



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월06일
 (11) 등록번호 10-1157534
 (24) 등록일자 2012년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 201/10 (2006.01) *C09D 201/02*
 (2006.01)
C09D 5/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7018536
 (22) 출원일자(국제) 2005년02월10일
 심사청구일자 2010년02월10일
 (85) 번역문제출일자 2006년09월11일
 (65) 공개번호 10-2007-0010001
 (43) 공개일자 2007년01월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/IB2005/000488
 (87) 국제공개번호 WO 2005/078026
 국제공개일자 2005년08월25일
 (30) 우선권주장
 0401349 2004년02월11일 프랑스(FR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004501233 A
 US20040206266 A1
 JP소화48078235 A

(73) 특허권자
엔오에프 메탈 코팅스 유럽
 프랑스, 에프-60100 크레이, 제드.아.으.떼. 드
 크레이 생 막시앵, 뤼 갈릴레, 120
 (72) 발명자
에스피노자 안토니오 프란시스코 이안돌리
 브라질 에스피 04641-050 상파울로 자뎀 도스 에
 스타도스 루아두아테 모니스 바레토 61
 (74) 대리인
김용인, 석혜선

전체 청구항 수 : 총 39 항

심사관 : 강대출

(54) 발명의 명칭 **유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염을 포함하는 수성 분산액내의 부식방지 코팅 조성물**

(57) 요약

본 발명은 수성 분산액 중의 미립자 금속을 기본 성분으로 하고, 수상 또는 유기상에 상용성인 유기 티탄산염 또는 유기 지르콘산염, 선택적으로 실란계 바인더 및 물을 포함하는, 금속 부품용 부식방지 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따른 코팅 조성물로부터 얻어지는 부식방지 코팅뿐만 아니라 부식방지 코팅이 제공되는 금속기판에 관한 것이다. 추가적으로 본 발명은 수성 분산액 중의 금속 기판의 코팅 조성물의 제조를 목적으로 하는 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염의 수성 조성물뿐만 아니라 상기 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

유기 티탄산염, 유기 지르콘산염 또는 둘 다 : 0.3 내지 24%;

미립자 금속 또는 미립자 금속들의 혼합물 : 10 내지 40%

실란계 바인더 : 1 내지 25%; 및

물 : q.s.p. 100%;

를 상기 조성(%는 질량%를 의미함)대로 포함하되, 상기 유기 티탄산염, 유기 지르콘산염 또는 둘 다와, 실란계 바인더의 합계가 5 내지 25% 범위인 수성 분산액 중의 미립자 금속을 기본으로 하는 금속 부품의 부식방지 코팅 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기 티탄산염이 유기상에 상용성인 티탄산염류 및 수상에 상용성인 티탄산염류로 구성된 그룹에서 선택되고, 상기 유기 지르콘산염이 유기상에 상용성인 지르콘산염류 및 수상에 상용성인 지르콘산염류로 구성된 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 유기상에 상용성인 티탄산염은 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염류이고, 상기 유기상에 상용성인 지르콘산염이 C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염류인 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염류는 테트라에틸 티탄산염, 테트라-n-부틸 티탄산염 및 옥틸렌 글리콜 티탄산염을 포함하는 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염류는 테트라-n-프로필 지르콘산염, 테트라-n-부틸 지르콘산염을 포함하는 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 수상에 상용성인 티탄산염이 킬레이트화된 유기 티탄산염류이고, 상기 수상에 상용성인 지르콘산염이 킬레이트화된 유기 지르콘산염류인 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 킬레이트화된 유기 티탄산염류는 트리에탄올아민 티탄산염류로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 킬레이트화된 유기 지르콘산염류는 트리에탄올아민 지르콘산염류로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 미립자 금속이 아연, 알루미늄, 이들의 합금, 및 이들의 혼합물, 또는 망간, 마그네슘, 주석 또는 갈판 (Galfan)과 아연 또는 알루미늄의 합금으로부터 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

실란계 바인더는 C₁-C₄ 알콕시 라디칼로부터 선택되는 하이드록실 작용기에서 가수분해 가능한 작용기를 하나 이상 갖는 실란을 포함하는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 실란계 바인더가 에폭시기를 더 갖는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 실란계 바인더는 에폭시기를 지닌 디메톡시실란 또는 트리메톡시실란, 에폭시기를 지닌 디에톡시실란 또는 트리에톡시실란, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 실란계 바인더는 γ -글리시드옥시프로필트리메톡시실란 또는 β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란인 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 조성물은 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 30 중량%의 유기 용매 또는 유기 용매들의 혼합물을 더 포함하는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 유기 용매는 글리콜 에테르류의 글리콜성 용매, 아세테이트류, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 니트로프로판, 알코올류, 케톤류, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 이소부티레이트(텍사놀:texanol), 화이트 스피리트 및 이들의 혼합물들로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 글리콜 에테르류는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물들로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 조성물이 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 7 중량%의 산화 몰리브덴을 더 포함하는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 18

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 산화물 또는 염 형태의 이트륨, 지르코늄, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴(praseodymium)으로 이루어지는 그룹에서 선택되는 부식방지성 강화제를 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 10 중량%를 더 포함하는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 19

제 1항에 있어서,

상기 조성물은 알루미늄 트리포스페이트를 부식억제 염료로 조성물의 총 중량에 대해 0.2 내지 4 중량% 더 포함하는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 20

제 18항에 있어서,

상기 부식방지성 강화제는 산화 이트륨 Y_2O_3 인 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 21

제 1항에 있어서,

상기 조성물이 조성물의 총 중량에 대해 0.005 내지 7 중량%의 농밀화제, 및/또는 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 4 중량%의 습윤제를 더 포함하는 것인 부식방지 코팅 조성물.

청구항 22

제 1항 내지 제 21항 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물을 금속 부품 상에 분사, 침지-건조 또는 침지-원심분리에 의해 코팅하고, 상기 코팅층을 열에너지에 의해서 180℃ 내지 350℃에서 베이킹 처리하는 것인 금속 부품의 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 코팅층을 대류 또는 자외선에 의하여 10분 내지 60분 동안 베이킹 처리하는 것인 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 24

제22항에 있어서,

상기 코팅층은 인덕션(induction)에 의해서 30초 내지 5분 동안 베이킹 처리하는 것인 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 25

제 22항에 있어서,

베이킹 처리에 앞서, 상기 코팅된 금속 부품은 30℃ 내지 250℃에서 대류나 자외선에 의해서 10 내지 30분 동안 건조처리되는 것인 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 26

제 22항에 있어서,

베이킹 처리에 앞서, 상기 코팅된 금속 부품은 30℃ 내지 250℃에서 인덕션에 의해서 30초 내지 5분 동안 건

조처리되는 것인 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 27

제 22항에 있어서,

상기 부식방지 코팅이 3 μ m(11g/m²) 내지 30 μ m(110g/m²)의 두께의 건조 필름으로 보호될 금속 부품에 코팅되는 것을 특징으로 하는 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 28

제 22항에 있어서,

상기 부식방지 코팅이 4 μ m(15g/m²) 내지 12 μ m(45g/m²)의 두께의 건조 필름으로 보호될 금속 부품에 코팅되는 것을 특징으로 하는 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 29

제 22항에 있어서,

상기 부식방지 코팅이 5 μ m(18g/m²) 내지 10 μ m(40g/m²)의 두께의 건조 필름으로 보호될 금속 부품에 코팅되는 것을 특징으로 하는 부식방지 코팅 조성물의 코팅 방법.

