



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0110665
(43) 공개일자 2018년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) C09K 3/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/021 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7018755
(22) 출원일자(국제) 2016년11월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2016/050829
(87) 국제공개번호 WO 2017/098080
국제공개일자 2017년06월15일
(30) 우선권주장
20155933 2015년12월09일 핀란드(FI)

(71) 출원인
페인트 & 에어로졸 컨설턴스
네델란드, 피브이 샤르네구텀 8629, 트렉스쿠테 16
마스톤 오와이
핀란드, 베이콜라 02880, 테올리수스티에 10
(72) 발명자
반데르 네트, 헨드릭
네델란드, 피브이 샤르네구텀 8629, 트렉스쿠테 16
(74) 대리인
나승택

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 에어로졸 제제 내에서의 경화제 전구체로부터 경화제 화합물의 생성 방지 방법 및 2성분 에어로졸 제제

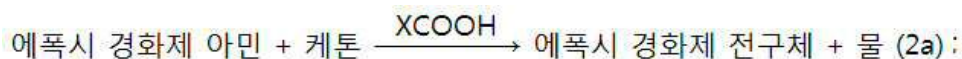
(57) 요약

페인트를 형성하는 에어로졸 캔에 사용되는 데 적합한 에어로졸 제제 내의 경화제 전구체가 경화제 화합물을 형성하는 것을 방지하는 방법으로서, 상기 에어로졸 제제는 상기 캔에 다음의 화합물들을 첨가하고:

- 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학물질들;
- 약산 및 가능한 용매; 그리고

상기 캔 내에 상기 화합물들을 첨가하기 전 또는 후에 상기 페인트 형성 화학물질들; 약산 및 가능한 용매를 혼합하여 혼합물을 수득함으로써 제조되며, 상기 방법은,

- 상기 약산(XCOOH)은 촉매량으로 첨가되고, 상기 약산은 해리상수 pKa값이 1.2 내지 5.2인 그룹에서 선택되어 (자유수) 물 및 케톤의 존재 하에서 에폭시 경화제 전구체 및 에폭시 경화제 아민 사이의 반응 균형이 반응(2a)에 따라 에폭시 경화제 전구체의 형성에 유리하게 이동(shift)되고:



이에 따라 에폭시 경화제 전구체로부터 에폭시 경화제 아민의 형성이 방지되고; 상기 에폭시 경화제 전구체는 이민, 에나민, 만니히 염기, 알디민 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C09D 5/024 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09K 3/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

페인트 또는 접착제를 형성하기 위한 에어로졸 캔에 사용되는 데 적합한 에어로졸 제제 내의 경화제 전구체로부터 경화제 화합물이 형성되는 것을 방지하는 방법으로서,

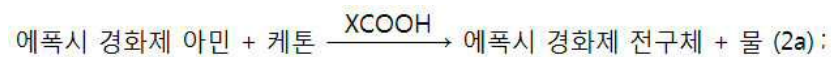
상기 에어로졸 제제는 상기 캔에 다음의 화합물들을 첨가하고:

- 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학물질들;
- 약산 및 가능한 용매; 그리고

상기 캔 내에 상기 화합물들을 첨가하기 전 또는 후에 상기 페인트 형성 화학물질들, 약산 및 가능한 용매를 혼합하여 혼합물을 수득함으로써 제조되고,

상기 방법은,

- 상기 약산(XCOOH)이 상기 에어로졸 제제의 중량비(w/w)로 0.1 내지 5%의 촉매량만 첨가되고, 상기 약산은 해리상수 pKa값이 1.2 내지 5.2인 그룹에서 선택되어 (자유수) 물 및 케톤의 존재 하에서 에폭시 경화제 전구체와 에폭시 경화제 아민 사이의 반응 균형이 반응(2a)에 따라 에폭시 경화제의 전구체 형성에 유리하게 이동되고:



이에 따라 에폭시 경화제 전구체로부터 에폭시 경화제 아민의 형성이 방지되고; 상기 에폭시 경화제 전구체는 이민, 에나민, 만니히 염기, 알디민 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 에폭시 수지와 상기 에폭시 경화제 전구체를 포함하는 적어도 하나의 페인트 형성 화학물질들이 상기 캔 내부의 분리된 밀봉가능한 구획 내에 첨가되고; 약산 및 가능한 용매가 상기 캔 내에 첨가되며; 추진제를 상기 캔 내에 제공하고; 상기 캔을 밀봉하고; 그리고 사용 전에 페인트 형성 화학물질들, 약산 및 가능한 용매를 상기 캔의 내부 공간에서 혼합하여 혼합물을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 에어로졸 제제는 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체; 약산 및 가능한 용매를 포함하는 페인트 형성 화학물질들을 혼합하여 혼합물을 수득하고; 상기 수득된 혼합물을 에어로졸 캔 내에 충전하고, 추진제를 상기 캔 내에 제공하고; 그리고 상기 캔을 밀봉함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 방법은 표적 표면 상에 페인트 층을 형성하기 위하여 상기 캔으로부터 상기 에어로졸 제제를 분사하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 방법은 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체; 약산 및 가능한 용매를 포함하는 페인트 형성 화학물질들의 혼합물을 포함하는 제조된 에어로졸 제제 혼합물을 0.5~3년의 장기간 저장 후 재사용하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 페인트의 건조 필름은 투명하고 60° 각도에서 광택도가 10~100, 바람직하게는 90 초과인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 페인트의 건조 필름은 10시간 건조 후 40 초과, 120시간 건조 후 100 초과인 피니시 정도를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 페인트의 건조 필름은 PosiTest 결과 접착력 값이 450psi를 초과하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 약산 (XCOOH)은, 상기 에어로졸 제제로부터 10 내지 100의 광택도를 갖는 페인트가 형성될 수 있게 하는 촉매량으로 페인트 형성 화학물질의 혼합물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 약산의 촉매량은 상기 에어로졸 제제의 중량비(w/w)로 0.1 내지 5%, 바람직하게는 0.1 내지 3%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 약산의 촉매량 첨가에 의해 물, 케톤 및 에폭시 경화제 전구체가 존재하는 캔 내부에 약산 분위기가 조성됨에 의하여 상기 에어로졸 제제가 수분 제거제를 포함하지 않는 경우에 경화제 전구체와 에폭시 경화제 사이의 반응 균형이 경화제 전구체의 형성에 유리하게 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 약산의 촉매량은 상기 에어로졸 제제의 pH가 3~6이 되게 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 약산은 카르복시산 및/또는 카르보산으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 약산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 옥살산, 락트산, 말산, 시트르산, 벤조산, 카르보산 및 그들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 약산은 프로피온산, 아세트산, 벤조산 또는 그들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지가 상기 약산 및 선택적으로 용매와 혼합된 후, 상기 에폭시 경화제 전구체가 혼합물에 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 경화제 전구체가 첨가된 후, 상기 코팅 형성 화학물질들의 혼합 시간은 상기 혼합물 100리터당 15분 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

페인트 또는 접착제를 형성하기 위한 캔형 에어로졸 제제에 있어서, 상기 에어로졸 제제는 에폭시 수지 및 에폭

시 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학물질들, 약산, 추진제 및 가능한 용매를 포함하고, 상기 에어로졸 제제는,

- a) 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 혼합하여 페인트 형성 화학물질들의 혼합물을 제공하고, 약산과 가능한 용매를 상기 혼합물에 혼합하고; 결과의 혼합물을 에어로졸 캔에 넣고; 상기 캔을 밀봉하고; 상기 캔에 추진제를 넣거나, 또는
 - b) 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학물질들, 약산, 및 가능한 용매를 에어로졸 캔 내에 첨가하고; 상기 캔을 밀봉하고; 상기 캔 내에 추진제를 제공하고; 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 혼합하고, 약산과 가능한 용매를 캔 내에 첨가하여 제조되며,
- 에폭시 경화제 전구체는 이민, 에나민, 만니히 염기, 알디민 및 그들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고;
 - 약산은 해리상수 pK_a 값이 1.2 내지 5 범위인 그룹에서 선택되며;
 - 제조된 에어로졸 제제는 에어로졸 제제의 중량비(w/w)도 0.1 내지 5%, 바람직하게는 0.1 내지 3%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2%의 촉매량의 약산을 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 에어로졸 제제는 자유수를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 에어로졸 제제는 수분 제거제를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이민은 에틸렌디아민과 메틸이소부틸 케톤의 반응 생성물; 디에틸케톤-기반 디-이민, 바람직하게는 N,N'-디(1-에틸프로필리덴)-*m*-크실릴렌디아민; 또는 그들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 에나민은 3,3,5-트리메틸사이클로헥사논과 2차 디아민의 반응 생성물; 이소포론디아민과 메틸이소부틸 케톤의 반응 생성물; 또는 N,N-비스(1,3-디메틸부틸리덴)에틸렌디아민인 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 만니히 염기는 디메틸아미노메틸페놀인 것을 특징으로 하는 제제.

청구항 24

제18항에 있어서, 상기 알디민은 3-옥사졸리딘에탄올, 2-(1-메틸에틸)-, 3,3-카르보네이트 또는 N-부틸-2-(1-에틸헨틸)-1,3-옥사졸리딘인 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 25

제18항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에어로졸 제제는 하나 이상의 용매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 26

제18항에 있어서, 상기 용매는 케톤인 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 27

제18항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 글리시딜아민 에폭시 수지, 및 그들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

청구항 28

제18항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에어로졸 제제는 물을, 바람직하게는 2500ppm 미만, 보다 바람직하게는 2000ppm 미만으로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 에어로졸 제제.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 페인트 또는 페인트 관련 원료의 접착제를 형성하기 위한 안정한 에어로졸 제제와 관련된 것이다. 상기 제제는 에어로졸 캔을 위한 에폭시 수지와 경화제 전구체를 포함한다.

[0002] 페인트 또는 접착제를 형성하기 위한 캔에 이용되기에 적합한 에어로졸 제제 내의 수분의 효과를 제어하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 캔에 들어 있는 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템을 위한 다양한 에어로졸 제제가 수 년 동안 알려져 왔다. 1 성분 에어로졸 페인트 및 접착제 제제가 주류를 이루어 왔으나, 2성분 페인트 또는 접착제 제제를 구성하는 2성분 페인트 및 접착제 시스템이 지난 몇 년 간 더 중요해지고 있다.

[0004] 1성분 에어로졸 제제는 기존의 에어로졸 캔, 즉 하나의 챔버만을 가지는 에어로졸 캔에 사용되기에 적합하다. 상기 2성분 에어로졸 제제는 일반적으로 둘 이상의 챔버를 가지는 에어로졸 캔에만 적절하다.

