

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09D 5/10

(45) 공고일자 1995년02월06일
(11) 공고번호 특 1995-0001000

| | | | |
|------------|--|-----------|----------------|
| (21) 출원번호 | 특 1986-0004827 | (65) 공개번호 | 특 1987-0000388 |
| (22) 출원일자 | 1986년06월18일 | (43) 공개일자 | 1987년02월18일 |
| (30) 우선권주장 | 85-15564 1985년06월19일 영국(GB) | | |
| (71) 출원인 | 임페리얼 케미칼 인더스트리스 피엘씨 알란 브라이안 백 영국, 런던 에스더블유1피 3제이에프, 밀뱅크, 임페리얼 케미칼 하우스 | | |

(72) 발명자 앤드루 프랑고
영국, 에스엘2 5디에스, 슬라우, 웨스핸 로드
(74) 대리인 목영동

심사관 : 장성근 (책자공보 제3864호)

(54) 코팅 조성물

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

코팅 조성물

[발명의 상세한 설명]

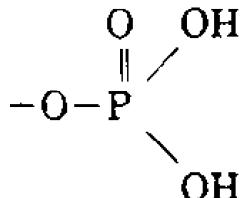
본 발명은 금속 안료 입자를 함유하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

강철이나 다른 금속제품, 특히 자동차 차체의 광택을 내기 위해 미립 금속 안료, 특히 분말화되거나 박편화된 알루미늄을 소위 "금속" 페인트 조성물에 넣는 것이 제안되어 왔다. 이제까지, 이러한 조성물은 용매를 기제로 하여 왔다. 휘발성 유기용매를 사용함으로서 생기는 문제를 줄이기 위해 분산 매로서 물을 사용하여 왔다. 그러나 물을 사용하면, 안료가 물과 반응하여 수소를 생성시키는 또 다른 문제가 생기게 된다. 이러한 문제는 사용전 밀폐용기에 장기간 저장할 경우 특히 심하며, 이는 자동차 정비산업에 사용되는 페인트에 통상적인 문제점이다.

페인팅 할 수 있도록 표면의 부식성을 감소시키기 위해서 금속 표면을 인산이나 그의 유기 화합물로 처리하는 것이 제안되어 왔다. 즉, 미합중국 특허 제3055865호, 제3207611호, 제3215715호, 3276915호 및 제3411923호에서는 알킬 성분을 주로 함유하고 중합체, 알콜 및 오산화인으로 이루어진 부가 생성물(때때로 이의 금속 칙화물 형태로 존재)을 제조하는 방법에 대하여 기술하고 있는데, 여기에서 용매를 기제로한 조성물 형태로 상기 부가생성물을 금속표면에 도포하여 부식을 방지한다. 또한 페인트 코팅에 내식성을 부여하기 위하여 상기 혼합물의 약간량을 용매기제 페인트 조성물에 첨합시키는 것이 제안되어 왔다. 이러한 조성물은 금속 안료를 함유하지 않으며 물을 기제로한 조성물에 사용 가능하다고 생각할 수 없다.

놀라운게도, 우리는 흑종의 포스페이트 에스테르가 물을 기제로한 조성물내에서 금속 안료의 부식을 효과적으로 방지한다는 것을 발견하였다. 우리는 또한, 이러한 포스페이트 에스테르를 함유한 수성 코팅 조성물을 베이스 코트/탑에 사용하는 경우, 코팅 사이의 점착력이 감소되어 클리어 코트 캠비 네이션 코팅 문제가 야기될 수 있음을 발견하였다. 우리가 알아낸 바로는 이는 포스페이트 에스테르 부식 방지제내에 장쇄의 지방족 성분이 과량 존재하기 때문이며 이러한 지방족 성분의 주어진 최대량 이상을 갖지 않는 물질을 사용함으로써 상기의 문제를 감소시킬 수 있다.

따라서, 본 발명은 (i) 하이드록실 관능기를 갖는 부가 중합체, (ii) 일가 알콜 또는 페놀 및 (iii)



분자 내에 다음의 원자단 : 를 함유하는 화합물 또는 이러한 원자단과 구조적으로 동일한 화합물을 공반응시킴으로써 제조되고, 인원자에 연결된 최소한 한 개의 산성 하이드록실 기 또는 그의 염을 함유하는 포스페이트 물질을 안료용 부식방지제로서 함유하는 것을 특징으로

하는, 필름형성 중합체 및 미립 금속 안료로 구성된 수성코팅 조성물을 제공한다.

바람직하게는 부분적으로 반응물(i) 및/또는 (ii)가 C₆ 이상의 말단 알킬기를 함유하는 화합물로 제공될 경우에, 이러한 물질은 반응물 (i) 및 (iii)을 합한 양의 25중량% 미만으로 존재해야 하는데, 이는 이러한 장쇄 성분이 존재하면 코팅사이의 점착력을 감소시키기 때문임을 알게 되었다.

본 발명은 또한 상기에서 정의한 포스페이트 부식방지제와 혼합된 금속 안료로 구성되는 본 발명 조성물용으로 적당한 안료 조성물을 제공한다. 부식방지제는 안료 중량의 0.5-230중량% 존재하는 것이 바람직하다.

