(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0006876
(43) 공개일자 2025년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/00 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08K 7/20 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)
C09D 7/40 (2018.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/002 (2013.01)
C08K 5/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7037039
(22) 출원일자(국제) 2023년04월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/058955
(87) 국제공개번호 WO 2023/194444
국제공개일자 2023년10월12일
(30) 우선권주장
22167237.1 2022년04월07일
유럽특허청(EPO)(EP)

전체 청구항 수 : 총 19 항

(71) 출원인
요툰 에이/에스
노르웨이 산데포드 3202 피.오.박스 2021
(72) 발명자
솔리 안데르스
노르웨이 3220 산데피오르드 스킨모베이엔 482
칼센 토르 안드레
노르웨이 3725 스키엔 아스문트 빈제스 게이트 44
(74) 대리인
김진희, 김태홍

(54) 발명의 명칭 **코팅**

(57) 요 약

(i) 에폭시 수지;

(ii) 실란 2.0~15 중량%;

(iii) 경화제;

(iv) 글리콜 에테르 용매; 및

(v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%

를 포함하는 프라이머 코팅 조성물.

(52) CPC특허분류
C08K 5/54 (2013.01)
C08K 7/20 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)
C09D 5/08 (2013.01)
C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/69 (2018.01)
C09D 7/70 (2018.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

프라이머 코팅 조성물로서,

(i) 에폭시 수지;

(ii) 실란 2.0~15 중량%;

(iii) 경화제, 예컨대 아민 기반 경화제;

(iv) 글리콜 에테르 용매; 및

(v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%

를 포함하는 프라이머 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 마이크로스피어는 ISO 13320:2009에 따라 Malvern Mastersizer 2000을 사용하여 측정하였을 때 30~150 μm, 더욱 바람직하게는 50~90 μm, 더욱 더 바람직하게는 50~80 μm의 D90 직경을 갖는 것인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응성 희석제를 추가로 포함하는 프라이머 코팅 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 수지가 액체인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 에폭시 수지가 비스페놀 기반, 바람직하게는 비스페놀 A 기반인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 글리콜 에테르 용매가 하기 식 (I)의 것인 프라이머 코팅 조성물:

$R-[O-R']_x-OH$ (I)

여기서, x는 1 내지 3이고;

R은 C_1-C_{16} 지방족 기이고;

R'은 C_1-C_{16} 지방족 기이다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 글리콜 에테르 용매가 하기 식 (II)의 것인 프라이머 코팅 조성물:

R-O-R'-OH (II)

여기서, R은 C_1-C_8 선형 또는 분지형 알킬기이고;

R'은 에틸렌 또는 프로필렌 기, 바람직하게는 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르이다.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 마이크로스피어가 유리 스피어를 포함하는 것인 프라이머 코팅 조성

물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 실란이 에폭시 실란인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 경화제가 N-벤질화 폴리알킬렌 아민 또는 페날카민, 특히 1,3-비스(아미노메틸)벤젠과 에틸렌디아민을 기반으로 한 페날카민을 포함하는 것인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 형성 직후의 조성물의 점도가 23℃에서 200～1000 mPas인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 글리콜 에테르 용매가 조성물의 1.0～10 중량%의 양으로 존재하는 것인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 23℃에서의 가용 기간이 적어도 30분인 프라이머 코팅 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 220 g/L 이하의 VOC를 갖는 프라이머 코팅 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) 에폭시 수지 10～40 중량%;

(ii) 실란 2.5～10 중량%;

(iii) 경화제;

(iv) 글리콜 에테르 용매 2.0～10 중량%

(v) 마이크로스피어 2.0～9.0 중량%;

(vi) 탄화수소 수지 0～10 중량%(예, 2.0 내지 10 중량%); 및

(vii) 반응성 희석제 0～15 중량%(예, 2.0 내지 15 중량%)

를 포함하는 프라이머 코팅 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 프라이머 코팅 조성물의 제조에 적합한 키트로서,

(i) 에폭시 수지;

(ii) 실란;

(iii) 글리콜 에테르 용매; 및

(iv) 마이크로스피어

를 포함하는 성분 (A), 및

적어도 하나의 경화제를 포함하는 성분 (B)

를 포함하는, 상기 프라이머 코팅 조성물의 제조에 적합한 키트.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 프라이머 코팅 조성물이 코팅된 금속 기재.

청구항 18

젖고/젖거나 녹이 있는 기재에 적용하기 위한 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 프라이머 코팅 조성물의 용도.

청구항 19

젖은 금속 기재 상에 페인트하기 위한 방법으로서,

1) 성분 A 및 성분 B를 블렌딩하는 단계로서,

여기서, 성분 (A)는 에폭시 수지를 포함하고;

성분 (B)는 경화제를 포함하고; 성분 (A) 또는 (B) 중 적어도 하나는 실란; 글리콜 에테르 용매 및 마이크로스피어를 포함하여, 성분 (A) 및 (B)를 합하는 경우, 생성된 조성물은 실란 2.0~15 중량% 및 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%를 포함하는 것인 단계;

2) 조성물을 젖은 기재에 적용하는 단계; 및

3) 상기 조성물이 필름을 형성하고 경화되도록 하는 단계

를 포함하는, 젖은 금속 기재 상에 페인트하기 위한 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기재에 부식 방지 프라이머 층을 제공하기 위한 습한, 습기가 있는, 젖어 있는 또는 녹이 있는 기재에 적용될 수 있는 프라이머 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명에는 에폭시 수지, 실란, 마이크로스피어 및 글리콜 에테르 용매의 조합이 필요하다.

배 경 기 술

[0002] 프라이머를 적용하기 전에, 적절한 거칠기와 청결도를 달성하기 위해 표면을 적절히 준비하는 것이 종종 필요하다. 이는 일반적으로 세척과 샌드블라스팅에 의해 달성된다. 거칠기와 청결도가 불충분하면, 부식 방지 프라이머로 기재를 장기적으로 보호할 수 없을 것으로 예상된다.

[0003] 불량하게 준비된 표면의 경우, 일반적인 에폭시 프라이머보다 표면 내성이 더 높은 코팅이 필요하다. 마스틱(mastic) 유형 에폭시 프라이머는 불량하게 준비된 기재에 적합한 것으로 밝혀졌다. 그러나, 아직 해결해야 할 한 가지 문제가 있다: 즉, 습기가 있거나 젖은 기재 상에 또는 녹이 있는 기재, 특히 플래시(flash) 녹이 있는 표면 상에 코팅을 적용하는 것이다.

[0004] 최근 몇 년 동안 전형적인 샌드블라스팅 대신 초고압 워터 제팅(UHPWJ)에 의한 표면 처리 기술이 등장하면서 이 문제를 해결하는 것의 중요성이 더욱 커졌다. 기재에 워터 제팅을 실시하면, 강철 표면 프로파일이 거칠어지지 않고 오래된 페인트 잔여물이 여전히 기재에 남아 있을 수 있다. 표면 상에도 또한 잔여의 물이 남게 되며, 시간을 절약하고 형성되는 플래시 녹의 양을 최소화하기 위해, 표면이 건조되기 전에 표면을 코팅할 수 있는 경우 바람직하다. 더운 기후에서는, 건조가 신속하게 일어날 수 있지만 그 결과 표면에 플래시 녹이 발생할 수 있다. 습기가 있거나 젖은 기재, 플래시 녹이 있는 기재 및 오래된 페인트 잔여물을 갖는 기재에 잘 부착되는 코팅 조성물을 제공하는 것이 유리할 것이다.

[0005] 기재에 잔류하는 물과 젖은 강철에 형성되는 플래시 녹으로 인해, UHPWJ 기재 상에 부식 방지 프라이머를 적용하는 것은 어려운 일이다. 따라서, 습기가 있고 젖은 기재에 적용하기에 적합하며 오래된 페인트 잔여물에 대해서도 내성이 있는 코팅 조성물이 유리하다. 또한, 우수한 부식 방지 특성 외에도, 양호한 적용 특성을 위한 높은 부피 고체 비율(휘발성 유기 화합물(VOC)의 낮은 함량), 낮은 밀도, 낮은 점도, 및 장기간의 가용 기간을 갖는 코팅 조성물을 갖는 것이 유리하다.

[0006] 습기가 있고 젖은 표면에 대한 내성을 위해, 케티민 또는 알디민 기반 경화제가 일반적으로 사용된다. 케티민과 알디민은 물의 존재 하에 가수분해되어 유리 아민 및 케톤 또는 알데히드를 제공한다. 유리된 아민은 에폭시 작용성 수지와 반응하고, 케톤 또는 알데히드는 바람직하게는 코팅 필름에서 증발된다. 이로 인해 케티민과 알디민은 습기가 있고 젖은 기재에서 사용하기에 적합하다. 케티민과 알디민을 사용하는 데 있어서의 단점은 VOC인 케톤과 알데히드가 방출되고 건강과 안전에 부정적인 영향을 미친다는 점이다.

[0007] 또한, 높은 습윤 필름 두께가 적용되는 경우, 두꺼운 필름에 의해 케톤 또는 알데히드의 방출이 방해를 받아서 휘발성 성분이 인트랩핑될 수 있다. 게다가, 케티민과 알디민은 가수분해적으로 불안정하기 때문에 생산 및 보관과 관련하여 어려움이 있을 수 있다. 또한, 케티민과 알디민은 유리 아민을 형성하기 위해 가수분해되어야 하므로, 일정량의 수분이 필요하다. 따라서, 케티민 또는 알디민 경화된 산물이 너무 건조한 조건에서 적용되는 경우, 매우 느린 경화가 일어날 수 있다.

[0008] JP2021143270은 젖은 기재에 적용될 수 있는 해양 구조물용 부식 방지 코팅을 설명한다. 이 코팅 조성물은 젖은 표면에 적용될 수 있는 코팅 조성물을 제공하기 위해 특정 폴리아민 경화제를 포함한다.

[0009] JP6629540은 젖은 표면에 적용될 수 있는 부식 방지 코팅 조성물을 설명한다. 폴리옥시알킬렌 폴리아민, 만니히(Mannich) 개질된 아민 또는 케티민 경화제는 젖은 표면에 적용될 수 있는 코팅을 제공하는 데 사용된다.

[0010] JP6629539는 물 세척을 제외한 어떠한 전처리 과정 없이 손상된 페인트에 적용될 수 있는 코팅 조성물을 기술하고 있다. JP6629539도 역시 폴리옥시알킬렌 폴리아민, 만니히 개질된 아민 또는 케티민 경화제를 사용하여 이를 달성한다.

[0011] WO 2020/253732는 LNG 유출로부터 강철을 절연할 수 있는 코팅 조성물을 기술하고 있다. WO 2020/253732는 저밀도 충전제와 제파민(Jeffamine) 경화제를 사용하여 이를 달성한다.

[0012] WO2012/035520은 에폭시 수지, 마이크로스피어 및 아민 또는 이소시아네이트 경화제를 기반으로 하는 충격 방지 다층 코팅을 기술한다. 실란과 글리콜 에테르의 중요성은 강조되지 않고 있다.

[0013] US2020/017711은 신발용 바인더와 폴리실록산 수지를 포함하는 경화 가능한 조성물을 기술하고 있다. 폴리우레탄 바인더를 사용하는 것이 바람직하다.

[0014] CN106024946은 태양 전지 백킹층(backing layer)을 기술하고 있다. 패턴 층은 제1 호스트 수지를 포함하고, 중간 층은 제2 호스트 수지를 포함하고, 내후성 층은 불소 수지를 포함한다.

[0015] US2007/048445는 차량용 소음 저감 코팅을 기술하고 있다. 실시예에서는 에폭시 수지를 사용한다.

[0016] WO2020/065588은 아미노 작용성 실란과 광발광 화합물을 포함하는 조성물을 기술하고 있다.

[0017] 본 발명자들은 이하 플래시 녹이 있고 젖거나 습기가 있는 기재에 대해 내성이 있는 프라이머 코팅 조성물을 고안해내었으며, 즉, 본 발명의 프라이머 층 조성물은 젖거나 녹이 있는 기재에 적용될 수 있고 이에 잘 부착된다. 본 발명의 코팅 조성물은 또한 양호한 적용 특성, 장기간의 가용 기간 및 양호한 부식 방지 특성을 갖는다. 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 본 발명자들은 이러한 효과가 규정된 수준의 실란과 마이크로스피어와 함께 코팅 조성물에 사용되는 특정 용매와 관련이 있다고 추측한다.

발명의 내용

[0018] **본 발명의 개요**

[0019] 따라서, 일 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0020] (i) 에폭시 수지;

[0021] (ii) 실란 2.0~15 중량%;

[0022] (iii) 경화제;

[0023] (iv) 글리콜 에테르 용매; 및

[0024] (v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%.

[0025] 본 발명의 임의의 실시양태에서, 글리콜 에테르 용매가 하기 식 (I)인 것이 바람직하다:

[0026] $R-[O-R']_x-OH$ (I)

[0027] 여기서, x는 1 내지 3이고;

[0028] R은 C_1-C_{16} 지방족 기이고;

[0029] R'은 C_1-C_{16} 지방족 기이다.