청구항 30

제 22항에 따른 코팅 방법에 의해 부식방지 코팅 조성물이 코팅된,

스틸; 또는

아연, 또는 주철 또는 알루미늄에 기계적 증착을 포함하는 상이한 도포법으로 증착된 아연의 기층으로 코팅된 스틸의 금속성 기판.

청구항 31

수용성 유기 용매, 하이드록실 작용기 중에서 가수분해 가능한 작용기를 하나 이상 갖는 실란을 포함하는 바인더(실란계 바인더), 유기상에 상용성인 티탄산염 또는 유기상에 상용성인 지르콘산염, 및 물로 하기 조성(%는 질량%임)으로 제조되고, 수성 분산액 내에서 금속 기판에 대한 코팅 조성물을 제조하기 위한 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염, C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염 또는 둘 다의 수성 조성물:

수용성 유기 용매 : 0 내지 20%;

실란계 바인더 : 20 내지 50%;

C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염, C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염 또는 둘 다 : 5 내지 25%;

물 : q.s.p. 100%.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 수용성 유기 용매가 글리콜 에테르류의 글리콜성 용매들, 아세테이트류, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 알코올류, 케톤류 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것인 수성 조성물.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 글리콜 에테르류는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것인 수성 조성물.

청구항 34

제 31항에 있어서,

상기 바인더는 C₁-C₄ 알콕시 라디칼로부터 선택되는 하이드록실 작용기에서 가수분해 가능한 작용기를 하나 이상 갖는 실란을 포함하는 것인 수성 조성물.

청구항 35

제 31항에 있어서,

상기 실란계 바인더는 에폭시기를 더 갖는 것인 수성 조성물.

청구항 36

제 31항에 있어서,

상기 실란계 바인더는 에폭시기를 갖는 디메톡시실란 또는 트리메톡시실란 및 에폭시기를 갖는 디에톡시실란 또는 트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인 수성 조성물.

청구항 37

제 31항에 있어서,

상기 실란계 바인더는 γ -글리시드옥시프로필트리메톡시실란 또는 β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란인 것인 수성 조성물.

청구항 38

제 31항에 있어서,

C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염이 테트라에틸 티탄산염, 테트라-n-부틸 티탄산염 및 옥틸렌 글리콜 티탄산염을 포함하는 그룹에서 선택되고, C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염이 테트라-n-프로필 지르콘산염 및 테트라-n-부틸 지르콘산염을 포함하는 그룹에서 선택되는 것인 수성 조성물.

청구항 39

제 31항 내지 제 38항 중 어느 한 항에 있어서,

접착제 또는 코팅용 사전처리, 금속성 입자를 기본 성분으로 하는 밀봉재로서의 사후처리, 스틸, 아연, 알루미늄 또는 아연계 코팅으로 코팅된 스틸을 기본 성분으로 하는 기재용 보호막 처리, 또는 수상에서 코팅 또는 접착제의 접착성을 향상시키기 위한 첨가제에 사용되는 수성 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속 부품의 부식방지 코팅 조성물에 관한 것으로서, 수상(aqueous phase) 또는 유기상에 상용성인 유기 티탄산염 또는 유기 지르콘산염, 선택적으로는 실란계 바인더(binder) 및 물을 포함하는 수성 분산액 내의 미립자 금속을 기본 성분으로 하고 있다.

배경기술

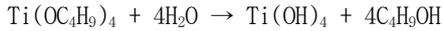
[0002] 본 발명에 있어서, "유기상에 상용성인 티탄산염" 및 "유기상에 상용성인 지르콘산염" 이라는 표현은 모든 유기 티탄산염 및 유기 지르콘산염이 물, 다시 말해서 수성 분산액과 상용성이 없다는 의미, 나아가 습기와 물에 민감하다는 의미로 해석된다(가수분해 반응).

[0003] 본 발명에 있어서, "수상에 상용성인 티탄산염" 및 "수상에 상용성인 지르콘산염" 이라는 표현은 모든 유기 티탄산염 및 유기 지르콘산염이 물, 다시 말해서 수성조성물 내에 용해 또는 에멀션화 또는 분산 가능하다는 의미로 해석된다. 이들은 일반적으로 킬레이션에 의해 안정화된 유기 티탄산염 및 유기 지르콘산염들이다. 이들은 마찬가지로 "킬레이트화된 (유기) 티탄산염" 및 "킬레이트화된 (유기) 지르콘산염"으로 불린다.

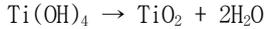
[0004] 유기상에 상용성인 유기 티탄산염 또는 유기 지르콘산염은 무수 조성물 내에서 촉매제, 망상화제,

표면처리제, 접착 촉진제 또는 부식방지제로 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 유기 티탄산염뿐만 아니라 유기 지르콘산염은 그들이 매우 빠르게 가수분해되므로 물과 습기에 약하다는 단점이 있다. 예를 들어, 테트라-n-부틸 티탄산염의 가수분해에 있어서, 다음의 반응이 일어난다:

[0005] 1) 유기 티탄산염의 수화된 티타늄 옥사이드 $Ti(OH)_4$ 로의 전환:



[0007] 2) 이후, 티타늄 다이옥사이드 TiO_2 의 형성:



[0009] 티타늄 다이옥사이드의 생성을 피하려면 유기상에 상용성인 티탄산염과 지르콘산염은 엄격하게 무수 조건 하에서 다루어져야 한다. 따라서, 유기 티탄산염이 공기, 습기 또는 물의 흔적과 접촉하여 유기 티탄산염이 티타늄 다이옥사이드로 가수분해되는 것을 피하려면 유기상에 상용성인 유기 티탄산염 또는 지르콘산염을 포함하는 무수조성물의 제조는 매우 제한적인 취급주의와 함께 이루어진다.

[0010] 유기상에 상용성인 유기 티탄산염 또는 지르콘산염의 방수는 두개의 알콕시기를 킬레이트 시약으로 대체함으로써 향상시킬 수 있다. 이러한 킬레이트 시약은 티탄산염 또는 지르콘산염을 안정시키는 산소 혹은 질소 원자를 포함하는 작용기를 함유한다. 킬레이트 형태의 이러한 유기 티탄산염 또는 지르콘산염은, 바람직하게는 아세트산 타입의 약산의 존재하에서 마찬가지로 물에 가용성이다. 예를 들면, 특허 US 4 495 156호에는 이들을 포함하는 조성물의 기질에 대한 접착성을 향상시켜주는 수성 킬레이트화 형태(유기상에 상용성인 티탄산염인 TYZOR AA, 수상에서 상용성인 티탄산염인 TYZOR LA 및 TYZOR TE)의 티탄산염이 개시되어 있다.

[0011] 유기 티탄산염 또는 지르콘산염의 가수분해 속도는 알킬기의 크기 및 복잡성에 의존한다(알킬기의 크기가 증가할수록 가수분해의 속도는 감소한다). 이것이 킬레이트화 형태의 티탄산염 및 지르콘산염이 테트라알킬 티탄산염 또는 테트라알킬 지르콘산염보다 가수분해에 덜 민감한 이유이다.

[0012] 특허 US 4 224 213호에는 화학식 $Si(OR)_4$ 의 짧은 사슬 알킬 규산염, 짧은 사슬 알킬 티탄산염 또는 지르콘산염 및 아연분말을 포함하는 코팅 조성물이 개시되어 있다. 이러한 코팅 조성물은 규산염 및 티탄산염이 공기 중의 습기와 반응하여 망상조직화된다. 상기 문헌의 실시예들은 규산염의 첨가가 유기 티탄산염의 방수성을 향상시킨다는 것을 시사한다. 이러한 코팅 조성물은 어떠한 물도 함유하지 않는 유기 조성물이다. 규산염은, 실란(silane)에 반해, 이것을 포함하는 조성물이 기질에 접촉되는 것을 허용하지 않는다.