본 발명은 부식방지제 제조에 있어서 반응물(i)로 사용하기에 적당한 부가중합체는 일반적으로 하이드록실 기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체 또는 공중합체이다. 적당한 하이드록실 단량체의 예로는 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시아소프로필 아크릴레이트, 하이드록시아소프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 하이드록시부틸 메타크릴레이트 및 알릴 알콜이 있다. 부가 중합체 (i)은 이러한 하이드록실 단량체들중 하나의 단독중합체일 수 있다. 그러나, 하이드록실 그룹을 갖지 않는 최소한 한 개의 다른 에틸렌성 불포화 단량체와 하나이상의 상기 단량체와의 공중합체가 바람직하다. 이러한 다른 단량체의 예로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 스티렌, 비닐톨루엔 및 비닐 아세테이트가 있다.

바람직한 부가 중합체 (i)은 스티렌과 알릴 알콜과의 공중합체이다. 특히 바람직한 중합체는 1000-2000 범위의 분자량을 가진 스티렌/알릴 알콜 공중합체이다. 이러한 중합체의 전형적인 보기로는 Monsanto Chemical Co.의 "RJ 100" 및 "RJ 101"이라는 상표로 시판되는 것이다.

본 발명용으로 적당한 일가 알콜에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 라우릴 알콜 및 세틸 알콜이 있다. 적당한 일가 페놀에는 페놀, O-, m- 및 p-크레졸 및 p-노닐페놀, 특히 p-tert-아밀페놀; 및 알크아릴 알칸올, 예컨대 벤질 알콜 및 그의 알킬 유도체가 있다. 따라서, 반응물(ii)로 사용하기에 적당한 화합물은 일반식 H₀-R_n-X_m-R'_p (식중, R은 알킬렌 직쇄 또는 분지쇄, X는 방향족 핵, R'은 수소 또는 직쇄 혹은 분지쇄 알킬 기이고, n 및 m은 0 또는 1이며, n과 m의 합은 최소한 1이고, R'가 수소일 때 p는 1이거나, 또는 R'가 알킬일 때 p는 1이상임)의 화합물들을 포함한다. 반응물(ii)를 유리 알콜 보다는 이의 에폭시사이드 형태로 사용하는 것이 본 발명 영역내에 속하는 것이며 따라서 본원에서 언급되는 알칸올이란 용어는 에폭사이드를 일컫는다.

반응물(i) 및 (ii)내 하이드록실 기와 반응할 수 있는 화합물(iii)은 바람직하게 오르토인산(H₃PO₄), 오산화인(P₂P₅)에서 선택된다. 그러나, 원자단-O-PO(OH)₂를 함유하는 다른 인 화합물, 예컨대 피로인산(H₃P₂O₇)이 적당하다.

우리는 금속 안료의 방지 반응에서 반응물(i) 또는 (ii)의 하나 또는 둘 모두가 C₄ 이상의 지방족 사슬과 결합할 경우에 포스페이트 부식 방지제의 효력이 증가한다는 것을 발견하였다. 따라서 반응물(i)이 바람직한 스티렌/알릴 알콜 공중합체들중 하나일 경우에, 반응물(ii)로서의 일련의 에틸알콜/tert-아밀페놀/라우릴 알콜/세틸 알콜을 통하여 점진적으로 개선됨을 알 수 있다. 그러나, 투명 탑코트 조성물이 도포된 위에 베이스코트를 형성하기 위해 본 발명의 조성물을 사용하는 경우, 우리는 포스페이트 물질상에 말단 장쇄 지방족 성분이 존재할 경우, 베이스 코트에 대한 탑코트의 점착력이 놀라울 정도로 감소된다는 것을 알게 되었다. 따라서 바람직하게는 말단기로서 존재하는 장쇄 지방족의 양이 제한되어야 한다. 그러므로, 포스페이트 물질을 제조하는데 사용되는 반응물 (i) 또는 알콜 및/또는 페놀이 C₆ 이상의 말단 지방족 기를 가질 경우, 이러한 기를 제공하는 물질은 반응물 (i) 및 (ii)를 합한 중량의 25% 이상을 넘지 말아야 할 것이다.

서로 반응하여 본 발명용 포스페이트 부식방지제를 생성하는 반응물 (i), (ii) 및 (iii)의 상대비는 상당히 가변적이며 얻어진 포스페이트 생성물은 상이한 포스페이트 에스테르종(種)의 착하물 혼합물이다. 이러한 혼합물은 혼합물로부터 흑종의 하나를 분리하지 않고 사용가능하다. 바람직하지 못한 가교결합되거나 또는 겔화된 생성물 형성을 최소화하기 위해, 일관능 반응물(ii)는 효과적인 쇄 종 결제로서 작용하기 충분한 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 반응물(ii) 내의 인 원자 전부에 대해 0.1-1.0, 특히 약 1.0몰의 모노하이드록시 반응물(iii)를 사용하는 것이 바람직하다. 반응물(i) 및 (ii)에 의해 제공되는 총 하이드록실 기와 반응물(iii)으로부터 유도된 실제 또는 잠재적 P-OH기의 비는 생성물이 페놀프탈레이인 종말점에서 적정된 25-400mg KOH/g, 바람직하게는 40-200mg KOH/g, 특히 75-150mg KOH/g 범위의 산가를 갖도록 하는 것이어야 한다. 반응물 및 반응조건의 최적의 상대적 비율은 간단한 실험에 의해 각각 개별적으로 용이하게 설정된다. 예컨대, 본 발명용의 효과적인 포스페이트 부식 방지제는 물당 평균 약 5개의 하이드록실 기를 함유하는 대략 1몰의 스티렌/알릴 알콜 공중합체, 약 3몰의 일가 알콜 또는 페놀 및 약 1.5몰의 오산화인 또는 3몰의 오르토인산을 함께 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 반응은 80-150°C의 온도에서 행해지며 75-150mg KOH/g의 최종 산가가 얻어질때까지 계속된다. 반응물 (i), (ii) 및 (iii)의 공반응(co-reaction)은 주위 온도에서 약 150°C의 온도, 바람직하게는 80-150°C, 바람직하게는 환류온도 이하의 온도에서 행해진다.