[0030] 일 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0031] (i) 에폭시 수지;

[0032] (ii) 실란 2.0~15 중량%;

[0033] (iii) 경화제;

[0034] (iv) 글리콜 에테르 용매;

[0035] (v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%; 및

[0036] (vi) 탄화수소 수지.

[0037] 일 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0038] (i) 에폭시 수지;

[0039] (ii) 실란 2.0~15 중량%;

[0040] (iii) 경화제;

[0041] (iv) 글리콜 에테르 용매;

[0042] (v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%; 및

[0043] (vi) 반응성 희석제.

[0044] 일 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0045] (i) 에폭시 수지;

[0046] (ii) 실란 2.0~15 중량%;

[0047] (iii) 경화제;

[0048] (iv) 글리콜 에테르 용매;

[0049] (v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%;

[0050] (vi) 탄화수소 수지; 및

[0051] (vii) 반응성 희석제.

[0052] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은

[0053] 에폭시 수지를 포함하는 성분 (A); 및

[0054] 경화제를 포함하는 성분 (B)

[0055] 를 포함하는 본 발명의 프라이머 코팅 조성물을 제조하는 데 적합한 키트를 제공하고;

[0056] 여기서, 성분 (A) 또는 (B) 중 적어도 하나는 실란, 글리콜 에테르 용매 및 마이크로스피어를 포함하고;

[0057] 결과적으로, 성분 (A) 및 (B)를 합하는 경우, 생성된 프라이머 층 조성물은 실란 2.0~15 중량% 및 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%를 포함하게 된다.

[0058] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 상기 정의된 바와 같은 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 금속 기재를 제공한다.

[0059] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 경화된 상기 정의된 바와 같은 프라이머 코팅 조성물을 가진 금속 기재를 제공한다.

[0060] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 성분 (A) 및 (B)를 블렌딩하는 단계를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 프라이머 코팅 조성물을 제조하는 방법을 제공하고,

[0061] 여기서, 성분 (A)는 에폭시 수지를 포함하고;

[0062] 성분 (B)는 경화제를 포함하고;

[0063] 성분 (A) 또는 (B) 중 적어도 하나는 실란; 글리콜 에테르 용매 및 마이크로스피어를 포함하여, 성분 (A) 및 (B)를 합하는 경우, 생성된 프라이머 층 조성물은 실란 2.0~15 중량% 및 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%를 포함하게 된다.

[0064] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은

[0065] 성분 (A) 및 (B)를 블렌딩하여 프라이머 층 조성물을 형성하는 단계로서,

[0066] 여기서, 성분 (A)는 에폭시 수지를 포함하고;

[0067] 성분 (B)는 경화제를 포함하고;

[0068] 성분 (A) 또는 (B) 중 적어도 하나는 실란; 글리콜 에테르 용매 및 마이크로스피어를 포함하여, 성분 (A) 및 (B)를 합하는 경우, 생성된 프라이머 층 조성물은 실란 2.0~15 중량% 및 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%를 포함하는 것인 단계;

[0069] 상기 조성물을, 예를 들어, 에어리스 분사 방식으로 기재에 적용하고, 임의로 상기 코팅이 경화되도록 하는 단계

[0070] 를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 기재에 적용하는 방법을 제공한다.

[0071] 그 기재는 이상적으로는 습기가 있고/있거나 녹이 있는 것이다.

[0072] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 젖은 금속 기재에 페인팅하는 방법을 제공한다:

[0073] 1) 성분 A 및 성분 B를 블렌딩하는 단계로서,

[0074] 여기서, 성분 (A)는 에폭시 수지를 포함하고;

[0075] 성분 (B)는 경화제를 포함하고; 성분 (A) 또는 (B) 중 적어도 하나는 실란; 글리콜 에테르 용매 및 마이크로스피어를 포함하여, 성분 (A) 및 (B)를 합하는 경우, 생성된 조성물은 실란 2.0~15 중량% 및 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%를 포함하는 것인 단계;

[0076] 2) 조성물을 젖은 기재에 적용하는 단계; 및

[0077] 3) 상기 조성물이 필름을 형성하고 경화되도록 하는 단계.

[0078] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은

[0079] (i) 에폭시 수지;

[0080] (ii) 실란;

[0081] (iii) 글리콜 에테르 용매; 및

[0082] (iv) 마이크로스피어

[0083] 를 포함하는 성분 (A) 및

[0084] 적어도 하나의 경화제를 포함하는 성분 (B)

[0085] 를 포함하는 상기 정의된 바와 같은 프라이머 코팅 조성물의 제조에 적합한 키트를 제공한다.

[0086] 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 젖고/젖거나 녹이 있는 기재에 적용하기 위한 본원에 정의된 바와 같은 프라이머 코팅 조성물의 용도를 제공한다.

[0087] 모든 실시양태에서, 에폭시 수지가 액체인 경우 바람직하다.

[0088] 모든 실시양태에서, 용매가 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르를 포함하는 경우 바람직하다.

[0089] 모든 실시양태에서, 실란이 에폭시 실란인 경우 바람직하다.

[0090] **정의**

[0091] 본 발명은 프라이머 코팅 조성물에 관한 것이다. 코팅 조성물이라는 용어는 제1 조성물(성분 A)과 제2 조성물(성분 B)의 조합으로 형성된 조성물을 정의하는 데 사용된다. 조기 경화를 방지하기 위해, 본 발명의 프라이머 코팅 조성물은 에폭시 수지를 포함하는 제1 조성물(성분 A)과 경화제를 포함하는 제2 조성물(성분 B)의 두 부분으로 공급된다. 조성물의 다른 구성성분은 바람직하게는 성분 (A)에 존재하지만, 또한 성분 (B)를 통해 첨가될 수도 있다. 본원에서 중량 백분율은 전체 프라이머 층 조성물을 기준으로 한다. 성분 (A) 및 (B) 내의 구성성분의 중량 백분율은 최종 프라이머 층 조성물의 중량 백분율과 성분 (A) 및 (B)의 혼합 비율을 기준으로 하여 쉽게 결정될 수 있다.

[0092] **본 발명의 상세한 설명**

[0093] 본 발명은 금속 기재, 특히 강철 기재와 같은 기재를 위한 프라이머 코팅 조성물에 관한 것이다. 프라이머 코팅 조성물은 습기가 있고, 젖거나 녹이 있는 기재에 적용될 수 있다. 기재는 적용되어야 하는 프라이머 코팅이 필요한 모든 물품, 예컨대 대형 금속 구조물의 일부를 형성할 수 있다.

[0094] 프라이머 코팅 조성물은 기재 상에 에폭시 프라이머 층을 형성한다. 해당 프라이머 층은 필요에 따라 탑코트, 타이코트, 오염 방지 코팅 및 발포(intumescent) 코팅으로 오버코팅될 수 있다. 따라서, 본 발명의 프라이머 코팅은 기재에 적용되는 유일한 층일 수 있거나, 또는 상기 프라이머 코팅과 추가 층을 포함하는 코팅 시스템의 층일 수 있다. 추가의 탑코트 또는 오버코트 층이 필요하지 않다. 그러나, 기재가 선박의 외부 선체인 경우, 프라이머는 일반적으로 오염 방지 페인트로 코팅되고, 임의로 프라이머 층과 오염 방지 층 사이에 타이코트로 코팅되는 것을 이해하여야 한다. 또한, 기재가 야외 조건(예컨대, 태양의 UV 방사선)에 노출될 경우, 프라이머를 UV 내성 및 내후성 탑코트로 코팅하는 것이 유리하다. 프라이머 코팅은 양호한 부식 방지 보호를 제공한다.

[0095] 실시양태에서, 프라이머 코팅 조성물은 단일 층으로, 또는 2개 이상의 층으로 적용될 수 있다. 프라이머 코팅 조성물이 두 겹의 코트로 기재에 적용될 수 있다. 2종의 상이한 프라이머 코팅 조성물이 적용되는 것도 가능하다.

[0096] 프라이머 코팅 조성물은 또한 탑코트로 오버코팅될 수도 있다. 프라이머 코팅 조성물은 또한 타이코트 및 오염 방지 코팅 층으로 오버코팅될 수도 있다. 이러한 실시양태에서의 프라이머 코팅 조성물은 그 자체로 단일 코트로서 또는 2겹의 코트로서 적용되었을 수 있다.

[0097] 적합한 시스템은 다음을 포함한다:

[0098] 2 프라이머 코트 + 탑코트.

[0099] 2 프라이머 코트 + 타이코트 + 오염 방지

[0100] 1 프라이머 코트 + 탑코트.

[0101] 기재가 선박의 외부 선체가 아닌 경우 또는 기재가 야외 조건(태양광의 UV 방사선)에 노출되지 않는 경우, 오버코트가 필요하지 않을 수 있다. 그러나, 코팅 시스템의 내후성 및 UV 내성을 보장하기 위해, 프라이머 코팅 조성물은 바람직하게는 탑코트로 오버코팅된다. 오버코팅 층이 존재하는 경우, 임의의 공지된 오버코팅 층이 사용될 수 있다. 코팅 조성물이 2겹의 코트로서, 즉 2회의 적용 단계로 적용되는 것이 바람직하다는 것을 유념한다. 그러나, 조성물은 1겹의 코트로만 적용될 수 있다.

[0102] **프라이머 코팅 조성물**

[0103] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물의 특정한 특징은 높은 고체 함량 및 이로 인한 낮은 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량이 존재한다는 것이다. 프라이머 층 코팅 조성물은 바람직하게는 적어도 70 중량%, 예를 들어 적어도 75 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 중량%의 고체 함량을 갖는다. 고체 부피(%로 표시)는 종종 "VS%"로 지칭된다. VS%는 ASTM D5201 - 05a(2020)에 따라 결정된다. 프라이머 코팅 조성물은 적어도 70%, 예를 들어 75%, 바람직하게는 적어도 80%의 고체 부피(%)를 갖는다.

[0104] 고체 부피가 높으면 VOC 함량이 낮아진다. VOC 함량은 바람직하게는 220 g/L 이하, 더욱 바람직하게는 200 g/L 이하, 더욱 더 바람직하게는 180 g/L 이하, 예를 들어 160 g/L 이하이다. VOC는 이론적으로 결정될 수 있다 (ASTM D5201 - 05a(2020)).

[0105] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물의 가용 기간은 23℃에서 바람직하게는 적어도 30분, 더욱 바람직하게는 적어도 60분, 예를 들어 90~120분이다. 가용 기간이란 제1 및 제2 성분 (A) 및 (B)를 혼합한 후, 조성물이 에어리스 분사 절차에 의해 기재에 여전히 적용될 수 있는 시간을 의미한다. 조성물이 너무 빠르게 경화되는 경우 코팅 조성물은 매우 짧은 가용 기간을 갖는다. 30분 미만의 가용 기간은 선박 블록과 같은 대형 물체를 코팅하는 데 걸리는 시간과 스프레이 건에 공급되는 최대 150 m의 호스 길이를 감안할 때 상업적으로 도전 과제이다.

[0106] 본 발명의 조성물의 많은 중요한 특성은 청구된 조성물의 높은 고체 함량과 상대적으로 낮은 점도에 기인한다.

[0107] 두 성분을 합친 직후 측정된 프라이머 코팅 조성물의 점도는 23℃에서 200~1100 mPas, 예를 들어 200~1000 mPas, 특히 450~800 mPas일 수 있다.

[0108] 조성물은 시간이 지남에 따라 경화되고, 따라서 경화 중에 조성물의 점도가 증가한다는 점이 이해될 것이다. 인용된 점도는 혼합 직후에 측정한 초기 점도이며, 따라서 임의의 유의적인 정도의 경화 과정이 진행되기 전의 점도이다. 혼합 직후란 혼합 후 10분 이내를 의미한다.

[0109] 60분 후에 측정된 프라이머 코팅 조성물의 점도는 이상적으로는 2200 mPas 미만이고, 더욱 이상적으로는 2000 mPas 미만이다.

[0110] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물의 안료 부피 농도는 바람직하게는 30~45%, 예를 들어 32~42%이다.

[0111] **에폭시 수지**

[0112] 프라이머 코팅 조성물은 적어도 하나의 에폭시 수지를 기반으로 한 바인더를 포함한다. 에폭시 수지의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 복수의 에폭시 수지가 사용되는 경우, 이러한 에폭시 수지의 조합이 프라이머 층 조성물 내에서 바인더를 형성한다.

[0113] 프라이머 층 조성물을 기재에 적용하기 직전에, 에폭시 수지를 포함하는 제1 조성물(성분 A)을 경화제를 포함하는 제2 조성물(성분 B)과 혼합하여 프라이머 층 조성물을 형성한다. 그런 다음, 프라이머 층 조성물을 기재에 적용하고 경화시켜 기재 상에 프라이머 층을 형성한다.

[0114] 프라이머 층 조성물의 바인더는 하나 또는 그 이상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 이상적으로, 프라이머 층 조성물은 적어도 하나의 액체 에폭시 수지를 포함한다. 액체라는 용어는 실온, 및 23℃, 1 atm에서의 에폭시 수지의 상태를 지칭한다.