[0005] 2성분 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템은 에어로졸 캔 안에 바인더, 경화제 또는 가교제 성분과 같은 경화 성분, 추진제 및 선택적으로 용제를 포함한다. 상기 바인더와 경화제는 일반적으로 상기 에어로졸 캔 내에 서로 다른 챔버에 수용된다. 이러한 종류의 에어로졸 캔은 “캔인캔(can-in-can)” 또는 “2-챔버” 캔으로도 지칭된다. 상기 캔을 사용하기 직전에 상기 챔버들 중 하나가 천공되어 상기 바인더와 상기 경화제가 상기 캔 내부에서 서로 접촉된다. 상기 바인더와 경화제가 캔 내부에서 접촉되면 두 물질의 반응이 즉각 시작되어 상기 에어로졸 제제가 분사에 사용될 수 있는 상태로 준비된다.

[0006] 폴리우레탄 시스템은 2성분 에어로졸 페인트 시스템의 한 예이다. 상기 2성분 폴리우레탄 에어로졸 제제는 바인더 성분과 별도의 챔버에 경화 성분으로서 수산기 함유 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 수지, 및 폴리이소시아네이트를 포함한다. 이러한 종류의 에어로졸 페인트 캔은 승용차, 트럭, 버스, 철도 및 컨테이너와 같은 차량에 우선적으로 적용되는 프라이머, 언더코트, 마감 코팅 등에 사용된다.

[0007] 유럽등록특허 제1125997 B1은 2성분 에어로졸 페인트 시스템 캔에 사용되는 에어로졸 제제를 개시하고 있다. 수산기를 포함하는 아크릴 수지로 구성되는 페인트 물질과 지방족 폴리이소시아네이트로 구성되는 경화제는 에어로졸 캔 내부의 두 개의 구별된 챔버에 채워져 있다가 사용 직전에만 혼합된다. 상기 성분들은 프로판/부탄 혼합물로 구성되는 추진 가스에 의해 에어로졸 캔으로부터 함께 분사된다.

[0008] 에폭시 시스템은 2성분 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템의 또 다른 예이다. 상기 에폭시 시스템은 바인더로 에폭시 수지의 모(parent) 화합물을, 경화제로서 대개는 아민을 포함한다. 상기 2성분 에폭시 시스템은 차량용 목적 이외에 건축 분야, 기계 건설 산업 등 일반적인 산업용 및 가내 수공업용으로 사용된다. 예를 들어, 유럽등록특허 제1427767 B1은 특히 수리 목적에 적합한 에폭시 페인트 및 접착제 시스템을 포함하는 2성분 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템 캔을 개시하고 있다. 상기 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템 캔은 (1) 모(母) 에폭시 수지, (2) 용제 혼합물, (3) 추진 가스, 및 (4) 별도의 챔버에 수용되어 상기 모 에폭시 수지의 경화제로 사용되는 에폭시 경화제를 포함하는 2성분 에폭시 기술을 기반으로 하는 에어로졸 제제를 포함한다.

[0009] 알려진 2성분 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템에서 바인더와 경화제는 캔 안의 분리된 챔버에 수용되어 둘 사이의 반응이 불가능하다. 두 챔버 중 하나에 구멍을 내어 바인더와 경화제가 접촉하는 순간 에어로졸 제제에서 즉각적인 경화 반응이 시작된다. 따라서 상기 경화 반응이 캔 내부에서 이미 시작되었기 때문에 이러한 종류의 에어로졸 제제는 한 번에 모두 사용되어야 한다. 이러한 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템의 유통 기한은 최대 2~3일로 제한된다. 게다가, 상기 2챔버 에어로졸 캔의 제조는 복잡하고 비용이 높다.

[0010] 하나의 구획, 즉 단일 챔버를 사용하는 에폭시 수지 기반의 페인트 및 접착제 시스템도 사용이 가능하다. 이러한 시스템에서 각각의 반응 성분들은 상기 캔이 사용되기 전까지 잠재 형태(latent form)로 존재한다. 그러나,

이 방법에는 두 가지 중요한 단점이 있다; 수분에 매우 약하다는 점과 고품질의 페인트를 구현할 수 없다는 것이다.

[0011] 두 번째 단점은 캔 내부의 에어로졸 혼합물 전체 안정성을 보장하기 위하여 종래 기술이 과량의 건식 수분 제거제 또는 습식 수분 제거제를 포함하므로 에어로졸 제제에 의해 형성되는 코팅의 구조와 품질을 완전히 변화시킨다는 사실 때문이다. 수분 제거제는 페인트 관련 물질이 아니다. 에폭시 수지 기반 페인트 및 접착제 제제의 주변 습기에 의한 영향을 차단하기 위하여 몇몇 습식 및 건식 수분 제거제가 사용되어 왔으며, 이는 케톤-이민 균형에 영향을 주고, 따라서 반응들(1a~1c)의 (에폭시) 경화제 화합물들(아민들)의 생성에 영향을 준다:

[0012] 아민(에폭시 경화제) + 케톤 \longleftrightarrow 이민(에폭시 경화제 전구체) + H₂O (1a)

[0013] 또는

[0014] 아민(에폭시 경화제) + 케톤 $\xrightarrow{-H_2O}$ 이민(에폭시 경화제 전구체) (1b)

[0015] 상기 반응은 가역적 균형 반응으로도 나타낼 수 있다:

[0016] 아민(에폭시 경화제) + 케톤 $\xrightleftharpoons[+H_2O]{-H_2O}$ 이민(경화제 전구체) (1c)

[0017] 상기 반응(1a~1c)에서 에폭시 경화제 전구체들은 이민 대신 알디민(aldimines), 에나민(enamines) 또는 만니히(Mannich) 염기들일 수 있다.

[0018] 에어로졸 캔에 습기가 있으면 이민이 물과 반응하여 아민과 케톤이 생성된다. 따라서 에어로졸 캔 내의 수분의 존재는 이민이 해당 아민으로 가수분해되는 가수분해 반응(1a)을 일으킬 수 있고, 이는 상기 아민과 에폭시 수지의 경화 반응을 유발할 수 있다.

[0019] 수분 제거제를 이용하여 상기 가수분해 반응(1a)의 오른쪽에서 물을 제거하거나 축합 반응(1b)에서 물을 제거하면 상기 반응(1a)에서 아민(에폭시 경화제 화합물)이 생성되는 것을 방지하거나 상기 반응(1b)이 아민(에폭시 경화제) 대신 이민(에폭시 경화제 전구체)을 형성하는 데 유리하도록 할 수 있다.

[0020] 선행 기술에서 발명자들은 상기 이민과 물의 반응(1a)에서 에폭시 경화제의 생성을 제어하기 위하여 다량의 수분 제거제를 사용해 왔다. 수분 제거제를 사용한 수분 제거는 상기 반응(1b)에서도 이민이 더 많이 생성되도록 할 수 있다. 상기 반응들(1a, 1b)을 제어하기 위해 사용되는 수분 제거제의 양이 너무 많아 최종 코팅의 품질을 저하시켜 왔다. 수분 제거제를 사용하면 고품질의 페인트를 제조하지 못하는 경향이 있는데, 페인트 필름의 표면이 부드럽거나 깨지기 쉽고, 에폭시 경화제의 형성을 제어하기 위하여 에어로졸 제제에 고품질의 수분 제거제를 사용하면 고품질 투명 또는 고품질 컬러 코팅을 형성하는 것이 불가능하게 되기 때문이다. 따라서 이러한 알려진 단일캔-2성분-에어로졸-제제(들)로부터 고품질의 페인트가 제조될 수 없다.

[0021] 예를 들어, 일본특허 제2004035947호의 요약은 단일 에어로졸 캔의 2성분 에어로졸 제제를 개시하고 있다. 상기 제제는 비스페놀 A와 같은 에폭시 수지, 경화제 전구체로서 이민, 그리고 추진제를 포함하고 있다. 이러한 타입의 단점 및 문제점은 일반적으로 캔 내에서 조기 경화를 일으키는 에어로졸 제제 안의 수분의 존재이다. 따라서 전구체 주변의 무수분 및 그 패키징이 중요한 조건이 된다. 게다가, 상기 특허 문헌에서 무수분 조건은 수분 제거제의 첨가로 달성됨이 제안되어 있다. 상기한 바와 같이 수분 제거제는 반응들(2a, 2b)에서 이민-케톤 균형에 영향을 주어 경화제 화합물이 미리 생성되는 것을 방지한다. 그러나 수분 제거제는 페인트 품질에 악영향을 주어 개시된 종류의 2성분 에어로졸을 사용한 프라이머의 광택도는 5 보다 작다.

[0022] 또한 일본특허 제2004035947호는 단일 에어로졸 캔 에폭시 수지 기반 2성분 에어로졸 제제를 개시하고 있는데, 페인트 또는 라커가 제조되기 전에 상기 에폭시 수지와 경화제가 에어로졸 캔의 같은 공간에서 장기간 혼합된 상태로 있다. 그러나 이 특허 문헌은 에어로졸에서 여분의 수분을 제거하기 위하여 수분 제거제를 사용한다. 이 제거제는 고품질을 갖는 상용 2K 페인트 또는 라커를 달성하는 것을 불가능하게 한다. 상기 제거제는 페인트 필름을 부드럽고 깨지기 쉽게 만들어 페인트 품질에 악영향을 끼친다. 프라이머로 사용될 때도 필름 내에 페인트와 무관한 물질이 많이 함유됨으로써 페인트 필름의 품질이 현저하게 낮아진다.

[0023] 일본특허 제2002249544호는 단일팩용 수분-경화형 에폭시 수지 및 경화제 전구체로서 이민을 포함하는 제제로서 우수한 저장 안정성을 갖는 제제를 개시하고 있다. 상기 제제의 제조 및 이민의 전구체 처리는 질소 분위기를 사용하는 무수분 환경과 특별히 예비 건조된(pre-dried) 전구체를 필요로 한다. 유사하게, 상기 제제는 주변 수

분과 접촉 즉시 경화된다.

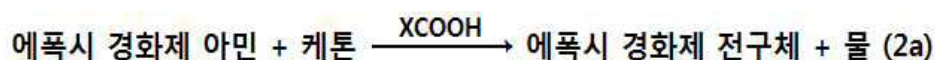
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0024] 본 발명의 목적은 상기한 선행 기술의 단점을 해소하기 위한 것이다.
- [0025] 상기한 선행 기술에 따르면 긴 유통기한을 가지며, 제조와 사용이 간편하고, 재사용이 가능하며, 주위 수분에 의해 미리 경화되지 않고, 고품질의 페인트를 형성할 수 있는 에폭시계 2성분 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템이 필요하다. 구체적으로 목적은 다음과 같다:
- [0026] 따라서 본 발명의 첫 번째 목적은 우수한 안정성과 긴 유통기한을 갖는 페인트 및 접착제 시스템과 같은 에폭시 수지 기반 에어로졸 제제를 제공하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 두 번째 목적은 에폭시 경화제 전구체와 에폭시 경화제(아민) 사이의 반응 균형을 제어하여 고품질의 페인트를 제조할 수 있도록 하는 것이다. 두 번째 목적은 본 발명의 목적이 상기 에어로졸 제제로부터 제조되는 페인트 품질을 저해하지 않고 에폭시 기반 2성분 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템에서 에폭시 경화제 전구체가 에폭시 경화제 화합물이 되는 것을 방지하고자 한다는 의미이다.
- [0028] 상기 두 번째 목적은 사용되는 방법이 광범위한 고풍택 페인트, 고투명 래커 또는 바니쉬, 고접착력 접착제 및 프라이머 및 고표면경도의 페인트를 제조하는 것이 가능하게 해야 한다는 의미이며, 이 모든 것이 수분 제거제 없이 구현되어야 한다는 의미이다.
- [0029] 또한 본 발명의 추가적인 목적은 최초 사용 후 적어도 1년 내 어느 시점에서든 재사용이 가능하고, 장기 안정성을 갖는, 단일 챔버 에어로졸 캔을 사용되기 위한, 에폭시 수지 및 접착제 시스템을 포함하는 에어로졸 제제를 제공하는 것이다.
- [0030] 이하, 경화제 화합물은 에폭시 경화제 화합물로도 언급될 수 있으며, 대기 수분의 존재 하에서 에폭시 수지를 경화시킨다.