[0013] 특허 EP 0 808 883호에는 기질에 적용될 목적으로 크롬이 없는 미립자 금속을 기본 성분으로 하는 수성 코팅 조성물이 개시되어 있다. 상기 조성물은 일단 기질에 적용되면, 상기 기질에 부식에 대한 보호를 제공하기 위해 열을 가하는 경화가 수행된다. 이러한 코팅된 기질의 부식에 대한 저항을 증가시키기 위해 상기 코팅된 기질은 예를 들어 실리카 재료를 포함하는 보충층으로 선택적으로 코팅될 수 있다.

[0014] 놀랍게도, 발명자들은 이들이 킬레이트화 형태이든 아니든, 수상에서 상용성이든 아니든 간에 유기 티탄산염 및/또는 유기 지르콘산염을 수성 조성물에 통합시키는 데 성공하였다. 그들은 마찬가지로 유기 티탄산염 및/또는 유기 지르콘산염을 포함하는 미립자 금속을 기본 성분으로 하는 수성 코팅 조성물을 금속 기질에 적용하는 것이 기질의 부식에 대한 저항을 향상시킨다는 것을 발견하였다. 얻어진 부식 방지성이 만족스러웠기 때문에 상기 조성물로 코팅된 기체는 부식방지 코팅의 보충층이 필요하지 않았다. 게다가, 유연성 및 충격에 대한 저항이 매우 우수한 코팅이 얻어졌는데, 이것은 스크류의 부식방지 코팅에 있어 특히 유용하다.

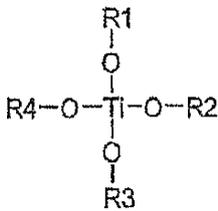
발명의 상세한 설명

[0015] 본 발명은 아래 조성(%는 질량%)의 물질들을 포함하는 수성 분산액 내의 미립자 금속을 기본 성분으로 하는 금속 부품의 부식방지 코팅 조성물에 관한 것이다.

- [0016] - 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염 : 0.3 내지 24%;
- [0017] - 미립자 금속 또는 미립자 금속의 혼합물 : 10 내지 40%;
- [0018] - 실란계 바인더 : 1 내지 25%;
- [0019] - 물 : q.s.p 100%(전체 조성물이 100질량%가 되도록 하는 잔부량);

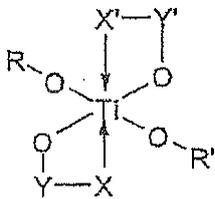
- [0020] 단, 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염과 실란계 바인더의 총 함은 5 내지 25% 사이의 조건으로 한다.
- [0021] 본 조성물은 유리하게는 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염과 실란계 바인더의 총 함이 7 내지 20 중량%이라면, 조성물의 총 중량에 대해 0.5 내지 19 중량%의 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염, 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 20 중량%의 실란계 바인더를 포함한다.
- [0022] 유기 티탄산염은 유기상에 상용성인 유기 티탄산염들 및 수상에 상용성인 유기 티탄산염들로 이루어지는 그룹에서 선택될 수 있다.
- [0023] 유기상에 상용성인 티탄산염들은 유용하게 다음 구조식(1')으로 표현될 수 있는 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염들이다:

화학식 1'



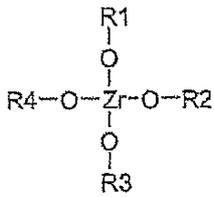
- [0024]
- [0025] 여기서 R1, R2, R3 및 R4는 선택적으로 치환된 C₁-C₈ 알킬 라디칼을 독립적으로 나타낸다. 상기 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염은 유리하게는 테트라에틸 티탄산염(TET, Ti(OC₂H₅)₄), 테트라-n-부틸 티탄산염(T_nBT, Ti(OC₄H₉)₄) 및 옥틸렌 글리콜 티탄산염(OGT, Ti(O₂C₈H₁₇)₄)을 포함하는 그룹에서 유용하게 선택될 수 있다.
- [0026] 유기상에 상용성인 유기 티탄산염은 마찬가지로 물과 비상용성인 킬레이트 형태의 유기 티탄산염일 수 있다. 물과 비상용성인(유기상에 상용성인) 킬레이트 형태의 유기 티탄산염의 예로서 TYZOR[®] AA(티타늄 아세틸 아세토네이트) 또는 TYZOR[®] DC(다이소프로폭시 비스에틸아세토아세이트 티타네이트: diisopropoxy bisethylacetoacetato titanate)라는 이름으로 듀폰사에 의해 유통되는 것들을 들 수 있다.
- [0027] 수상에서 상용성인 티탄산염들은 유용하게 다음 구조식(2')으로 표현될 수 있는 킬레이트화 티탄산염이다:

화학식 2'



- [0028]
- [0029] 여기서 R 및 R'은 각각 선택적으로 치환된 C₁-C₈ 알킬 라디칼을 독립적으로 나타내고, X 및 X'은 산소 또는 질소 원자를 포함하는 작용기를 독립적으로 나타내며, Y 및 Y'은 1 내지 4개의 탄소를 가지는 탄화수소 사슬을 독립적으로 나타낸다. X 및 X'은 유리하게는 아미노 혹은 락테이트 라디칼을 나타낸다.
- [0030] 수상에서 상용성인 킬레이트 형태의 유기 티탄산염은 유리하게는 트리에탄올아민 티탄산염들(듀폰사에 의해 유통되는 TYZOR[®] TE 및 TEP)로부터 선택된다. 수상에서 상용성인 킬레이트 형태의 유기 티탄산염의 예로서, 마찬가지로 TYZOR[®] TA(킬레이트 형태의 알칸올아민 티탄산염) 및 TYZOR[®] LA(티탄산염과 락트산의 킬레이트)라는 이름으로 듀폰사에 의해 유통되는 것들을 들 수 있다.
- [0031] 유기 지르콘산염은 유기상에 상용성인 지르콘산염들 및 수상에 상용성인 지르콘산염들로부터 선택될 수 있다.
- [0032] 유기상에 상용성인 지르콘산염들은 유리하게는 다음 구조식(1)으로 표현될 수 있는 C₁-C₁₀ 테트라알킬 지르콘산염들이다:

화학식 1



[0033]

[0034]

여기서 R1, R2, R3 및 R4는 선택적으로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬 라디칼을 독립적으로 나타낸다. C₁-C₁₀ 테트라알킬 지르콘산염은 유리하게는 테트라-n-프로필 지르콘산염 및 테트라-n-부틸 지르콘산염으로 구성된 그룹에서 선택된다.

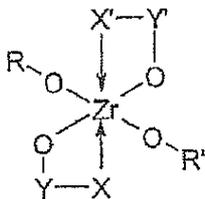
[0035]

유기상에 상용성인 유기 지르콘산염들은 마찬가지로 물과 비상용성인 킬레이트화된 형태의 유기 지르콘산염들 일 수 있다. 물과 비상용성인(유기상에서 상용성인) 킬레이트화된 형태의 유기 지르콘산염들의 예로서, TYZOR[®] ZEC(킬레이트화된 디에틸 시트레이트 지르콘산염: chelated diethyl citrate zirconate)라는 이름으로 듀폰사에 의해 유통되는 것들을 들 수 있다.