[0115] 본원에서 에폭시 수지 또는 에폭시 바인더라는 용어는 상호 교환적으로 사용된다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 바람직하게는 분자당 1개 초과의 에폭시기를 포함하는 방향족 또는 지방족 에폭시 바인더이다. 에폭시기는 에폭시 바인더의 내부 또는 말단 위치에 존재하거나, 또는 에폭시 바인더에 통합된 환형 구조에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 에폭시 기반 바인더는 적어도 2개의 에폭시기를 포함하여 가교된 네트워크가 형성될 수 있다.

[0116] 본 발명의 에폭시 바인더는 또한 전형적인 에폭시 주쇄를 갖지만 에폭시 말단기가 에폭시기와 동일한 경화제로 경화될 수 있는 아크릴 또는 메타크릴 작용기로 개질된 바인더도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0117] 적합한 지방족 에폭시 기반 바인더로는 지환족 디글리시딜 에테르, 예컨대 수소화 비스페놀 A, 수소화 비스페놀 F 및 디시클로펜타디엔 기반 바인더를 기반으로 하는 디글리시딜 에테르, 글리시딜 에테르, 예컨대 다가 알코올의 폴리글리시딜 에테르, 에폭시 기능성 아크릴 수지 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 에폭시 및 개질된 에폭시 바인더가 포함된다.

[0118] 적합한 방향족 에폭시 기반 바인더로는 비스페놀형 에폭시 기반 바인더, 예컨대 비스페놀 A, 비스페놀 F 및 비스페놀 S의 디글리시딜 에테르, 레조르시놀 디글리시딜 에테르(RDGE), 노볼락형 에폭시 기반 바인더, 예컨대 에폭시 페놀 노볼락 수지, 에폭시 크레졸 노볼락 수지 및 비스페놀 A 에폭시 노볼락 수지, 디히드록시나프탈렌의 글리시딜 에테르 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 에폭시 및 개질된 에폭시 바인더가 포함된다.

[0119] 바람직한 일 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더는 방향족 에폭시 기반 바인더이다. 바람직하게는, 방향족 에폭시 기반 바인더는 적어도 하나의 에폭시드 작용기를 포함하는 화합물과 적어도 2개의 히드록실기를 포함하는 방향족 공반응물의 조합으로부터 유래된다.

[0120] 바람직한 에폭시 바인더는 비스페놀 에폭시 바인더이다. 바람직한 에폭시 기반 바인더는 비스페놀 A 및 비스페놀 F 에폭시 기반 바인더 또는 비스페놀 A/F 에폭시 바인더이다. 바람직한 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더는 비스페놀 A 에폭시 기반 수지이고, 가장 바람직하게는 에폭시 기반 바인더는 개질되지 않은 액체 비스페놀 A 기

반 에폭시 수지이다.

[0121] 에폭시 기반 바인더는 개질된 에폭시 기반 바인더일 수 있다. 바람직하게는, 에폭시 기반 바인더는 지방산, 폴리프로필렌 옥시드 및/또는 폴리에틸렌 옥시드, 아크릴산, 카르복실산 또는 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(CTBN)로 개질된다.

[0122] 에폭시 기반 바인더의 고체 함량은 바람직하게는 70 중량% 초과, 바람직하게는 80 중량% 초과, 바람직하게는 90 중량% 초과, 가장 바람직하게는 99 중량% 초과이다. 바람직한 추가의 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더는 용매를 포함하지 않는다.

[0123] 적합한 상업적으로 판매되는 에폭시 기반 바인더의 예는 다음과 같다:

[0124] - 비스페놀 A형 에폭시 기반 바인더: Olin Epoxy의 D.E.R. 331 및 D.E.R. 332

[0125] - 비스페놀 F 에폭시 기반 바인더: Hexion의 Epikote 862, Olin Epoxy의 D.E.R. 354.

[0126] - 비스페놀 A와 비스페놀 F 에폭시 기반 바인더의 혼합물: Olin Epoxy의 D.E.R. 352, Hexion의 Epikote 235.

[0127] 에폭시 기반 바인더는 액체 에폭시 기반 바인더, 반고체 에폭시 바인더, 또는 고체 에폭시 기반 바인더 또는 이들의 조합일 수 있다. "액체" 및 "고체"는 주변 온도 및 압력(23℃ 및 1 atm)에서 에폭시 기반 바인더의 물리적 상태를 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 바람직한 일 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더는 액체 에폭시 기반 바인더이다. 바람직한 일 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더는 액체 비스페놀 A 에폭시 수지이다.

[0128] 에폭시 기반 바인더는 140 내지 1000의 에폭시 등가 중량(EEW) 값을 가질 수 있다. EEW가 500 미만, 예를 들어 150 내지 270, 특히 160 내지 200인 경우가 특히 바람직하다.

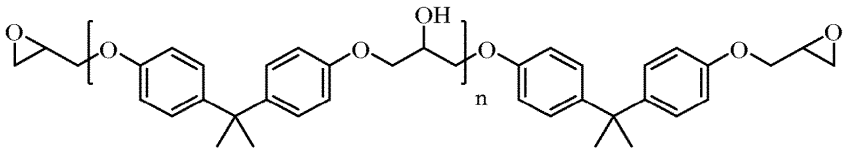
[0129] "에폭시 당량"의 수는 각각의 하나 이상의 에폭시 수지와 실란 및 반응성 희석제와 같이 에폭시를 함유하는 임의의 다른 성분의 기여도의 합계이다. 각각의 하나 이상의 에폭시 수지에서 에폭시 당량에 대한 기여도는 에폭시 수지의 그램을 에폭시 수지의 에폭시 등가 중량으로 나눈 값으로 정의되며, 여기서 에폭시 수지의 에폭시 등가 중량은 1 mol의 에폭시기에 상응하는 에폭시 수지의 그램으로 결정된다. 에폭시 수지를 갖는 부가물의 경우, 부가 반응 전 반응물의 기여도는 에폭시 기반 바인더 시스템에서 "에폭시 당량"의 수를 결정하는 데 사용된다.

[0130] 액체 에폭시 기반 바인더의 점도는 바람직하게는 1000~20,000 mPas, 더욱 바람직하게는 2000~15,000 mPas이다. 액체 비스페놀 A형 에폭시 기반 바인더의 사용이 가장 바람직하다.

[0131] 에폭시 기반 바인더 시스템에 액체, 반고체 및 고체 에폭시 기반 바인더가 존재하는 경우, 액체 에폭시 기반 바인더는 반고체 및/또는 고체 에폭시 기반 바인더에 비해 과량으로 존재하는 것이 바람직하다.

[0132] 에폭시 수지는 바람직하게는 프라이머 코팅 조성물의 5.0~40 중량%, 예를 들어 프라이머 코팅 조성물의 10~40 중량%로 존재한다. 더욱 바람직하게는, 에폭시 수지는 20~40 중량%, 특히 20~30 중량%의 양으로 존재한다. 에폭시 수지의 블렌드가 사용되는 경우, 이러한 백분율은 전체 에폭시 수지 함량, 즉 각각의 중량%를 더한 값을 나타낸다.

[0133] 바람직한 일 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더는 비스페놀 A 기반 바인더, 예를 들어 4,4'-이소프로필리덴디페놀-에피클로로히드린 수지, 비스페놀 F 기반 바인더 및/또는 노볼락 기반 바인더를 포함한다. 바람직한 일 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더 시스템은 하나 이상의 비스페놀 A 에폭시 기반 바인더를 포함한다. 비스페놀 A 에폭시 기반 바인더는 당업자에게 공지되어 있고, 하기 일반 구조를 갖는다.



[0134]

[0135] 일 실시양태에서, 에폭시 기반 바인더 시스템은 하나 이상의 비스페놀 F 에폭시 기반 바인더를 포함한다.

[0136] 비스페놀 F 에폭시 기반 바인더는 100 내지 350의 EEW의 값을 가질 수 있다. 그러나, EEW가 300 이하, 예를 들어 100 내지 300, 특히 150 내지 200인 경우 특히 바람직하다. 바람직하게는, 비스페놀 F 에폭시 기반 바인더는 액체이다.

[0137] 비스페놀 F 수지의 Mw는 300 g/mol 초과일 수 있다. 바람직한 비스페놀 F(4',4'-메틸렌비스페놀) 에폭시 기반

바인더는 비스페놀 F와 에피클로로히드린의 조합에서 유도된다. 이작용성 에폭시 기반 비스페놀 F 바인더의 사용이 특히 바람직하다.

[0138] 2개 이상의 비스페놀 F 바인더의 조합이 사용될 수 있다. 비스페놀 F 바인더의 점도는 바람직하게는 1000~10,000 mPas, 더욱 바람직하게는 2000~5,000 mPas이다.

[0139] **실란**

[0140] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 적어도 하나의 실란을 함유한다. 실란은 저온에서의 건조 특성, 가요성, 기재에 대한 접착성 및 부식 방지 성능을 향상시킬 수 있다.

[0141] 실란은 성분 A의 일부로서 및/또는 성분 B의 일부로서, 바람직하게는 성분 A의 일부로서 제공될 수 있다. 이상적으로, 실란은 에폭시기를 함유한 것이다. 본 발명에 사용되는 실란은 일반적으로 낮은 Mw, 예를 들어 400 g/mol 미만의 것이다. 적합한 실란은 하기 일반식 (III) 또는 (IV)의 것이다.

[0142] $Y\text{-}R^{2}_{(4-z)}SiX_z$ (III) 또는

[0143] $Y\text{-}R^{2}_{(3-y)}R^{1}SiX_y$ (IV)

[0144] 여기서, z는 1~3의 정수이고,

[0145] y는 1~2의 정수이고,

[0146] R^2는 임의로 에테르 또는 아미노 링커를 함유하는 1~12개의 C 원자를 갖는 히드로카르빌렌기이고,

[0147] R^1은 1~12개의 C 원자를 갖는 히드로카르빌기이고,

[0148] Y는 상응하는 경화제 또는 바인더 작용기와 반응할 수 있고 바람직하게는 아민 또는 에폭시 기인, R에 결합된 작용기이고,

[0149] X는 각각 독립적으로 할로겐기 또는 알콕시기를 나타낸다.

[0150] 작용기 Y로서는 이소시아네이트, 에폭시, 글리시딜 에테르, 아미노, 히드록시, 티올, 카르복시, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기가 바람직하다. Y 기는 사슬 R의 임의의 부분에 결합할 수 있다. Y가 에폭시기를 나타내는 경우, R은 에폭시드 고리 시스템을 형성할 수 있는 적어도 2개의 탄소 원자를 보유해야 함을 알 수 있다.

[0151] Y는 아미노기 또는 에폭시기인 경우 특히 바람직하다. 아미노기는 바람직하게는 NH_2이다. Y는 바람직하게는 에폭시기이다.

[0152] Y 기가 에폭시인 경우, 실란이 아민 기반 경화제 조성물과 별도로, 예를 들어 에폭시 바인더와 함께 제공되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 본 발명의 키트에서, 실란은 실란이 존재하는 키트 구성요소의 임의의 성분과 반응해서는 안된다.

[0153] X가 C1-6 알콕시기, 특히 메톡시 또는 에톡시 기와 같은 알콕시기인 경우 특히 바람직하다. 또한, 2개 또는 3개의 알콕시기가 존재하는 경우 특히 바람직하다. 따라서, z는 이상적으로 2 또는 3, 특히 3이다. 아래 첨자 y는 바람직하게는 2이다.

[0154] R^1은 바람직하게는 C_{1-4} 알킬, 예컨대 메틸이다.

[0155] R^2는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌렌기이다. 히드로카르빌렌이란 C 및 H 원자만을 포함하는 기를 의미한다. 이는 알킬렌 사슬 또는 알킬렌 사슬과 고리, 예컨대 페닐렌 또는 시클로헥실렌 고리의 조합을 포함할 수 있다. "임의로 에테르 또는 아미노 링커를 함유하는"이라는 용어는 탄소 사슬이 사슬 내에서 -O- 또는 -NH- 기에 의해 개재되어, 예를 들어 [3-(2,3-에폭시프로폭시)프로필]트리메톡시실란과 같은 실란을 형성할 수 있음을 의미한다: $H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$. Y 기가 이러한 링커 -O- 또는 -NH-에 결합된 탄소 원자에 결합되지 않는 것이 바람직하다.

[0156] 따라서, R^2는 $-(C_6H_4)-NH-(CH_2)_3-$ 또는 $(C_6H_4)-(CH_2)_3$ 등을 나타낼 수 있다.

[0157] R^2는 바람직하게는 임의로 에테르 또는 아미노 링커를 함유하는 2~8개의 C 원자를 갖는 비치환된(명백하게 Y를 제외하고), 비분지된 알킬렌 사슬이다.

[0158] 따라서, 바람직한 실란 일반식은 구조 (V)이다.

[0159] $Y'-R^3_{(4-z')}SiX'_{z'}$ (V)

[0160] 여기서, z'는 2~3의 정수이고, R^3은 임의로 에테르 또는 아미노 링커를 함유하는 2~8개의 C 원자를 갖는 비치환된, 비분지된 알킬렌 사슬이고, Y'는 R^3 기에 결합된 아미노 또는 에폭시 작용기이고, X'는 알콕시기를 나타낸다.

[0161] 이러한 실란의 예로는 Evonik Industries AG에서 제조하고 Dynasylan(R)이라는 브랜드 이름으로 판매되는 여러 대표 제품, Momentive에서 제조한 Silquest(R) 실란, 및 Wacker에서 제조한 GENIOSIL(R) 실란이 있다.