과제의 해결 수단

- [0031] 본 발명은 청구항 1에 기재된, 경화제 전구체로부터 경화제 화합물이 형성되는 것을 방지하는 방법 및 청구항 18에 기재된 에어로졸 제제를 제공한다.
- [0032] 구체적으로, 본 발명은 페인트 또는 접착제를 형성하는 단일 에어로졸 캔에 사용되는 데 적합한 에어로졸 제제 내에서의 경화제 전구체로부터 경화제 화합물이 형성되는 것을 방지하는 방법에 관한 것이며, 상기 에어로졸 제제는 상기 캔에 다음과 같은 화합물을 첨가함으로써 제조된다:
- [0033] - 에폭시 수지 및 에폭시 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학물질들(paint forming chemicals);
- [0034] - 약산 및 가능한 용매; 및
- [0035] - 상기 페인트 형성 화학물질들, 약산 및 가능한 용매를 혼합하되, 그 이전 또는 이후에 상기 캔에 보조제들(aid compounds)을 첨가하여 혼합물을 수득한다.
- [0036] 상기 방법에서,
- [0037] - 상기 약산(XCOOH)은 촉매량으로 첨가되고, (자유수) 물 및 케톤의 존재 하에서 에폭시 경화제 전구체 및 에폭시 경화제 아민의 반응 균형이 반응(2a)에 따라 에폭시 경화제 전구체의 형성에 유리하게 이동(shift)되도록, 상기 약산은 해리상수 pKa 값이 1.2 내지 5.2인 그룹에서 선택된다:



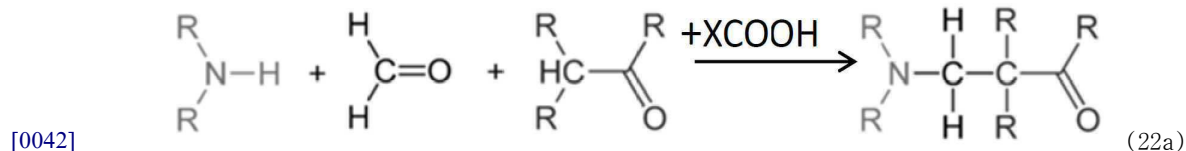
- [0038] 이에 따라 에폭시 경화제 전구체로부터 에폭시 경화제 화합물의 형성이 억제되고, 상기 에폭시 경화제 전구체는 다음의 그룹에서 선택된다: 이민, 에나민, 만니히 염기, 알디민 및 이들의 혼합물.

- [0039] 에폭시 경화제 전구체가 이민인 경우, 경화제 전구체와 물의 가역적 반응에 의해 아민과 케톤을 형성한다. 카르복실산 또는 카르보닐산과 같은 약산의 존재 하에서, 상기 반응은 아민 대신 이민이 형성되는 데 유리하게 되는

데, 이에 따라 다음과 같이 에폭시 수지의 아민 경화제의 형성이 억제된다:

[0040] 아민(에폭시 경화제) + 케톤 -----> 이민 + H₂O (2a)

[0041] 에폭시 경화제 전구체가 만니히 염기 경화제인 경우, 만니히 염기 경화제 전구체와 물의 가역적 반응에 의해 이민과 케톤을 형성한다. 카르복실산 또는 카르보닐산과 같은 약산의 존재 하에서, 상기 반응의 평형이 경화제 전구체 쪽으로 이동되어, 이에 따라 반응(22a)에 나타난 것처럼 에폭시 수지의 아민 경화제의 형성이 억제된다:



[0043] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 에어로졸 제제는 에폭시 수지 및 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학 물질들; 약산 및 혼합물을 형성할 수 있는 가능한 용매를 혼합하고; 수득된 혼합물을 단일 챔버 에어로졸 캔에 담고, 추진제를 캔에 넣고; 밀봉하는 것에 의해 제조된다.

[0044] 본 발명의 방법은 또한 에폭시 수지와 에폭시 경화제를 포함하는 적어도 하나의 페인트 형성 화학 물질들을 캔 안의 별도의 밀봉 가능한 구획(들)에 넣고; 상기 캔에 약산과 가능한 용매를 첨가하고; 캔에 추진제를 넣고; 캔을 밀봉하고; 사용 전에 상기 캔의 한 공간 내에서 페인트 형성 화학 물질들과 약산을 가능한 용매와 함께 혼합하는 것에 의해 구현될 수 있다.

[0045] 본 발명은 또한 페인트 또는 접착제를 형성하는 캔에 적합한 에어로졸 제제와 관련되어 있는데, 상기 에어로졸 제제는,

[0046] a) 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 혼합하여 페인트 형성 화학 물질의 혼합물을 제조하고, 약산과 가능한 용매를 상기 혼합물에 혼합하고; 상기 혼합물을 에어로졸 캔에 넣고; 상기 캔을 밀봉하고; 상기 캔에 추진제를 넣거나, 또는

[0047] b) 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학 물질을 첨가하고; 약산과; 가능한 용매를 에어로졸 캔에 넣고; 상기 캔을 밀봉하고; 상기 캔에 추진제를 넣고; 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체를 혼합하고, 약산과 가능한 용매를 캔 내에서 혼합하여 제조된다. 상기 제제에서:

[0048] - 에폭시 경화제 전구체는 이민, 에나민, 만니히 염기, 알디민 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되고;

[0049] - 약산은 해리상수 pKa 값이 1.2 내지 5 범위인 그룹에서 선택되며;

[0050] - 제조된 에어로졸 제제는 촉매량의 약산을 포함하되, 에어로졸 제제의 중량 대비 0.1 내지 5%(w/w), 바람직하게는 0.1 내지 3%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2%를 포함한다.

[0051] 본 발명은 촉매량의 약산이 캔에 첨가되어 에어로졸 캔 내부에 약산 분위기를 형성함으로써, 에폭시 수지 및 접착제 제제를 포함하는 안정한 에어로졸 제제가 제조되어, 에폭시 수지 및 접착제 제제의 혼합물을 위한 공통 챔버 또는 그 일부를 갖는 기존의 에어로졸 캔에 포장될 수 있다는 놀라운 발견을 기반으로 한다.

[0052] 상기 약산 분위기는 상기 경화제 전구체 및 상기 접착제 제제 또는 약산의 성분들 사이에 화학 반응이 일어나지 않는 안정한 혼합물을 형성하도록 한다. 해리상수 pKa 값이 1.2 내지 5.2 범위에 있는 약산을 촉매량으로 첨가하는 것은 상기 화학 성분들 및 컨테이너를 이송, 제조, 또는 취급과정에서 유래된 소량의 수분을 포함할 수 있게 한다. 약산은 소량의 수분(2000ppm 미만, 바람직하게는 600ppm 미만)의 존재 하에서도 상기 제제의 평형이 효과적으로 경화제 전구체 측에 유지되도록 선택된다.

[0053] 따라서, 본 발명에서 상기 가역 평형 반응(1c)은 약산 분위기를 형성함으로써 제어되는데, 수분을 제거하거나 물 분자를 제거하지 않고도 반응(2a)에 따른 경화제 전구체의 형성에 유리하도록 한다.

[0054] 따라서, 약산을 촉매로 하여 균형 반응(1c)이 케톤과 아민 사이의 응축 반응(1c)에서 생성된 물을 제거하지 않고 반응 경로(2a)를 통해 진행하도록 함으로써 상기한 에폭시 경화제 전구체로부터 아민(에폭시 경화제 화합물)의 형성에 미치는 수분의 영향이 완전히 제어된다. 경화제 전구체가 이민인 경우, 케톤과 물이 존재할 때 약산의 존재가 아민 대신 이민의 형성을 유리하게 한다. 동일한 기본 원리에 의해 상기 에어로졸 제제가 더 많은 수분을 함유하고 있어도 (에폭시) 경화제 전구체로부터 아민 (에폭시) 경화제 화합물이 생성되지 않게 하며, 상기 (에폭시) 경화제 전구체는 이민 대신 알디민, 에나민, 또는 만니히 염기일 수 있다.