[0036]

수상에서 상용성인 유기 지르콘산염들은 유용하게 다음 구조식(2)으로 표현될 수 있는 킬레이트화된 지르콘산염들이다:

화학식 2



[0037]

[0038]

여기서 R 및 R'은 각각 선택적으로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬 라디칼을 독립적으로 나타내고, X 및 X'은 산소 또는 질소원자를 포함하는 작용기를 독립적으로 나타내며, Y 및 Y'은 1 내지 4개의 탄소를 가지는 탄화수소 사슬을 독립적으로 나타낸다. 유리하게는 X 및 X'은 아미노 라디칼을 나타낸다.

[0039]

킬레이트화된 유기 지르콘산염은 유리하게는 트리에탄올아민 지르콘산염(듀폰사에 의해 유통되는 TYZOR[®] TEAZ)일 수 있다. 수상에서 상용성인 유기 지르콘산염의 예로서, TYZOR[®] LAZ(지르콘산염과 락트산의 킬레이트)라는 이름으로 듀폰사에 의해 유통되는 것들을 들 수 있다.

[0040]

코팅 조성물의 미립자 금속은 알루미늄, 망간, 니켈, 티타늄, 스테인리스 스틸, 아연, 이들의 합금뿐만 아니라 혼합물 등의 금속성 안료로 구성된 그룹에서 선택될 수 있다. 미립자 금속은 유리하게는 아연 및 알루미늄뿐만 아니라 이들의 합금과 혼합물, 또는 망간, 마그네슘, 주석 또는 갈판(Galfan)과 이들의 합금으로부터 선택된다. 조성물에 존재하는 미립자 금속은 유리하게는 분말상의 서로 다른 균일한 혹은 이중의 입체구조, 특히 구형, 박편, 렌즈형상 또는 기타의 특정 형태이다. 미립자 금속은 100 μ m 미만, 더 바람직하게는 40 μ m 미만의 입자크기를 가진다. 미립자 금속이 아연과 알루미늄의 합금 또는 혼합물인 경우, 알루미늄은 매우 적은 양, 예를 들면 미립자 금속의 1 내지 5 중량% 정도 선택적으로 존재함에도 불구하고 동시에 반짝이는 외관의 코팅을 제공한다. 관습적으로, 알루미늄은 미립자 금속의 적어도 10 중량%를 나타내며, 따라서 알루미늄의 아연에 대한 질량비는 대략 1:9 정도이다. 한편, 경제적인 이유로, 알루미늄은 아연과 알루미늄의 총 중량에 대해 약 50 중량%로 알루미늄의 아연에 대한 질량비가 1:1이 될 정도를 넘게 도달하지 않는다. 코팅 조성물의 미립자 금속 함유물은 최상의 코팅 외관을 유지하기 위해 조성물의 총 중량에 대해 약 40 중량%를 초과하지 않으며, 반짝이는 코팅 외관을 얻기 위해 관습적으로 적어도 10 중량%에 도달한다.

[0041]

금속은 특히 금속이 박편 형태로 제조될 경우 하나 혹은 그 이상의 용매, 예를 들면 디프로필렌 글리콜 및/또는 화이트 스피리트(white spirit)를 적은 양으로 함유할 수 있다. 용매를 함유한 미립자 금속들은 페이스트

형태로 관습적으로 사용되는데, 조성물의 다른 성분들과 직접 사용될 수 있다.

- [0042] 하지만, 마찬가지로 미립자 금속은 코팅 조성물 내에서 건조된 형태로 사용될 수 있다.
- [0043] 상기 실란계 바인더는 C₁-C₄, 바람직하게는 C₁-C₂의 알콕시 라디칼로부터 선택된 수산기 내의 가수분해 가능한 작용기를 적어도 하나 함유하는 실란으로 유용하게 구성된다. 상기 실란은 유리하게는 세계의 수산기 내의 가수분해 가능한 작용기를 함유하는데, 바람직하게는 동일한 것들이다. 실란은 에폭시(옥시레인) 작용기를 추가적으로 함유할 수 있는데, 망상조직이고 기질에 접착성이 있는 것이다. "수산기 내의 가수분해 가능한 작용기"는 수산기 -OH로 전환되기 위해 물과 반응할 수 있는 어떠한 화학 작용기라는 의미로 이해된다.
- [0044] 본 발명의 조성물 내의 상기 실란들은 결합제(binding agent)로서 작용한다. 이들은 마찬가지로 해로운 내인성 반응에 대해 안정화되는 코팅 배쓰(bath)를 허용한다. 실란은 미립자 금속을 결속하고 보호막을 씌워 코팅 조성물의 배쓰의 안정성을 향상시키는 듯하다. 더욱이, 이는 코팅의 접착성 및 내식성을 향상시킨다. 실란은 조성물의 총 중량에 대해 유리하게는 3 내지 20 중량%에 도달한다.
- [0045] 상기 실란은 유리하게는 수성 미디엄(medium) 내에 손쉽게 분산되며 바람직하게는 이러한 미디엄에 가용성이다. 사용되는 실란은 유리하게는 에폭시기를 가진 디- 혹은 트리메톡시실란 및 에폭시기를 가진 디- 혹은 트리에톡시실란뿐만 아니라 이들의 혼합물, 특히 β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸-트리메톡시실란, 4-(트리메톡시실릴)부탄-1,2-에폭사이드 또는 γ-글리시드옥시프로필트리메톡시실란 등으로부터 선택된 에폭시기를 가진 실란이다.
- [0046] 사용되는 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염이 수상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염이라면, 실란은 유리하게는 최종 조성물에서 수상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염:실란의 질량비가 95:5 내지 5:95 사이인 양만큼 도입된다.
- [0047] 부식방지 조성물은 유기상, 특히 실란과 미립자 금속을 포함하는 것과 수상, 특히 물과 실란을 포함하는 것을 혼합함으로써 제조될 수 있다. 수상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염은 유기상 또는 수상 모두에 도입될 수 있다.
- [0048] 수상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염이 유기상에 도입된 경우, 유기상에 일반적으로 존재하는 실란을 상기 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염으로 치환할 수 있다. 건조상태에서, 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염과 실란의 질량비는 바람직하게는 1:19 내지 2:1, 더욱 바람직하게는 1:16 내지 1:8 사이이다.
- [0049] 수상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염이 수상에 도입된 경우, 이것은 우선 수상에 일반적으로 존재하는 실란과 공동가수분해(co-hydrolysis)된다. 공동가수분해도중 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염과 실란의 질량비는 건조상태에서 0.12 내지 0.36 사이이다. 공동가수분해의 최적의 조건은 건조부 표현비로 질량비가 1 실란에 대해 0.24 티탄산염 및/또는 지르콘산염일 때 얻어진다.
- [0050] 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염과 실란을 공동가수분해하기 위해 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염이 적절한 비율로 실란에 도입되고, 이들은 200 내지 500%의 물을 첨가함으로써 공동가수분해된다. 공동가수분해반응도중, 즉 물 첨가 후 기다리는 시간, 예를 들면 30 내지 90분 동안, 얻어진 가수분해물의 특성에 어떠한 영향도 미치지 않는 것으로 나타날 수 있다. 만일 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염과 실란을 공동가수분해하는 대신에 각각 가수분해시키면 생성물의 안정성 면에서 덜 만족스러운 결과가 얻어진다.
- [0051] 수상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염을 부식방지 조성물의 수상에 첨가하면, 유기상에 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염을 첨가한 때보다 본 조성물의 내식성이 더 향상된다.
- [0052] 만일 사용되는 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염이 유기상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염, 유리하게는 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염이라면, 실란은 유리하게는 최종 조성물에서 유기상에서 상용성인 유기 티탄산염 및/또는 지르콘산염/실란의 질량비가 60/40 내지 5/95, 유리하게는 50/50 내지 10/90 사이의 양으로 도입된다.
- [0053] 코팅 조성물의 액성 미디엄은 실제로 항상 물 또는 물과 유기용매를 조합한 것이었다. 다른 용매도 선택적으로 사용될 수 있으나, 바람직하게는 매우 적은 양만 사용된다. 전형적으로, 조성물은 조성물의 총 중량에 대해 28 내지 65 중량%의 물을 함유한다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 코팅 조성물은 추가적으로 조성물의 총 중량에 대해 1 내지 30 중량%의 유기용매 또는 유기용매의 혼합물을 함유한다. 유기용매들은 글리콜 에테르류, 구체적으로는 디에틸렌

글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜등의 글리콜성 용매, 아세테이트류, 프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 니트로프로판, 알코올류, 케톤류, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 이소부티레이트(텍사놀), 화이트 스피리트뿐만 아니라 이들의 혼합물들로 이루어지는 그룹에서 유용하게 선택될 수 있다.

