 존재할 수 있다.
- [0175] 특정 시나리오에서, 각각의 리튬 화합물, 산화 마그네슘 및 아졸은 모두가 다층 코팅된 금속 기재에 존재하는 것이 바람직할 수 있다. 즉, 3 개의 부식 억제제 모두가 코팅 적층체에 존재한다. 이들은, 적어도 하나가 각 코팅층에 존재하기만 한다면, 임의의 조합으로 각각의 필름-형성 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 리튬 화합물 및 산화 마그네슘이 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에 티아졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물 및 산화 마그네슘이 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 다른 층에는 다이아졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물 및 산화 마그네슘이 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 이미다졸이 다른 층에 존재할 수 있다. 리튬 화합물 및 산화 마그네슘이 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 다른 층에는 옥사졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물 및 산화 마그네슘이 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고 다른 층에는 테트라졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물 및 산화 마그네슘이 하나의 층(제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 트라이아졸이 존재할 수 있다. 리튬 화합물이 하나의 층 (제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 티아졸 및 산화 마그네슘이 존재할 수 있다. 리튬 화합물이 하나의 층 (제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 다이아졸 및 산화 마그네슘이 존재할 수 있다. 리튬 화합물이 하나의 층 (제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 옥사졸 및 산화 마그네슘이 존재할 수 있다. 리튬 화합물이 하나의 층 (제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 테트라졸 및 산화 마그네슘이 다른 층에 존재할 수 있다. 리튬 화합물이 하나의 층 (제 1 또는 제 2 층)에 존재할 수 있고, 다른 층에는 트라이아졸 및 산화 마그네슘이 존재할 수 있다.
- [0176] 본 발명의 이러한 다층 코팅된 금속 기재에서, 금속 기재는 상기 개시된 것들 중 임의의 것일 수 있다. 마찬가지로, 제 1 및 제 2 경화성 필름-형성 조성물은 각각 독립적으로 상기 개시된 임의의 경화성 유기 필름-형성 결합제를 포함할 수 있다. 또한, 예를 들어, 이 다층 코팅 금속 기재에서, 경화성 필름-형성 조성물은 기재에 적용된 프라이머 코팅일 수 있고, 제 1 경화성 필름-형성 조성물의 상부에 적용된 제 2 코팅층은 탑코트 조성물일 수 있다. 다른 예에서, 제 1 경화성 필름-형성 조성물은 프라이머 코팅일 수 있고 제 2 코팅층은 프라이머 표면 처리제와 같은 제 2 프라이머일 수 있다.
- [0177] 본 발명의 코팅 조성물은 침지 또는 함침, 분무, 간헐 분무, 침지후 분무, 분무후 침지, 브러싱 또는 롤-코팅과 같은 공지의 적용 기술에 의해 기재에 적용될 수 있다. 수동 또는 자동 방법 중 하나인 에어 스프레이 및 정전

스프레이를 위한 일반적인 분무 기술 및 장비를 사용할 수 있다.

- [0178] 기재에 조성물을 적용한 후, 가열 또는 공기-건조에 의해 필름으로부터 용매, 즉 유기 용매 및/또는 물을 건조시켜 기재 표면에 필름을 형성한다. 적합한 건조 조건은 특정 조성 및/또는 적용에 의존하지만, 일부 경우에는 약 70 내지 250°F(27 내지 121°C)의 온도에서 약 1 내지 5분의 건조 시간이면 충분할 것이다. 원한다면 본 발명 조성물의 하나 초과와 코팅층이 적용될 수 있다. 일반적으로 코팅 사이에, 이전에 적용된 코팅이 플래싱된다. 즉, 원하는 시간 동안 주위 조건에 노출된다. 코팅의 두께는 일반적으로 0.1 내지 3 밀(2.5 내지 75 마이크론), 예컨대 0.2 내지 2.0 밀(5.0 내지 50 마이크론)이다. 코팅 조성물은 그 후 가열될 수 있다. 경화 작업에서, 용매를 제거하고 조성물의 가교결합성 성분을 가교결합시킨다. 가열 및 경화 작업은 때로는 70 내지 250 °F(27 내지 121 °C) 범위의 온도에서 수행되지만, 필요한 경우, 보다 낮거나 높은 온도가 사용될 수 있다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 코팅은 또한 열의 첨가 없이 또는 건조 단계 없이 경화될 수 있다. 또한, 제 1 코팅 조성물을 적용한 다음, 제 2 코팅 조성물을 "웨트-온-웨트(wet-on-wet)"로 적용할 수 있다. 다르게는, 제 1 코팅 조성물을 경화한 다음 하나 이상의 추가의 코팅층을 적용할 수도 있다.
- [0179] 본 발명의 코팅된 금속 기재는, 염 스프레이 내부식성 시험으로 결정시 탁월한 내부식성을 나타낼 수 있다.
- [0180] 전술한 각각의 특징 및 실시예 및 이들의 조합은 본 발명에 포함된다고 할 수 있다. 따라서, 본 발명은 다음과 같은 비제한적인 양태에 관한 것이다:
- [0181] 제 1 양태에서, 본 발명에 의해,
- [0182] (1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분; 및
- [0183] (2) 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 4.5 중량% 리튬의 양으로 경화성 필름-형성 조성물에 존재하는 리튬 실리케이트를 포함하는 부식 억제 성분
- [0184] 을 포함하는 경화성 필름-형성 조성물이 제공된다.
- [0185] 제 2 양태에서는, 상기 제 1 양태에 따른 조성물에서, 유기 필름-형성 결합제 성분(1)이, (a) 에폭사이드 작용기를 포함하는 수지 성분; 및 (b) 아민 작용기를 포함하는 경화제 성분을 포함한다.
- [0186] 제 3 양태에서는, 전술한 제 1 또는 제 2 양태 중 어느 하나에 따른 조성물에서, 리튬 실리케이트가 리튬 오르쏘실리케이트 및/또는 리튬 메타실리케이트를 포함한다.
- [0187] 제 4 양태에서는, 임의의 상기 양태에 따른 조성물에서, 부식 억제 성분(2)이 산화 마그네슘 및/또는 아졸을 추가로 포함한다.
- [0188] 제 5 양태에서는, 상기 제 1 내지 제 4 양태 중 어느 하나에 따른 임의의 경화 가능한 필름-형성 조성물로 적어도 부분적으로 코팅된 금속 기재가 제공된다.
- [0189] 제 6 양태에서는, 경화성 필름-형성 조성물이 금속 기재에 직접 적용되고, 기재와 경화성 필름-형성 조성물 사이에 중간 코팅이 존재하지 않는, 전술한 제 5 양태에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다.
- [0190] 제 7 양태에서는, 금속 기재가 알루미늄을 포함하는, 제 5 또는 제 6 양태 중 하나에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다.
- [0191] 제 8 양태에서는, 금속 기재가 항공기 부품인, 제 5 내지 제 7 양태 중 어느 하나에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다.
- [0192] 제 9 양태에서는, 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 추가의 코팅층을 더 포함하는, 제 5 내지 제 8 양태 중 어느 하나에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다. 특정 양태에서, 상기 추가의 코팅층은 플루오로중합체 및/또는 폴리우레탄 중합체를 포함할 수 있다.
- [0193] 제 10 양태에서는, 경화성 필름-형성 조성물이 프라이머 코팅이고 추가의 코팅층이 탑코트 조성물인, 상기 제 9 양태에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다.
- [0194] 제 11 양태에서는, 경화성 필름-형성 조성물이 착색된 베이스코트 층이고 추가의 코팅층이 투명한 클리어코트 조성물인 상기 제 9 양태에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다.
- [0195] 제 12 양태에서는, 코팅된 금속 기재가, 리튬 실리케이트, 산화 마그네슘 및/또는 아졸을 포함하는 부식 억제 성분을 포함하는 상기 제 9 내지 제 11 양태 중 어느 하나에 따르는 코팅된 금속 기재가 제공된다.