- [0055] 약산의 첨가량을 미량으로 유지하여 코팅의 품질에 어떤 악영향도 미치지 않게 하는 것이 중요하다. 본 발명에서 약산은 촉매량만 필요하다. 약산의 촉매량은 에어로졸 제제의 중량 대비 0.1 내지 10%(w/w), 바람직하게는 0.2 내지 5%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2%이다.
- [0056] 바람직하게는, 에어로졸 제제의 모든 성분은 저장 기간 동안 본질적으로 서로 반응하지 않으면서 하나의 공통 챔버에 위치될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 상기 방법은 표적 표면에 페인트 층을 형성하기 위하여 캔에서 에어로졸 제제가 분사되는 단계를 더 포함한다.
- [0058] 본 발명의 상기 방법은 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체; 약산 및 가능한 용매를 포함하는 페인트 형성 화학물질의 혼합물을 포함하는 상기 에어로졸 제제를 0.5~3년의 장기간 보관 이후 재사용하는 단계를 더 포함한다.
- [0059] 본 발명에서 약산의 촉매량의 사용 및 본 발명에 사용된 상기 에어로졸 제제는 그것이 한번에 모두 사용되든 장기간 이후 재사용 되든 고품질의 페인트를 형성할 수 있도록 한다.
- [0060] 상기 혼합물로 제조된 건조 페인트 필름(언더코트, 마감 코트 또는 래커)은 60° 각도에서 10~100, 바람직하게는 90 초과의 광택도 범위를 가져야 한다.
- [0061] 상기 혼합물로 제조된 건조 페인트 필름은 펜델 경도계(pendel hardness meter)로 측정시 10시간 건조 후 40초과, 120시간 건조 후 100 초과의 쾨니히 경도(König-hardness)를 가져야 한다.
- [0062] 상기 혼합물로 제조된 건조 페인트 필름은 PosiTest 결과 접착력 값이 >450psi이어야 한다.
- [0063] 본 명세서에서 에어로졸 캔의 정의는 그의 내부 공간에서 에폭시 수지와 경화제 전구체와 같은 에어로졸 페인트 및 접착제 시스템의 적어도 일부가 장기간의 보관 기간 동안 혼합물로 공존하는 에어로졸 캔을 의미한다.
- [0064] 본 명세서에서 페인트는 프라이머, 언더코트, 마감코트, 탑코트, 유색 탑코트, 바니쉬 또는 래커를 의미한다.
- [0065] 본 발명에서 경화제 또는 에폭시 경화제는 이민, 에나민, 알디민 및/또는 만니히 염기와 같은 경화제 전구체와 물과 반응하여 생성되는 아민과 같은 에폭시 수지의 경화제로서 기능할 수 있는 화합물을 의미한다. 본 발명의 경화제는 원하는 코팅층, 즉 페인트 또는 접착제를 형성하기 위하여 에폭시 수지와 반응할 수 있다.
- [0066] 본 발명에서 경화제 전구체 또는 에폭시 경화제 전구체는 (에폭시) 경화제, 즉 화학 반응을 통해 생성되는 적절한 아민을 포함하는 경화제를 생성할 수 있는 화합물을 의미한다.
- [0067] 본 발명에서 약산은 용액 내로 그의 일부 수소 원자만을 방출하는, 불완전하게 해리되는 산을 의미한다.
- [0068] 에어로졸 제제는 에어로졸 캔 내에 포장되기 전에 에어로졸 제제 성분을 건조시키거나 상기 제제 성분들을 준비하거나 상기 캔을 채울 때 질소 등의 불활성 기체 분위기에서 진행할 필요 없이 대기 조건에서 제조될 수도 있다. 심지어 경화제 전구체를 구성하는 성분들이 캔 내부 제제에 수분을 공급할 수 있는 공업용 또는 산업용인 경우에도 사용될 수 있다.
- [0069] 통상의 단일 챔버 에어로졸 캔 내에 에폭시 수지와 에폭시 경화제 전구체, 약산 및 하나 이상의 추진제를 포함하는 안정한 혼합물이 에어로졸 제제로서 포장된다. 에폭시 수지와 경화제 전구체를 포함하는 상기 에어로졸 제제가 캔에서 분사되어, 기체 또는 공기 중에 부유하는 미립자 구름이 형성되어 대기중의 물(수분)을 흡수한다. 상기 물의 흡수는 이민, 에나민, 알디민 및/또는 만니히 염기 화합물과 같은 경화제 전구체에 영향을 미치게 된다. 대기에 존재하는 물의 양이 상대적으로 많으므로, 상기 경화제 전구체가 수화되어 에폭시 바인더와 반응하여 가교 필름을 형성하게 될 아민을 생성한다. 이는 다른 페인트/접착제 관련 성분과 함께 최종 생성물(페인트)을 형성하고, 최종 생성물은 접착제, 유색 탑코트, 바니쉬, 래커, 프라이머, 또는 투명 코팅일 수 있다.
- [0070] 상기 아민 화합물과 에폭시 수지의 반응은 에어로졸 캔 외부에서 일어나므로, 캔 내부의 제제는 안정하게 유지된다. 캔 내부의 압력이 외부의 압력보다 높으므로, 공기중의 수분이 추가적으로 캔 내부로 유입되지 않는다.
- [0071] 상기 제제가 캔 내부에서 안정하게 유지되므로, 상기 2성분 에어로졸 제제는 한번에 원하는 만큼만 사용될 수 있다. 즉, 상기 제제는 캔 내부에서 안정하게 유지되므로, 전체 제제가 한번에 모두 사용될 필요가 없다. 상기 제제를 함유하는 캔의 유통 기한은 적어도 1년이고, 3년 또는 그 이상이 될 수도 있다. 더욱이, 상기 제제를 함유하는 에어로졸 캔은 기존의 방법들처럼 먼저 별도로 경화제와 바인더를 혼합할 필요가 없기 때문에 사용이 쉽

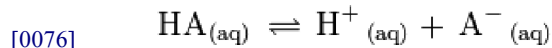
고 빠르다.

[0072] 보호 가스 또는 예비 건조 단계를 필요로 하지 않으므로 상기 제제 및 상기 제제를 함유하는 캔의 제조는 기본적으로 단순하다. 상기 제조는 일반적인 혼합 및 캔 충전 기술을 사용하여 대기 조건에서 실행될 수 있다.

[0073] 대기 조건이란 보통의 산업 환경에서 상기 제제의 제조 시점의 전형적인 환경 조건, 온도, 압력, 및 습도를 의미한다.

[0074] 상기한 바와 같이 약산은 용액에 일부 수소 원자만을 방출하는, 불완전하게 해리되는 산을 의미한다.

[0075] 따라서, 강산보다 수소 이온을 덜 내놓을 수 있다. 약산은 수용액에서 어느 정도까지만 이온화된다. 약산을 일반식 HA로 표시하면, 수용액 내에서 상당한 양의 해리되지 않은 HA가 남아있다. 약산은 수용액에서 다음과 같이 해리된다:



[0077] 약산의 세기는 평형 상수 또는 해리 백분율(percentage)로 나타내질 수 있다. 반응물과 생성물의 평형 농도는 산 해리 상수 K_a 와 관련된다:

[0078]
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

[0079] K_a 값이 클수록 더 많은 H^+ 의 생성에 유리하고, 용액의 pH가 낮아진다. 약산의 K_a 는 일반적으로 1.8×10^{-16} 내지 $1.8 \times 10^{55.5}$ 사이의 범위를 갖는다. 실용적 목적으로, 해당 로그 상수 pK_a 를 사용하는 것이 편리하다.

[0080]
$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

[0081] 약산은 일반적으로 수용액에서 약 -2 내지 12 범위의 pK_a 값을 갖는다.

[0082] 어떤 면에서, 본 발명은 단일 챔버 에어로졸 캔과 같은 에어로졸 캔에 적합한 2성분 에어로졸 제제를 제공한다. 자연스럽게, 복수 챔버 캔 역시 사용할 수 있으며, 하나의 케이스에 에폭시 수지 및 경화제 전구체를 포함하는 페인트 형성 화학물질들,

[0083] - 약산 및 혼합물을 형성할 수 있는 용매를 포함할 수 있고;

[0084] 상기 성분들은 상기 캔이 일단 사용되면 서로 접촉하게 된다.

[0085] 보다 구체적으로, 본 발명은 적어도 하나의 에폭시 수지 및 적어도 하나의 경화제 전구체 및 적어도 하나의 추진제를 포함하는 페인트 형성 화학물질들을 포함하는 2성분 에어로졸 제제를 제공한다. 상기 제제는 해리 상수 pK_a 가 1.2 내지 5.2의 범위인 적어도 일부의 약산을 포함한다.

[0086] 일 실시예에서 상기 약산은 상기 제제의 평형이 효과적으로 상기 경화제 전구체 측에 유리하게 유지되도록 3 내지 5의 범위의 해리 상수 pK_a 를 갖는 그룹에서 선택된다.

[0087] 다른 실시예에서 상기 약산은 저장 안정성과 사용시 기능성을 최적화하도록 4.2 내지 4.9의 범위의 해리 상수 pK_a 를 갖는 그룹에서 선택된다.

[0088] 자연스럽게, 약산의 사용량 뿐 아니라 약산의 종류가 상기 제제의 특성에 영향을 줄 수 있다.

[0089] 본 발명의 제제에서, 상기 에폭시 수지는 상기 캔 내부의 혼합물 상태에서 상기 경화제 전구체 또는 상기 약산과 실질적으로 반응하지 않는다.

[0090] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 노볼락 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 글리시딜아민 에폭시 수지, 및 그들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다.

[0091] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시 수지이다. 상기 비스페놀 A 에폭시 수지는 에피클로로하이드린과 비스페놀 A의 반응에 의해 생성된다. 예를 들어, 가장 단순한 비스페놀 A 에폭시 수지는 비스페놀 A 글리시딜 에테르(DGEBA)를 생성하기 위해 2몰의 에피클로로하이드린과 1몰의 비스페놀 A를 반응시켜서 생성된다. 에피클로로하이드린에 대한 비스페놀 A의 비율을 증가시키면 분자량이 더 큰 에폭시 그룹(글리시딜 그룹으로도 지칭함)을 갖는 폴리에스테르가 생성된다. 이 바인더는 특히 일반적인 조건에 적합하다. 이는 수분

저항성과 화학물질 저항성이 우수하고 유연한 코팅을 제공한다.

- [0092] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 비스페놀 F 에폭시 수지이다. 상기 비스페놀 F 에폭시 수지는 비스페놀 A와 비슷하게 에피클로로하이드린과 비스페놀 F의 반응에 의해 생성된다. 이 바인더는 비스페놀 A 에폭시 수지에 비해 특히 낮거나 높은 pH 범위에서 화학물질 저항성이 우수하다.
- [0093] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 노볼락 에폭시 수지이다. 상기 노볼락 에폭시 수지는 페놀을 포름알데히드와 반응시키고 에피클로로하이드린으로 글리시딜화하여 생성된다. 특히 적절한 노볼락 에폭시 수지의 예로는 에폭시 페놀 노볼락(EPN)과 에폭시 크레졸 노볼락(ECN)이 있다. 이들은 높은 화학물질 저항성과 온도 저항성을 제공한다. 형성된 필름은 에폭시 그룹 함량이 증가할수록 유연성이 감소한다.
- [0094] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 지방족 에폭시 수지이다. 지방족 에폭시 수지는 글리시딜 에폭시 수지와 지환식 에폭사이드를 포함한다. 이 물질들은 희석제로도 기능할 수 있다. 이들은 상기한 1차 수지들에 대한 보조 수지로 적용되는 것이 바람직하다.
- [0095] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 글리시딜 에폭시 수지이다. 상기 글리시딜 에폭시 수지는 에피클로로하이드린과 지방족 알코올 또는 폴리올이 반응하여 글리시딜 에테르를 생성하거나 지방족 카르복시산과 반응하여 글리시딜 에스테르를 생성하는 것에 의해 생성된다. 바람직한 글리시딜 에폭시 수지의 예로는 도데칸을 글리시딜 에테르, 헥사하이드로프탈산의 디글리시딜 에스테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르가 있다. 이 화합물들의 목적은 저점도를 갖는 반응성 희석제를 제공하는 것이다. 바람직하게는, 이들 화합물은 상기 1차 수지들과 함께 상기 반응의 균형을 맞추기 위한 보조 바인더로 사용된다. 일반적으로 이들의 반응 속도는 상기 1차 수지들보다 현저히 낮다.
- [0096] 일 실시예에서 상기 에폭시 수지는 지환식 에폭사이드이다. 상기 지환식 에폭사이드는 분자 내에 하나 이상의 지환식 고리를 가져 옥시란 고리가 융합될 수 있다. 상기 지환식 에폭사이드는 사이클로-올레핀과 과산화 아세트산과 같은 과산(peracid)의 반응에 의해 생성된다. 바람직한 지환식 에폭사이드의 예로는 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트가 있다. 이 화합물들의 목적은 저점도를 갖는 반응성 희석제를 제공하는 것이다. 이들의 반응 속도는 상기 1차 수지들보다 낮다.
- [0097] 일 실시예에서 상기 에폭시 수지는 글리시딜아민 에폭시 수지이다. 상기 글리시딜아민 에폭시 수지는 방향족 아민이 에피클로로하이드린과 반응하여 생성된다. 바람직한 글리시딜아민 에폭시 수지의 예로는 트리글리시딜-p-아미노페놀 및 N,N,N,N-테트라글리시딜-4,4'-메틸렌비스 벤질아민이 있다. 이들은 체인 안에 아주 많은 에폭시 그룹을 가지기 때문에 매우 높은 온도 저항성 코팅 및 매우 높은 반응성을 제공한다.
- [0098] 일 실시예에서 서로 다른 1차 수지들과 보조 수지들 및 선택적인 용매들에서 선택된 조합이 상기 용매의 선형적이고 지속적인 증발을 보장하고, 코팅 형성 및 원하는 물성 발현을 강화하기 위해 사용된다.
- [0099] 상기한 광범위한 다양한 에폭시 수지가 산업적으로 생산되고 상업적으로 이용 가능하다.
- [0100] 에폭사이드 함량은 에폭시 수지의 특징적 물성이다. 에폭사이드 함량은 에폭사이드 수(epoxide number), 즉 수지 1kg당 에폭사이드 당량 수(Eq./kg), 또는 환산 중량, 즉 1몰 당량의 에폭사이드를 포함하는 수지의 중량을 g으로 나타낸 것(g/mol)으로 표시된다. 하나의 단위는 다음의 공식에 의해 다른 단위로 변환될 수 있다:
- [0101] $\text{당량(g/mol)} = 1000 / \text{에폭사이드 수(Eq./kg)}$
- [0102] 바람직하게는, 본 발명의 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 에폭시 페놀 노볼락(EPN), 에폭시 크레졸 노볼락(ECN), 도데칸을 글리시딜 에테르, 헥사하이드로프탈산의 디글리시딜 에스테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜 에테르, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카르복실레이트, 트리글리시딜-p-아미노페놀, N,N,N,N-테트라글리시딜-4,4'-메틸렌비스 벤질아민으로 구성되는 그룹에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 에폭시 수지는 비스페놀 A 에폭시 수지 또는 비스페놀 F 에폭시 수지에서 선택된다. 이 두 종류의 바인더의 특성은 아민 생성물에 가장 적합하다. 이들은 또한 고온 저항성 타입의 반응성 희석제의 사용을 가능하게 한다.
- [0103] 일 실시예에서, 상기 에폭시 수지는 100 내지 1500 g/eq, 바람직하게는 120 내지 700 g/eq, 보다 바람직하게는 450 내지 500 g/eq의 당량을 가진다.
- [0104] 다른 실시예에서 상기 에폭시 수지는 2000~2220 mmol/kg의 에폭시기 함량 및 450~500 g/Eq의 에폭시 몰량(molar mass)을 가지는 에폭시이다.