[0055] 디프로필렌 글리콜은, 특히 경제적 이유 및 환경보호에 있어 특히 유용하다. 용매의 양은 유리하게는 조성물의 총 중량에 대해 25 중량% 미만, 더욱 유리하게는 16 중량% 미만이다. 금속입자가 용매 내에서 박편 형태로 제조된 경우, 결과적인 미립자 금속은 페이스트 형태이다. 그리고는 본 발명에 따른 조성물의 유기용매의 일부를 형성할 수 있다.

[0056] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 코팅 조성물은 추가적으로 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 7 중량%의 산화 몰리브덴 MoO_3 을 포함한다. 부식방지 조성물 내의 산화 몰리브덴의 존재는 조성물 내의 서스펜션 형태인 미립자 금속에 의해 수행되는 희생방식(sacrificial protection)의 조절을 향상시킨다. 산화 몰리브덴 MoO_3 은 바람직하게는 함량의 대략 60질량%를 넘는 몰리브덴을 성분으로 포함하는, 기본적으로 순수한 사방정계의 결정형태를 가지는 것이 사용된다. 산화 몰리브덴 MoO_3 은 유리하게는 부식방지 조성물 내에서 크기가 5 내지 $200\mu m$ 사이인 입자의 형태를 가지도록 사용될 것이다.

[0057] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 코팅 조성물은 이트리움, 지르코늄, 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴(praseodymium) 등으로부터 선택되는 조성물 내식성 강화제를 산화물 또는 염의 형태로 추가적으로 0.5 내지 10 중량% 포함한다. 상기 조성물 내식성 강화제는 유리하게는 산화 이트리움 Y_2O_3 또는 염화세륨이다. 상기 조성물 내식성 강화제는 상기 언급한 산화 몰리브덴과 함께 내식성 강화제: MoO_3 의 비율이 0.25 내지 20 사이, 유리하게는 0.5 내지 16 사이, 더욱 유리하게는 0.5 내지 14 사이의 질량비로 조합될 수 있다.

[0058] 바람직한 실시예에 따르면, 코팅 조성물은 부식억제 안료 또는 알루미늄의 트리- 혹은 폴리포스페이트, 포스페이트류, 몰리브데이트류, 실리케이트류 및 아연, 스트론튬, 칼슘, 바륨의 보레이트류 및 이들의 혼합물 등의 부식억제 안료들을 코팅 조성물의 총 중량에 대해 대략 0.2 내지 4 중량% 정도 더 포함한다.

[0059] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 농밀화제(thickening agent)를 추가적으로 포함한다. 농밀화제는 유리하게는 하이드록시메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 크산탄 검(xanthane gum), 폴리우레탄 또는 아크릴 형태의 결합하기 쉬운 농화제, 선택적으로 처리된 마그네슘 및/또는 리튬의 실리케이트와 같은 실리케이트류 또는 친유기성 점토뿐만 아니라 이들의 혼합물들과 같은 셀룰로오스성 유도체로 이루어지는 그룹에서 선택된다. 농밀화제의 성분은 유리하게는 조성물의 총 중량에 대해 7 중량% 미만, 유리하게는 조성물의 총 중량에 대해 0.005 내지 7 중량% 사이이다.

[0060] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 마찬가지로 습윤제를 조성물의 총 중량에 대해 유리하게는 4 중량% 미만, 더욱 유리하게는 0.1 내지 4 중량% 사이만큼 포함한다.

[0061] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 또한 붕산, 메타붕산, 테트라붕산, 산화보론 또는 보론염 등의 pH 안정제를 포함한다. 조성물은 pH 안정제를 조성물의 총 중량에 대해 0.1 내지 10 중량%, 유리하게는 0.2 내지 5 중량%, 더욱 유리하게는 0.4 내지 0.8 중량% 포함할 수 있다.

[0062] 조성물은 마찬가지로 알칼리 금속의 산화물들 및 수산화물들, 유리하게는 리튬 및 나트륨의 산화물들 및 수산화물들, 스트론튬, 칼슘, 바륨, 마그네슘 및 아연 등과 같은 주기율표의 IIA 및 IIB 그룹에 속하는 금속의 산화물들 및 수산화물들로부터 일반적으로 선택되는 pH 조절제를 포함한다. pH 조절제는 마찬가지로 상기 언급한 금속들의 탄산염 혹은 질산염도 될 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 조성물은 인산염, 페로포스페이트(염료) 등의 인 함유 치환기, 비유기성 염(non-organic salts)을 조성물의 총 중량에 대해 2 중량% 미만 함유한다.

[0064] 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 크롬VI를 포함하지 않는다. 그러나, 본 조성물은 예를 들면, 금속성 크롬 또는 산화상태 III의 크롬 등의 가용성 또는 불용성 형태의 크롬을 함유한다.

[0065] 본 조성물은 실란이 미립자 금속과 조성물 내의 기타 성분들 사이의 해로운 반응을 막는 역할을 수행함으로써 보관 안정성이 우수하다. 실란은 마찬가지로 유기 티탄산염도 안정시킨다.

[0066] 본 발명은 마찬가지로 본 발명에 따른 코팅 조성물을 유리하게는 분사, 침지-건조 또는 침지-원심분리에 의해 기관에 도포하여 얻어진 코팅 및 바람직하게는 180°C 내지 350°C의 온도에서 대류 또는 자외선을 이용하여서

는 약 10 내지 60분 동안, 인덕션(induction)을 이용하여서는 30초 내지 5분 동안 열에너지를 제공함으로써 베이킹(baking)처리를 한 코팅층에 관한 것이다.

[0067] 바람직한 실시예에 따르면, 부식방지 코팅은 베이킹처리 전에 코팅된 금속부품에 대류, 자외선 또는 인덕션 등의 열에너지를 30℃ 내지 250℃의 온도, 유리하게는 약 70℃의 온도에서 대류 또는 자외선의 경우에는 라인 상에서 10 내지 30분 동안, 인덕션의 경우에는 약 30초 내지 5분 동안 제공하는 건조단계를 포함하는 도포처리로부터 얻어진다. 코팅 전에, 대부분의 경우 외부물질을 기관으로부터 특히 청소후 탈지를 통해 제거하는 것이 현명하다. 이러한 조건 하에서 건조된 코팅막이 도포된 두께는 3 μ m(11g/m²) 내지 30 μ m(110g/m²), 바람직하게는 4 μ m(15g/m²) 내지 12 μ m(45g/m²), 더욱 바람직하게는 5 μ m(18g/m²) 내지 10 μ m(40g/m²) 사이이다.