- [0196] 본 발명의 제 13 양태에서는, (a) 금속 기재; (b) 상기 금속 기재에 적용된 제 1 경화성 필름-형성 조성물; 및 (c) 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물의 적어도 일부의 상부에 적용된 제 2 경화성 필름-형성 조성물을 포함하는 다층 코팅된 금속 기체가 제공되며, 이때 상기 제 1 경화성 필름-형성 조성물은 (1) 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분 및 (2) 부식 억제 성분을 포함하고, 상기 제 2 경화성 필름-형성 조성물은 (1) 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분과 동일하거나 상이한 경화성 유기 필름-형성 결합제 성분; 및 (2) 제 1 경화성 필름-형성 조성물 내의 부식 억제 성분과 동일하거나 상이한 부식 억제 성분을 포함하고, 상기 제 1 및 제 2 경화성 필름-형성 조성물 각각의 부식 억제 성분(2)은 독립적으로 (i) 리튬 실리케이트 및/또는 리튬 염을 포함하는 리튬 화합물, (ii) 산화 마그네슘, 및/또는 (iii) 아졸을 포함한다.
- [0197] 제 14 양태에서는, 각각의 리튬 실리케이트, 산화 마그네슘 및 아졸이 존재하는, 상기 제 13 양태에 따르는 다층 코팅된 금속 기체가 제공된다.
- [0198] 제 15 양태에서는, 제 1 경화성 필름-형성 조성물(b) 내의 부식 억제 성분(2)이 산화 마그네슘을 포함하고, 제 2 경화성 필름-형성 조성물(c) 내의 부식 억제 성분(2)이 리튬 화합물(i) 및/또는 아졸(iii)을 포함하는, 상기 제 13 양태에 따른 다층 코팅된 금속 기체가 제공된다.
- [0199] 제 16 양태에서는, (d) 상기 제 2 경화성 필름의 적어도 일부분의 상부에 적용된 추가의 필름-형성 조성물을 더 포함하는, 상기 제 13 내지 제 15 양태 중 어느 하나에 따른 다층 코팅된 금속 기체가 제공된다.
- [0200] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 추가로 기술될 것이다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 부는 중량 기준이다.
- [0201] **실시예**

[0202] 표 1: 실시예의 제조에 사용된 물질에 대한 설명

성분	설명	공급자
안카미드(Ancamide)® 2569	폴리아미드 경화제	에어 프로텍츠
안카미드® 2445	폴리아미드 경화제	에어 프로텍츠
안카민® 2432	폴리아민 경화제	에어 프로텍츠
안카민® 1895	폴리아민 경화제	에어 프로텍츠
가스카민® 328	폴리아민 경화제	미즈비시 가스 케미칼
안카민® K54	촉매	에어 프로텍츠
Ti-퓨어(Pure)® R-706-11	이산화 티타늄	듀폰
베이페록스(Bayferrox)® 3920	산화 철; C.I. 피그먼트 옐로우 42	란세스 코포레이션
가실(Gasil)® IJ35	머캡 실리카	이네오스 실리카스 아메리카
블랑크 픽스(Blanc Fix)(마이크로)	황산 바륨	샤흐트레벤 케미 레엠 베하
아세매트(ACEMATT)® OK412	왁스 처리된 이산화 규소	에보닉 테구사
옥솔(Oxsol)® 100	4-클로로 트라이플루오로메틸벤젠	로디아
에폰(Epon)® 828	비스페놀 A/에피클로로히드린 수지	모멘티브
에리시스(Erisys)® GA-240	다작용성 에폭시 수지	CVS 스페셜티 케미칼즈
DEN® 431	에폭시 노블락 수지	다우 케미칼
에포넥스(Epon실시예)® 1510	수소화된 비스페놀 A/에피클로로히드린 수지	모멘티브-핵시온
에폰(Epon)® TM811	개질된 에폭시 수지	모멘티브
실퀘스트(Silquest)® A187	에폭시-실란	모멘티브
실퀘스트® A189	3-머캡토프로필 트라이메톡시실란(3-MPTMS)	모멘티브
DBTDL 솔루션(Solution)	자일렌 중의 DABCO T12의 10% 용액	에어 프로텍츠(DABCO T12로서)
나노 산화 마그네슘	MgO: 20nm 평균 입자크기, 50m ² /g 표면적	나노 스트럭처어드 앤드 아몰포스 머티리얼즈
마그라이트(Maglite)® Y	MgO: 10 마이크론 평균 입자크기, 55m ² /g 표면적	홀스타
마그캠(Magchem)® 10-325	MgO: 10 마이크론 평균 입자크기, 3m ² /g 표면적	마틴 마리에타 마그네시아 스페셜티즈
리튬 오르쏘실리케이트	리튬 오르쏘실리케이트	락우드 리튬
리튬 메타실리케이트	리튬 메타실리케이트	락우드 리튬
리튬 카보네이트	리튬 카보네이트	락우드 리튬
하이브리코어(Hybricor)® 204	유기(아졸)/무기 하이브리드 부식 억제제	WPC 테크놀로지스 인코포레이티드
머캡토벤조티아졸	2-머캡토벤조티아졸(MBT)	아메리카스 인터내셔널 인코포레이티드
다이머캡토티아다리아졸	2,5-다이머캡토-1,3,4-티아다리아졸(DMTD)	알파 애사르
켄조트리아아졸	코브라텍(Cobratec) 99/BZ (BZT)	PMC 스페셜티 그룹
나트륨 머캡토벤조티아졸	2-머캡토벤조티아졸 (NaMBT)의 나트륨 염	TCI 아메리카
BYK 358N	아크릴레이트 공중합체	BYK 케미
CA1800CX	용매 혼합물/희석제	PPG 에어로스페이스/PRC 테소토
EAC-8	금속 컨디셔너	PPG 에어로스페이스/엘도라도

[0203]

밀링 매체	파트 #74582 최소 85% Al ₂ O ₃ (16 내지 20 메쉬)	쿠어스 텍
투르코(Turco) 4215 NC-LT	알칼리성 세정제	헨켈
질산(68 내지 70%)	산성 피클링 성분	피셔 사이언티픽
황산(93 내지 98%)	산성 피클링 성분	피셔 사이언티픽
철(III) 설페이트 5수화물	산성 피클링 성분	피셔 사이언티픽
수산화 나트륨 비드	알칼리성 에칭 성분	피셔 사이언티픽
트라이에틸아민	알칼리성 에칭 성분	에어 프로텍츠
보스텍스(Bostex) 378	알칼리성 에칭 성분	엑크론 디스퍼션즈
데스모듀어(Desmodur) N 3300	개질된 폴리이소시아네이트	베이어
CA8800/B70846	폴리우레탄 탑코트 베이스 성분(PU 탑코트)	PPG 인터스트리즈
CA8800Z	폴리우레탄 탑코트 활성화제 성분	PPG 인터스트리즈
CA8800CT	폴리우레탄 탑코트 희석제 성분	PPG 인터스트리즈
CA9311/F36173	폴리우레탄 개선된 성능 탑코트 베이스 성분 (PU AP 탑코트)	PPG 인터스트리즈
CA9300	폴리우레탄 개선된 성능 탑코트 활성화제 성분	PPG 인터스트리즈

[0204]

[0205] 모든 실시예에서, 달리 언급하지 않는 한, 각각의 물질에 대해 주어진 양은 중량 기준 그램 단위이다. 실시예 1은 비교예이다(주: 모든 비교예는 "비교"로 표시된다). 실시예 2 내지 4는 본 발명에 따른 경화성 필름-형성 조성물의 제조를 설명한다.