[0105] 일 실시예에서 상기 제제 중량에 대한 에폭시 함량은 18 내지 30%이다. 바람직하게는, 상기 제제 중량에 대한 에폭시 함량은 15 내지 30%이다. 보다 바람직하게는, 상기 제제 중량에 대한 에폭시 함량은 15 내지 23%이다.

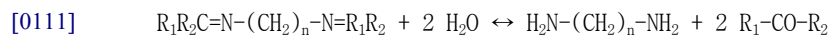
[0106] 본 발명의 에어로졸 제제는 바람직하게는 이민, 에나민, 만니히 염기, 알디민 및 그들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택된 하나 이상의 경화제 전구체를 포함한다.

[0107] 쉬프 염기(Schiff's base)일 수도 있는 이민, 에나민, 알디민 또는 만니히 염기는 물이 없을 때, 예를 들어 건조한 에어로졸 캔 내부와 같은 환경에서 에폭시 수지와 실질적으로 반응하지 않는다. 상기 이민, 에나민, 알디민 및/또는 만니히 염기가 물과 접촉하는 순간 물은 상기 경화제 전구체와 반응하여 반응 생성물로 아민 반응물이 생성된다. 이어서, 생성된 아민 화합물은 경화제로 기능하고 에폭시 수지와 반응하여 코팅을 형성한다.

[0108] 본 발명의 2성분 에어로졸 제제가 에어로졸 캔으로부터 분사되면, 가스 또는 공기 중에 부유하는 입자 구름이 형성되고, 큰 표면적으로 인해 공기중의 수분을 효과적으로 흡수한다. 상기 수분 또는 물은 상기 제제 중의 경화제 전구체와 반응하여 아민 화합물(경화제)을 생성한다. 상기 생성된 아민 화합물은 또 상기 에폭시 수지와 반응한다. 이 반응은 경화(curing) 반응으로 지칭되기도 한다. 그리고, 최종적으로 상기 제제가 분사된 기재 상에 코팅 또는 접착제 층이 형성된다.

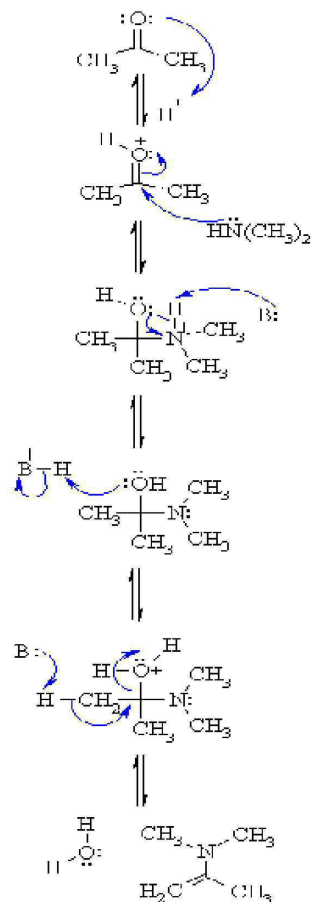
[0109] 화학식 1은, 예를 들어, 이민과 물이 반응하여 아민과 케톤을 생성하는 가역 반응을 나타낸다:

[화학식 1]



[0112] 화학식 2는, 예를 들어, 에나민과 물이 반응하여 아민과 케톤을 생성하는 가역 반응을 나타낸다.

[0113] [화학식 2]



[0114]

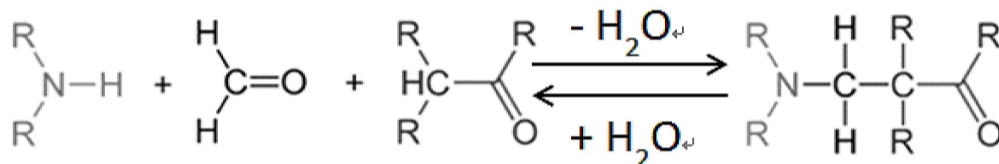
[0115] 만니히 반응은 포름알데히드와 1차 또는 2차 아민 또는 암모니아에 의한 카르보닐 작용기 옆에 위치한 산성 프로톤의 아미노 알킬화로 구성되는 유기 반응이다. 최종 생성물은 만니히 염기로도 알려진 β-아미노-카르보닐 화합물이다. 알디민과 α-메틸렌 카르보닐의 반응은 만니히 반응으로도 간주되는데, 아민과 알데히드 사이에서

이민이 형성되기 때문이다.

[0116] 만니히 반응은 카르보닐 그룹에 대한 아민의 친핵성 첨가 후 스티프 염기로의 탈수 반응의 예이다.

[0117] 화학식 3은, 예를 들어, 만니히 염기와 물이 반응하여 아민과 케톤이 생성되는 가역 반응을 나타낸다.

[0118] [화학식 3]



[0119]

[0120] 본 발명에서, 이민, 에나민, 알디민 및 만니히 염기는 이들이 물과 반응하여 아민을 생성하도록 선택된다. 그리고, 상기 이민, 에나민, 알디민 및 만니히 염기는 에어로졸 캔 내부의 에폭시 수지 또는 다른 성분들과 실질적으로 반응하지 않도록 선택된다.

[0121] 일 실시예에서, 상기 생성된 아민은 1차, 2차 또는 3차 아민이다.

[0122] 일 실시예에서, 상기 생성된 아민은 단일, 이중 또는 다중 작용화 아민이다.

[0123] 일 실시예에서, 상기 생성된 아민은 지방족, 지환족 또는 방향족 아민이다.

[0124] 바람직한 아민은 이중 및 다중 작용화 1차 아민이다. 상기 이중 및 다중 작용화 1차 아민은 에폭시 수지의 에폭사이드 그룹과 반응하여 하이드록실 그룹 및 2차 아민을 생성한다. 상기 2차 아민은 다시 에폭시 그룹과 반응하여 3차 아민과 추가의 하이드록실 그룹을 생성한다.

[0125] 일 실시예에서, 상기 이민은 에틸렌디아민과 메틸이소부틸 케톤; 디에틸케톤-기반 디-이민, 바람직하게는 N,N'-디(1-에틸프로필리덴)-m-크실릴렌디아민, 또는 그들의 혼합물의 반응 생성물이다. 에틸렌디아민 및 m-크실릴렌디아민은 버나드셀 및 블러싱(blushing)과 같은 부작용이 없는 에폭시 코팅을 위한 우수한 경화제이다. 상기 이민의 수화 이후 생성되는 용매는 상기 반응 생성물과 혼합될 수 있다. 아민 수소당량(AHEW)값은 바인더의 약 1:10의 사용량 범위를 가진다.

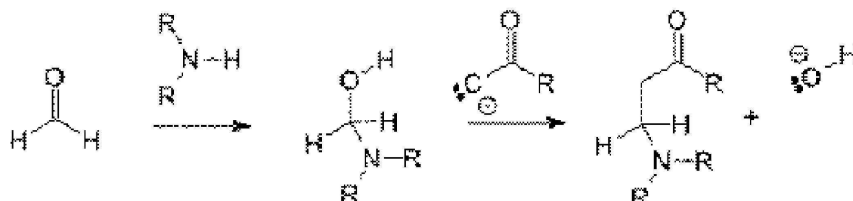
[0126] 다른 실시예에서 에나민은 3,3,5-트리메틸사이클로헥사논과 2차 디아민의 반응 생성물; 이소포론디아민과 메틸이소부틸 케톤의 반응 생성물; N,N-비스(1,3-디메틸부틸리덴)에틸렌디아민이다. 상기 디아민들은 모노아민에 비해 높은 반응성을 가지고, 따라서 경화가 더 빨리 진행되므로 더 단단하고 덜 유연한 필름이 형성되게 된다.

[0127] 일 실시예에서 알디민은 알데히드와 암모니아 또는 1차 아민의 축합에 의해 생성되는 일반식 RCH-NH 또는 RCH-NR' 로 표시되는 임의의 쉬프 염기일 수 있다. 바람직한 알디민은 N-부틸-2-(1-에틸렌틸)-1,3-옥사졸리딘 또는 3-옥사졸리딘에탄올, 2-(1-메틸에틸)-, 3,3-카르보네이트이다.