[0162] 구체적인 예로는 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(Dynasylan MEMO, Silquest A-174NT), 3-머캅토프로필트리(메)에톡시실란(Dynasylan MTMO 또는 3201; Silquest A-189), (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란(Dynasylan GLYMO, Silquest A-187), (3-글리시독시프로필)트리에톡시실란(Dynasylan GLYEO), 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트(Silquest Y11597), 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(Silquest A-186), 감마-이소시아나토프로필트리메톡시실란(Silquest A-Link 35, Geniosil GF40), (메타크릴옥시메틸)트리메톡시실란(Geniosil XL 33), 이소시아나토메틸)트리메톡시실란(Geniosil XL 43), (3-아미노프로필)트리메톡시실란(Dynasylan AMMO; Silquest A-1110), (3-아미노프로필)트리에톡시실란(Dynasylan AMEO) 또는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란(Dynasylan DAMO, Silquest A-1120) 또는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 트리아미노-작용성 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트리메톡시실란(Silquest A-1130), 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민(Silquest A-1170), N-에틸-3-트리메톡시실릴-2-메틸프로판아민(Silquest A-Link 15), N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란(Silquest Y-9669), 4-아미노-3,3-디메틸부틸트리메톡시실란(Silquest Y-11637), (N-시클로헥실아미노메틸)트리에톡시실란(Geniosil XL 926), (N-페닐아미노메틸)트리메톡시실란(Geniosil XL 973), Deolink Epoxy TE 및 Deolink Amino TE(D.O.G Deutsche Oelfabrik) 및 이들의 혼합물을 포함한다. Momentive의 올리고머 에폭시실란인 Coatosil MP 200가 또한 조성물에 사용될 수 있다.

[0163] 관심있는 특정한 실란은 (3-글리시독시프로필)트리에톡시실란($H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$, (3-글리시독시프로필)트리메톡시실란($H_2COCHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$)을 포함한다.

[0164] 실란(3-글리시독시프로필)트리메톡시실란의 사용이 특히 바람직하다. 실란의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.

[0165] 프라이머 층 조성물에 존재하는 실란의 양은 총 중량을 기준으로 2.0~15 중량%, 바람직하게는 2.5~10 중량%, 더욱 바람직하게는 2.5~8.0 중량%, 이상적으로는 3.0~7.0 중량%일 수 있다. 실란의 블렌드가 사용되는 경우, 이러한 백분율은 전체 실란 함량을 나타낸다.

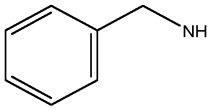
[0166] 따라서, 이러한 양의 실란을 사용하면, 본 발명의 프라이머 층 조성물이 기재가 젖거나 녹이 있는 경우에도 조성물의 적용시 아래에서 기재에 접착된다는 것을 보장한다. 프라이머 층 조성물에서 실란의 함량이 2.0 중량% 미만인 경우, 조성물을 목표 기재에 적용할 때 접착 불량이 발생한다.

[0167] **경화제**

[0168] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물은 적어도 하나의 경화제를 포함한다. 이상적으로는, 아민 기반이며 물과의 상용성을 높이기 위해 어떤 식으로도 개질되지 않는다. 즉, 경화제의 분자 구조에는 폴리에테르 세그먼트와 같은 친수성 구조 세그먼트가 존재하지 않는다. 경화제는 바람직하게는 N-벤질화 폴리알킬렌아민, 아민-에폭시 부가물 및/또는 페날카민으로부터 선택된다.

[0169] 가장 바람직하게는, 경화제는 적어도 2개의 아미노기를 포함하는 폴리아민이다. 가교된 네트워크를 얻으려면, 경화제는 적어도 3개의 "반응성" 수소 원자를 함유해야 한다. "반응성" 수소 원자는 고리 개방 반응 동안 친핵체에서 에폭시드의 산소 원자로 전달되는 수소 원자를 나타낸다. 따라서, 경화 활성 아민기는 3차일 수 없다. 그러나, 3차 아민을 함유한 화합물은 경화 촉진제로서 조성물에 첨가될 수 있다. 경화제에는 일반적으로 적어도 2개의 경화 반응성 작용기가 함유된다.

[0170] 일 실시양태에서, 경화제는 벤질아민 모티프를 포함한다:

[0171] 

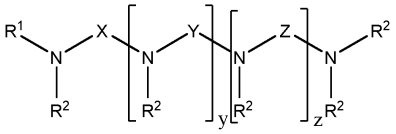
[0172] 경화제의 벤질아민은 고리, 메틸렌 링커 또는 N 원자에 임의로 치환될 수 있지만, 1개의 활성 수소는 남아 있어야 한다. 적합한 치환기로는 C1-15 알킬기, OH, O-C1-4-알킬, 할로겐, 시아노, 아민 및 알킬 아민기(C1-4-N)가 포함된다.

[0173] 바람직한 일 실시양태에서, 경화제는 하나 이상의 벤질아민 구조를 포함하는 폴리아민 경화제이다.

[0174] 더욱 구체적으로는, 경화제는 2개 이상의 반복 단위를 포함하고, 즉 경화제는 중합체 또는 올리고머이다. 바람직하게는, 경화제는 폴리아민 중합체 사슬의 적어도 한쪽 말단에 벤질아민 구조를 포함하는 폴리아민 중합체이다. 폴리아민 중합체는 중합체 사슬의 양쪽 말단에 벤질 아민 구조를 포함할 수 있다. 각각의 반복 단위는 또한 벤질아민기를 포함할 수 있다. 벤질 아민기는 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0175] 바람직한 일 실시양태에서, 경화제는 적어도 2개 이상의 벤질아민 구조를 포함한다.

[0176] 일 실시양태에서, 경화제는 WO2017147138A에 기술된 바와 같이 벤질화 폴리알킬렌 폴리아민 구조를 포함한다. 벤질화 폴리알킬렌 폴리아민 구조는 바람직하게는 하기 나타낸 바와 같은 구조를 갖는다:

[0177] 

[0178] 여기서, R^1은 치환 또는 비치환된 벤질이고;

[0179] R^2는 독립적으로 R^1 또는 수소 원자 또는 C1-C16 선형, 환형 또는 분지형 알킬, 알케닐 및 알킬아릴 기로부터 선택된 기로부터 선택되고;

[0180] X, Y 및 Z는 독립적으로 C2-C10 알킬렌 및 시클로알킬렌 기, 바람직하게는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌, 시클로헥실디메틸렌 및 시클로헥실렌으로부터 선택되고;

[0181] y는 1~7의 정수이고;

[0182] z는 0~4의 정수이다.

[0183] 적합한 벤질화 폴리알킬렌 폴리아민 구조의 예로는 벤질화 폴리에틸렌 폴리아민, 벤질화 폴리프로필렌 폴리아민, 벤질화 폴리에틸렌-폴리프로필렌 폴리아민 및 이들의 조합이 있다.

[0184] 폴리에틸렌 폴리아민의 비제한적 예로는 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA) 및 기타 고급 폴리에틸렌 폴리아민을 포함한다. 적합한 폴리프로필렌 폴리아민은, 비제한적 예로서, 프로필렌 디아민(PDA), 디프로필렌 트리아민(DPTA), 트리프로필렌테트라민 및 기타 고급 폴리프로필렌 폴리아민을 포함한다. 다른 폴리알킬렌 폴리아민에는 N-3-아미노프로필 에틸렌디아민, N,N'-비스(3-아미노프로필) 에틸렌디아민, 및 N,N,N'-트리스(3-아미노프로필) 에틸렌디아민, N-3-아미노프로필 디에틸렌트리아민; N-3-아미노프로필-[N'-3-[N-3 아미노프로필]아미노프로필]디에틸렌트리아민; N,N'-비스(3-아미노프로필)디에틸렌트리아민; N,N-비스(3-아미노프로필)디에틸렌트리아민; N,N,N'-트리스(3-아미노프로필)디에틸렌트리아민, N,N',N"-트리스(3-아미노프로필)디에틸렌트리아민; N,N,N',N'-테트라키스(3-아미노프로필)디에틸렌트리아민; N,N-비스(3-아미노프로필)-[N'-3-[N-3-아미노프로필]아미노프로필]-[N'-3-아미노프로필]디에틸렌트리아민; 및 N-3-아미노프로필-[N'-3-[N-3-아미노프로필]아미노프로필]-[N'-3-아미노프로필]디에틸렌트리아민을 포함한다.

[0185] 벤질화 폴리알킬렌 폴리아민 구조는 일반적으로 폴리알킬렌 폴리아민과 치환 및 비치환된 벤즈알데히드를 모두 포함한 벤즈알데히드의 환원 아민화(reductive amination)에 의해 제조된다. 치환된 벤즈알데히드의 예로는 방향족 고리가 하나 이상의 할로겐 원자, C1-C4 알킬, 메톡시, 에톡시, 아미노, 히드록실 또는 시아노 기로 치환된 벤즈알데히드가 있다. 바람직한 벤즈알데히드는 벤즈알데히드 및 바닐린이다.

[0186] 또 다른 실시양태에서, 경화제는 아민 에폭시 부가물, 예를 들어 비스페놀 A 에폭시 수지와 1차 디아민을 반응시켜 만든 부가물이다. 아민 에폭시 부가물은 에폭시 수지를 과잉의 1차 디아민과, 예를 들어, 40~100℃에서, 반응시켜 합성될 수 있다. 반응은 일반적으로 n-부탄올 또는 벤질 알코올과 같은 용매에서 일어난다.

[0187] 바람직하게는, 비스페놀 A 에폭시 수지는 250 g/eq 미만의 EEW를 갖는다. 아민 에폭시 부가물의 합성에 적합한 1차 디아민은 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA) 및 기타 고급 폴리에틸렌 폴리아민일 수 있다. 지방족 1차 디아민, 예컨대 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 1,6-헥산디아민 및 2,2,4(2,4,4)-트리메틸-1,6-헥산디아민이 또한 사용될 수 있다. 1,4-디아미노시클로헥산, 이소포론 디아민(IPDA), 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(아미노메틸)벤젠, 및 1,4-비스(아미노메틸)벤젠과 같은 환형 구조를 포함하는 1차 디아민이 또한 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 1차 디아민은 1,5-디아미노-2-메틸펜탄 및 이소포론 디아민(IPDA)의 혼합물이다.

[0188] 아민 에폭시 부가물은 바람직하게는 500 g/mol 내지 3000 g/mol, 더욱 바람직하게는 600 g/mol 내지 2000 g/mol의 평균 분자량을 갖는다.

[0189] 또 다른 실시양태에서, 경화제는 페놀, 포름알데히드 및 1차 디아민, 예컨대 만니히 염기의 반응 생성물이다. 페놀은 비치환 또는 치환된 페놀, 예를 들어 알킬 페놀일 수 있으며, 일 실시양태에서, 페놀은 카르다놀이다. 페놀이 카르다놀인 경우, 경화제는 페날카민이라고 한다. 만니히 염기 및 페날카민 경화제는 10℃ 미만과 같은 저온 조건에서 경화제로 특히 적합하다. 따라서, 페날카민 경화제의 사용은 본 발명의 바람직한 측면을 형성한다.

[0190] 원칙적으로, 임의의 1차 디아민을 사용하여 페날카민 경화제를 합성할 수 있다. 1차 디아민의 비제한적 예로는 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라민(TETA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 펜타에틸렌헥사민(PEHA) 및 기타 고급 폴리에틸렌 폴리아민을 포함한다. 지방족 1차 디아민, 예컨대 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,5-디아미노-2-메틸펜탄, 1,6-헥산디아민 및 2,2,4(2,4,4)-트리메틸-1,6-헥산디아민. 이소포론 디아민(IPDA), 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸시클로헥산), 1,3-비스(아미노메틸)벤젠, 및 1,4-비스(아미노메틸)벤젠과 같은 환형 구조를 포함하는 1차 디아민이 또한 사용될 수 있다. 1,3-비스(아미노메틸)벤젠 및 에틸렌디아민을 기반으로 하는 페날카민이 바람직하다.

[0191] 또 다른 실시양태에서, 경화제는 폴리옥시알킬렌 아민, 즉 제파민 유형의 경화제가 아니다.

[0192] 또 다른 실시양태에서, 경화제는 케티민 또는 알디민이 아니다. 케티민 또는 알디민 경화제는 폴리알킬폴리아민 성분과 케톤 또는 알데히드 성분을 포함하는 반응물의 반응 생성물을 포함한다.

[0193] 바람직한 실시양태에서, 경화제는 폴리옥시알킬렌 아민 또는 케티민 또는 알디민을 포함하지 않는다.

[0194] 바람직한 실시양태에서, 경화제 조성물은 상기 설명한 바와 같이 N-벤질화 알킬렌 아민과 아민 에폭시 부가물의 혼합물이며, 예를 들어 40 대 60에서 60 대 40의 중량 비율로 혼합된다.

[0195] 경화제 조성물은 바람직하게는 50~200 g/eq, 더욱 바람직하게는 70~150 g/eq, 가장 바람직하게는 90~110 g/eq의 활성 수소 등가 중량(AHEW)을 갖는다.