[0068] 본 발명은 또한, 바람직하게는 스틸(steel) 또는 아연으로 코팅되거나 금속 증착을 포함하는 다른 도포법에 의해 주철(cast iron) 및 알루미늄에 도포된 아연의 기본층으로 코팅되고, 상기 언급된 조성물이 도포된 본 발명에 따른 부식방지제가 제공된 금속 기관에도 미친다.

[0069] 금속 기관은 예를 들면, 크롬산염 또는 인산염에 의한 처리로 사전처리될 수 있다. 따라서, 기관은 예를 들면, 0.1g/m² 내지 1g/m²의 철의 인산염 코팅 또는 1.5g/m² 내지 4g/m²의 아연의 인산염 코팅을 가지도록 사전처리될 수 있다.

[0070] 본 발명은 마찬가지로 다음의 조성으로 수용성 유기용매, 수산기 내에 적어도 하나의 가수분해성 작용기를 포함한 실란을 함유하는 바인더, C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염 및 물로부터 제작되고 수성 분산액 내에서 금속성 기관에 대한 코팅 조성물의 제작을 의도한 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염의 수성 조성물에 관한 것이다(질량%).

[0071] - 수용성 유기용매 : 0 내지 20%

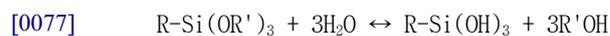
[0072] - 실란계 바인더 : 20 내지 50%

[0073] - C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염 : 5 내지 25%

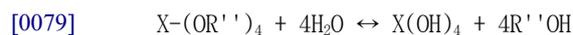
[0074] - 물 : 40 내지 70%

[0075] 본 발명의 함유물 중에서, 즉, 실란이 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염의 존재하에 발견될 때, 상기 실란은 응축 전에 가수분해된 형태로, 실리콘과 티타늄 및/또는 지르콘 원자들을 포함하는 부분적으로 안정한 중합성 사슬을 제공하기 위해 전술한 수화된 티타늄 옥사이드 및/또는 지르콘산염과 반응가능성을 보인다. 그리고 실란은 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염의 안정화 가능성을 보인다. 화학반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

[0076] (1) 실란의 가수분해:



[0078] (2) 유기 티탄산염 또는 지르콘산염이 수화된 티타늄 또는 지르코늄 옥사이드로 전환:



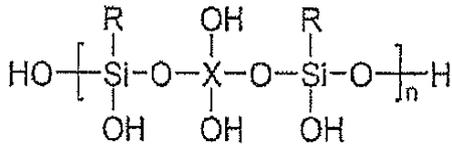
[0080] (3) 수화된 티타늄 또는 지르코늄 옥사이드와 가수분해된 실란 사이의 반응:



[0082] 실란 및 유기 티탄산염 또는 지르콘산염은 다음의 중합성 사슬의 일부분을 형성하기 위해 이렇게 결합한다: $X(OH)_2 \cdot 2[R-SiO(OH)_2]$

[0083] 반응은 계속되어 다음 구조식(3)의 중합성 사슬을 유도해 낼 수 있다:

화학식 3



- [0084]
- [0085] 여기서 X는 Ti 또는 Zr을 나타낸다.
- [0086] 수용성 유기용매는 유리하게는 글리콜 에테르류, 특히 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜 등의 글리콜성 용매, 아세테이트류, 프로필렌 글리콜, 알콜류, 케톤류, 프로필렌 글리콜 에테르뿐만 아니라 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된다.
- [0087] 바인더에 포함되고 수산기 내에 가수분해 가능한 작용기를 적어도 하나 함유하는 실란은 유리하게는 C₁-C₄, 더욱 유리하게는 C₁-C₂, 알콕시 라디칼로부터 선택된다. 추가로, 상기 실란은 유리하게는 에폭시기를 함유한다. 상기 실란은 바람직하게는 에폭시기를 가진 디- 또는 트리메톡시실란 및 에폭시기를 가진 디- 또는 트리에톡시실란, 특히는 γ-글리시드옥시프로필-트리메톡시실란 또는 β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸-트리메톡시실란 으로부터 선택된다.
- [0088] C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염은 유리하게는 테트라에틸 티탄산염(TET), 테트라-n-부틸 티탄산염(T₄BT) 및 옥틸렌 글리콜 티탄산염(OGT)을 포함하는 그룹에서 선택되고, C₁-C₈ 테트라알킬 지르콘산염은 테트라-n-프로필 지르콘산염 및 테트라-n-부틸 지르콘산염을 포함하는 그룹에서 선택된다. 수성 조성물에서, 실란에 대한 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염의 질량비는 최대 60/40부터 유리하게는 최대 50/50, 더욱 유리하게는 최대 40/60이다.
- [0089] C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 C₁-C₈ 지르콘산염의 수성 조성물은 실란계 바인더, 상기 티탄산염 또는 지르콘산염 및 필요하다면 상기 수용성 유기 용매를 적은양의 물과 섞은 후, 남겨진 양의 물을 느린 속도로 계속해서 능동적으로 첨가함으로써 제조될 수 있다.
- [0090] 이런 안정화된 형태로, C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 지르콘산염은, 예를 들면, 수상에서 금속성 기관용 코팅 조성물, 특히 수성 분산액 내의 미립자 금속을 기본 성분으로 한 부식방지 코팅 조성물에 티타늄 다이옥사이드의 형성을 억제하면서 도입될 수 있다.
- [0091] 본 발명은 최종적으로 코팅 및 접착제(폴리우레탄, 아크릴, 고무...)용 사전처리에, 상기 전술된 C₁-C₈ 테트라알킬 티탄산염 및/또는 C₁-C₈ 지르콘산염의 수성 조성물의 사용되는 용도에 관한 것이다. 본 조성물은 또한 금속 입자를 기본 성분으로 한 실러로서 사후처리에 사용될 수 있다. 본 조성물은 마찬가지로 스틸, 아연, 알루미늄 또는 아연 기반 코팅으로 도포된 스틸을 기본 성분으로 한 기관용 보호막 처리에 사용될 수 있다. 본 조성물은 마지막으로 수상에서 코팅 또는 접착제(폴리우레탄, 아크릴, 고무...)의 접착성을 향상시키기 위한 첨가제로 사용될 수도 있다.

실시예

- [0092] 다음의 실시예들은 본 발명이 적용될 수 있는 방법을 보여주고 있으나, 어떤 의미에서도 본 발명을 제한하지 않는다.
- [0093] 테스트 패널의 제조:
- [0094] 다른 언급이 없으면, 테스트 패널들은 저온에서 관형으로 제작된, 낮은 탄소 함유의 통상적인 스테인리스 스틸이다. 이들은 우선 세정 용액에 담금으로써 준비하였다. 이후에, 이들을 클리닝 패드로 닦고 물로 행군 뒤 세정 용액에 다시 담글 수 있다. 용액 제거 후에 패널을 수도물로 행군 뒤 건조시켰다.
- [0095] 테스트 패널들에 코팅을 도포하고 코팅의 무게 측정:
- [0096] 전형적인 방식으로, 깨끗한 부품을 코팅 조성물에 담가 코팅한 후, 꺼내어 과량의 조성물을 수차례의 완만한

회전 운동으로 제거하고, 즉시 베이킹 또는 실온에서 건조, 또는 온화한 온도에서 코팅이 만져보아 마를 때까지 사전경화하여 베이킹 처리하였다. 코팅의 무게(mg/cm²)는 코팅 전후의 무게 비교로 측정하였다.