[0128] 광범위한 이민 및 만니히 염기들이 상업적으로 이용 가능하다. 또한 에나민과 알디민들이 상업적으로 이용 가능하다. 적절한 이민들, 에나민들, 알디민들 및 만니히 염기들이 알려진 방법으로 합성될 수도 있다.

[0129] 일 실시예에서, 화학식 4에 나타나 있듯이, 만니히 염기는 메틸에틸 케톤과 같은 유기 용매에 용해된 약산 분위기에서 포름알데히드와 같은 알데히드 및 디에탄올 아민과 같은 2차 아민의 반응 생성물이다:

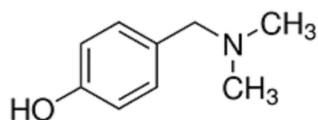
[0130] [화학식 4]



[0131]

[0132] 또 다른 실시예에서 만니히 염기는 화학식 5에 나타나 있듯이 활성 성분으로서 디메틸아미노메틸페놀을 갖는 Ancamine 1110(Airproducts)이다:

[0133] [화학식 5]



[0134]

[0135] 또 다른 실시예에서, 만니히 염기는 다우사에서 상업적으로 이용가능한 D.E.HTM613, D.E.HTM614, D.E.HTM615, D.E.HTM618, D.E.HTM619 및 D.E.HTM620 또는 그들의 혼합물에서 선택될 수 있다.

[0136] 상기 경화제 전구체에 대한 상기 에폭시 수지 바인더의 중량비는 상기 바인더의 에폭시 몰량 및 상기 경화제 전구체의 당량, 상기 경화제 전구체의 아민 함량을 기반으로 한다. 경화제의 양은 +/- 10%로 달라질 수 있다.

[0137] 일 실시예에서 바람직한 에폭시 수지 및 경화제 전구체의 사용시, 상기 경화제 전구체에 대한 상기 에폭시 수지의 중량비는 8:1 내지 15:1, 바람직하게는 9:1 내지 12:1, 보다 바람직하게는 10:1 내지 11:1이다.

[0138] 일 실시예에서 상기 에폭시 수지는 450~500의 에폭시 몰량을 갖는 에폭시 바인더이고, 상기 경화제 전구체는 에틸렌디아민과 메틸이소부틸 케톤의 반응 생성물이다.

[0139] 본 발명의 2성분 에어로졸 제제는 때때로 희석제로 지칭되기도 하는, 적어도 하나의 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매의 기능은 상기 에폭시 수지 및 경화제 전구체의 점도를 낮추는 것이다. 상기 용매의 종류와 양은 상기 에폭시 수지 및 경화제 전구체 혼합물의 점도는, 상기 혼합물이 일반적인 에어로졸 캔으로부터 추진제의 도움을 받아 적절하게 분사되기에 충분한 정도가 되도록 선택된다.

[0140] 상기 용매는 바람직하게는 케톤들, 아세테이트들, 글리콜 에테르들, 방향족 용매들, 지방족 용매들 또는 그들의 혼합물들로 구성된 그룹에서 선택된다. 더 바람직하게는, 상기 용매는 디메틸 케톤, 메틸이소부틸 케톤, 메틸에틸 케톤, 크실렌, 1-메톡시-2-프로판올, 디-프로필렌글리콜 메틸에테르 사이클로 헥사논, 또는 그들의 혼합물이다.

[0141] 상기 제제의 액상 점도는 20℃, 대기 조건에서 측정되어, 바람직하게는 50 내지 300 cSt, 더 바람직하게는 50 내지 150 cSt이다. 상기 액상은 상기 에폭시 수지 및 경화제 전구체, 선택적으로 상기 용매의 혼합물을 의미한다.

[0142] 추진제는 해당 기술 분야에서 알려진 적절한 임의의 추진제일 수 있다. 바람직하게는, 상기 추진제는 디메틸에테르, 프로판, 부탄, 이소부텐, 질소, 산화이질소, 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 또는 그들의 혼합물에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 상기 추진제는 디메틸에테르이다.

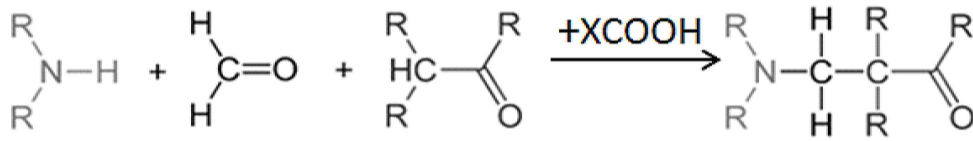
[0143] 상기 2성분 에어로졸 제제는 색소, 염료, 경화 촉진제와 같은 어떤 추가의 적절한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 바람직한 색소 및 염료는 산화철(II), 산화철(III), 파탈로 그린(phthalocyanine green), 산화 티타늄(II), 및 카본 블랙이다.

[0144] 에폭시 수지, 이민, 에나민, 알디민 및 만니히 염기, 용매, 추진제 및 임의의 추가의 첨가제는 일반적으로 완전 무수물일 필요가 있다. 본 발명에서는, 제제에 약산을 첨가하기 때문에, 상기 요건이 엄격하게 요구되지는 않는다. 상기 전구체들은 적절하게 무수물일 수 있으나, 본 발명의 제제는 어느 정도의 수분 함유를 용인할 수 있다.

[0145] 일 실시예에서, 상기 제제는 물을 더 포함할 수 있다. 물의 함량은 바람직하게는 2500ppm 미만, 보다 바람직하게는 2000ppm 미만, 일반적으로 600ppm 미만이다. 수분 분위기에서 주위 대기로부터 제제에 포함되는 수분 함량은 온도와 상대 습도에 따라 250ppm까지 될 수 있다. 반면에, 다양한 등급의 전구체는 어떠한 전처리 없이도 훨씬 더 많은 수분을 함유할 수 있는데, 예를 들면 2000ppm까지 함유할 수 있다.

[0146] 본 발명자들은 아민과 케톤을 생성하는 물과의 가역적 만니히 염기 경화제 전구체 반응이 상기 반응 혼합물에 약산을 첨가함으로써 조절될 수 있다는 사실을 발견했다. 화학식 6의 반응(22a)에 나타난 것처럼, 카르복시산 또는 카르보닐산과 같은 약산의 존재 하에서, 상기 반응의 평형은 경화제 전구체 측으로 이동된다:

[0147] [반응(22a)]



[0148]

[0149] 이와 같이, 상기 반응의 평형은 아민 생성이 아닌 경화제 전구체의 존재에 유리하다. 상기 약산의 첨가량과 종류를 조절함으로써 아민 생성 반응의 평형이 상기 경화제 전구체의 존재에 유리하도록 조절될 수 있다. 약산의 양은 해당 산의 pKa 값에 따라 달라진다.

[0150] 물의 양이 현저하게 증가하면, 즉, 75~100 마이크로미터의 아주 작은 입자 크기를 가지는 에어로졸 분사 체제로부터 분사된 액적이 대기 환경에 노출되어 대기 수분과 접촉하면, 상기 평형은 최종적으로는 아민 생성에 유리하게 이동될 것이다. 또한, 상기 약산의 기화에 의해 상기 반응은 상기 바인더의 에폭시 그룹과의 반응을 강화하는 아민의 생성에 보다 유리하게 될 것이다.

[0151] 바람직하게는, 상기 약산은 카르복시산과 카르본산 중 하나이다.

[0152] 일 실시예에서, 적용될 수 있는 약산은 포름산(메탄산) HCOOH (pKa=3.8), 아세트산(에탄산) CH_3COOH (pKa=4.7), 프로피온산(프로판산) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (pKa=4.9), 부티르산(부탄산) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (pKa=4.8), 발레르산(펜탄산) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (pKa=4.8), 카프로산(헥산산) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (pKa=4.9), 옥살산(에탄디산) $(\text{COOH})(\text{COOH})$ (pKa=1.2), 락트산(2-하이드록시프로판산) $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ (pKa=3.9), 말산(2-하이드록시부탄디산) $(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CHOH}(\text{COOH})$ (pKa=3.4), 시트르산(2-하이드록시프로판-1,2,3-트리카르복시산) $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2(\text{COOH})$ (pKa=3.1), 벤조산(벤젠 카르복시산 또는 페닐메탄산) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (pKa=4.2) 또는 카르본산(하이드록시메탄산) OHCOOH 또는 H_2CO_3 (pKa=3.6)을 포함한다. 바람직하게는, 상기 약산은 아세트산, 벤조산, 프로피온산 또는 그들의 혼합물이며, 이는 상기 화합물들이 본 발명의 바람직한 경화제 전구체에 가장 효과적인 약산들이기 때문이다.

[0153] 일 실시예에서 상기 약산은 높은 pKa 값을 갖는 프로피온산이다.

[0154] 다른 실시예에서 상기 약산은 아세트산이다. 아세트산은 분사시 쉽게 기화되는 휘발성 액체라는 장점을 가지고 있다.

[0155] 또 다른 실시예에서 상기 약산은 벤조산이다. 이 산은 고체상이어서 제조 과정에서 취급이 용이하다.

[0156] 상기 산의 pKa 값에 따라 산의 양이 달라지는데, pKa 값이 클수록 더 적은 양의 산이 필요하다.

[0157] 바람직하게는, 본 발명의 제제에 첨가되는 상기 약산의 양은 상기 2성분 에어로졸 제제의 중량비로 0.1 내지 10%(w/w), 보다 바람직하게는 0.2 내지 5.0%이다. 사용되는 약산의 양은 산의 종류, 그의 pKa 값, 및 선택된 경화제 전구체에 따라 달라진다.

[0158] 일 실시예에서 본 발명에 따른 상기 제제는 120~800 당량, 바람직하게는 475 당량을 갖는 8~45중량%, 바람직하게는 약 20중량%의 에폭시 바인더, 바람직하게는 비스페놀 에폭시 바인더; 1.5~35중량%, 바람직하게는 약 3.2중량%의 경화제, 바람직하게는 이소포론디아민과 메틸이소부틸 케톤의 반응 생성물; 10~30중량%, 바람직하게는 약 18.3중량%의 용매, 바람직하게는 1-메톡시-2-프로판올; 10~30중량%, 바람직하게는 약 16.8중량%의 추가 용매, 바람직하게는 부탄-2; 0.5~3중량%, 바람직하게는 약 1.7중량%의 약산, 바람직하게는 아세트산; 25~45중량%, 바람직하게는 약 40중량%의 추진제, 바람직하게는 디메틸에테르를 포함한다. 상기 조성물은 연료, 내수성 및 내화확성의 투명 코트를 형성하는 데 특히 적합하다.

[0159] 나아가, 본 발명은 상기한 2성분 에어로졸 제제를 제조하되, 상기 제제가 대기 조건에서 제조되는 방법을 제공한다. 또한 2성분 에어로졸 제제가 단일 챔버 에어로졸 캔에 저장될 때 저장 안정성과 유통기한을 증가시키는 방법을 제공한다.

[0160] 대기 조건은 온도와 습도에 따라 그 양이 달라지는 증기와 전구체 물질들에서 유래하는 물을 일반적으로 포함하는 보통의 환경 조건을 의미한다.