반응은 필요한 경우 불활성 용매의 존재하에서, 도는 부재하에서 행해질 수 있다 : 용매의 사용은 예컨대 오산화인 또는 오르토인산을 사용할 때와 같이 반응물(iii)이 고체일 경우에 특히 유리하다. 적당한 용매로는 톨루엔, 크실렌 및 에틸벤젠과 같은 탄화수소가 포함된다. 편리하게는 용매는 선택한 반응 온도에 가까운 비점을 갖는 것이어서, 반응이 환류온도하에서 행해질 수 있게 한다. 반응물(iii)을 가하기 전에 반응물 (i) 및 (ii)를 혼합시키는 것이 바람직하다. 반응물 (i), (ii) 및 (iii)의 공반응 즉시 얻게 되는 생성물은 유리 P-OH기를 가지며 양성산가를 가진다. 이들은 조성물의 다른 성분이 산성 조건에 민감하지 않는한 본 발명 조성물내에서 부식 방지제로서 바로 사

용될 수 있다. 그러나, 부식 방지제는 예컨대 반응 생성물을 암모니아 또는 아민(예를들면 디메틸아민, 트리메틸아민, 또는 에탄올아민)으로 중화시켜 얻은 염 형태로 사용함이 통상적으로 바람직하다. 또한 반응 혼합물을 알콜과 같은 공용매로 혼합하여 잔류 고체 함량을 감소시키는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 금속 안료는 광범위한 통상의 안료로부터 선택할 수 있는데, 특히 알루미늄, 구리, 아연, 활동, 니켈, 알루미늄-구리 합금, 알루미늄-아연 합금, 알루미늄-니켈 합금 및 알루미늄-마그네슘 합금을 함유하는 것들이다. 안료는 분말 또는 바람직하게 박편 형태일 수 있으며 특히 알루미늄 박편이 바람직하다. 금속 박편은 전형적으로 0.01-5 μm 의 두께를 가지며 1-50 μm 의 길이 또는 너비를 갖는다.

본 발명에 사용되는 필름 형성용 중합체는 예를들면 아크릴형태의 부가중합체와 같이 코팅 분야에서 범용되는 중합체로부터 선택가능하며 이러한 것은 수성상에 용해 또는 분사된다. 필요한 경우, 암모니아 또는 아민으로 산기를 중화시킴으로써 중합체를 용해시킬 수 있다. 이와는 달리 중합체는 예컨대 폴리에스테르 또는 알카드 수지와 같은 축합 중합체일 수 있으며, 필요한 경우 암모니아 또는 아민으로 중화시킬 수 있다. 바람직하게는 본 발명에 사용되는 중합체는 공기 방법에 의해 입체적으로 안정화된 분산액 형태이며 저전단하에서 가소안정성(Plastically Stability)을 가지므로 이 분산액을 함유하는 조성물을 분무도포기술로써 도포시킬 수 있다. 더욱이, 본 발명에 사용되는 본 발명의 조성물내에 존재하는 것이 바람직한 몇몇 기타 성분, 예컨대 수지를 중화시키는 아민, 분산액을 입체적으로 안정화시키는 첨가제 및 폴리프로필렌 글리콜과 같은 유동 개선제를 미리 함유하고 있는 분산액으로서 제조될 수 있을 것이다. 필름 형성용 중합체는 이러한 분산액 형태로서 본 발명에 사용될 수 있을 것이다.

본 발명의 조성물은 통상적으로 수성 코팅 조성물을 만드는데 사용되는 기타 성분, 예컨대 비금속 안료 또는 착색제, 가교 결합체, 중량제 및 총전재, 폴리프로필렌 글리콜과 같은 유동 개선제를 함유할 수 있다. 조성물은 또한 바람직하게 포스페이트 물질에 대한 공용매를 함유할 수 있다. 적당한 공용매로는 물과 훈화가능하거나 수용성이 것으로 일가-또는 이가 알콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜과 같은 에테르 글리콜 및 부록시 에탄올과 같은 직쇄 혹은 분자쇄 에테르 알콜이 있다. 공용매는 전형적으로 분산매의 2-30%를 차지한다.