[0097] 내식성 테스트(ISO 9227) 및 평가:

[0098] 코팅된 부품의 내식성이 도장 및 바니시(vernish)에 대한 표준 염분 프로젝션 테스트(standard salt projection test : 염류 분무) ISO 9227의 방법으로 측정되었다. 이 테스트에서, 부품들은 일정한 온도가 유지되는 챔버 내에 놓여져 5%의 염류용액의 미세 분사(분무)에 특정 시간 동안 노출되었고, 물로 헹군 뒤 건조되었다. 시험된 부품의 부식 정도가 붉은 녹(red rust)의 비율 형태로 표현될 수 있다.

[0099] 실시예 1: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염을 기본 성분으로 한 조성물:

표 1

[0100]

성분	양 (g/kg)
DPG(디프로필렌 글리콜)	170.60
R40 ⁵	13.00
R95 ⁶	14.00
건조 알루미늄 ²	25.00
아연 페이스트 ¹	245.00
실란 A-187 ³	90.00
디하이드란(Dehydran) ¹⁰	5.00
소듐 실리케이트 ⁴	8.00
붕산	7.50
산화 몰리브덴 ⁹	8.00
T _n BT(테트라-n-부틸 티탄산염) ⁸	40.00
켈잔(Kelzane) ⁷	0.65
물	373.30

[0101] ¹ 화이트 스피리트 내 약 92%인 페이스트 형태의 아연

[0102] ² Eckart Werke에 의해 판매되는 Alu Chromal VIII 분말

[0103] ³ γ-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(Crompton)

[0104] ⁴ 소듐 실리케이트(Rhodia)

[0105] ^{5, 6} R40 또는 R95의 에톡시화된 노닐페놀, Oxiteno SA(브라질)제

[0106] ⁷ 켈잔/로도폴(Kelzane/Rhodopol) 23, Rhodia제

[0107] ⁸ 듀퐁(DuPont de Nemours)제

[0108] ⁹ Lavollee제

[0109] ¹⁰ Cognis SA제

[0110] 실시예 2: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염을 기본 성분으로 한 조성물:

[0111] a) 조성:

표 2

[0112]

성분	양 (g/kg)
DPG(디프로필렌 글리콜)	175.60
R40	13.00
R95	14.00
건조 알루미늄	10.00
아연 페이스트	260.00
실란 A-187	115.00
실리케이트 H300	10.00
붕산	9.50
산화 몰리브덴	10.00
T _n BT(테트라-n-부틸 티탄산염)	60.00
켈잔(Kelzane)	0.65
물	317.25

[0113]

b) 염류 분무에 대한 내성 시험 결과

표 3

[0114]

배쓰 지속시간(일)	코팅층의 밀도(g/m ²)	염류 분무에 대한 내성(시간)
5	23.6	2064
10	19.8	1944
15	20.1	1752

[0115]

실시예 3: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염을 기본 성분으로 한 조성물:

[0116]

a) 조성:

표 4

[0117]

성분	양 (g/kg)
DPG(디프로필렌 글리콜)	153.50
R40	13.00
R95	14.00
건조 알루미늄	10.00
아연 페이스트	260.00
실란 A-187	95.00
실리케이트 H300	10.00
붕산	9.50
산화 몰리브덴	10.00
TET(테트라에틸렌 티탄산염)	40.00
켈잔(Kelzane)	0.65
물	379.35

[0118]

¹¹ 듀폰사 제품

[0119]

b) 염류 분무에 대한 내성 시험 결과

표 5

[0120]

노출 기간(일)	코팅층의 밀도(g/m ²)	염류 분무에 대한 내성(시간)
5	20.8	456
10	19.7	360

[0121] **실시예 4: 테트라부틸 티탄산염의 수성 조성물, 유기상에 상용성인 유기 티탄산염의 제조 방법:**
 [0122] 다음 시약들이 순서대로 섞였다.
 [0123] a) 30.00g의 DPG(디프로필렌 글리콜)
 [0124] b) 50.00g의 실란 A-187
 [0125] c) 20.00g의 TBT(테트라부틸 티탄산염)
 [0126] 얻어진 용액은 24시간 동안 세워두었다. T_nBT 전에 DPG에 도입된 실란은 DPG에 선택적으로 존재하는 물과 반응하였다. 유기 티탄산염과 DPG에 선택적으로 존재하는 물의 제어되지 않은 반응은 이렇게 피했다.
 [0127] 100.00g의 물(= 100.00ml)이 다음 방법에 따라 첨가되었다.
 [0128] i) 0.125ml의 물을 물방울형태로 첨가하였고, 이후에 용액을 10분간 세워두었다;
 [0129] ii) 단계 i)을 5회 반복하였다;
 [0130] iii) 남은 양의 물을 0.25ml의 물/분/3회, 또는 매 20초당 약 0.083ml의 물을 가하는 속도로 첨가.
 [0131] 무색의 유기 티탄산염의 수성 조성물이 얻어졌다. 작은 결정들이 나타날 수 있다; 이것은 실리카 결정으로 추정된다.
 [0132] 유기 티탄산염의 수성 조성물의 총 제조시간은 약 7시간 30분이었다.
 [0133] 유기 티탄산염의 수성 조성물은 부식방지 코팅에 선택적으로 도입되기 전, 적어도 24시간 동안 세워두었다.

[0134] **실시예 5: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염의 수성 조성물의 제조 방법:**
 [0135] 본 방법은 도입되는 T_nBT의 양이 30.00g이라는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 진행되었다. 무색 또는 때때로 약간 노란색의 유기 티탄산염의 수성 조성물이 얻어졌다.

[0136] **실시예 6: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염의 수성 조성물의 제조 방법:**
 [0137] 본 방법은 도입되는 T_nBT의 양이 40.00g이라는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 진행되었다. 무색 또는 때때로 약간 노란색의 유기 티탄산염의 수성 조성물이 얻어졌다.

[0138] **실시예 7: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염의 수성 조성물의 제조 방법:**
 [0139] 본 방법은 도입되는 T_nBT의 양이 40.00g이라는 것과 도입되는 실란 A 187의 양이 70.00g이라는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 진행되었다. 무색 또는 때때로 약간 노란색의 유기 티탄산염의 수성 조성물이 얻어졌다.

[0140] **실시예 8: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염을 기본 성분으로 한 본 발명에 따른 코팅 조성물의 내식성**
 [0141] 실시예 6에서 얻어진 유기 티탄산염의 수성 조성물을 부식방지 코팅 조성물에 주입하였다. 아래의 표 6은 이렇게 얻어진 조성물의 성분과 유기 티탄산염을 함유하지 않는 공지의 부식방지 코팅 조성물을 나타낸다.

[0142] **표 6**

	본 발명에 따른 조성물 A (g/kg)	공지된 기술에 따른 조성물 B (g/kg)
DPG(디프로필렌 글리콜)	160.60	160.60
실란 A-187	90.00	90.00
물	383.30	421.10
테트라-n-부틸 티탄산염	40.00	-
건조 알루미늄 박편	25.00	25.00
아연 페이스트	245.00	245.00
산화 폴리브덴	8.00	10.00
R40	13.00	13.00
R95	14.00	14.00
디하이드란(Dehydran)	5.00	5.00
소듐 실리케이트	8.00	8.00

붕산	7.50	7.50
켈잔(Kelzane)	0.60	0.80

[0143] 조성물 A의 특징이 아래 표 7에 기록되어있다:

표 7

[0144]

배쓰 지속 시간	접착성	외관	pH	밀도	고체의 %	점도
72시간	매우 뛰어남	매우 우수	7.7	1.35	36.1	54s (23℃)
5일	매우 뛰어남	매우 우수	7.9	1.36	37.0	64s (23℃)
10일	매우 뛰어남	매우 우수	8.1	1.39	38.3	70s (26℃)
15일	매우 뛰어남	매우 우수	7.9	1.40	40.0	83s (26℃)
20일	매우 뛰어남	매우 우수	7.8	1.42	41.9	121s (25℃)
25일	매우 뛰어남	매우 우수	8.1	1.39	39.4	90s (24℃)

[0145] 두 가지 조성물의 염류 분무에 대한 내성이 비교되었다. 측정된 염류 분무에 대한 내성은 아래 표 8에 기록되었다.