[0196] 하나 이상의 경화제에 대한 "활성 수소 당량"의 수는 하나 이상의 경화제 각각의 기여도의 합계이다. 각각의 하나 이상의 경화제에서 활성 수소 당량에 대한 기여도는 경화제의 그램을 경화제의 활성 수소 등가 중량으로 나눈 값으로 정의되며, 여기서 경화제의 활성 수소 등가 중량은 1 mol의 활성 수소에 상응하는 경화제의 그램으로 결정된다.

[0197] 바람직하게는, 경화제의 전체의 수소 당량과 에폭시 당량 전체의 비율은 50:100 내지 120:100의 범위에 있다.

[0198] 특히 바람직한 에폭시 기반 코팅 조성물은 60:100 내지 110:100, 예를 들어 70:100 내지 105:100, 예를 들어 80:100 내지 95:100 범위의 경화제의 활성 수소 당량과 조성물의 에폭시 당량 사이의 비율을 갖는다.

[0199] 경화제 조성물의 점도는 바람직하게는 200~5000 mPas, 더욱 바람직하게는 400~2500 mPas, 가장 바람직하게는 500~1500 mPas이다.

[0200] 경화제는 바람직하게는 프라이머 코팅 조성물의 5.0~40 중량%, 예를 들어 프라이머 코팅 조성물의 8.0~40 중량%로 조성물 존재한다. 더욱 바람직하게는, 경화제는 프라이머 코팅 조성물의 10~30 중량%, 특히 10~25 중량

%의 양으로 존재한다. 경화제의 블렌드가 사용되는 경우, 이러한 백분율은 프라이머 층 조성물의 전체 경화제 함량을 나타낸다.

[0201] 본 발명에 사용되는 상업용 경화제로는 모두 Evonik의 Ancamine 1618, Ancamine 2422, Ancamine 2432, Ancamine 2519, Ancamine 2738, Ancamine 2739, Ancamine 2712M, 및 모두 Cardolite의 NX-5594, GX-5135, GX-6027, NX-6654, NC-540, NC-541, NC-541LV, LITE 2001, LITE 2001LV 및 LITE 2002를 포함한다.

[0202] **용매**

[0203] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물은 적어도 하나의 글리콜 에테르 용매를 포함한다. 글리콜 에테르 용매의 사용은 긴 가용 기간을 가능하게 하고, 또한 프라이머 층 조성물을 젖거나 녹이 있는 기재에 적용할 수 있도록 하는 데 필수적임이 밝혀졌다. 또한, 배합물 내의 증량제에 대한 습윤제 역할도 한다. 따라서, 이러한 용매는 본 발명의 프라이머 층 조성물이 기재가 젖거나 녹이 있는 경우에도 조성물의 적용시 아래에서 기재에 접착된다는 것을 보장한다. 글리콜 에테르 용매는 실온 및 기압(1 atm, 23℃)에서 액체여야 한다.

[0204] 글리콜 에테르 용매는 성분 A의 일부로서 및/또는 성분 B의 일부로서, 바람직하게는 성분 A의 일부로서 제공될 수 있다.

[0205] 본 발명의 글리콜 에테르 용매는 바람직하게는 하기 식 (I)의 용매이다:

[0206] $R-[O-R']_x-OH$ (I)

[0207] 여기서, x는 1 내지 3이고;

[0208] R은 C_1-C_{16} 지방족 기이고;

[0209] R'은 C_1-C_{16} 지방족 기이다.

[0210] 바람직하게는, R 및 R'은 독립적으로 C_1-C_{16} 선형, 환형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 C_1-C_{16} 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0211] 바람직하게는, R 및 R'은 독립적으로 C_1-C_8 선형, 환형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 C_1-C_8 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0212] 바람직하게는, R 및 R'은 독립적으로 C_1-C_6 선형 또는 분지형 알킬기이다. R'이 에틸렌 또는 프로필렌 반복 단위인 경우 바람직하다. x는 1 또는 2, 특히 1인 경우 바람직하다. x가 2 또는 3인 경우, 모든 R' 기가 동일한 것이 바람직하다.

[0213] 바람직하게는, R은 C_2-C_8 선형, 환형 또는 분지형 알킬기, 예컨대 C_2-C_8 선형 또는 분지형 알킬기이다. 바람직하게는, R은 C_2-C_6 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0214] 본 발명의 글리콜 에테르 용매는 바람직하게는 하기 식 (II)의 용매이다:

[0215] R-O-R'-OH (II)

[0216] 여기서, R은 C_1-C_8 선형 또는 분지형 알킬기이고;

[0217] R'은 에틸렌 또는 프로필렌 기이다.

[0218] 바람직한 실시양태에서, 용매는 에틸렌 글리콜 에테르 또는 프로필렌 글리콜 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 또는 트리프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르이다.

[0219] 바람직한 실시양태에서, 용매는 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르를 포함한다.

[0220] 글리콜 에테르 용매는 바람직하게는 250℃ 이하, 바람직하게는 50~200℃, 예를 들어 90~180℃의 비점을 갖는다.

[0221] 글리콜 에테르 용매는 바람직하게는 50~400 g/mol, 더욱 바람직하게는 80~200 g/mol의 Mw를 갖는다.

[0222] 다른 용매가 또한 존재할 수도 있다. 기타 적합한 용매로는 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 케톤, 에스테르, 알코올 및 에테르를 포함한다. 탄화수소 용매의 예로는 톨루엔, 크실렌, 경질 방향족 용매 나프타 [C8-C10](Solvesso 100) 및 미네랄 스피릿을 포함한다. 케톤의 예로는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소아밀 케톤을 포함한다. 에스테르의 예로는 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트, tert-부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트를 포함한다. 알코올의 예로는 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 및 벤질 알코올을 포함한다.

[0223] 원하는 표면 내성과 코팅 조성물의 가용 기간을 달성하기 위해서는 크실렌 또는 n-부틸 아세테이트 또는 tert-부틸 아세테이트를 글리콜 에테르 용매와 합하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 건강 및 안전상의 이유로, 글리콜 에테르 용매는 프로필렌 글리콜 에테르이다. 프로필렌 글리콜 에테르는 조성물의 우수한 점도 감소 효과를 갖는다. 디- 및 트리-프로필렌 글리콜 에테르가 사용될 수 있지만, 증발 속도로 인해, (모노)프로필렌 글리콜 에테르가 바람직하다. 가장 바람직한 것은 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르이다.

[0224] 프라이머 코팅 조성물에서 글리콜 에테르 용매, 예를 들어 식 (I)의 용매의 양은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 1.0~15 중량%, 바람직하게는 1.0~10 중량%, 더욱 바람직하게는 2.0~8.0 중량%, 이상적으로는 2.0~6.0 중량%이다. 글리콜 에테르 용매의 블랜드가 사용되는 경우, 이러한 백분율은 존재하는 임의의 글리콜 에테르의 총 함량을 나타낸다.

[0225] 프라이머 코팅 조성물의 용매의 총량은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 2.0~15 중량%, 바람직하게는 5.0~15 중량%, 더욱 바람직하게는 5.0~12 중량%, 이상적으로는 7.0~10.5 중량%이다.

[0226] **마이크로스피어**

[0227] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물은 유기 또는 무기 마이크로스피어와 같은 마이크로스피어를 포함한다. 이러한 마이크로스피어는 코팅될 수도 있고 코팅되지 않을 수도 있다. 이러한 마이크로스피어는 중공 또는 고체일 수 있다. 적합한 마이크로스피어는 유리 비드, 코팅되지 않거나 코팅된 중공 및 고체 세라믹 비드, 중합체 재료의 비드, 예컨대 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트-co-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 폴리(스티렌-co-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠), 폴리스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 및 폴리(비닐리덴 클로라이드)이다.

[0228] 상업적으로 판매되는 중공 유기 구형 충전제 입자의 예로는 모두 Chase Corporation의 Dualite® 등급 E030, E055, E065-135D, E130-055D, E130-095D, E130-105D, E130-040D, E035-FR 및 E135-025D가 있다.

[0229] 바람직하게는, 프라이머 코팅 조성물은 고체 또는 중공의 무기 구형 마이크로스피어를 포함한다. 적합한 고체 또는 중공, 무기 구형 충전제 입자는 시중에서 구입할 수 있다. 상업적으로 판매되는 중공, 무기, 구형 충전제 입자의 예로는 Glass Bubbles S28HS, Micro Bubbles H38HS, Fillite Cenosphere, Poraver(팽창 유리), Eccospheres, Q-Cel, Sphericel, Thermospheres, Omega shperes(예, 3M, SMC Minerals, Omya, Poraver, Trelleborg, Potters, Omega에서 구입 가능) 및 Hollowlite의 중공 유리 스피어를 포함한다.

[0230] 무기 구형 마이크로입자가 중공인 경우 바람직하다. 이는 입자의 중심에 보이드 또는 공동을 갖는다는 것을 의미한다. 이러한 보이드 또는 빈 공간은 가스, 바람직하게는 공기로 충전된다. 본 발명에 사용하기에 바람직한 무기 구형 충전제 입자는 실질적으로 중공이다. 따라서, 바람직하게는, 보이드 또는 공동의 부피는 입자 총 부피의 적어도 70 부피%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 부피%이다.

[0231] 바람직하게는, 마이크로스피어는 가능한 한 낮은 밀도를 갖고, 예를 들어 마이크로스피어의 밀도는, 예를 들어, 공급업체가 제공한 기술 사양에 명시된 바와 같이, 0.1-1 g/cm^3, 더욱 바람직하게는 0.2-0.8 g/cm^3, 더욱 더 바람직하게는 0.3-0.5 g/cm^{3}일 수 있다. 이는 입자가 고체가 아니고 중공이라는 사실을 반영할 수 있다.

[0232] 따라서, 마이크로스피어는 프라이머 층 조성물이 낮은 밀도 및 높은 부피의 고체를 갖도록 보장할 수 있다. 마이크로스피어, 특히 중공 마이크로스피어를 사용하면, 바인더 함량을 낮게 유지하는 동시에 충전제 함량은 높게 유지할 수 있다.

[0233] 바람직하게는, 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 마이크로스피어는, 예를 들어 기술 데이터시트에서 공급업체가 지정한 바와 같이 적어도 5000 psi의 등방성 압축 강도를 갖는다. 이는 충전제 입자가 가공 중에 파쇄되지

않고 이에 따라 낮은 밀도의 코팅 조성물을 제공하는 능력을 유지한다는 의미이므로 유리하다. 또한, 마이크로스피어는 가공 중에 형상 및/또는 크기가 변하지 않는 것이 유리하며, 이에 따라 단단하게 패킹되고 최종 코팅이 형성될 때 높은 빌드(build)를 달성할 수 있다.

[0234] 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 마이크로스피어는 유리, 세라믹 또는 플라스틱을 포함하며, 더욱 바람직하게는 이로 이루어진다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 코팅 조성물의 마이크로스피어는 유리를 포함하며, 더욱 더 바람직하게는 이로 이루어진다. 이는 유리 입자가 압축 강도, 경도 및 전도도의 좋은 균형을 제공하기 때문이다. 임의로, 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 마이크로스피어는 표면 처리될 수 있다. 표면 처리의 일부 예로는 표면의 소수성을 변경하는 처리, 바인더와의 상용성을 개선하는 처리 및/또는 화학 물질이 바인더에 쉽게 혼입되도록 하는 처리를 포함하다. 바람직하게는, 입자는 비닐 실란으로 처리된다.

[0235] 따라서, 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 마이크로스피어는 비닐 실란 처리된 마이크로스피어이다.

[0236] 본 발명의 코팅 조성물에 존재하는 마이크로스피어는 실질적으로 구형, 더욱 바람직하게는 구형이다. 이는 본 발명의 코팅 조성물에서 입자가 더욱 밀접하게 서로 패킹되도록 하기 때문에 유리하다.

[0237] 다른 관점에서 보면, 마이크로스피어는 ISO 13320:2009에 따라 Malvern Mastersizer 2000을 사용하여 측정하였을 때 1~40 μm, 더욱 바람직하게는 5~35 μm, 더욱 더 바람직하게는 10~30 μm의 D10 직경을 갖는다.

[0238] 다른 관점에서 보면, 마이크로스피어는 ISO 13320:2009에 따라 Malvern Mastersizer 2000을 사용하여 측정하였을 때 10~80 μm, 더욱 바람직하게는 20~70 μm, 더욱 더 바람직하게는 30~55 μm의 D50 직경을 갖는다.

[0239] 바람직하게는, 마이크로스피어는 ISO 13320:2009에 따라 Malvern Mastersizer 2000을 사용하여 측정하였을 때 30~150 μm, 더욱 바람직하게는 50~90 μm, 더욱 더 바람직하게는 50~80 μm의 D90 직경을 갖는다.

[0240] 본 발명의 바람직한 코팅 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 1.0~9.0 중량%, 더욱 바람직하게는 2.0~8.0 중량%, 더욱 더 바람직하게는 2.0~7.0 중량%의 마이크로스피어를 포함한다. 마이크로스피어의 함량이 청구항 1의 범위를 초과할 경우, 조성물은 캐소드 박리 테스트에 실패할 수 있다.

