(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월17일
(11) 등록번호 10-1350720
(24) 등록일자 2014년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/68 (2006.01) *C23F 11/14* (2006.01)
C23C 22/50 (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7015653
(22) 출원일자(국제) 2005년12월09일
심사청구일자 2010년08월04일
(85) 번역문제출일자 2007년07월09일
(65) 공개번호 10-2007-0092273
(43) 공개일자 2007년09월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/013191
(87) 국제공개번호 WO 2006/061230
국제공개일자 2006년06월15일
(30) 우선권주장
60/634,793 2004년12월09일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019990025064 A
US05409528 A
전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
론자 인코포레이티드
미합중국 뉴저지주 07401-1613 앨런데일 보로라인 로드 90
(72) 발명자
베다드 토마스
미국 17701-9201 펜실베이니아주 윌리엄스포츠 우드브린 드라이브29
버레이 토마스
미국 87801-4634 뉴멕시코주 소코로 스쿨 오브 미네스 로드 301
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 여경숙

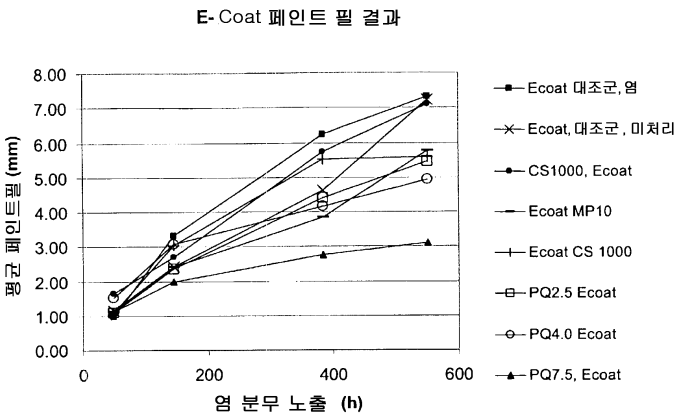
(54) 발명의 명칭 **페인트 내 부식 방지 첨가제 또는 컨버젼 코팅물로서의 4 차 암모늄 염**

(57) 요 약

페인트에 부식 방지 특성을 부여하는 첨가제 또는 컨버젼 코팅물로서 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트, 글리콜레이트 및 이의 혼합물과 같은 비-할로겐 음이온을 함유하는 4 차 암모늄 염을 개시하였다.

본 발명은 하나 이상의 4 차 암모늄 카르보네이트 또는 비카르보네이트를 함유하는 조성물을 도포함으로써 금속 표면의 부식을 억제하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 개시 사항은 이들 화합물을 함유하는 금속 기판용 부식 방지 코팅물 및 이들 부식방지 코팅물을 갖는 금속 기판에 관한 것이다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

홀 래리 케이

미국 18045-5436 펜실베이니아주 이스턴 샤르도네 드라이브 1792

킴러 요셉

미국 08620-2601 뉴저지주 야드빌 데일리 드라이브 5

특허청구의 범위

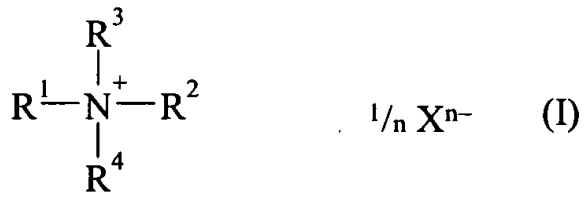
청구항 1

금속 기판의 표면에, 최종 코팅 적용을 대비하여 부식 억제 및 페인트 부착을 위한 컨버젼 코팅물을 도포하는 방법으로서, 상기 방법이 하기 (a)를 포함하는 조성물과 상기 기판을 접촉하는 단계를 포함하는 방법:

(a) 비-할로겐 음이온을 함유하는 하나 이상의 4 차 암모늄 염,

여기서, 4 차 암모늄 염은 하기 화학식 (I) 을 가짐:

[화학식 I]



[식 중,

R^1 은 아릴-치환된 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^2 는 아릴-치환된 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-4} 알킬기이고, X^{n-} 은 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트 및 글리콜레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고, n 은 상기 음이온의 - 전하의 개수이다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 조성물이 (b) 용매를 더 포함하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^3 및 R^4 가 메틸기인 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^1 이 메틸인 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^2 가 벤질 또는 페닐에틸인 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 동일한 C_{1-20} 알킬기인 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 C_{10} 알킬기인 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, R^1 및 R^2 가 n-C_{10} 알킬기인 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 4 차 암모늄 염이 디-*n*-데실디메틸-암모늄 카르보네이트 및/또는 디-*n*-데실디메틸암모늄 비카르보네이트인 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 금속 기판이 스틸인 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 스틸이 코일형 시트 스틸인 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 따라 처리된 금속 기판을 포함하는 제조품.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 금속 기판이 스틸인 제조품.