[0206] 표 2: 무-억제제 대 리튬 오르쏘실리케이트(다양한 수준)

물질	비교 실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
성분 A	g	g	g	g
안카미드 2569	20.8	20.8	20.8	20.8
안카민 2432	13.8	13.8	13.8	13.8
안카민 K-54	1.3	1.3	1.3	1.3
N-부틸 알콜	51.7	51.7	51.7	51.7
자일렌	6.3	6.3	6.3	6.3
총량	93.9	93.9	93.9	93.9
성분 B	g	g	g	g
에폰 828	65.8	65.8	65.8	65.8
자일렌	3.4	3.4	3.4	3.4
옥솔 100	66.8	66.8	66.8	66.8
실케스트 A-187	1.6	1.6	1.6	1.6
Ti-퓨어 R-706-11	100.0	95.0	90.0	85.0
리튬 오르쏘실리케이트	0	5.0	10.0	15.0
CA1800CX 희석제	23.8	23.8	23.8	23.8
총량	261.4	261.4	261.4	261.4
총 배합된 중량	355.3	355.3	355.3	355.3

[0207]

[0208] 코팅 실시예 1 내지 4를 하기와 같이 제조하였다:

[0209] 각 실시예의 성분 A의 경우, 모든 물질을 적절한 용기에 칭량하여 넣고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 철저히 혼합하였다. 각 실시예의 B 성분의 경우, 실케스트 A-187을 제외한 모든 물질을 칭량하고 유리 병(jar)에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 3 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛(Lau Dispersing Unit)에 두었다. 모든 최종 분산액은 7 초과의 헤그만(Hegman) 게이지 판독 값을 가졌다. 실케스트 A-187은 안료 분산 공정이 완료된 후 성분 B 혼합물에 첨가되었다. 이어서, 각각의 최종 성분 B 혼합물을 철저히 혼합하였다. 코팅 적용 전에, 표 2에 나타난 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A 및 총 성분 B를 함께 배합하여 완전히 혼합하고, 적용하기 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 두었다.

[0210] 실시예 1 내지 4의 코팅을 2024T3 맨 알루미늄 합금 기재 패널 상에 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 0.6 내지 1.2mil의 건조 필름 두께로 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 다음과 같이 준비하였다. 알루미늄 합금 패널은 메틸 에틸 케톤 와이프(wipe)를 사용하여 세정한 후 아래 표에 기재된 바와 같이 처리하였다.

알칼리성 에칭 및 질산 황산 피클 공정				
단계	공정 설명	용액	시간	온도
1	알칼리성 세정	투르크 세정 용액	5 분	60-70℃
2	린스	DI수	1 분	주위 온도
3	공기 건조	N/A	0 내지 12 시간	
4	알칼리성 에칭	알칼리성 에칭 용액	3 분	주위 온도
5	린스	DI수	1 분	주위 온도
6	DI 분사식(squirt) 병 린스	DI수	N/A	주위 온도
7	오염물 제거	DI수 중의 30% 질산	0.25 내지 1 분	주위 온도
8	린스	DI수	1	주위 온도
9	산 피클	질산 황산 피클 용액	8	50-60℃
10	린스	DI수	1	주위 온도
11	린스	DI수	1	주위 온도
12	DI 분사식 병 린스	DI수	N/A	주위 온도
13	공기 건조	N/A	1 내지 3 시간	주위 온도

[0211]

[0212] 알칼리 에칭/질산 황산 피클 공정에 사용된 용액을 하기에 열거한다. 절차는 아래에 요약되어 있다.

[0213]

투입물	투르코 세정 용액	g/ml
1	투르코 4215 NC LT	48 g
2	DI수	총량을 1000 ml로 하기 위한 양

[0214]

투르코 4215 NC-LT를 1000 ml 비커에 칭량해 넣고, DI수를 첨가하여 1000 ml 용액을 만들었다. 혼합물을 완전히 용해될 때까지 교반하였다.

[0215]

투입물	알칼리성 에칭 용액	g/ml
1	NaOH 비드	612 g
2	DI수	612 g
3	보스텍스 378	60 ml
4	트라이에틸아민	40 ml
5	DI수	3100 ml

[0216]

4000 ml를 수용할 수 있는 유리 용기에 투입물 #2를 칭량해 넣고; 투입물 #1을 별도의 용기에 칭량해 넣고; 투입물 #1을 교반되는 투입물 #2에 천천히 첨가하였다. 발열 반응이 일어났다. 상기 용액을 15 분 동안 냉각시키고, 나머지 투입물을, 첨가 사이에 철저한 혼합을 수행하면서, 순서대로 첨가하였다.

[0217]

투입물	질산 황산 피클 용액	g/ml
1	DI수	500 ml
2	황산(93-98%)	290 g
3	질산(68-70%)	150 g
4	철(III) 설페이트 · 5H ₂ O	76.75 g
5	DI수	총량을 1000 ml로 하기 위한 양

[0218]

투입물 #1을 1000ml 비이커에 넣고; 투입물 #2 및 투입물 #3을 2 개의 별도의 용기에 칭량해 넣고; 교반하면서 상기 1000ml 비이커에 투입물 #2에 이어서 투입물 #3을 천천히 첨가하였다. 발열 반응이 일어났다. 투입물 #4를 별도의 용기에 칭량해 넣고 천천히 교반하면서 상기 1000ml 비이커에 첨가하였다. 일단 용해되면, DI수를 첨가하여 1000 ml의 용액을 얻었다.

[0219]

코팅 실시예 1 내지 4로 코팅된 시험 패널을 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패널에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패널 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음, 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패널을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.

[0220]

표 3에 나타난 등급은 실시예 1 내지 4에 대한 840 시간의 노출시의 결과이다. 패널은 다음 등급에 따라 평가되었다.

[0221]

스크라이브 부식: 낮은 등급 수치가 더 좋음.

[0222]

등급은 0 - 100이며 숫자는 가시적인 부식을 나타내는 스크라이브 영역의 퍼센트를 나타낸다.

[0223]

스크라이브의 광택/속성: 낮은 등급 수치가 더 좋음.

[0224]

등급은 0 - 100이며 숫자는 어두운/변색된 스크라이브의 비율을 나타낸다.

[0225]

블리스터: 낮은 등급 수치가 더 좋음.

[0226]

스크라이브에 인접한 블리스터 및 스크라이브와 떨어진(즉, 페이스) 블리스터의 총 수는 30까지 계수된다

[0227]

최대 스크라이브 블리스터 크기: 낮은 등급 수치가 더 좋음.

[0228]

스크라이브에 인접한 가장 큰 블리스터의 크기는 다음과 같이 기록된다.

[0229]

0 : 스크라이브 블리스터가 없음.

[0230]

< 1.25mm : 최대 스크라이브 블리스터가 직경 1.25mm 미만임.

[0231]

> 1.25mm : 최대 스크라이브 블리스터가 직경 1.25mm ~ 2.5mm임.

[0232]

> 2.5mm : 최대 스크라이브 블리스터가 직경 2.5mm보다 큼.