[0241] 따라서, 이러한 마이크로스피어의 양은 본 발명의 프라이머 층 조성물이 기재가 젖거나 녹이 있는 경우에도 조성물의 적용시 아래에서 기재에 부식 보호를 제공하는 것을 보장한다.

[0242] 마이크로스피어는 성분 A의 일부로서 및/또는 성분 B의 일부로서, 바람직하게는 성분 A의 일부로서 제공될 수 있다.

[0243] **탄화수소 수지**

[0244] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물은 또한 탄화수소 수지를 포함할 수 있다. 광범위한 범위의 탄화수소 수지는 코팅 조성물에 포함하기에 적합하다. 탄화수소 수지는 석유 수지 또는 크실렌 포름알데히드 수지일 수 있다.

[0245] 본 발명에 적합한 석유 수지의 예로는 나프타 분해에 의해 부산물로 생성되는 중질유로부터 얻어지는 C9 분획(예를 들어, 알파 메틸스티렌, o, m, p-크레졸, 인덴, 메틸 인덴, 쿠멘, 나프탈렌 또는 비닐톨루엔과 같은 스티렌 유도체)을 중합하여 얻어지는 방향족 석유 수지, 1,3-펜타디엔 또는 이소프렌, 2-메틸-2-부텐, 시클로펜타디엔, 디시클로펜타디엔 또는 시클로펜텐과 같은 C5 분획을 중합하여 얻어지는 지방족 석유 수지를 포함한다.

[0246] 또한, 본 발명에는 C9 분획과 C5 분획을 공중합하여 얻어지는 공중합체 기반 석유 수지, 시클로펜타디엔 또는 1,3-펜타디엔과 같은 C5 분획의 공액 디엔의 일부를 환형 중합시킨 지방족 석유 수지, 방향족 석유 수지를 수소화하여 얻어지는 수지, 및 디시클로펜타디엔을 중합시켜 얻어지는 지환족 석유 수지가 또한 사용될 수 있다. 촉매 조건 하에서 C9 블렌드의 반응으로 얻어지는 디아릴 및 트리아릴 화합물의 혼합물이 또한 활용될 수 있다.

[0247] 바람직하게는, 탄화수소 수지는 C9 분획을 중합하여 얻어지는 수지이다. 탄화수소 수지는 OH 작용기를 함유할 수 있거나 OH 작용기를 포함하지 않을 수 있다.

[0248] 탄화수소 수지는 10~10000 mPas의 점도를 가질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 점도는 20~5000 mPas, 가장 바람직하게는 40~200 mPas이다.

[0249] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 0~10 중량%, 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 2.0~7.0 중량%의 탄화수소 수지를 포함한다. 탄화수소 수지의 블렌드가 사용되는 경우, 이러한 중량 백분율은 탄화수소 수지의 전체 함량을 나타낸다.

[0250] 탄화수소 수지는 성분 A의 일부로서 및/또는 성분 B의 일부로서, 바람직하게는 성분 A의 일부로서 제공될 수 있

다.

[0251] 적합한 상업적으로 판매되는 탄화수소 수지의 예로는 Rain Carbon Inc.의 Novares TL 10, Novares LC 15, Novares L 100, 및 Novares LA 300, Kolon Industries의 Hirenol PL-150 및 Hikotack LP-9800S, Evonik의 Epodil LV5가 있다.

[0252] **반응성 희석제**

[0253] 프라이머 층 코팅 조성물은, 바람직하게는 개질된 에폭시 화합물로부터 형성되는 반응성 희석제를 추가로 포함할 수 있다.

[0254] 이러한 반응성 희석제의 예로는 페닐 글리시딜 에테르, 알킬 글리시딜 에테르(알킬기의 탄소 원자의 수: 1~16개), 버사트산의 글리시딜 에스테르(R^4 R^5 R^6 C-COO-Gly, 여기서 R^4 R^5 R^6은 알킬기, 예컨대 C8 내지 C10 알킬이고 Gly는 글리시딜기임), 올레핀 에폭시드(CH_3-(CH_2)n-Gly, 여기서 n=11~13, Gly: 글리시딜기), 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르(Gly-O-(CH_2)$_6$-O-Gly), 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르(Gly-O-CH_2-C(CH_3)$_2$-CH_2-O-Gly), 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르(CH_3-CH_2-C(CH_2-O-Gly)$_3$), 및 C1-20-알킬페닐 글리시딜 에테르(바람직하게는, C1-5 알킬페닐글리시딜 에테르), 예를 들어, 메틸페닐 글리시딜 에테르, 에틸페닐 글리시딜 에테르, 프로필페닐 글리시딜 에테르 및 글리시딜 네오데카노에이트를 포함한다. 또 다른 바람직한 옵션은 캐슈넛 껍질에서 얻은 오일과 에피클로로히드린의 반응에서 얻은 Cardolite NC-513이다.

[0255] 상기 반응성 희석제 중에서, 지방족 반응성 희석제가 바람직하다. 지방족 반응성 희석제는 바람직하게는 적어도 하나의 지방족 에폭시드 작용기를 포함하는 화합물과 지방족 알코올 또는 폴리올, 예컨대 1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르 또는 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르의 반응으로부터 형성된다. 사슬 길이 8~14개의 지방족 글리시딜 에테르가 또한 바람직하다. 바람직한 반응성 희석제는 코팅의 가요성에 기여하기 때문에 지방족이다. *p*-TBPGE의 사용이 또한 가능하다(파라 3차 부틸 페닐 글리시딜 에테르).

[0256] 건조 과정을 빠르게 진행하고 가교 밀도를 높이기 위해 반응성 희석제가 일작용성인 것보다 다기능성인 것이 바람직하다. 이는 또한 더 나은 부식 방지 특성에 기여한다.

[0257] 상기 반응성 희석제는 단독으로 또는 2종 이상의 희석제를 조합하여 사용될 수 있다.

[0258] 프라이머 층 조성물 전체에서, 반응성 희석제는 바람직하게는 0~20 중량%, 바람직하게는 1.0~15 중량%, 예를 들어 2.0~10 중량%, 특히 2.0~7.0 중량%의 양으로 함유된다. 반응성 희석제의 블렌드가 사용되는 경우, 이러한 백분율은 반응성 희석제의 전체 함량을 나타낸다.

[0259] 상기 양의 반응성 희석제를 첨가함으로써, 주요 프라이머 층 조성물의 점도가 낮아져 높은 고체 함량의 조성물을 제조할 수 있다.

[0260] 바람직하게는, 반응성 희석제의 점도는 ISO 2884-1:2006에 따라 원뿔평판법으로 측정하였을 때 23℃ 및 50% RH에서 <100 cP, 바람직하게는 <50 cP, 가장 바람직하게는 <30 cP의 점도이다.

[0261] 반응성 희석제의 에폭시 등가 중량(EEW)은 바람직하게는 100~500 g/eq, 바람직하게는 100~300 g/eq, 가장 바람직하게는 120~170 g/eq이다.

[0262] 반응성 희석제는 성분 A의 일부로서 및/또는 성분 B의 일부로서, 바람직하게는 성분 A의 일부로서 제공될 수 있다.

[0263] **충전제 및 안료**

[0264] 코팅 조성물은 임의로 충전제, 색소 안료 및 부식 방지 안료를 포함한다.

[0265] 충전제는 유기 및 무기 충전제를 포함하고, 무기 충전제는 천연 발생, 즉 채굴한 것 또는 합성 기원일 수 있으며, 표면 처리될 수 있거나 되지 않을 수 있다.

[0266] 적합한 유형의 무기 충전제는 하기 광물 군으로부터 선택될 수 있다: 실리케이트, 필로실리케이트, 실리카, 카보네이트, 바라이트, 금속 산화물, 금속, 포스페이트, 할라이드, 설파이드 및 설페이트. 유기 충전제는 유기 중합체 또는 중합체 블렌드, 흑연, 그래핀, 그래핀 산화물, 풀러렌, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유뿐만 아니라 유기 중합체 입자, 예컨대 염료, 수지 및/또는 유기 액체와 같은 유기 화합물(들)을 함유하는 코어-쉘 입자를 포함할 수 있다.

[0267] 본 발명에 따른 코팅 조성물에 사용될 수 있는 충전제의 비제한적 예로는, 하석 섬장암(nepheline syenite), 활석, 플라스토라이트(plastorite), 녹니석, 크리솔라이트(chrysolite), 운모, 피로필라이트(pyrophyllite), 장석, 벤톤(bentone), 카올린, 운모/백운모, 점토, 규회석, 석영, 크리스토발라이트, 유리 플레이크, 유리 섬유, 흄드 실리카, 규산칼슘, 부석, 규조토, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 황산칼슘, 백운석, 황산바륨, 산화철, 운모상 산화철, 산화아연, 산화알루미늄, 수산화알루미늄, 알루미늄 플레이크, 아연 플레이크 및 일반적으로 축합 분지형 폴리실록산인 고체 실리콘 수지가 있다. 흄드 실리카 및 점토와 같은 일부 충전제는 코팅 조성물을 두껍게 하는 효과를 가질 수 있다. 염료, 수지 및/또는 유기 액체와 같은 유기 화합물(들)을 함유한 무기 코어-쉘 입자가 또한 사용될 수 있다.

[0268] 바람직한 충전제의 예로는 활석, 장석, 황산바륨, 규회석, 운모, 백운석, 및 방해석이 있다. 특히 바람직한 것은 활석과 백운석(또는 방해석)의 조합, 예를 들어 활석과 백운석 또는 활석과 방해석, 또는 백운석, 방해석 및 활석의 혼합물이다.

[0269] 색소 안료(들)는 무기 안료, 유기 안료 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 안료는 표면 처리될 수 있다.

[0270] 안료의 대표적인 예로는 흑색 산화철, 적색 산화철, 황색 산화철, 이산화티타늄, 산화아연, 카본 블랙, 흑연, 적색 몰리브데이트, 황색 몰리브데이트, 황화아연, 산화안티몬, 나트륨 알루미늄 설포실리케이트, 퀴나크리돈, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 인단트론 블루, 코발트 알루미늄 산화물, 카르바졸디옥사진, 이소인돌린 오렌지, 비스-아세토아세토-톨리디올, 벤즈이미다졸론, 퀴나프탈론 옐로우, 이소인돌린 옐로우, 테트라클로로이소인돌리논, 및 퀴노프탈론 옐로우, 금속 플레이크 물질(예, 알루미늄 플레이크)을 포함한다. 바람직한 일 실시양태에서, 이산화티타늄은 실리콘 화합물, 지르코늄 화합물, 알루미늄 화합물 또는 아연 화합물로 표면 처리된다.

[0271] 부식 방지 안료 및/또는 첨가제가 코팅 조성물에 포함되어 부식 방지 성능을 향상시킬 수 있다. 부식 방지 안료 및 첨가제의 유형에는 특별히 제한이 없으며, 임의의 적합한 부식 방지 안료 및 첨가제가 사용될 수 있다. 부식 방지 안료는 보레이트, 보로실리케이트, 포스페이트, 오르토포스페이트, 폴리포스페이트, 포스포실리케이트; 아연, 알루미늄, 몰리브덴, 칼슘, 스트론튬, 알루미늄 마그네슘 및 바륨과 같은 금속 또는 금속 양이온과 결합된 실리케이트를 기반으로 할 수 있다. 부식 방지 안료는 개질, 예를 들어 표면 개질될 수 있고/있거나, 복합 이온 및 킬레이트를 함유할 수 있다.

[0272] 적합한 부식 방지 첨가제의 비제한적 예로는, 이미다졸(순수 형태, 또는 중합체 또는 수지 매트릭스에 포함된 형태), 중합체 및 기타 유기 물질, 예컨대 C12-14-(tert)-알킬아민, (2-벤조티아졸릴티오)-부탄디오산, 4-옥소-4-p-톨릴부티르산, 4-에틸모르폴린과의 부가물, (2-벤조티아졸릴티오)부탄디오산, 폴리(3-암모늄프로필에톡시실록산)도데카노에이트, 암모늄 벤조에이트 및 모르폴린일 수 있다.

[0273] 상업적으로 판매되는 적합한 부식 방지 안료 및 첨가제의 예는 다음과 같을 수 있다: Halox의 Halox 520, Halox 570, Halox 630, Halox 350, Halox 430, Halox 700, Halox BW-11. Halox BW-191, Halox CW-314, Halox CW-491, Halox CZ-170, Halox SW-111, Halox SZP-391, Halox SZP-395, Halox Z-Plex 111, Haloz Z-Plex 250 및 Halox Z-Plex 750, Habicor의 Habicor CS, Habicor Si, Habicor ZS, Habicor ZA, Habicor ZN, Habicor ZO, Habicor ZM, Habicor AZ, Habicor SP, Habicor CP4295, Habicor Habicor ZP3850, Habicor ZP3860, Habicor 1000 및 Habicor 1001 및 Hexigone의 AX1.

[0274] 코팅 조성물은 0~15 중량%, 예를 들어 0.1~10 중량%의 부식 방지 안료/첨가제를 포함할 수 있다. 코팅 조성물은 0~10 중량%의 함량으로 인산아연 및/또는 인산칼슘을 포함할 수 있다.