본 발명의 조성물은 수성 분산매내에 있는 중합체 및 안료의 분산액이며 분무 방식으로 도포하기에 적당하고, 풍증의 주어진 조건하에서 성분의 상대비를 쉽게 결정할 수 있다. 전형적으로, 조성물은 최대 10% w/w의 안료, 최대 25% w/w의 중합체를 함유하며 최대 30% w/w의 고체함량을 가지며 최대 5% w/w의 포스페이트 부식 방지제를 포함하고, 최대 15 %w/w의 공용매, 최대 80% w/w의 물, 최대 10% w/w의 가교 결합체 및 유동 개선제와 같은 기타 성분을 함유하며, 이 모든 %는 전체 조성물에 기준한다. 수산화칼륨으로 페놀프탈레이 종말점까지 적정하여 측정한 산각가 존재하는 금속안료의 양에 기준하여 0.2-5%, 바람직하게는 0.5-2%의 오르토인산과 함께 되는 양의 포스페이트 부식 방지제가 사용된다. 물을 기제로한 금속 페인트 조성물의 배합 및 제법은 우리와 공동계류중인 영국 특허 출원 제2073609A호에 자세히 기술되어 있다.

본 발명의 조성물은 일반적으로 필름 형성용 중합체의 분산액과 같은 유동 매체내에 여러 성분들을 목적하는 비율로 혼합시킴으로써 제조한다. 필요한 경우, 몇몇 성분은 미리 혼합시킬 수 있는데 이 경우는 통상 필름 형성용 중합체의 분산액과 함께 혼합시킬 것이다. 따라서 기타 성분들중 하나를 코팅 조성물에 첨합시키기 전에 금속 안료를 포스페이트 부식 방지제와 혼합시킬 수 있다. 예컨대 시판되는 안료 페이스트에 방지제를 용액이나 분산액으로 첨가시킬 수 있다. 이와는 다르게 방지제는 안료제조시, 예컨대, 금속 안료의 해머-밀링(hammer-milling)시키는 단계와 화이트 스파리트(white spirit) 또는 기타 유기매체에 재첨합시키는 단계 사이에 첨가할 수 있다. 그러나, 방지제는 수성 코팅 조성을 제조시, 예컨대 필름 형성용 수지, 금속 안료 및 수성 매체를 혼합시키는 동안, 기타의 성분들과 함께 합체시키는 것이 바람직하다. 중합체 분산액내에서 금속 안료의 초기 분산 및 탈응집 현상이 얼마쯤 일어난 후에 포스페이트 부식 방지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물은 기재(Substrate)에 광택 코팅을 제공하고 조성물에 대한 분산매로 사용될 경우의 휘발성 용매로 인하여 발생하는 문제를 감소시켜야 하는 곳 어디에나 사용될 수 있다. 본 발명은 금속의 분무 코팅, 특히 자동차 차체 및 부품의 제조 또는 정비용으로 사용된다. 본 발명은 안료처리된 베이스 코트를 도포한 후 클리어 탑코트를 도포하는 용도로 특히 유용한데 이는 본 발명의 바람직한 조성물이 장쇄 말단알킬 성분을 함유하는 조성물의 경우 당면하게 되는 베이스 및 탑코트 사이의 코트간 점착력 문제를 감소시켜 주기 때문이다.

본 발명은 다음의 실시예에 의해 예증되며 모든 부 및 퍼센트는 중량에 기준한다.

[실시예 1]

[A. 방지제의 제조]

교반기, 온도계, 환류콘덴서 및 Dean and Stark 분리기가 장착된 반응 용기내에서, 분자량 1600의 2.32 : 1 스티렌/알릴 알콜 공중합체(234.7부, 1몰), p-t-아밀페놀(72.2부, 3몰) 및 크실렌(350.0부)의 혼합물을 85-90°C에서 고체 성분이 용해될 때까지 교반 기열시켰다. 100% 인산(43.1부, 3몰)을 가하고 온도를 화석제의 환류온도(140-143°C)로 올렸다. 그 온도에서 2시간 45분 경과시킨 후 11.6g의 물을 제거하고 얻은 포스페이트 에스테르 생성물은 94mg KOH/g의 산가를 지녔다(비휘발성).

용액이 균질해질 때까지 냉각 반응 생성물(64.0부)을 2-부록시에탄올(30.0부)와 함께 교반시키고, 계속 교반하면사 트리메틸아민(4.9부)을 가하여 pH를 7.60으로 조정하였다. 추가로 1.14부의 2-부록시에탄올을 가하여 방지제 용액의 최종 비휘발성 성분의 함량이 33.0%가 되게 하였다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음 성분을 함께 혼합하였다.

알루미늄 박편 안료, 65% 페이스트 :

25.4부

2-부톡시에탄올

25.0부

저분자량 멜라민/포름알데히드 수지("Cymel"325)^{*} "Cymel"은 등록상 표
22.5부

폴리프로필렌 글리콜, 분자량 440

12.0부

알루미늄 박편 안료가 충분히, 그리고 균질하게 분산될때까지 상기 혼합물을 교반시켰다. 그런 다음 상기(A)에서 제조된 바와 같은 방지제의 중화 용액 일부(11.2부)를 혼합물에 적기한다. 이것이 혼합물을 통해 분산되었을 때, 26mg KOH/g의 산가를 가지는 382.3부의 아크릴 수성 라텍스를 천천히 교반, 첨가하고 트리에틸아민으로 중화시켰다. 라텍스는 18% 고체 함량을 갖는다.