[0233] 표 3: 실시예 1 ~ 4의 부식 시험 결과

실시 예 #	설명	스크라이 브 부식	스크라이 브 광택	스크라이 브 블리 스터	페이스 블리스터	최대 스크라 이브 블리스 터 크기
비교 1	억제제 없음	25	95	>30	0	>1.25mm
2	1.2% Li(리튬 오르쏘 실리케이트를 통해)	15	80	0	0	0
3	2.3% Li(리튬 오르쏘 실리케이트를 통해)	10	75	0	0	0
4	3.5% Li(리튬 오르쏘 실리케이트를 통해)	10	85	0	0	0

[0234]

[0235]

표 3의 부식 데이터는 1.2%, 2.3% 및 3.5%의 리튬 수준으로 리튬 오르쏘실리케이트 부식 억제제를 함유한 코팅 실시예 2, 3 및 4가 각각, 부식 억제제를 함유하지 않은 비교 코팅 실시예 1과 비교할 때, 금속 기재에 대해 측정가능하게 향상된 부식 보호를 제공함을 명백히 보여준다. 향상된 부식 보호에 대한 증거는, 더 적은 양의 스크라이브 부식, 더 광택나는 스크라이브 속성, 및 스크라이브의 가장자리를 따른 코팅 블리스터의 감소의 존재에서 관찰된다.

[0236]

표 4: 무-억제제 대 리튬 오르쏘실리케이트(높은 수준)

물질	비교 실시예 5	비교 실시예 6
성분 A	g	g
가스카민 328	27.5	27.5
안카민 K-54	1.3	1.3
N-부틸 알콜	51.7	51.7
자일렌	6.3	6.3
Ti-퓨어 R-706-11	18.9	18.9
나노-산화 마그네슘	35.0	0
리튬 오르쏘실리케이트	0	35.0
총량	140.7	140.7
성분 B	g	g
에리시스 GA-240	49.2	49.2
DEN 431	21.6	21.6
자일렌	3.4	3.4
실케스트 A-187	1.6	1.6
옥솔 100	35.3	35.3
CA1800CX 희석제	23.8	23.8
총량	134.9	134.9
총 배합 중량	275.6	275.6

[0237]

[0238]

비교 코팅 실시예 5 및 6은 하기와 같이 제조하였다:

[0239]

각 실시예의 성분 A의 경우, 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 1/2에 해당하는 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 3 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 최종 분산액은 6 초과의 헤그만 게이지 판독 값을 가졌다. 각 실시예의 성분 B의 경우, 실케스트 A-187을 제외한 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 3 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 최종 분산액은 7 초과의 헤그만 게이지 판독 값을 가졌다. 실케스트 A-187은 안료 분산 공정이 완료된 후 성분 B 혼합물에 첨가되었다. 각각의 최종 성분 B 혼합물을 철저히 혼합하였다. 코팅 적용 전에, 표 4에 나타난 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A 및 총 성분 B를 함께 배합하고, 완전히 혼합하고, 적용하기 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 두었다.

[0240]

실시예 5 및 6의 코팅을 2024T3 맨 알루미늄 합금 기재 패널 상에 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 0.6 내지 1.5mil의 건조 필름 두께로 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 다음과 같이 준비하였다. 2024T3 알루미늄 합금 패널을 메틸 에틸 케톤 와이프를 사용하여 세정한 후 EAC-8 컨디셔너를 사용하는 스카치브라이트(Scotchbrite)® 7448 극미세 패드를 사용하여 습식 연마하여 수분 차단 표면을 생성하였다. 연마 후 EAC-8을 패널의 표면에 분무하고 1 분간 방치하였다. 상기 패널을 물로 철저히 린스하고, 산화물 제거를 보장하기 위해 거즈로 닦아서, 코팅 적용 전 1 내지 3 시간 동안 건조시켰다.

- [0241] 코팅 실시예 5 및 6으로 코팅된 시험 패넌을 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패넌에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패넌 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패넌을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.
- [0242] 표 5에 나타난 등급은 실시예 5 및 6에 대한 1920 시간의 노출시의 결과이다. 패넌은 다음 등급에 따라 평가되었다.
- [0243] 스크라이브 부식: 낮은 등급 수치가 더 좋음.
- [0244] 등급은 0 - 100이며 숫자는 가시적인 부식을 나타내는 스크라이브 영역의 퍼센트를 나타낸다.
- [0245] 스크라이브의 광택/속성: 낮은 등급 수치가 더 좋음.
- [0246] 등급은 0 - 100이며 숫자는 어두운/변색된 스크라이브의 비율을 나타낸다.
- [0247] 블리스터: 낮은 등급 수치가 더 좋음.
- [0248] 스크라이브에 인접한 블리스터 및 스크라이브와 떨어진(즉, 페이스) 블리스터의 총 수는 30까지 계수된다
- [0249] 최대 스크라이브 블리스터 크기: 낮은 등급 수치가 더 좋음.
- [0250] 스크라이브에 인접한 가장 큰 블리스터의 크기는 다음과 같이 기록된다.
- [0251] 0 : 스크라이브 블리스터가 없음.
- [0252] < 1/16" : 최대 스크라이브 블리스터가 직경 1/16" 미만임.
- [0253] > 1/16" : 최대 스크라이브 블리스터가 직경 1/16" ~ 1/8"임.
- [0254] > 1/8" : 최대 스크라이브 블리스터가 직경 1/8"보다 큼.
- [0255] 표 5: 실시예 5 및 6의 부식 시험 결과

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
비교 5	35% 비교용 부식 억제제	10	85	4	3	<1/16"
비교 6	8.1% Li(리튬 오르쏘실리케이트)	0	10	na*	na*	na*

- [0256]
- [0257] na*: 코팅된 패넌의 표면에 블리스터가 형성되고 코팅이 기재에서 탈층됨.
- [0258] 표 5의 부식 데이터는, 높은 부하량(8.1% 리튬)에서 공지된 무-크롬 무기 부식 억제제와 비교할 때, 리튬 폴리실리케이트는 부식 보호에서의 현저한 개선을 제공하였지만 코팅 필름이 물에 민감하게 되어 심한 블리스터링 및 금속 기재로부터의 탈층을 야기하였다. 따라서, 리튬 폴리실리케이트는, 코팅 필름에 유해한 민감도를 유발할 수 있는 수준 이하로 유지되어야 한다.

[0259] 표 6: MgO 단독(비교용) 대 MgO/Li-오르쏘실리케이트 및 MgO/Li-메타실리케이트(본 발명에 따른 조합)

물질	비교 실시예 7	실시예 8	실시예 9
성분 A	g	g	g
안카미드 2569	20.8	20.8	20.8
안카민 2432	13.8	13.8	13.8
안카민 K-54	1.3	1.3	1.3
N-부틸 알콜	29.3	29.3	29.3
자일렌	6.3	6.3	6.3
총량	71.5	71.5	71.5
성분 B	g	g	g
에폰 828	65.8	65.8	65.8
자일렌	3.4	3.4	3.4
옥솔 100	38.3	38.3	38.3
실케스트 A-187	1.6	1.6	1.6
Ti-퓨어 R-706-11	65.0	60.0	65.0
나노-산화 마그네슘	10.0	10.0	10.0
리튬 오르쏘실리케이트	0	5.0	0
리튬 메타실리케이트	0	0	5.0
n-부틸 아세테이트	6.0	0	10.5
CA1800CX 희석제	23.8	23.8	23.8
총량	213.9	207.9	223.4
총 배합 중량	285.4	279.4	294.9

[0260]

[0261] 코팅 실시예 7 내지 9는 하기와 같이 제조하였다:

[0262] 각 실시예의 성분 A의 경우, 모든 물질을 적절한 용기에 칭량하여 넣고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 철저히 혼합하였다. 각 실시예의 성분 B의 경우, 실케스트 A-187을 제외한 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 1.5 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 최종 분산액은 7 초과의 헤그만 게이지 판독 값을 가졌다. 실케스트 A-187은 안료 분산 공정이 완료된 후 성분 B 혼합물에 첨가되었다. 각각의 최종 성분 B 혼합물을 철저히 혼합하였다. 코팅 적용 전에, 표 6에 나타난 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A 및 총 성분 B를 함께 배합하고, 완전히 혼합하고, 적용하기 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 두었다.