- [0161] 일반적으로, 상기 산 없이 무수물 전구체를 사용하는 무수 조건에서 제조되었을 때 안정성은 약 몇 주 또는 몇 달이다. 특히, 미량의 물이 캔 안에 남아있으면 상기 제제의 안정성은 급격히 저하된다. 본 발명의 제제는 최소 1년 이상 안정하고, 적절한 전구체 선택이 적어도 최대 3년간 안정하다. 상기 캔은 저장 안정성 저하 없이 수 회 재사용이 가능할 수 있다.
- [0162] 또한, 본 발명의 방법에서 상기 제제의 제조는 대기 조건에서 수행되어 보호 기체 또는 건조제를 적용할 필요가 없으므로 상기 제조 공정이 상당히 단순화된다. 과잉 수분 오염을 방지하기 위한 질소 분위기가 필요하지 않다. 본 발명에 따른 제조 방법은 적절한 미량의 약산을 첨가하는 것에 의해 단지 약한 산성 제제가 형성되므로 경화제 전구체와 수분의 즉각적인 반응이 방지된다.
- [0163] 일 실시예에서 본 발명의 제제는 우선 에폭시 수지 및 경화제 전구체를 포함하는 코팅 형성 화학물질을 해리 상수 pK_a 값이 1.2 내지 5.2의 범위에 있는 약산과 혼합하는 것에 의해 제조된다. 수득된 혼합물은 단일 챔버 캔에 넣어지고, 이후 추진제가 상기 캔 내에 도입되고, 상기 캔이 밀봉되어 사용 준비된다.
- [0164] 일 실시예에서, 상기 코팅 형성 화학물질은 보조 수지 또는 용매를 포함하고, 상기 약산은 상기 용매, 보조 수지 또는 그들의 혼합물에 먼저 용해되고, 그 후에 적어도 하나의 수지 형성제(resin builder), 즉 1차 수지가 이 혼합물에 도입된 후 하나 이상의 경화제 전구체가 여기에 도입된다.
- [0165] 일 실시예에서, 상기 용매들(하나가 아니라면)은 먼저 서로 혼합된다. 이후 상기 산이 상기 용매들에 도입되어 혼합된다. 상기 1차, 및 선택적으로, 상기 보조 수지 형성제(들)이 상기 혼합물에 도입된 후 경화제 전구체(들)이 도입된다.
- [0166] 바람직하게는, 상기 코팅 형성 화학물질들의 모든 화합물이 상기 제제에 도입된 이후 캔에 넣어 밀봉하기 전에 단시간, 예를 들어 제제 1000L당 15분동안 혼합된다. 가능하다면 대기중에 필요 이상 노출되는 것은 회피하는 것이 좋다.
- [0167] 더 나아가, 본 발명은 상기한 2성분 에어로졸 제제를 포함하는 에어로졸 캔을 제공한다.
- [0168] 상기 에어로졸 캔, 스프레이 캔 또는 에어로졸 스프레이 캔으로도 지칭되는, 상기 기계적 용기는 해당 분야에서 알려진 기존의 에어로졸 캔 중 어느 하나가 될 수 있다. 바람직하게는, 상기 에어로졸 캔은 하나의 단일 챔버를 가지는 기존의 에어로졸 캔이다.
- [0169] 상기 에어로졸 캔은 2성분 에어로졸 제제에 일반적으로 사용되는 2챔버 에어로졸 캔일 수 있다. 상기 2챔버 에어로졸 캔에 상기 경화제 전구체가 하나의 챔버, 상기 에폭시 수지가 별도의 챔버에 수용될 수 있다. 이 경우 상기 경화제 전구체 및 에폭시 수지는 약산 분위기가 조성된 상기 캔 내부의 하나의 공간에서 만나게 된다. 한 공간에 있는 경화제 전구체와 에폭시 수지는 상기 공간에서 에폭시 경화제 화합물을 생성하지 않고 장기간 유지될 수 있다.
- [0170] 하나의 챔버를 갖는 에어로졸 캔에서 상기 제제의 모든 성분들이 같은 챔버 내에 위치한다. 단일 챔버 에어로졸 캔의 예로는 수직벽(straight-wall) 캔, 주둥이가 있는(necked-in) 캔이 있다.
- [0171] 에어로졸 캔의 소재는 메탈 기반으로, 예를 들어 알루미늄이나 주석 판으로 제조될 수 있다.
- [0172] 지름, 높이, 내용량, 테두리 두께 및 압력 등이 다양한 에어로졸 캔이 상업적으로 이용 가능하다. 형태에 관해서는, 폭넓은 범위의 다양한 종류가 있다.
- [0173] 특례 규정들이 특히 금속인 에어로졸 캔에 적용된다. 이 특례 규정들은 해당 분야의 기술자에게 잘 알려져 있다. 이 특례 규정들은, 예를 들어 에어로졸 캔의 총 용량, 에어로졸 캔의 압력, 액상의 부피 등을 정의한다.
- [0174] 이러한 특례 규정의 일례로, 유럽에는, 단순한 압력 용기(2009/105/EC), 이동 가능한 압력 장비(99/36/EC), 에어로졸 디스펜서(75/324/EEC)와 관련된 취급 규정과 함께 압력 위험의 대상이 되는 장비에 대한 유럽 수준의 적법규정인 “압력 장비 규정” (97/23/EC)이 있다.
- [0175] 에어로졸 캔은, 예를 들어 독일의 G. Staehle GmbH u. Co. KG 사로부터 구입할 수 있다.
- [0176] 일 실시예에서 상기 에어로졸은 추가로 하나 이상의 믹싱볼(mixing balls), 바람직하게는 두 개의 믹싱볼을 더 포함하여 상기 캔을 분사 전에 흔들 때 상기 2성분 에어로졸 제제의 혼합을 개선할 수 있다. 셰이킹 볼 또는 콩(peas)으로도 불리는 상기 믹싱볼은 당 분야에서 잘 알려져 있고, 일반적으로 사용된다.
- [0177] 본 발명의 상기 2성분 에어로졸 제제는 알려진 방법으로 에어로졸 캔 내에 포장된다.

- [0178] 일 실시예에서, 우선 에폭시 수지, 약산 및 용매가 서로 혼합된다. 선택적으로 컬러 페이스트 또는 다른 첨가제들이 상기 혼합물에 첨가되고 계속 혼합된다. 상기 경화제 전구체가 상기 혼합물에 첨가되고 계속 혼합된다. 수득된 혼합물은 액체 충전 기계로 단일 챔버 에어로졸 캔에 충전된다. 셰이킹 볼이 추가될 수 있고, 밸브가 상기 캔에 올려져 캔을 가린체(clinch)한다. 상기 캔은 마지막으로 상기 밸브를 통해 적절한 양의 액화 추진제로 채워진다. 액추에이터가 상기 밸브에 올려져 상기 캔은 사용 준비가 된다. 모든 단계는 대기 조건에서 수행된다.
- [0179] 상기 밸브는 당 분야에서 사용되는 일반적인 에어로졸 캔 밸브 중 어느 하나일 수 있다. 적절한 에어로졸 캔 밸브가 예를 들어 독일의 Aptar GmbH사에서 구입 가능하다.
- [0180] 상기 액추에이터는 당 분야에서 사용되는 일반적인 액추에이터 중 어느 하나일 수 있다. 적절한 액추에이터는 상업적으로 이용할 수 있다. 이러한 액추에이터의 예로는 독일 Aptar GmbH사의 Aptar W2AX가 있다.
- [0181] 상기 약산의 적용에 더해서, 불필요한 수분 오염을 방지하기 위하여 에어로졸에 상기 제제를 혼합하고 충전하는 사이의 시간을 최대한 짧게 할 필요가 있다.
- [0182] 일 실시예에서 상기 전구체 화학물질은 상기 제제에 적용되기 전에 잉여의 수분을 제거하기 위한 처리가 수행될 수 있다.
- [0183] 에어로졸 캔에서 상기 2성분 에어로졸 제제가 분사될 때 상기 경화제 전구체가 효과적으로 물과 반응하여 아민을 생성하기 위하여 주위 환경에 습도와 같은 충분한 양의 물이 존재하여야 한다.
- [0184] 바람직하게는, 분사시 주위 온도는 상기 2성분 에어로졸 제제가 분사되기 충분한 점도를 가질 수 있는 온도여야 한다. 더 바람직하게는, 상기 온도는 10 내지 50℃, 가장 바람직하게는 15 내지 35℃, 더 바람직하게는 17 내지 27℃이다.
- [0185] 일 실시예에서 상기 2성분 에어로졸 제제는 수중에서 사용된다. 상기 캔 내부 압력은 주변 압력을 극복할 수 있도록 조절된다. 코팅될 표면에 분사된 페인트가 충분히 접촉되도록 바람직하게는 배수 첨가제가 사용된다.
- [0186] 상기 에폭시 수지 및/또는 형성된 아민 화합물은 상온에서 경화된다. 일 실시예에서 75℃까지의 온도에서 가열됨으로써 상기 경화가 촉진된다.
- [0187] 상기 에어로졸 제제가 에어로졸 캔으로부터 분사될 때 분사 형태는 분사된 표면에 필름을 형성하는 에어로졸 방울의 미세한 미스트 형태이다. 상기 분사 형태는 액추에이터에 따라 팬 스프레이처럼 납작하거나 둥글 수 있다.
- [0188] 일 실시예에서, 상기 분사에 의해 하나의 층이 약 15~20μm이고, 페르소(perso)z) 경도로 적어도 180sec의 경도를 가지는 건조 필름을 형성할 것이다. 상기 코팅층은 15분 후 더스트 건조(dust dry)되고, 30분 후 터치 건조(tough dry)되며, 24시간 후 충분히 경화된다.
- [0189] 보다 구체적으로, 상기에 정의한 에어로졸 캔을 코팅 및 접착제로 사용하는 용도가 제공된다.
- [0190] 일 실시예에서, 본 발명의 상기 2성분 에어로졸 제제 및 그 제조 방법은 투명 코팅을 형성하기 위하여 사용된다.
- [0191] 일 실시예에서, 상기 에어로졸 캔은 언더코트, 마감 코트, 탑코트, 프라이머, 유색 코트, 바니쉬, 래커 또는 접착제의 분사에 사용된다.
- [0192] 상기 에어로졸 캔은 산업용, 차량, 해양, 건설 산업 및/또는 마루 등의 적용 가능한 산업에서 고품질 접착제, 프라이머, 언더코트, 탑코트, 마감코트, 유색 코트, 바니쉬 또는 래커를 분사하는 데 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0193] 하기한 비제한적 예시들은 본 발명을 더 구체적으로 설명한다.
- [0194] **실시예**
- [0195] **실시예 1**
- [0196] 약 625개의 400ml 용량의 에어로졸 캔의 제작을 위한 2성분 에어로졸 제제가 제조되었다.
- [0197] **제제**
- [0198] 성분 1: Epikote 1001-x-75 (크실렌 내 에폭시 수지); 113.7 kg; 네덜란드 Momentive Specialty Chemicals사.