얻어진 상기 혼합물에 다음 성분을 순서대로 첨가하였다 :-

디메틸아미노에탄올, 10% 수용액

8.8부

탈염수

52.9부

2-부톡시에탄올

2.8부

탈염수

20.5부

얻어진 페인트 조성물은 16.0%의 고체함량, 12.0%의 공용매 함량 및 7.6의 pH를 가졌다.

[C. 페인트 조성물 테스트]

[*(i)* 가스 발생 테스트]

방출가스의 상대량 측정을 위해 (B)에서 제조된 페인트 조성물의 샘플을 40°C에서 저장하였다. 결과는 다음 표에 나타내었다.

방지제를 뺀 상기와 동일한 페인트 조성을 샘플은 40°C에서 격렬하게 가스를 방출하여 알루미늄 박편은 빠르고 완전히 산화물로 전환되었다.

[*(ii)* 페인트 필름의 특성 테스트]

미리 서피서(sur facer)로 코팅, 건온시킨 강철 패널에 (B)에서 제조한 페인트 조성을 분무 도포하였다 : 도포된 페인트의 양은 최종 건조 필름 두께가 12-15마이크론이 될 수 있을 정도여야 한다. 압축 공기를 불어 필름을 건조시키고 여기에 37-45마이크론 두께로 용매를 기제로한 아크릴 열 경화성 클리어코트를 도포하였다. 주위온도에서 15분간 플래쉬 오프시킨후 패널을 130°C에서 30분각 건조시켰다. 냉각시 패널중 하나를 침-저항(chip-resistance) 테스트 하였다. 이것은 명시한 바와 같이 1001/4-인치의 육각형 낫트 대신 450g의 5mm-직경의 강철 볼을 사용하는 B.S.148 : Part 15 : 1069 테스트의 변형법이다. 패널은 바로 밑에서 페인트 된 측 상부를 가지고 45°의 각도로 지지되며 길이 4.5mm이고 내경 50mm인 수직 파이프의 아래 말단부로부터 100mm(패널의 중심으로부터 측정된) 떨어진 지점에서 지지된다. 파이프는 그의 상단부로부터 50mm 슬라이드 밀폐부를 가지는데, 강철볼을 슬라이드 위에 파이프로 넣은 다음 슬라이드를 세게 잡아당겨 볼이 패널위로 떨어지게 하였다. 페인트 필름의 손상이 평가되고 B.S.148에 따라 다음과 같이 평가하였다 :-

1=매우 약간

2=약간

3=중간

4=상당함

5=심함

6=매우 심함

또 다른 패널로는 크로스 컷 테이프 테스트(Crosscut tape test : Cross-hatch test), ASTM 3359-78를 실시하였다. 샘플로부터 제거된 페인트 필름의 면적은 해치된(hatched) 총 면적의 %로 나타내었다. 이러한 두가지 테스트의 결과는 아래표에 주어졌다.

[실시예 2]

[A. 방지제의 제조]

분자량 1150의 1.57 : 1 스티렌/알릴 알콜 공중합체(104.7부, 1.0몰), p-t-아밀페놀(44.5부, 3몰) 및 크실렌(168.6부)의 혼합물을 실시예 1의 (A)에서 기술한 장치내에서 고체 성분이 용해될 때까지 85-90°C에서 교반 가열하였다. 그런 다음 오산화인(19.4부, 1.5몰)을 추가량이 크실렌(20부)와 함께 가하고 온도를 희석제의 환류온도(140-143°C)까지 올렸다. 3시간 후 1.2부의 물을 제거하였다. 반응 혼합물을 30분동안 진공하에 스트라이프시켜 크실렌(132부)를 제거하고 ; 10분에 걸쳐 이소부탄을 (90.8부)을 가하여 이소부탄으로 치환시켰다. 이렇게 얻어진 방지제 용액은 114mg KOH/g의 산가를 지녔다(비휘발성).

혼합물이 균질해질때까지 냉각 용액(56.6부)을 2-부톡시에탄올(35.0부)과 함께 교반하고 트리에틸아민(5.5부)을 가하여 pH를 7.6으로 조정하였다. 추가량의 2-부톡시에탄올을 가하여 최종 비휘발성 물

질 함량이 32.8%인 용액을 얻었다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음과 같은 차이를 두고 실시예 1의 (B)에 기술된 일반공정을 반복하였다 : (a) 초기 혼합물내의 2-부톡시에탄올의 양을 26.3부로 증가시켰다 : (b) 실시예1(A)의 방지제의 중화 용액 11.2부를 상기 (A)에서 제조한 9.3부의 중화 용액으로 대체하였다 : (c) 다음의 순서로 하기 성분을 추가적으로 가하였다 ; 디메틸아미노에탄올(10% 수용액) 8.0부, 탈염수 43.8부, 2-부톡시에탄올 3.0부, 및 탈염수 21.6부, 이렇게 얻어진 페인트 조성물은 15.6%의 고체 함량, 11.6%의 공용매 함량, 7.6pH 값을 가졌다.