[0263] 실시예 7 내지 9의 코팅을 2024T3 맨 알루미늄 합금 기재 패널 상에 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 0.6 내지 1.2mil의 건조필름 두께로 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로 준비하였다.

[0264] 코팅 실시예 7 내지 9로 코팅된 시험 패널을 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패널에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패널 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패널을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.

[0265] 표 7에 나타난 등급은 실시예 7 내지 9에 대한 1128 시간 노출시의 결과이다. 상기 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 사용된 것과 동일한 스케일에 따라 등급을 매겼다.

[0266] 표 7: 실시예 7 내지 9의 부식 시험 결과

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
비교 7	10% MgO	25	90	19	0	<1.25mm
8	10% MgO +1.2% Li(리튬 오르쏘실리케이트)	5	80	0	0	0
9	10% MgO+0.8% Li(리튬 메타실리케이트)	10	75	4	0	<1.25mm

[0267]

[0268] 표 7의 부식 데이터는, MgO 이외에 리튬 폴리실리케이트 부식 억제제를 함유한 코팅이, MgO 단독에 비해, 금속 기재에 대한 향상된 부식 보호를 제공함을 명확히 보여준다. 향상된 부식 보호에 대한 증거는, 더 적은 양의 스크라이브 부식, 더 광택나는 스크라이브 속성, 및 스크라이브의 가장자리를 따른 코팅 블리스터의 감소의 존재에서 관찰된다.

[0269] 표 8: 유니코트(무-억제제 대 리튬 실리케이트+MgO)

물질	비교 실시예 10	실시예 11
성분 A	g	g
안카미드 2445	41.1	41.1
안카민 1895	8.8	8.8
안카민 K-54	1.8	1.8
N-부틸 알콜	24.1	24.1
자일렌	5.9	5.9
Ti-퓨어 R-706-11	74.5	25.4
가실(Gasil) U35 실리카	4.9	4.9
블랑-픽스(Blanc-Fix)(마이크로)	13.1	13.1
총량	174.2	125.1
성분 B	g	g
에포텍스 1510	60.7	60.7
메틸 n-아밀 케톤	30.4	30.4
BYK 385N	2.0	2.0
실케스트 A-187	5.1	5.1
나노-산화 마그네슘	0	44.2
리튬 오르쏘실리케이트	0	5.0
베이페록스(Bayferrox) 3920	2.6	2.6
총량	100.8	150.0
희석제 성분	g	g
메틸 n-아밀 케톤	16.0	16.0
1:1:1 n-부틸 알콜: 아세톤: n-부틸 아세테이트		6.0
총량	16.0	22.0
총 배합 중량	291.0	297.1

[0270]

[0271] 코팅 실시예 10 및 11은 하기와 같이 제조하였다:

[0272]

각 실시예의 성분 A의 경우, 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 절반에 해당하는 수준으로 각 병에 첨가하였다. 각 실시예의 성분 B의 경우, 실케스트 A-187을 제외한 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 3.0 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 최종 분산액은 7 초과의 헤그만 게이지 판독 값을 가졌다. 실케스트 A-187은 안료 분산 공정이 완료된 후 성분 B 혼합물에 첨가되었다. 각각의 최종 성분 B 혼합물을 철저히 혼합하였다. 코팅 적용 전에, 표 8에 나타낸 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A 및 총 성분 B를 함께 배합하고, 완전히 혼합하고, 적용하기 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 두었다.

[0273]

실시예 10 및 11의 코팅을 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 1.5 내지 2.0 밀의 건조 필름 두께로 2024T3 알루미늄 합금 기재 패널 상에 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 기재된 바와 동일한 방식으로 준비하였다.

[0274]

코팅 실시예 10 및 11로 코팅된 시험 패널을 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패널에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패널 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패널을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.

[0275]

표 9에 나타낸 등급은 1104 시간 노출시의 결과이다. 상기 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 사용된 것과 동일한 스케일에 따라 등급을 매겼다.

[0276]

표 9: 실시예 10 및 11의 부식 시험 결과

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
비교 10	유니코트 w/ 무-부식억제제	20	95	>30	0	>1.25mm
11	유니코트 w/ 45% 나노-MgO+1.2% Li(리튬 오르쏘실리케이트)	5	65	15	0	<1.25mm

[0277]

[0278] 표 9의 부식 데이터는, 부식 억제제를 함유하지 않는 동일한 유니코트 제형과 비교하여, 산화 마그네슘 부식 억제제 이외에 리튬 폴리 실리케이트 부식 억제제를 함유하는 유니코트 코팅이 금속 기재에 대해 상당히 향상된 부식 보호를 제공함을 명백히 보여준다. 향상된 부식 보호에 대한 증거는, 더 적은 양의 스크라이브 부식, 더 광택나는 스크라이브 속성, 및 스크라이브의 가장자리를 따른 코팅 블리스터의 감소의 존재에서 관찰된다.

[0279] 표 10: 다층 코팅(Li 실리케이트 함유 제 1 코팅+억제제-비함유 제 2 코팅)

[0280] (비교 실시예 12 및 14, 실시예 13 및 15, 실시예 16 및 17)

물질	비교 실시예 12	실시예 13	비교 실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17
제 1 코팅						
성분 A	g	g	g	g	g	g
안카미드 2569	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8
안카민 2432	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
안카민 K-54	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
N-부틸 알콜	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3
자일렌	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
총량	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5	71.5
성분 B	g	g	g	g	g	g
에폰 828	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8
자일렌	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
옥솔 100	38.3	38.3	38.3	38.3	38.3	38.3
실케스트 A-187	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Ti-퓨어 R-706-11	75.0	70.0	75.0	70.0	60.0	60.0
나노-산화 마그네슘	0	0	0	0	10.0	10.0
리튬 오르쏘실리케이트	0	5.0	0	5.0	5.0	5.0
CA1800CX 희석제	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8
총량	207.9	207.9	207.9	207.9	207.9	207.9
총 배합 중량	279.4	279.4	279.4	279.4	279.4	279.4
제 2 코팅						
성분 A	ml	ml	ml	ml	ml	ml
CA8800/B70846	100	100			100	
CA9311/F36173			150	150		150
총량	100	100	150	150	100	150
성분 B						
CA8800Z	50	50			50	
CA9300			50	50		50
총량	50	50	50	50	50	50
성분 C						
CA8800CT	50	50			50	
아세톤			20	20		20
총량	50	50	20	20	50	20
총 배합 중량	200	200	220	220	200	220

[0281]

[0282] 코팅 실시예 12 내지 17은 하기와 같이 제조하였다:

[0283] 제 1 코팅: 모든 실시예에서, 성분 A의 모든 물질을 적절한 용기에 칭량하여 넣고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 각 실시예의 B 성분의 경우, 실케스트 A-187을 제외한 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 3.0 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 실시예 13 및 15의 성분 B에 대한 3.0 시간의 분산 시간 후에, 추가의 양의 매체를 성분 재료의 총 중량과 거의 동일한 수준으로 각각의 용기에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음, 추가 1 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 분산액은 7 초과의 헤그 만 게이지 판독 값을 가졌다. 안료 분산 공정이 완료된 후, 모든 실시예에 대한 성분 B 혼합물에 실케스트 A-187을 첨가하였다. 각각의 최종 성분 B 혼합물을 철저히 혼합하였다. 코팅 적용 전에, 표 10에 나타난 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A 및 총 성분 B를 함께 배합하고, 완전히 혼합하고, 적용하기 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 두었다. 실시예 12 내지 17의 제 1 코팅을 2024T3 알루미늄 합금 기재 패널 상에 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 0.7 내지 1.3 밀의 건조필름 두께로 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 기재된 것과 동일한 방식으로 준비하였다. 각 실시예에 대한 제 1 코팅의 적용 후, 코팅된 패널을 주위 조건하에 12 내지 24 시간 동안 저장 한 후, 각 실시예의 제 2 코팅을 적용하였다.