- [0199] 성분 2: Epicure 3502 (경화제 전구체: 에틸렌디아민과 메틸이소부틸 케톤의 반응 생성물); 9.3 kg; 네덜란드 Momentive Specialty Chemicals사.
- [0200] 성분 3: 메틸에틸 케톤; 7.8 kg; 핀란드 Brenntag Nordic Oy사.
- [0201] 성분 4: 크실렌; 23.6 kg; 핀란드 Brenntag Nordic Oy사.
- [0202] 성분 5: 디메틸 에테르; 캔당 96.6 g 첨가; 네덜란드 Dupont de Nemours사.
- [0203] 성분 6: 아세트산, 6,86 g; 약 2 중량%; Taminco
- [0204] 혼합 및 충전
- [0205] 대기 조건에서 200L 배럴에 성분 1, 6, 3 및 4를 순서대로 첨가했다. 상기 혼합물은 (고전단 믹서가 아닌) 일반 믹서에서 15분 미만으로 교반되었다. 성분 2가 상기 혼합물에 첨가되고, 상기 혼합물이 균일하고 분리되지 않을 때까지 추가로 15분간 교반되었다.
- [0206] 내부 코팅이 없는 쓰리피스 양철판 에어로졸 캔(단일 챔버 에어로졸 캔)이 사용되었다. 상기 캔의 크기는: 직경 65mm, 높이 157mm, 내용량 400ml(충부피 520ml)였다. 상기 캔의 제조사는 독일의 G. Staehle GmbH u. Co. KG였다.
- [0207] 두 개의 믹싱볼이 상기 캔에 투입되고, 액체 충전 기계로 성분 1, 6, 3, 4, 및 2를 포함하는 247.1g의 상기 제조된 혼합물로 상기 캔을 충전하였다.
- [0208] 에어로졸 밸브(독일의 Aptar GmbH에서 구매 가능)가 상기 캔에 올려졌다. 상기 밸브의 규격은: Aptar: 컵 양철판, 스템 0.50 mm, 하우징 2.4 mm, VPH 0.45 mm, 내부 가스켓: 클로로부틸, 외부: 가스켓 n-buna sh 85.
- [0209] 상기 밸브가 상기 캔에 가권체되고, 상기 가권체는 Kroeplin사의 가권체 측정 장치에 의해 너비 27.2mm, 깊이 5.10mm로 체크되었다.
- [0210] 상기 닫힌 캔은 액화 추진제 디메틸에테르(성분 5) 96.9g으로 채워진다. 액추에이터(Aptar사의 Aptar W2AX)가 상기 밸브상에 올려지고, 상기 체제로 채워진 상기 캔은 사용 준비가 완료되었다.
- [0211] 시각적 테스트
- [0212] 상기 체제로 된 하나의 크로스 층(cross layer)이 검정 줄무늬가 있는 백색 금속 페인트 카드 상에 분사되었다.
- [0213] 관찰 결과:
- [0214] 상기 층은 18분 후 더스트 건조되었다.
- [0215] 상기 층은 35분 후 터치 건조되었다.
- [0216] Garder ASTM 1544에 의한 투명 코트의 투명도 < 1
- [0217] 하나의 크로스 층을 웨트-인-웨트(wet in wet) 분사 후 드리핑(dripping) 없음
- [0218] 건조 필름 두께
- [0219] 1시간 건조 후 하나의 크로스 층의 필름 두께를 측정하였다. 필름 두께는 BYK사의 BYKO-Test MPOR로 측정되었다. 상기 필름의 두께는 45~50 마이크로미터였다.
- [0220] 경도
- [0221] 10시간, 36시간, 61시간, 120시간 후 경도를 측정하였다. 경도는 BYK사의 펜텔 경도계로 측정되었다. 경도 단위는 쾨니히와 페르소이다.
- [0222] ASTM D 4366 및 DIN EN ISO 1522 표준을 만족하는 방법으로 유리판 상의 75 마이크로미터의 건조 필름의 경도를 측정하였다. 표 1은 상기 경도 측정 결과를 나타낸다.

표 1

| 경과 시간 | 경도 | 단위 |
|-------|-----|-----|
| 10H | 49 | 쾨니히 |
| 10H | 110 | 페르소 |

| | | |
|------|-----|-----|
| 36H | 60 | 코니히 |
| 36H | 160 | 페르소 |
| 61H | 85 | 코니히 |
| 61H | 217 | 페르소 |
| 120H | 135 | 코니히 |
| 120H | 325 | 페르소 |

[0224] 접착력 테스트

[0225] 36시간 및 72시간 후 접착력을 측정하였다. 접착력은 20mm Doly 사이즈를 갖는 PosiTest AT-A(BYK사)로 측정되었다. 75 마이크론의 건조 필름의 접착력을 측정하였다. 상기 Positest는 ASTM D4541/D7234, ISO 4624/16276-1, AS/NZS 1580.408.5를 포함하는 국제 표준을 만족한다.

[0226] 측정된 접착력은 >450 psi였다.

[0227] 광택도

[0228] 60° 각도에서 페인트에 적용되는 일반적인 광택계를 이용하여 측정되었다. 사용된 장비는 Erichsen Picogloss meter 560 MC 였다. 상기 광택계는 ISO 7668, ASTM D 523, DIN 67530, EN ISO 2813 표준을 만족한다.

[0229] 측정된 광택도는 96이었다.

[0230] 덜 투명한 페인트를 위하여 낮은 광택도가 필요한 경우, 수분 제거제가 아닌 소량(예를 들어, 에어로졸 제제 중량의 1.5w/w%)의 일반 소광제를 사용할 수 있다.

[0231] 재사용

[0232] 상기 캔이 2년 후 사용되었다. 상기 제제는 완전히 정상적으로 사용 가능하고 분사 결과물도 처음 제조된 캔과 같았다. 건조 및 건조 필름의 특성은 처음 제조된 캔에서 수행된 테스트 결과값과 같았다.

[0233] 비교예

[0234] 약산을 포함하지 않는 투명 코팅 제제가 다음과 같은 중량%로 제조되었다:

[0235] 밀도: 0.861g/ml

[0236] 내용량: 400ml=344.4g

| | %(w/w) | H ₂ O % | H ₂ O 함량(g) | H ₂ O/400ml 캔(ppm) |
|-------------------|--------|--------------------|------------------------|-------------------------------|
| 바인더 에폭시 | 20 | - | - | |
| blocked 경화제 (케타민) | 2 | - | - | |
| 메틸에틸케톤 | 20 | 0.5% | 0.3444 | 1000 |
| 프로필렌글리콜 메틸 에테르 | 10 | 0.1% | 0.0344 | 100 |
| 아세톤 | 13 | 0.5% | 0.2239 | 650 |
| 디메틸에테르 | 35 | 0.05% | 0.0603 | 350 |
| 전체 | 100 | | 0.663g | 1925 ppm |

[0237]

[0238] 상기 제조된 제품은 유통 기한이 2주 미만이었다.

[0239] 실시예 2

[0240] 상기 비교예와 유사하게, 약산을 포함하는 투명 코팅 제제가 다음과 같은 중량%로 제조되었다.

[0241] 밀도: 0.861g/ml

[0242] 내용량: 400ml=344.4g

| | %(w/w) | H ₂ O % | H ₂ O 함량(g) | H ₂ O/400ml 캔(ppm) |
|----------------------|--------|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| 바인더 에폭시 | 20 | - | - | |
| blocked 경화제 (케타민) | 2 | - | - | |
| 메틸에틸케톤 | 20 | 0.5% | 0.3444 | 1000 |
| 프로필렌글리콜 메틸 에테르 | 10 | 0.1% | 0.0344 | 100 |
| 아세트산 | 1.7 | - | - | - |
| 아세톤 | 13 | 0.5% | 0.2239 | 650 |
| 디메틸에테르 | 33.3 | 0.05% | 0.0573 | 350 |
| 전체 | 100 | | 0.6148g | 1916 ppm |

[0243]

[0244] 1.7%(w/w)의 아세트산의 첨가는 상기 제제의 제조 및 테스트에 영향을 미치지 않았다. 상기 캔은 45℃의 오븐에서 3개월간 에이징(aged)되었다. 이전의 경험에서 에이징 시뮬레이션은 안정성 손실을 가속하기 위해 사용될 수 있음이 알려져 있다. 45℃에서 3개월은 25℃에서 3년 이상의 유통기한에 해당한다.

[0245] 실시예 3~8

[0246] 사용 성분 물질들을 제외하고는 실시예 1과 유사하게 추가의 제제들이 제조되었다. 표 2는 상기 테스트된 화학 물질들 및 화학 성분들의 리스트를 나타낸다.

[0247] 상기 액상 제조 및 에어로졸 캔 충전은 실시예 1의 설명과 유사하게 진행되었다.

[0248] 상기 테스트 결과는 약 5%의 차이 내에서 실시예 1에서와 같았다. 이는 원하는 순간에 재사용될 수 있고, 약 3년의 유통기한을 갖는 우수한 고품질 에어로졸 캔이 제조될 수 있음을 의미한다.

표 2

[0249]

| | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 | 실시예 5 | 실시예 6 | 실시예 7 | 실시예 8 |
|-------|---------------------------|---|--|---|--|---|---|
| 성분 1: | 비스페놀 A 에 폭시 수지 | 비스페놀 A 에 폭시 수지 | 노볼락 에폭 시 수지 | 비스페놀 F 에폭시 수지 | 비스페놀 A 에 폭시 수지 | 비스페놀 A 에폭시 수지 | 비스페놀 F 에폭시 수지 |
| 성분 2: | 에틸렌디아민 및 메틸이소부 틸 케톤 | 2차 디아민을 갖는 3,3,5-트 리메틸사이클 로헥사논 | N,N' 비스(디 메틸부틸리 딘)에틸렌디 아민 (큐라민 33-672) | 이소포론디 아민, MIBK 반응 생성물 (큐라민 33- 891) | N,N' 비스(디 메틸부틸리 딘)에틸렌디 아민 (큐라민 33-672) | 이소포론디 아민, MIBK 반응 생성물 (큐라민 33- 891) | 2차 디아민을 갖는 3,3,5-트 리메틸사이클 로헥사논 |
| 성분 3: | 메틸에틸 케톤 | 메틸에틸 케톤 | 메틸에틸 케톤 | 메틸에틸 케톤 | 메틸에틸 케톤 | 메틸에틸 케톤 | 메틸에틸 케톤 |
| 성분 4: | 크실렌 | 크실렌 | 메틸 이소부 틸케톤 | 메틸 이소부 틸케톤 | 1-메톡시-2- 프로판올 | 1-메톡시- 2-프로판올 | 메틸이소부틸 케톤 |
| 성분 5: | 디메틸 에테르 | 디메틸 에테르 | 디메틸 에테르 | 디메틸 에테르 | 디메틸 에테르 | 디메틸 에테르 | 디메틸 에테르 |
| 성분 6: | 아세트산 | 프로피온산 | 벤조산 | 아세트산 | 벤조산 | 아세트산 | 벤조산 |