[C. 페인트 조성물 테스트]

상기 (B)에서 제조된 바와 같은 페인트 조성물을 실시예 1의 (C)에서 기술한 바와 같이 가스 발생 장치 및 페인트 필름 특성에 대해 테스트하였다. 그 결과는 하기 표에 나타내었다.

[실시예 3]

[A. 방지제의 제조]

실시예 1(A)에서 사용한 스티렌/알릴 알콜 공중합체(287.0부, 1몰), 에탄올(24.8부, 3몰) 및 크실렌(350부)의 혼합물을 중합체가 용해될 때까지 실시예 1(A)에 기술된 장치내에서 약 90°C에서 교반가열하였다. 용액을 52°C로 냉각시키고 크실렌(100부)내의 오산화 인(38.2부, 1.5몰) 혼탁액을 가하였다. 초기 발열 반응이 종료된 후, 온도를 3시간 30분동안 140-145°C까지 상승시켰더니, 이 시간동안 20부의 물이 제거되었다. 포스페이스 에스테르 생성물은 144mg KOH/g의 산가를 가진다(비휘발성). 냉각 반응 생성물(60.1부)은 혼합물이 균질해질때까지 2-부톡시에탄올(32.0부)과 함께 교반시켰다 ; 트리에틸아민(5.0부)을 교반하면서 가하여 용액의 pH의 7.6으로 조정하였다. 2-부톡시에탄올(2.9부)을 추가로 가한 후의 용액의 고체함량이 31.4%였다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음과 같은 차이를 두고 실시예 1의 (B)에 기술된 일반공정을 반복하였다 : (a) 초기 혼합물내의 2-부톡시에탄올의 양을 27.1부로 증가시켰다 : (b) 실시예1(A)의 방지제의 중화 용액 11.2부를 상기 (A)에서 제조한 중화용액 7.7부로 대체하였다 : (c) 추가적으로 하기 첨가물을 주어진 순서로 가하였다 ; 디메틸아미노에탄올(10% 수용액) 8.1부, 탈염수 24.3부, 2-부톡시에탄올 3.3부, 및 탈염수 21.6부, 이렇게 얻어진 페인트 조성물은 16.0%의 고체 함량, 12.0%의 공용매 함량, 7.6의 pH 값을 가졌다.

[C. 페인트 조성물 테스트]

상기 (B)에서 제조된 바와 같은 페인트 조성물에 실시예 1(C)에 기술된 가스발생방지 및 페인트 필름 특성 테스트를 실시하였다. 결과는 하기하는 표에 기술하였다.

[실시예 4]

[A. 방지제의 제조]

실시예 1(A)에서 사용된 스티렌/알릴 알콜 공중합체(243.3부, 1몰), 라우릴 알콜(84.8부, 3몰) 및 크실렌(339.5부)의 혼합물을 중합체가 용해될 때까지 실시예 1(A)에 기술된 장치내에서 약 60°C에서 교반가열하였다. 오산화 인(32.4부, 1.5몰)을 가하고 3시간 동안 온도를 140-143°C로 올리고, 이 시간동안 3.0부의 물을 제거시켰다. 포스페이스 에스테르 생성물은 117mg KOH/g의 산가를 가진다(비휘발성). 냉각 반응 생성물(67.4부)을 혼합물이 균질해질때까지 2-부톡시에탄올(26.0부)과 함께 교반시켰다 ; 트리에틸아민(3.7부)을 교반 첨가하여 용액의 pH의 7.6으로 조정하였다. 추가로 2-부톡시에탄올(2.9부)을 가하였더니 최종 고체함량이 30.7%가 되었다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음과 같은 차이를 두고 실시예 1의 (B)에 기술된 일반공정을 반복하였다 : (a) 초기 혼합물내의 2-부톡시에탄올의 양을 25.7부로 증가시켰다 : (b) 실시예1(A)의 방지제의 중화 용액 11.2부를 상기 (A)에서 제조한 중화용액 9.7부로 대체하였다 : (c) 추가적으로 하기 첨가물을 주어진 순서로 가하였다 ; 디메틸아미노에탄올(10% 수용액) 7.3부, 탈염수 45.6부, 2-부톡시에탄올 3.0부, 및 탈염수 22.0부, 이렇게 얻어진 페인트 조성물은 16.3%의 고체 함량, 11.9%의 공용매 함량, 7.6의 pH 값을 가졌다.

[C. 페인트 조성물 테스트]

상기 (B)에서 제조된 바와 같은 페인트 조성물에 실시예 1(C)에 기술된 바와 같이 가스발생방지 및 페인트 필름 특성에 대해 테스트 하였다. 결과는 하기하는 표에 나타내었다.

[실시예 5]

[A. 방지제의 제조]

실시예 1(A)에서 사용한 스티렌/알릴 알콜 공중합체(220.5부, 1.0몰), 세틸알콜(100.1부, 3몰) 및 크실렌(300부)의 혼합물을 중합체가 용해될때까지 실시예 1(A)에 기술된 장치내에서 약 80°C에서 교반가열하였다. 그런 다음 크실렌(50부)내의 오산화 인(29.4부, 1.5몰) 혼탁액을 첨가하고 3시간 동안 온도를 140-143°C까지 올렸다. 인 함유 에스테르 생성물은 110mg KOH/g의 산가를 가졌다(비휘발성).