[0284] 제 2 코팅: 실시예 12, 13, 14, 15, 16 및 17에 대해, 각각의 실시예에 대한 표 10에 나타난 성분 A 및 성분 B의 상응하는 양을 적당한 크기의 용기에 첨가하고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 철저히 혼합하였다. 각 실시예에 대한 표 10에 나타난 성분 C의 상응하는 양을 각 실시예에 대한 상응하는 혼합된 A 및 B 성분에 첨가하였다. 일단 실시예 12 내지 17의 제 2 코팅이 완전히 혼합되면, 이들은, 각각의 제 2 코팅 실시예가 상응하는 제 1 코팅 실시예의 위에 적용되는 방식으로, 실시예 12 내지 17의 제 1 코팅으로 미리 코팅된 패넬 상에 분무 적용되었다(표 10에 나타난 바와 같음). 제 2 코팅의 건조 필름 두께는 약 2.0 mil 내지 3.0 mil 범위였다. 각각의 제 2 코팅의 적용은 각각의 최종 제 2 코팅의 초기 혼합 후 10 분 내지 60 분 동안에 수행되었다.

[0285] 코팅 실시예 12 내지 17로 코팅된, 완전히 코팅된 시험 패넬을, 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패넬에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패넬 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패넬을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.

[0286] 표 11에 도시된 등급은 1176 시간 노출시의 결과이다. 상기 패넬을 실시예 1 내지 4에 대해 사용된 것과 동일한 스케일에 따라 등급을 매겼다.

[0287] 표 11: 실시예 12 내지 17의 부식 시험 결과

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
비교 12	제 1 코팅-무-억제제 제 2 코팅-PU 탑코트-무-억제제	25	95	>30	0	>2.5mm
13	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해) 제 2 코팅-PU 탑코트-무-억제제	15	85	3	0	<1.25mm
비교 14	제 1 코팅-무-억제제 제 2 코팅-PU AP 탑코트-무-억제제	40	90	>30	0	>2.5mm
15	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해) 제 2 코팅-PU AP-무-억제제	25	85	4	0	<1.25mm
16	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10%MgO 제 2 코팅-PU-무-억제제	20	90	4	0	<1.25mm
17	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10%MgO 제 2 코팅-PU AP-무-억제제	25	85	5	0	<1.25mm

[0288]

[0289] 표 11의 부식 데이터는, 제 2 코팅이 부식 억제제를 함유하지 않은 다층 코팅 시스템(실시예 12 내지 17)에서, 제 1 코팅이 리튬 오르쏘실리케이트를 단독으로 함유한 경우(실시예 13 & 15) 또는 산화 마그네슘과 함께 함유한 경우(실시예 16 & 17)가, 제 1 코팅이 부식 억제제를 함유하지 않은 경우(실시예 12 및 14)에 비해, 2024 알루미늄 합금에 대한 내부식성이 현저하게 우수함을 명백히 보여준다. 향상된 부식 보호에 대한 증거는, 더 적은 양의 스크라이브 부식 및 스크라이브의 가장자리를 따른 코팅 블리스터의 감소의 존재에서 관찰된다.

[0290] 표 12: 다층 코팅(억제제-함유 제 1 코팅+억제제-함유 제 2 코팅)

물질	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
제 1 코팅						
성분 A	g	g	g	g	g	g
안카미드 2569	20.8	20.8	20.8	20.8	18.4	20.8
안카민 2432	13.8	13.8	13.8	13.8	12.2	13.8
안카민 K-54	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
N-부틸 알콜	29.3	29.3	29.3	29.3	24.2	29.3
자일렌	6.3	6.3	6.3	6.3	2.9	6.3
나노-산화 마그네슘					15.0	15.0
Ti-퓨어 R-706-11					30.0	
총량	71.5	71.5	71.5	71.5	104.0	86.5
성분 B	g	g	g	g	g	
에폰 828	65.8	65.8	65.8	65.8	60.1	65.8
에폰 TM 8111					9.6	
n-부틸 아세테이트					29.8	
자일렌	3.4	3.4	3.4	3.4	1.5	3.4
옥솔 100	38.3	38.3	38.3	38.3		38.3
실케스트 A-187	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Ti-퓨어 R-706-11	70.0	70.0	60.0	60.0		40.0
나노-산화 마그네슘			10.0	10.0		20.0
마그라이트(Maglite) Y					15.0	
마그캠(MagChem) 10-325					30.0	
OK-412 실리카					10.0	
리튬 오르쏘실리케이트	5.0	5.0	5.0	5.0		
아세톤			23.8	23.8	16.3	
CA1800X	23.8	23.8				23.8
총량	207.9	207.9	207.9	207.9	173.9	192.9
성분 C	g	g	g	g	g	g
1:1:1 n-부틸 알콜: 아세 톤: n-부틸 아세테이트					31.3	
총량	0	0	0	0	31.3	0
	g	g	g	g	g	g
총 배합량	279.4	279.4	279.4	279.4	309.2	279.4

[0291]

물질	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
제 2 코팅						
성분 A	ml	ml	ml	ml	g	ml
CA8800/B70846	100		100			
CA9311/F36173		150		150		150
준크릴(Joncryl) 500					72.1	
n-부틸 아세테이트					10.0	
n-메틸 아밀 케톤					10.0	
가솔린 IJ35					4.9	
하이브리코어 204					20.0	
메이페록스 3920					2.6	
리튬 오르쏘실리케이트					5.0	
블랑-팩스(마이크로)					13.1	
Ti-퓨어 R-706-11					49.5	
총량	100	150	100	150	187.2	150
성분 B	ml	ml	ml	ml	g	ml
CA8800Z	50		50			
CA9300		50		50		50
3-MPTMS					4.0	
DBTDL 용액					0.8	
자일렌					17.4	
테스모듀어(Desmodur) N 3300					42.3	
총량	50	50	50	50	64.5	50
성분 C	ml	ml	ml	ml	g	ml
CA8800CT	50		50			
아세톤		20		20		20
자일렌					9.0	
메틸 n-프로필 케톤					9.0	
n-부틸 아세테이트					6.9	
하이브리코어 204	18(g)	18(g)	18(g)	18(g)		18(g)
총량	~68	~38	~68	~38	24.9	~38
	ml	ml	ml	ml	g	ml
총 배합량	~218	~238	~218	~238	276.6	~238

[0292]

[0293]

코팅 실시예 18 내지 23은 하기와 같이 제조되었다:

[0294]

제 1 코팅: 실시예 18, 19, 20 및 21에서, 성분 A의 모든 물질을 적절한 용기에 칭량하여 넣고 에어 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 실시예 22 및 23의 경우, 성분 A의 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 절반에 해당하는 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 후 3.0 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 실시예 18, 19, 20, 21 및 23에서는, 실케스트 A-187을 제외한 모든 성분 B의 중량을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 3.0 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 실시예 18 및 19의 성분 B에 대한 3.0 시간의 분산 시간 후에, 추가의 양의 매체를 성분 재료의 총 중량과 대략 동일한 수준으로 각각의 용기에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음 추가 1 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 분산은 7 초과의 헤그만 게이지 판독 값을 가졌다. 실케스트 A-187은 안료 분산 공정이 완료된 후 성분 B 혼합물에 첨가되었다. 각각의 최종 성분 B 혼합물을 철저히 혼합하였다. 실시예 22의 경우, 실케스트 A-187, OK-412 실리카 및 아세톤을 제외한 성분 B의 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 다음, 약 3 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 넣었다. 대략 3 시간의 분산 공정 후에, OK-412 및 아세톤을 병에 첨가하고 약 5 분 동안 라우 분산 유닛에 다시 넣어 두었다. 이어서, 안료 분산 공정이 완료된 후 실케스트 A-187을 성분 B 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 최종 성분 B 혼합물을 완전히 혼합하였다.