[0275] 안료와 충전제는 분말 형태로서, 또는 슬러리 또는 농축물로서 페인트 조성물에 첨가될 수 있다.

[0276] 적어도 하나의 충전제 또는 안료의 양은 바람직하게는 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 0.05~50 중량%, 바람직하게는 1~45 중량%, 더욱 바람직하게는 5~40 중량%, 더욱 더 바람직하게는 10~40 중량%의 범위이다.

[0277] **첨가제**

[0278] 본 발명의 코팅 조성물은 임의로 하나 이상의 첨가제를 포함한다. 본 발명의 코팅 조성물에 존재할 수 있는 첨가제의 예로는 유동성 개질제, 예를 들어 요변제, 증점제 및 침강 방지제, 분산제, 습윤제, 소포제 및 가소제를 포함한다. 적합한 첨가제는 반드시 페인트용으로 개발 및 판매되는 첨가제에만 국한되는 것은 아니다. 예를 들어, 접착제, 건축 자재, 플라스틱/수지, 드릴링 유체, 종이 코팅 및 안료 농축액의 용도로 개발 및 판매되는 첨가제는 코팅 조성물과 상용성이 있는 경우 사용할 수 있다. 코팅 조성물에 사용되는 임의의 첨가제의 효율성은,

상당한 정도로, 안에 포함된 다른 원료 및 첨가제에 의해 영향을 받을 수 있으므로, 테스트를 통해 적합한 유형 및 농도의 첨가제를 결정하는 것이 중요하다. 많은 경우, 원하는 특성/효율을 달성하기 위해 임의의 주어진 유형의 여러 가지 상이한 첨가제, 즉 2개 이상의 소포제 또는 2개 이상의 유동성 개질제를 추가하는 것이 필요하고/하거나 유용할 수 있다.

[0279] 이하 소포제라고 단순 지칭되는, 소포제 및 공기 방출 첨가제는 일반적으로 에폭시 코팅에서 코팅 조성물의 제조 및 적용 중에 혼입된 공기의 방출을 돕는 데 사용된다. 소포제의 유형은 특별히 제한되지 않으며 임의의 적합한 유형이 사용될 수 있다. 일반적인 소포제는 광유 소포제, 규소 소포제 및 중합체 소포제로 나눌 수 있다. 상업적으로 판매되는 소포제는 종종 용매 및 고체 입자와 조합되는, 이러한 유형의 혼합물을 종종 함유한다. 사용될 수 있는 소포제의 비제한적 예는 BYK의 Byk-011, Byk-012, Byk-014, Byk-015, Byk-016, byk-017, Byk-018, Byk-019, Byk-021, Byk-022, Byk-023, Byk-024, Byk-025, Byk-028, Byk-035, Byk-037, Byk-038, Byk-039, Byk-044, Byk-051N, Byk-052N, Byk-053N, Byk-054, Byk-055, Byk-057, Byk-070, Byk-072, Byk-077, Byk-081, Byk-085, Byk-088, Byk-092, Byk-093, Byk-094, Byk-141, Byk-1610, Byk-1611, Byk-1615, Byk-1616, Byk-1617, Byk-1630, Byk-1640, Byk-1650, Byk-1707, Byk-1709, Byk-1710, Byk-1711, Byk-1719, Byk-1723, Byk-1724, Byk-1730, Byk-1740, Byk-1751, Byk-1752, Byk-1758, Byk-1759, Byk-1760, Byk-1770, Byk-1780, Byk-1781, Byk-1785, Byk-1786, Byk-1788, Byk-1789, Byk-1790, Byk-1791, Byk-1794, Byk-1795, Byk-1796, Byk-1797, Byk-1799, Byk-A 515, Byk-A 525, Byk-A 530, Byk-A 535, Byk-A 550, Byk-A 555 및 Byk-A 560, Evonik의 Tego Airex 901 W, Tego Airex 901 W N, Tego Airex 902 W, Tego Airex 902 W N, Tego Airex 904 W, Tego Airex 904 W N, Airase 4500, Airase 4655, Airase 5355, Airase 5655, Airase 8070, Surfonyl 104, Surfonyl 107L, Surfonyl 420, Tego Foamex 3062, Tego Foamex 8050, Tego Foamex 843, Tego Foamex 844, Tego Foamex 845 Tego Foamex 883, Tego Foamex 1488, Tego Foamex 810, Tego Foamex 811, Tego Foamex 812, Tego Foamex815, Tego Foamex822, Tego Foamex 823 및 Tego Foamex 825이다.

[0280] 유동성 개질제는 코팅 조성물의 유동 프로파일을 조정하여 침전 및 부유 문제를 방지하고, 흐름을 조정하고 처짐 저항성, 작업성, 적용 특성, 및 안료와 증량제 입자의 안정화를 개선하는 데 사용될 수 있다. 유동성 개질제의 유형은 특별히 제한되지 않으며, 임의의 적합한 유동성 개질제가 사용될 수 있지만, 개선될 필요가 있는 특성과 배합물의 나머지 부분과의 상용성을 기준으로 선택되어야 한다. 적합한 유동성 개질제의 비제한적 예로는, 유기 개질된 점토, 예컨대 벤토나이트, 헥토라이트 및 아타풀자이트 점토, 개질되지 않은 점토, 피마자유 및 피마자유 유도체를 기반으로 한 유기 왁스 틱소트로프, 아미드 왁스, 아크릴, 우레아, 개질된 우레아, 폴리우레탄, 아미드 또는 폴리아미드 백본을 기반으로 한 유동성 개질제, 및 흄드 실리카일 수 있다. 유동성 개질제의 활성 구성성분은 작용기, 예컨대 폴리에테르 및 알코올기 등으로 개질될 수 있거나, 또는 예를 들어 일반적으로 흄드 실리카와 관련된 실란으로 표면 처리될 수 있다. 상업적으로 판매되는 유동성 개질제의 비제한적인 예로는 Cabot의 TS-610, TS-530, EH-5, H-5, 및 M-5 및 Evonik의 Aerosil® R972, Aerosil® R974, Aerosil® R976, Aerosil® R104, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® R202, Aerosil® R208, Aerosil® R805, Aerosil® R812, Aerosil® 816, Aerosil® R7200, Aerosil® R8200, Aerosil® R9200, Aerosil® R711, Elementis의 Bentone SD2, Borregard의 Exilva, Arkema의 Crayvallac ultra 및 Crayvallac LV일 수 있다. 바람직하게는, 유동성 개질제는 미분화된 아미드 왁스 및/또는 흄드 실리카 및/또는 점토를 포함한다. 바람직하게는, 유동성 개질제는 조성물의 총 중량을 기준으로 0~10 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~6 중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.1~3.0 중량%의 양으로 본 발명의 조성물에 존재한다.

[0281] 습윤 및 분산제를 코팅 조성물에 첨가하면, 안료와 충전제 입자의 분산과 습윤을 촉진하여, 생산 중에 응집물을 분해하기 쉽고, 습윤 페인트에서 재응집 및 침전을 방지하며, 경화 페인트에서 베나드(Benard) 셀이 형성되는 것을 방지하고, 페인트의 점도를 낮추고, 색상 강도와 색상 안정성을 높일 수 있다. 습윤 및 분산제는 비이온성, 양이온성, 음이온성일 수 있으며, 상기 언급된 것들의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 습윤 및 분산제는 중합체, 또는 비-중합체 유기 분자 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다. 적합한 습윤 및 분산제의 유형에 대한 비제한적 예로는, 지방산, 레시틴, 폴리소르베이트, 폴리아크릴아미드, 폴리에테르카르복실레이트, 폴리카르복실레이트, 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트일 수 있다. 상업적으로 판매되는 습윤 및 분산제의 비제한적 예로는, BYK의 Disperbyk-102, Disperbyk-106, Disperbyk-109, Disperbyk-142, Disperbyk-161, Disperbyk-180, Disperbyk-182, Disperbyk-2000, Disperbyk-2014, Disperbyk 2055, Disperbyk-2059, Disperbyk-2070, Disperbyk-2152, Evonik의 Colorol F, ADM의 Adlec 대두 레시틴 및 Yelkin 대두 레시틴일 수 있다. 바람직하게는, 습윤 및 분산제는 대두 레시틴을 포함한다. 바람직하게는, 습윤 및 분산제는 0~1.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~1 중량%의 양으로 존재한다.

[0282] 또 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0283] (i) 에폭시 수지 5.0~40 중량%;

[0284] (ii) 실란 2.0~15 중량%;

[0285] (iii) 경화제;

[0286] (iv) 글리콜 에테르 용매 1.0~15 중량%

[0287] (v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%;

[0288] (vi) 탄화수소 수지 0~10 중량%; 및

[0289] (vii) 반응성 희석제 0~20 중량%.

[0290] 또 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0291] (i) 에폭시 수지 10~40 중량%;

[0292] (ii) 실란 2.5~10 중량%;

[0293] (iii) 경화제;

[0294] (iv) 글리콜 에테르 용매 1.0~10 중량%

[0295] (v) 마이크로스피어 1.0~9.0 중량%;

[0296] (vi) 탄화수소 수지 0~10 중량%; 및

[0297] (vii) 반응성 희석제 0~15 중량%.

[0298] 또 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0299] (i) 에폭시 수지 10~40 중량%;

[0300] (ii) 실란 2.5~8.0 중량%;

[0301] (iii) 경화제;

[0302] (iv) 글리콜 에테르 용매 2.0~8.0 중량%

[0303] (v) 마이크로스피어 2.0~8.0 중량%;

[0304] (vi) 탄화수소 수지 0~10 중량%; 및

[0305] (vii) 반응성 희석제 0~15 중량%.

[0306] 또 다른 측면에서 볼 때, 본 발명은 하기를 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 제공한다:

[0307] (i) 에폭시 수지 10~40 중량%;

[0308] (ii) 실란 2.5~8.0 중량%;

[0309] (iii) 경화제;

[0310] (iv) 글리콜 에테르 용매 2.0~6.0 중량%

[0311] (v) 마이크로스피어 2.0~7.0 중량%;

[0312] (vi) 탄화수소 수지 0~10 중량%; 및

[0313] (vii) 반응성 희석제 2.0~10 중량%.

[0314] **프라이머 조성물의 제조**

[0315] 프라이머 조성물은 페인트 생산 분야에서 일반적으로 사용되는 임의의 적합한 기술에 의해 제조될 수 있다. 따라서, 다양한 구성성분은 고속 분산기, 볼 밀, 펄 밀, 3롤 밀, 인라인 믹서 등을 사용하여 함께 혼합될 수 있다. 마이크로스피어는 바람직하게는 코팅 조성물 제조의 최종(letdown) 단계에 첨가된다. 본 발명에 따른 페인트는 백(bag) 필터, 패트론(patron) 필터, 와이어 갭 필터, 웨지 와이어 필터, 금속 엣지 필터, EGLM

turnoclean 필터(구 Cuno), DELTA 스트레인 필터(구 Cuno), 및 Jenag Strainer 필터(구 Jenag)를 사용하거나, 또는 진동 여과에 의해 여과될 수 있다.

[0316] 본원에 사용되는 프라이머 조성물은 성분을 혼합하여 편리하게 제조된다. 예로서, 제1 조성물(성분 A) 및 경화제 조성물(성분 B)은, 에폭시 성분 A에 경화제 성분 B를 첨가하고, 혼합물이 균일해질 때까지 잘 교반함으로써 혼합될 수 있다. 혼합물은, 예를 들어 분무 적용에 의해 즉시 적용될 준비가 되지만, 또한 적용하기 전에 유도 시간을 둘 수도 있다. 혼합 비율은 최종 프라이머 층 조성물의 목표 백분율, 및 성분 A의 에폭시 작용성 화합물의 양과 등가 중량 및 성분 B의 활성 H 함유 화합물(1차 및 2차 아민 함유 화합물)의 양과 등가 중량에 기초하여 성분을 혼합하기 전에 당업자에 의해 쉽게 결정된다.

[0317] **프라이머 조성물의 적용**

[0318] 프라이머 조성물은 잘 공지된 표준 적용 방법, 예컨대 기존의 공기 분무에 의해, 또는 에어리스 또는 에어믹스 분무 장비나 2K 에어리스 스프레이 펌프에 의해 (또는 대안적으로 특히 스트라이프 코트로 사용할 경우, 브러시 또는 롤러에 의해) 기재(특히, 철 구조물)에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 조성물은 코팅 조성물을 예열하지 않고 주변 조건에서 적용된다.

[0319] 기재는 젖거나 습기가 있을 수 있는 것 또는 녹이 있거나 둘 다 있는 것, 예컨대 플래시 녹이 있는 것이다.

[0320] **필름 두께**

[0321] 코팅은 일반적으로 75~800 μm, 바람직하게는 100~500 μm, 예를 들어 150~350 μm의 총 건조 필름 두께로 적용된다. 프라이머 층의 건조 필름 두께는 적어도 100 μm인 것이 바람직하다. 적용되는 필름 두께는 코팅되는 기재의 성질과 예상 노출 시나리오에 따라 달라질 수 있다. 원하는 필름 두께는 조성물의 복수겹의 코트, 예컨대 2겹의 코트의 적용을 필요로 할 수 있다.