냉각 반응 생성물(67.1부)을 혼합물이 균질해질 때까지 n-부탄올(26.0부)과 함께 교반하였다 ; 트리에틸아민(4.1부)을 교반 첨가하여 용액의 pH를 7.6으로 조정하였다. n-부탄올(2.8부)을 첨가하여

최종 용액 함량이 33.1%가 되도록 하였다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음의 차이를 두고, 실시예 1의 (B)에 기술된 방법을 반복하였다 : (a) 초기 혼합물내의 2-부톡시 에탄올의 양을 26.0부로 하였다 ; (b) 실시예1(A)의 방지제의 중화 용액 11.2부를 상기 (A)에서 제조한 중화용액 9.6부로 대체하였다 : (C) 다음에 주어진 순서로 가하였다 ; 디메틸아미노에탄올(10% 수용액) 7.0부, 탈염수 77.1부, 2-부톡시에탄올 2.5부, 및 탈염수 18.0부, 이렇게 얻어진 페인트 조성물은 16.0%의 고체 함량, 12.0%의 공용매 함량, 7.6의 pH 값을 가졌다.

[C. 페인트 조성을 테스트]

상기 (B)에서 제조된 바와 같은 페인트 조성물에 실시예 1(C)에 기술된 가스발생방지 및 페인트 필름 특성 테스트를 실시하였다. 결과는 하기하는 표에 나타내었다.

[실시예 6]

[A. 방지제의 제조]

실시예 1(A)에서 사용한 스티렌/알릴 알콜 공중합체(243.3부, 1몰), p-t-아밀알콜(74.3부, 3몰) 및 크실렌(350부)의 혼합물을 중합체가 용해될때까지 실시예 1(A)에 기술된 장치내에서 약 90°C에서 교반가열하였다. 용액을 52°C까지 냉각시키고 오산화 인(32.4부, 1.5몰)을 가하였다. 초기 발열 반응이 종료된 후 5시간 동안 온도를 140~145°C로 올리고 이 시간동안 3.5부의 물을 제거하였다. 2시간 동안에 걸쳐 크실렌(305부)를 스프라이프시키고 온도를 150°C까지 올렸다. 반응 혼합물을 105°C로 냉각한 후, 이소부탄올(188부)을 5분에 걸쳐 가하고, 100°C에서 1시간 동안 교반하였다. 균일한 포스페이트 에스테르 생성물은 100.5mg KOH/g의 산가를 가진다(비휘발성).

냉각 반응 생성물(55.9부)은 혼합물이 균질해질때까지 2-부톡시에탄올(36.0부)과 함께 교반시켰다 ; 트리에틸아민(5.8부)을 교반 첨가시켜 용액의 pH의 7.6으로 조정하였다. 2-부톡시에탄올(2.3부)의 첨가후 용액의 고체함량이 35.7%였다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음과 같은 차이를 두고 실시예 1의 (B)에 기술된 일반공정을 반복하였다 : (a) 초기 혼합물내의 2-부톡시에탄올의 양을 25.6부로 증가시켰다 ; (b) 실시예1(A)의 방지제의 중화 용액 11.2부를 상기 (A)에서와 같이 제조된 중화용액 8.8부로 대체하였다 : (C) 다음을 주어진 순서에 따라 가하였다 ; 디메틸아미노에탄올(10% 수용액) 6.0부, 탈염수 61.7부, 2-부톡시에탄올 2.6부, 및 탈염수 18.8부, 이렇게 얻어진 페인트 조성물은 16.0%의 고체 함량, 12.0%의 공용매 함량, 7.6의 pH 값을 가졌다.

[C. 페인트 조성을 테스트]

상기 (B)에서와 같이 제조된 페인트 조성물에 대하여 실시예 1(C)에 기술된 가스발생방지 및 페인트 필름 특성 테스트를 실시하였다. 결과는 하기하는 표에 주어졌다.

[실시예 7]

[A. 방지제의 제조]

(i) 질소하에서 137°C(환류) 온도로 유지되는 크실렌(36.9부) 장입물에 이소보르닐 메타크릴레이트(19.4부), 부틸 메타크릴레이트(22.2부), 메틸 메타크릴레이트(5.6부), 스티렌(5.6부), 하이드록시부틸 아크릴레이트(28.0부) 및 t-부틸 퍼벤조에이트(1.7부)의 혼합물을 3시간에 걸쳐 가하였다. t-부틸 퍼벤조에이트(1.0부)를 추가로 가한 후 용액을 140°C에서 1시간30분동안 유지시켜 완전히 중합화가 일어나도록 하였다.

(ii) (i) 단계에서의 중합체 용액(376.0부), 에탄올(1.8부) 및 오산화 인(5.5부)를 실온(25°C)에서 혼합하고 환류가 시작될때까지 가열하였다 ; 혼합물을 총 9시간 동안 상기 온도(142°C)에서 유지시켰다. 포스페이트 에스테르 생성물은 88mg KOH/g의 산가를 가졌다(비휘발성).

(iii) 냉각 반응 생성물(52.5부)를 혼합물이 균질해질 때까지 2-부톡시에탄올(43.0부)과 함께 교반하였다. 트리에틸아민(2.3부)을 교반 첨가하여 용액의 pH를 7.66으로 조정하였다. 2-부톡시에탄올(2.2부)을 가한 후에 고체 함량은 27.9%였다.