[0295]

코팅 적용 전에, 표 12에 나타난 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A, 총 성분 B 및 총 성분 C를 함께 배합하여 완전히 혼합하고, 적용 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 두었다. 실시예 18 내지 23의 제 1 코팅을 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 0.7 내지 1.3 밀 사이의 건조필름 두께로 2024T3 알루미늄 합금 기재 패널 상에 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 기재된 것과 동일한 방식으로 준비하였다. 각 실시예에 대한 제 1 코팅의 적용 후, 코팅된 패널을 주위 조건하에 12 내지 24 시간 동안

저장한 후, 각 실시예제의 제 2 코팅을 적용하였다.

[0296] 제 2 코팅: 실시예 18 내지 23의 경우, 각 실시예에 대한 표 12에 나타난 성분 C 물질의 상응하는 양을 적당한 크기의 용기에 첨가하고 에어 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 실시예 18, 19, 20, 21 및 23 각각의 실시예에 대한 표 12에 나타난 성분 A 및 성분 B의 상응하는 양을 적당한 크기의 용기에 첨가하고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 각 최종 배합된 제 2 코팅 실시예를 제조하기 위해 각 실시예(18, 19, 20, 21 및 23)에 대한 표 12에 나타난 성분 C의 상응하는 양을 각 실시예에 대한 상응하는 혼합된 A 및 B 성분에 첨가하였다. 실시예 22의 경우, 성분 A의 모든 물질을 칭량하고 유리 병에 넣었다. 이어서, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀봉한 후 3.0 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 실시예 22의 성분 B의 경우, 모든 물질을 적당한 용기에 칭량하여 넣고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 이어서, 실시예 22의 표 12에 나타난 성분 A, B 및 C의 총량을 적당한 크기의 용기에 첨가한 다음, 공기 모터 교반기 및 혼합 블레이드로 완전히 혼합하여 최종 배합된 제 2 코팅 실시예를 제조하였다.

[0297] 실시예 18 내지 23에 대한 제 2 코팅이 완전히 혼합되면, 이들은, 각각의 제 2 코팅 실시예가 상응하는 제 1 코팅 실시예 위에 적용되는 방식으로, 실시예 18 내지 23의 제 1 코팅으로 미리 코팅된 패넬 상에 분무 적용되었다(즉, 제 2 코팅 실시예 20이 제 1 코팅 실시예 20 위에 적용되었다). 제 2 코팅에 대한 건조 필름 두께는 약 1.5 mil 내지 2.5 mil 이었다. 각각의 제 2 코팅의 적용은 각각의 최종 제 2 코팅의 초기 혼합 후 10 분 내지 60 분 동안 수행되었다.

[0298] 코팅 실시예 18 내지 23으로 코팅된, 완전히 코팅된 시험 패넬을, 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패넬에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패넬 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패넬을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.

[0299] 표 13에 나타난 등급은, 실시예 18, 19, 20, 21 및 23에 대한 1176 시간 노출시의 결과이다(실시예 22에 대해서는 1104 시간이었다). 상기 패넬을 실시예 1 내지 4에 대해 사용된 것과 동일한 스케일에 따라 등급을 매겼다.

[0300] 표 13: 실시예 18 내지 23의 부식 시험 결과

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
18	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해) 제 2 코팅-PU+아졸(하이드리코어)	20	85	3	0	<1.25mm
19	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해) 제 2 코팅-PU AP+아졸(하이드리코어)	5	70	2	0	<1.25mm
20	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅 PU+아졸(하이드리코어)	25	90	4	0	<1.25mm
21	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅-PU AP+아졸(하이드리코어)	5	70	3	0	<1.25mm
22	제 1 코팅-무-리튬+60% MgO 제 2 코팅-PU+1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트+아졸(하이드리코어))	5	70	1	0	<1.25mm
23	제 1 코팅-무-LiOsi+35% MgO 제 2 코팅-PU AP+아졸(하이드리코어)	10	70	5	0	<1.25mm

[0301]

[0302] 표 13의 부식 데이터는, 여섯 가지의 실시예 모두의 다층 코팅이, 제 1 코팅 및 제 2 코팅 둘다가 리튬 화합물, 산화 마그네슘 및 아졸로부터 선택된 적어도 하나의 부식 억제제를 포함하는 경우, 양호한 내부식성을 제공함을 명백히 보여준다. 우수한 내부식성은, 스크라이브의 가장자리를 따른 코팅 블리스터의 최소화, 및 일부 경우 스 크라이브에서의 최소의 부식 생성물로 입증된다.

[0303] 표 14: 다층 코팅(억제제-함유 제 1 코팅 + 억제제-함유 제 2 코팅)-다양한 아졸 및 리튬 공급원

물질	실시예 24-27	실시예 28	물질	실시 예 24	실시예 25	실시 예 26	실시 예 27	실시예 28
제 1 코팅			제 2 코팅					
성분 A	g	g	성분 A	g	g	g	g	ml
안카미드 2569	20.8	20.8						
안카민 2432	13.8	13.8	CA9311/F361 73	70.2	70.2	70.2	70.2	75.0
안카민 K-54	1.3	1.3	총량	70.2	70.2	70.2	70.2	75.0
N-부틸 알콜	29.3	29.3						
자일렌	6.3	6.3	성분 B	g	g	g	g	ml
총량	71.5	71.5						
			CA9300	19.3	19.3	19.3	19.3	25.0
성분 B	g	g	총량	19.3	19.3	19.3	19.3	25.0
에폰 828	65.8	65.8						
자일렌	3.4	3.4	성분 C	g	g	g	g	ml
옥솔 100	38.3	38.3	아세톤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
실케스트 A-187	1.6	1.6	하이브리코 어 204					9.0(g)
Ti-퓨어 R-706-11	60.0	58.0	머캅토벤조 티아졸	2.2				
나노-산화 마 그네슘	10.0	10.0	다이머캅토 티아다이하 졸		2.2			
리튬 오르쏘 실리케이트	5.0		벤조트라이 아졸			2.2		
리튬 카보네 이트		7.0	나트륨 머캅 토벤조티아 졸				2.2	
CA1800X	23.8	23.8	총량	12.2	12.2	12.2	12.2	~19
총량	207.9	207.9						
			총 배합량	101.7	101.7	101.7	101.7	~119
총 배합량	279.4	279.4						

[0304]

[0305] 코팅 실시예 24 내지 28은 하기와 같이 제조하였다:

[0306] 제 1 코팅: 실시예 24 내지 28의 경우, 성분 A의 모든 물질을 적절한 용기에 칭량하여 넣고 공기 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 실케스트 A-187을 제외하고 성분 B의 모든 재료를 칭량하고 유리 병에 넣었다. 그 다음, 분산 매체를 성분 재료의 총 중량의 약 2 배 수준으로 각 병에 첨가하였다. 병을 뚜껑으로 밀 봉한 다음 3.0 시간의 분산 시간 동안 라우 분산 유닛에 두었다. 모든 분산은 7 초과의 헤그만 게이지 판독 값 을 가졌다. 실케스트 A-187은 안료 분산 공정이 완료된 후 성분 B 혼합물에 첨가되었다. 각각의 최종 성분 B 혼 합물을 철저히 혼합하였다.