[0322] **경화**

[0323] 기재를 코팅으로 코팅하면, 코팅은 경화되어야 한다. 프라이머 층은 자연적으로 경화될 수 있다. 방사선 조사와 열을 사용하여 경화를 촉진할 수 있지만, 본 발명의 조성물은 추가적인 개입 없이 주변 온도에서 경화된다.

[0324] 본 발명의 코팅의 휘발성 함량이 매우 낮기 때문에, 단일 코팅을 적용하는 것이 바람직하지만, 프라이머 층이 "젖은" 동안 추가 코팅을 적용할 수 있다. 따라서, 추가 코팅을 적용하기 전에 제1 코팅이 경화될 때까지 기다릴 필요가 없다. 층의 두께를 축적하기 위해, 프라이머 코팅을 복수층 적용하는 방법이 알려져 있지만, 통상적으로는, 각 층을 경화(건조)시킨 후에 추가 층을 적용한다. 본 발명에서, 추가 층의 적용은 젖은 (또는 경화되지 않은) 프라이머 층 상에 수행될 수 있다. 이는 적용 공정의 속도를 높인다.

[0325] 따라서, 또 다른 측면에서, 본 발명은 중간 경화 단계 없이 프라이머 층 조성물의 언더코트에 프라이머 층 코팅 조성물의 추가 코트를 적용하는 공정을 포함한다. 다른 관점에서 보면, 본 발명은 언더코트가 경화되기 전에 프라이머 층 조성물의 언더코트에 프라이머 층 코팅 조성물의 추가 코트를 적용하는 공정을 포함한다.

[0326] 본 발명은 이하 다음의 비제한적 실시예를 참조하여 설명될 것이다.

[0327] **분석 방법**

[0328] **조성물 제조를 위한 일반 절차**

[0329] 프라이머 층의 성분 A는 당업자에게 공지된 기존 방식으로 표시된 모든 성분(중량부)을 혼합하여 제조하였다. 그런 다음, 성분 A는 적용 전에 성분 B와 혼합했다. 프라이머 층은 일반적으로 강철 기재에 에어리스 분무 방식으로 적용된다.

[0330] **밀도, 고체 부피 백분율, 휘발성 유기 화합물 및 안료 부피 농도의 계산**

[0331] 조성물의 밀도, 고체 부피 백분율(부피 고체%) 및 이론적 휘발성 유기 화합물(VOC) 함량은 ASTM D5201 - 05a(2020)에 따라 계산되었다.

[0332] 조성물에 대한 안료 부피 농도(PVC)는 식 PVC = ((Vp + Vf)/(Vp+Vf+Vb))*100에 따른 계산에 의해 결정되었다. 여기서, Vp는 안료의 부피이고, Vf는 유리 스피어를 포함한 충전제의 부피이고, Vb는 바인더의 부피이다.

[0333] **점도의 결정**

[0334] 바인더 및 페인트 조성물의 점도는 ISO 2884-1:2006(ASTM D4287)에 따라 23℃의 온도와 50% RH로 설정된 원뿔

및 평판형 점도계를 사용하여 결정되며 10000 s^{-1}에서 0-10 P의 점도 측정 범위를 제공한다.

[0335] Stormer 점도(KU)는 ASTM D 562에 따라 23℃에서 Stormer 점도계를 사용하여 수행되었다.

[0336] **캐소드 박리 테스트**

[0337] 캐소드 박리 테스트는 ASTM G8에 따라 수행되었다. 테스트 기간은 30일이었다. 조성물은 Sa 2½의 청결도를 가진 치수 150 x 75 x 3 mm의 샌드블라스팅된 탄소강 패널에 2 x 150 μm의 건조 필름 두께(DFT)에 해당하는 습윤 필름 두께로 적용되었다. 코팅은 캐소드 박리 테스트를 실시하기 전 주변 조건에서 7일 동안 경화되었다.

[0338] **젖은 기재에 적용된 코팅의 접착력 테스트**

[0339] 풀오프 접착력 테스트는 ISO 4624:2016에 따라 실시되었다. 조성물은 치수 150 x 75 x 3 mm의 습윤 샌드블라스팅된 탄소강 패널에 2 x 150 μm 건조 필름 두께(DFT)에 해당하는 습윤 필름 두께로 적용되었다. 젖은 패널은, 샌드블라스팅된 탄소강 패널을 물에 침지시키고, 물이 떨어지도록 한 후, 즉시 코팅을 적용함으로써 제조되었다. 건조 패널 및 젖은 패널의 질량 차이와 패널 표면 면적을 기준으로, 젖은 패널에 잔류하는 물의 양은 40~45 g/m^2이었다. 물에 침지하기 전, 강철 패널은 Sa 2½의 청결도를 가졌다. 코팅은 풀오프 접착력 테스트를 실시하기 전 주변 조건에서 7일 동안 경화되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0340] **실시예**

[0341] 하기 재료가 사용되었다:

표 1

표 1

재료	재료의 특성
비스페놀 A 기반 에폭시 바인더	비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, EEW 182 – 192 g/eq
이작용성 반응성 희석제	1,6-헥산디올 디글리시딜 에테르, EEW 145 – 160 g/eq
탄화수소 수지	OH-작용성 0, 점도 50 – 150 mPas
충전제 1	활석
충전제 2	Microdol, 백운석, $CaMg(CO_3)_2$
충전제 3	방해석, $CaCO_3$
마이크로스피어	중공 유리 스피어, 비닐 실란으로 표면 처리됨 D90 70 μm D50 40 μm D10 22 μm 밀도: 0.36 – 0.40 g/cm^3 압축 강도 5500 psi
안료 1	TiO_2
n-부탄올	
프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르	
n-부틸 아세테이트 (nBuOAc)	
크실렌	
벤질 알코올 (BnOH)	
습윤 및 분산제	대두 레시틴
유동성 개질제	미분화된 아미드 왁스
소포제	폴리실록산 기반 소포제
에폭시실란	(3-글리시독시프로필)트리메톡시실란
경화제 1	지환족 아민을 포함하는 경화제. 경화제는 IPDA 및 1,5-디아미노-2-메틸펜탄의 아민-에폭시 부가물을 포함함, BnOH 중 74% 고체, 공급시 AHEW 100 g/eq.
경화제 2	벤질아민 구조 모티프를 포함하는 경화제. 경화제는 벤질화된 폴리알킬렌 폴리아민을 포함함, 100 % 고체, AHEW 95 g/eq.
경화제 3	벤질아민 구조 모티프를 포함하는 경화제. 경화제는 1,3-비스(아미노메틸)벤젠 및 1,5-디아미노 -2-메틸펜탄을 기반으로 하는 페날카민임. 100% 고체, AHEW 110 g/eq.
경화제 4	벤질아민 구조 모티프를 포함하는 경화제. 경화제는 에틸렌디아민을 기반으로 하는 페날카민임, 크실렌 및 n-BuOH의 혼합물 중 70% 고체, AHEW 162 g/eq.
착색제	흑색 및 황색 안료를 포함하는 착색제

[0342]

표 2

표 2: 본 발명예(중량%)

	E1	E2	E3	E4
성분 A				
비스페놀 A 기반 에폭시 바인더	26	27	26	26
프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르	3.5	3.8	3.5	3.5
nBuOAc			4	
크실렌	4	4		4
n-부탄올				
BnOH	2	2	2	2
탄화수소 수지	5	5.2	5	5
습윤 및 분산제	0.4	0.4	0.4	0.4
안료 1	4	4	4	4
충전제 1	20	20	20	20
충전제 2	19.3	19.2	19.3	19.3
충전제 3				
마이크로스피어	6	4.2	6	6
이작용성 반응성 희석제	3	3.2	3	3
에폭시실란	5	5.2	5	5
유동성 개질제	1	1	1	1
소포제	0.3	0.3	0.3	0.3
착색제	0.5	0.5	0.5	0.5
총 A	100	100	100	100
성분 B				
경화제 1	50	50	50	0
경화제 2	50	50	50	0
경화제 3	0	0	0	60
경화제 4	0	0	0	40
총 B	100	100	100	100
중량 기준 혼합 비율 (A:B)	100:16	100:17	100:16	100:20

[0343]

표 3

표 3: 비교예

	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
성분 A					
비스페놀 A 기반 에폭시 바인더	22.4	24	26	26	26
프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르	4.1	4		3.5	3.5
nBuOAc					
크실렌	3.6	4.5	4	4	4
n-부탄올			3.5		
BnOH	2	2	2	2	2
탄화수소 수지	7.1	7	5	5	5
습윤 및 분산제	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
안료 1	4.1	4	4	4	4
충전제 1	20.4	20	20	20	20
충전제 2			19.3	19.3	19.3
충전제 3	26.4	13.9			
마이크로스피어		11	6	6	6
이작용성 반응성 희석제	3.1	3	3	8	6
에폭시실란	5.1	5	5		2
유동성 개질제	0.5	0.5	1	1	1
소포제	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
착색제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
총 A	100	100	100	100	100
성분 B					
경화제 1	50	50	50	50	50
경화제 2	50	50	50	50	50
총 B	100	100	100	100	100
중량 기준 혼합 비율 (A:B)	100:15	100:15.7	100:16	100:17.8	100:17.3

[0344]

표 4

표 4: 프라이머 조성물 특성

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
VOC [g/L] 이론값	141	150	141	126	**174**	139	141	142	142
% 부피 고체	85	84	85	86	81	85	84	85	85
PVC	40	35	40	37	29	48	40	39	39
초기 점도 [mPas]	624	491	525	544	460	900	548	721	692
성분 A 및 성분 B 의 혼합 1 h 후 점도 [mPas]	1960	1964	1950	1754	1024	1650	**2240**	**2640**	**2700**
밀도	1.235	1.279	1.236	1.223	**1.475**	1.096	1.231	1.236	1.237

[0345]

[0346] 상기 표 4에서, 코팅 조성물의 이론적 물리적 매개변수와 측정된 점도를 비교할 수 있다. 결과는 유리 스피어를 포함하지 않은 CE1이 E1-E4보다 더 높은 VOC와 밀도를 갖는다는 것을 보여준다. CE3-CE5는 성분 A와 B의 혼합 1 h 후 2000 mPas 초과의 점도를 갖고, 이는 다른 조성물보다 더 짧은 가용 기간을 갖는다는 것을 의미한다. 이러한 조성물은 글리콜 에테르(CE3), 실란(CE4)이 부족하거나 또는 낮은 수준의 실란(CE5)이 함유되어 있다. 따라서, CE3-CE5의 가용 기간은 낮은 수준의 실란을 사용하거나 글리콜 에테르 대신 n-부탄올을 사용하면 더 빠르게 점도가 높아진다는 것을 보여준다.

[0347] 캐소드 박리 테스트와 접착력 테스트의 테스트 결과는 하기 표 5에 나타낸다. 캐소드 박리 테스트 결과는 하기 기준을 기초로 1~3의 척도로 등급화되었다:

[0348] 1: 기포 없음, 최대 3 mm의 박리 - 양호

[0349] 2: 기포 없음, 3 내지 8 mm의 박리 - 허용가능

[0350] 3: 기포 발생, 및/또는 8 mm 초과의 분리 - 실패

[0351] 습기가 있고 젖은 기재 상의 풀오프 접착력 테스트의 결과는 하기 기준을 기초로 1~3의 척도로 등급화되었다:

[0352] 1: 제1 또는 제2 코트에서의 응집력 실패

[0353] 2: 기재와 제1 코트 사이의 부분적(0-50%) 접착 실패, 나머지는 응집 실패

[0354] 3: 기재와 제1 코트 사이의 50% 초과의 접착 실패

[0355] 옵션 2와 3은 접착력 테스트에서 "실패"로 간주된다.

표 5

표 5: 캐소드 박리 테스트 및 젖은 기재에서의 접착력 테스트

[0356]

	E1	E2	E3	E4	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5
ASTM G8 캐소드 박리	1	1	1	1	1	3		2	1
젖은 표면 상의 접착력 테스트	1	1	1	1			3 (실패)	3 (실패)	3 (실패)

[0357] 기재와 프라이머 코트 사이의 양호한 접착력은 부식 방지 프라이머의 성능에 중요하다. 따라서, 조성물이 접착력 테스트에 실패하면 고성능 부식 방지 프라이머로 사용하기에 부적합한 것으로 간주된다.

[0358] 접착력 테스트 결과는 실란과 글리콜 에테르 용매가 모두 젖은 기재에 대한 접착력에 필수적이라는 것을 보여준다. 실시예 3은 크실렌 불포함 배합물이 사용될 수 있음을 보여준다.

[0359] 유리 스피어의 양이 너무 많으면(CE2), 배합물은 캐소드 박리 테스트를 실패한다. CE2는 G8 테스트에 실패했기 때문에, 젖은 기재에서의 추가 테스트를 실시하지 않았다. 마찬가지로, CE3은 젖은 기재 테스트에서 실패했기 때문에, 이 유형의 프라이머 코팅에는 흥미로운 조성물이 아니며 캐소드 박리를 실시하지 않았다.

[0360] 본 발명의 프라이머 조성물(실시예 1-4)은 습기가 있거나 젖은 표면에 적용될 수 있다. 조성물은 또한 녹이 있거나 플래시 녹이 있는 기재에도 적용될 수 있다.