[B. 페인트 조성물의 제조]

다음과 같은 차이를 두고 실시예 1의 (B)에 기술된 일반공정을 반복하였다 : (a) 초기 혼합물내의 2-부톡시에탄올의 양을 22.1부로 증가시켰다 ; (b) 실시예1(A)의 방지제의 중화 용액 11.2부를 상기 (A)에서와 같이 제조된 중화용액 14.1부로 대체하였다 : (C) 다음을 주어진 순서에 따라 가하였다 ; 디메틸아미노에탄올(10% 수용액) 7.2부, 탈염수 48.9부, 2-부톡시에탄올 2.9부, 및 탈염수 21.1부, 이렇게 얻어진 페인트 조성물은 16.0%의 고체 함량, 12.0%의 공용매 함량, 7.6의 pH 값을 가졌다.

[C. 페인트 조성을 테스트]

상기 (B)에서와 같이 제조된 페인트 조성물에 대하여 실시예 1(C)에 기술된 가스발생방지 및 페인트 필름 특성 테스트를 하였다. 결과는 하기하는 표에 같다.

[표]

| 실시예 번호 | 가스발생 테스트 : 100g의 케인트당 방출된 가스(ml) ⁺ | | Crosshatch 테스트 : 제거된 케인트 필름(%) | 칩 저항 테스트 평가 |
|--------|---|------|--------------------------------|-------------|
| | 7일 | 21일 | | |
| 1 | 0.4 | 1.1 | 2 | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 2 | 1 |
| 3 | 1.1 | 2.4 | 1 | 1 |
| 4 | 1.0 | 1.2 | 50 | 3 |
| 5 | 0 | 0 | -* | -* |
| 6 | 0.7 | 1.8 | 0 | 1 |
| 7 | 2.4 | 10.2 | 2 | 1 |

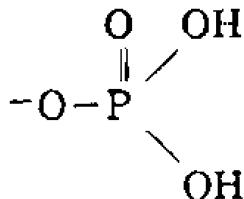
+ 모든 가스발생 테스트 동안, 알루미늄 박편의 표면상 변화는 크지 않다.

* 이 실시에서, 베이스 코트에 대한 클리어코트의 점착력은 cross-hatch 및 칩 저항 결과에서 얻어지는 중요 결과에 비하여 불충분하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(i) 하이드록실 관능기를 갖는 부가중합체, (ii) 일가알콜 또는 페놀 및 (iii) 분자내에 원자단



을 함유하는 화합물 또는 이러한 원자단과 구조적으로 동일한 화합물을 공반응시켜 제조하고, 안료용 부식방지제로서 인원자에 연결된 최소한 한 개의 산성 하이드록실기 또는 그의 염을 함유하는 포스페이트 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는, 필름 형성용 중합체와 미립금 속안료로 구성되는 수성 코팅 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응물(i) 및/또는 반응물(ii)가 C₆ 이상을 함유하는 말단 알킬 기를 가지는 물질을 함유하는 경우에 이러한 물질을 반응물(i) 및 (ii)를 합한 양의 25중량% 미만으로 사용하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 반응물(iii)이 오르토인산, 그의 염 및 오산화 인으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 포스페이트 물질이 페놀프탈레이인 종말점에서 적정된 25-400mg/KOH/g의 산가를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 조성물이 안료용 부식방지제로서 (i) 하이드록실 기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 부가 단독 중합체, 및 하이드록실 기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 단량체와 상기 단량체와의 공중합체로부터 선택된 중합체 ; (ii) 일반식 HO-R_n-X_m-R'_p (식중, R은 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌, X는 페닐기, R'은 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, n 및 m은 0 또는 1이며, n과 m의 합은 최소한 10이고, R'이 수소일 때 p는 10이거나, 또는 R'이 알킬일 때 p는 10이상임)의 일가 화합물 ; 및 (iii) 오르토인산 또는 그의 염 또는 오산화 인을 공-반응시켜 얻는데, 이때 반응물(i) 및 (ii)를 합한 중량의 25% w/w미만이 R'이 C₆ 이상의 알킬기인 화합물 HO-R_n-X_m-R'_p 이거나 반응물 (i)이 C₆ 이상의 말단 알킬기를 갖는 공반응 생성물, 입체적으로 안정화한 필름 형성용 중합체 및 금속박편 안료로 구성되는 분산액임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 일가 알콜 또는 페놀(ii)가 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올,

이소부탄올, 라우릴 알콜, 세틸 알콜, 페놀, o-크레놀, m-크레졸, p-크레졸, p-노닐 페놀, p-tert 아밀페놀 및 벤질 알콜 또는 벤질 알콜의 알킬 유도체로부터 선택된 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 반응물(i)은 스티렌/알킬 알콜 공중합체이며 반응물(ii)는 p-tert-아밀 페놀임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 수산화나트륨으로 적정하여 페놀프탈레이 종말점에서 측정한 포스테이트 물질의 산가에 기준한 오르토인산의 당량으로 표현되는, 포스페이트 물질이 금속 안료의 중량에 기준하여 0.2~5중량% 존재함을 특징으로 하는 조성물.