[0307] 코팅 적용 전에, 표 14에 나타난 상응하는 비율의 각각의 총 성분 A, 총 성분 B 및 총 성분 C을 함께 배합하여 충분히 혼합하고, 적용하기 전에 30 내지 60 분의 유도 시간을 주었다. 실시예 24 내지 28의 제 1 코팅을 공기 분무식 스프레이 건을 사용하여 0.5 내지 1.3 밀 사이의 건조 필름 두께로 2024T3 알루미늄 합금 기재 패널 상 에 분무 적용하였다. 코팅 적용 전에, 알루미늄 합금 기재 패널을 실시예 1 내지 4에 대해 기재된 것과 동일한 방식으로 준비하였다. 각 실시예에 대한 제 1 코팅의 적용 후, 코팅된 패널을 주위 조건하에 12 내지 24 시간 동안 저장한 후, 각 실시예의 제 2 코팅을 적용하였다.

[0308] 제 2 코팅: 실시예 24 내지 28의 경우, 각 실시예에 대해 표 14에 나타난 상응하는 양의 성분 C 물질을 적절한 크기의 용기에 첨가하고 에어 모터 및 혼합 블레이드를 사용하여 완전히 혼합하였다. 각각의 제 2 코팅을 적용 하기 전에, 각각의 제 2 코팅 실시예의 각 성분 A, 성분 B 및 성분 C에 대해 표 14에 제시된 상응하는 총량을 적당한 크기의 용기에 넣고, 공기 모터 교반기로 철저히 혼합하고, 각 최종 배합된 제 2 코팅을 제조하였다.

[0309] 실시예 24 내지 28에 대한 제 2 코팅이 완전히 혼합되면, 이들은, 각각의 제 2 코팅 실시예가 상응하는 제 1 코팅 실시예 위에 적용되는 방식으로, 실시예 24 내지 28의 제 1 코팅으로 미리 코팅된 패널 상에 분무 적용되었다 (즉, 제 2 코팅 실시예 24가 제 1 코팅 실시예 24 위에 적용되었다). 제 2 코팅에 대한 건조 필름 두께는 약 1.5 mil 내지 2.5 mil이었다. 각각의 제 2 코팅의 적용은 각 제 2 코팅의 초기 혼합 후 10 분 내지 60 분 동안에 수행되었다.

[0310] 코팅 실시예 24 내지 28로 코팅된, 완전히 코팅된 시험 패널을, 주변 조건 하에서 최소 7 일 동안 에이징시킨 후, 패널에 10 cm × 10 cm "X"를 스크라이브 형성하였으며, 이는, 임의의 표면 코팅을 관통하고 하부의 금속을 노출시키기에 충분한 깊이로 패널 표면에 스크라이브 형성되었다. 그 다음 스크라이브 형성된 코팅된 시험 패널을 ASTM B117(예외: pH와 염 농도를 매일이 아니라 매주 점검함)에 따라 5% 염화나트륨 중성 염수 분무 캐비닛에 넣었다.

[0311] 표 15에 도시된 등급은 1152 시간 노출 시의 결과이다. 상기 패널을 실시예 1 내지 4에서 사용된 것과 동일한 스케일에 따라 등급을 매겼다.

[0312] 표 15: 실시예 24 내지 28의 부식 시험 결과

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
24	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅 PU AP+아졸(MBT)	5	40	0	0	0
25	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅-PU AP+아졸(DMTD)	5	50	0	0	0
26	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅-PU AP+아졸(BZT)	10	50	0	0	0
27	제 1 코팅-1.2% 리튬(리튬 오르쏘실리케이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅-PU AP+아졸(NaMBT)	5	30	0	0	0
28	제 1 코팅-1.3% 리튬(리튬 카보네이트를 통해)+10% MgO 제 2 코팅- PU AP+아졸(하이드리코어)	10	30	0	0	0

[0313]

[0314] 표 15의 부식 데이터는, 제 1 코팅 및 제 2 코팅 모두 리튬 화합물, 산화 마그네슘 및 아졸로부터 선택된 적어도 하나의 부식 억제제를 포함하는 경우, 다섯 가지 실시예 모두의 다층 코팅이 양호한 내부식성을 제공함을 명확히 보여준다. 우수한 내부식성은 스크라이브 에지를 따라 블리스터가 생기지 않고 스크라이브 내 부식이 최소화되는 것에 의해 입증된다.

[0315] 표 16: 내부식성의 주요 비교(요약)

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
비교 1	단일 코팅: 무-억제제	25	95	>30	0	>1.25mm
2	단일 코팅: 1.2% 리튬(실리케이트를 통해)	15	80	0	0	0
* 단일 코팅에 리튬 실리케이트를 첨가하면 내부식성이 크게 향상되었다.						
15	제 1 코팅-1.2% 리튬(실리케이트를 통해) 제 2 코팅-PU AP-무-억제제	25	85	4	0	<1.25mm
* 제 1 리튬 억제제-함유 코팅 위에 억제제-비함유 제 2 코팅을 적용하는 것은, 억제제가 없는 단일 코팅에 비해 개선된 내부식성을 갖는 다층 코팅을 생성하였다 * 그러나, 억제제-비함유 탑코트의 적용은 제 1(즉, 단일) 코팅의 부식 억제 이점의 일부를 억제하였다.						
19	제 1 코팅-1.2% 리튬(실리케이트를 통해) 제 2 코팅-PU AP+아졸(하이브리코어)	5	70	2	0	<1.25mm
* (제 1 리튬 억제제-함유 코팅 위에 적용된) 제 2 코팅에 아졸계 억제제를 혼입하는 것은, 제 1 코팅 위에 억제제-비함유 제 2 코팅이 적용되었을 때 관찰된 부식 억제 이점의 억제를 극복하였다.						

[0316]

[0317] 표 17: 내부식성의 주요 비교(요약)

실시예 #	설명	스크라이브 부식	스크라이브 광택	스크라이브 블리스터	페이스 블리스터	최대 스크라이브 블리스터 크기
비교 1	단일 코팅: 무-억제제	25	95	>30	0	>1.25mm
8	1.2% 리튬(실리케이트를 통해)&10% MgO	15	80	0	0	0
* 단일 코팅에 MgO 및 리튬 실리케이트를 첨가하면 내부식성이 크게 향상되었다.						
17	제 1 코팅-1.2% 리튬(실리케이트를 통해)&10% MgO 제 2 코팅-PU AP-무-억제제	25	85	5	0	<1.25mm
* 제 1 리튬 및 MgO-함유 코팅 위에 억제제-비함유 제 2 코팅을 적용하는 것은, 억제제가 없는 단일 코팅에 비해 개선된 내부식성을 갖는 다층 코팅을 생성하였다 * 그러나, 억제제-비함유 탑코트의 적용은 제 1(즉, 단일) 코팅의 부식 억제 이점의 일부를 억제하였다.						
21	제 1 코팅-1.2% 리튬(실리케이트를 통해)+MgO 제 2 코팅-PU AP+아졸(하이브리코어)	5	70	3	0	<1.25mm
* (제 1 리튬 및 MgO-함유 코팅 위에 적용된) 제 2 코팅에 아졸계 억제제를 혼입하는 것은, 제 1 코팅 위에 억제제-비함유 제 2 코팅이 적용되었을 때 관찰된 부식 억제 이점의 억제를 극복하였다.						

[0318]

[0319] 코팅에 본 발명의 억제제를 첨가하면, 코팅이 단일 층으로서 사용되든 또는 제 2 코팅이 제 1 층 위에 적용되든 상관없이, 억제제가 없는 동일한 코팅과 비교할 때 개선된 내부식성이 제공된다. 그러나, 본 발명의 부식 억제제를 함유하는 억제제-함유 제 1 층 위에 억제되지 않은 탑코트를 적용하면 부식 억제가 어느 정도 억제된다. 부식 억제제를 다층 코팅 시스템의 제 1 코팅 및 제 2 코팅 모두에 혼입시키면, 내부식성을 단일 억제 층의 내부식성과 유사하게 만들 수 있다.