표 8

[0146]

본 발명에 따른 조성물 A		공지된 기술에 따른 조성물 B	
코팅층의 밀도 (g/m ²)	염류 분무에 대한 내성 (시간)	코팅층의 밀도 (g/m ²)	염류 분무에 대한 내성 (시간)
16	704	16	208
20	880	20	260
24	1056	24	312
28	1232	28	364
32	1408	32	416
36	1584	36	468

[0147] 본 발명에 따른 코팅 조성물에서 염류 분무에 대한 내성에 대해 만족스러운 결과가 관찰되었다. 실제로, 밀도 24g/m²인 층에서 1000시간이 넘는 염류 분무에 대한 내성 지속이 달성되었다. 반면에, 유기 티탄산염이 없는 조성물의 염류 분무에 대한 내성 지속은 312시간에 불과하다. 유기 티탄산염의 첨가가 상기 조건하에서 코팅의 내식성이 적어도 3배 되게 하였다.

[0148] **실시예 9: 유기상에 상용성인 유기 티탄산염을 기본 성분으로 한 조성물**

[0149] 유기 티탄산염을 소량(10, 20 또는 30g/kg) 첨가하는 것은, 주입되는 실란과 산화 몰리브덴의 양을 줄여주는 데, 이는 우수한 부식방지 결과물을 보장하면서 비용을 절감시킨다.

[0150] 조성물의 다음의 실시예에서(표 9), 부식방지 코팅 조성물에 통상적으로 첨가되는 양에 비하여 실란의 양은 44 중량%까지 감소되고, 산화 몰리브덴의 양은 20 중량%까지 감소되었다.

표 9

[0151]

	조성물 C(g/kg)	조성물 D(g/kg)	조성물 D(g/kg)
DPG	160.60	160.60	160.60
실란 A-187	50.00	50.00	50.00
물	453.20	443.20	433.20
테트라-n-부틸 티탄산염	10.00	20.00	30.00
건조 알루미늄 박편	25.00	25.00	25.00
아연 페이스트	245.00	245.00	245.00
산화 몰리브덴	8.00	8.00	8.00
R40	13.00	13.00	13.00
R95	14.00	14.00	14.00
디하이드란(Dehydran)	5.00	5.00	5.00

소듐 실리케이트	8.00	8.00	8.00
붕산	7.50	7.50	7.50
켈잔(Kelzane)	0.70	0.70	0.70

[0152] 측정된 염류 분무에 대한 내성 값이 다음 표 10에 요약되어 있다.

표 10

[0153]

	조성물 C	조성물 D	조성물 E
층의 무게 (g/m ²)	21	22.5	20.5
볶은 녹(시간)	170	310	430

[0154] **실시예 10: 수상에 상용성인 킬레이트화된 유기 티탄산염 또는 지르콘산염을 수상에 도입하는 방법 - 실란과 공동 가수분해:**

[0155] a) 티탄산염

[0156] i) 수상의 제조:

[0157] 10 중량부의 TYZOR[®] TEP(듀퐁 제, 60% 건조추출(dry extract))과 25 중량부의 실란 A-187을 1시간 동안 자력 교반으로 섞었다. 이후, 113 중량부의 물을 빠르게 첨가하고 자력교반을 1시간 유지하였다.

[0158] 그리고 나서 상기 혼합물은 350 중량부의 물, 8.8 중량부의 소듐 실리케이트, 8.2 중량부의 붕산 및 9 중량부의 산화 몰리브덴으로 이루어진 수성 조성물에 주입되었다.

[0159] ii) 유기상의 조성:

[0160] 유기상 함유성분:

[0161] - 디프로필렌 글리콜 75 중량부

[0162] - 램코팔(Remcopal) N4 100¹² 14 중량부

[0163] - 램코팔(Remcopal) N9 1001¹³ 15.5 중량부

[0164] - 실란 A 187 70 중량부

[0165] - 아연 페이스트 235 중량부

[0166] - 알루미늄 Stapa¹⁴ 30 중량부

[0167] - Schwego 폼 8325¹⁵ 5.5 중량부

[0168] - 산화 이트륨¹⁶ 30 중량부

[0169] - 에어로실(aerosil) 380¹⁷ 0.4 중량부

[0170] ¹² 에톡실레이트화된 노닐페놀 타입의 습윤제(wetting agent) (CECA)

[0171] ¹³ 에톡실레이트화된 노닐페놀 타입의 습윤제(wetting agent) (CECA)

[0172] ¹⁴ 디프로필렌 글리콜 내의 80% 크로말(Chromal) VIII, Eckart Werke사 제공

[0173] ¹⁵ 탄화수소 타입의 안티폼(antifoam) (Schwegman)

[0174] ¹⁶ 순도 99.99%인 Y₂O₃

[0175] ¹⁷ 실리카 타입의 침전 방지제 (Degussa)

[0176] iii) 염류 분무 시험:

[0177] - 본 발명에 따른 배스(bath): 본 발명에 따른 부식방지 코팅 조성물: 얻어진(단계 ii) 및 i)에서 각각 유기상 및 수상을 섞었다.

[0178] - 비교 배스: 비교 조성물:

[0179] 비교조성물의 수상의 함유성분:

[0180] 물 463 중량부

[0181] 소듐 실리케이트 20 N 32 8.8 중량부

[0182] 붕산 8.2 중량부

[0183] 산화 몰리브덴 9 중량부

[0184] 실란 A 187 31 중량부

[0185] 비교조성물의 유기상은 본 발명에 의한 배스(단계 ii))의 유기상과 동일한 조성을 가진다.

[0186] 염류 분무 시험은 본 발명 및 비교예에 따라 배스들을 약 48시간 동안 시효처리한 후 수행되었다. 얻어진 결과가 아래 표 11에 주어졌다.

표 11

	스크류 상의 결과물 (5 ^d /4.8 ^e)			스틸 지지체 상의 결과물	
	기타	V + CM ^a	2 × G ^b	희생방식 ^c (sacrificial protection)	2 × G ^b
비교 배스	672/672	456/840	168/336	624	168
본 발명에 따른 배스	>1150	840/912	336/576	1150	744

[0188] ^a V + CM: 진동 및 낙하의 기계적 충격이 가해진 스크류에 대한 염류 분무 결과

[0189] ^b 2 × G: 깎음, 즉 충격의 분산이 두번 가해진 스크류 또는 플레이트에 대한 염류 분무 결과

[0190] ^c 희생방식: 금속의 코팅에 자국을 새긴 후 붉은 녹 없이 염류 분무에 노출된 시간

[0191] ^d 표기 5: 표면상의 1% 미만의 붉은 녹에 상응하는 결과

[0192] ^e 표기 4.8: 표면상의 5% 미만의 붉은 녹에 상응하는 결과

[0193] 유기상에 상용성이고 실란과 공동가수분해된 킬레이트화된 코팅 조성물 내의 유기 티탄산염의 첨가가, 이러한 조성물로 처리된 시료들의 염류 분무에 대한 우수한 성능을 증가시킨다는 것이 표 11에 의해 명백해졌다.

산업상 이용 가능성

[0194] 본 명세서 내에 포함되어 있음.