청구항 15

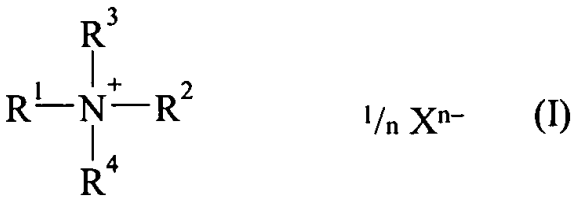
하기 (a) 및 (b)를 포함하는 부식방지 페인트:

(a) 비-할로겐 음이온을 함유하는 하나 이상의 4 차 암모늄 염,

(b) 바인더,

여기서, 4 차 암모늄 염은 하기 화학식 (I) 을 가짐:

[화학식 I]



[식 중,

R^1 은 아릴-치환된 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^2 는 아릴-치환된 또는 비치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-4} 알킬기이고, X^{n-} 은 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트 및 글리콜레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고, n 은 상기 음이온의 - 전하의 개수이다].

청구항 16

제 15 항에 있어서, 부식방지 페인트가 하기 (c) 및 (d)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하는, 부식방지 페인트:

(c) 용매,

(d) 안료.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 바인더가 아크릴 수지, 카세인 (우유 단백질), 비닐 수지, 라텍스 수지, 아세테이트 수지, 에폭시 수지 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 부식방지 페인트.

청구항 18

청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 라텍스 페인트인 부식방지 페인트.

청구항 19

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 에나멜 분무 페인트인 부식방지 페인트.

청구항 20

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, E-코팅 페인트인 부식방지 페인트.

청구항 21

청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서, 아크릴 페인트인 부식방지 페인트.

청구항 22

제 15 항 또는 제 16 항의 부식방지 페인트로 페인팅된 금속 기판을 포함하는 제조품.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 4 항에 있어서, R^1 이 메틸인 방법.

청구항 25

제 10 항에 있어서, 금속 기판이 스틸인 방법.

청구항 26

제 10 항의 방법에 따라 처리된 금속 기판을 포함하는 제조품.

청구항 27

제 25 항에 있어서, 스틸이 코일형 시트 스틸인 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서, 금속 기판이 스틸인 제조품.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 컨버젼 코팅물 (conversion coating) 의 활성 성분, 및 페인트 및 코팅물용 첨가제로서의, 카르보네이트, 비(bi)카르보네이트, 포스페이트 및 글리콜레이트와 같은 비(non)-할로겐 음이온을 함유하는 4 차 암모늄 염의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속 표면을 액상 물이든 습윤 공기로서든 간에, 물과 접촉하는 과정에서는, 부식이라는 위험이 항상 존재한다. 이는 금속 그 자체가 부식되기 쉽고 코팅되지 않는 경우에, 특히 문제가 된다.

[0003] 부식되기 쉬운 금속의 예는 제 1 철 합금으로 제작된 판금 (stamped) 금속 자동차 부속, 가공 스틸 (steel) 부속과 같은 연마된 표면, 및 캐스트 (cast) 철로 제작된 기계 성분에서 발견된다.

[0004] 컨버젼 코팅물은 부식을 억제하고, 금속 표면, 특히 스틸에 페인트를 확실히 양호하게 부착시키는데 사용된다. 무처리 (bare) 스틸은 유기성 코팅물과 양호한 결합을 형성하지 않는다. 금속/유기성 코팅물 결합을 향상시키기 위해서, 크로메이트 또는 포스페이트 컨버젼 코팅물을 스틸과 화학적으로 반응시켜, 금속 표면으로의 유기성 중합체의 기계적 및 화학적 조정 (부착) 모두를 제공하는 금속-포스페이트 소판 (platelet) 을 갖춘 거친 표면 구조를 형성한다. 예를 들어, 문헌 [Watson, J. "*A refresher: Understanding pretreatment*", *Powder Coating* **1996**, 7(3) and Ferguson, D.; Monzyk, B., "Nonpolluting replacement for chromate conversion coating and zinc phosphate in powder coating applications", *Powder Coating* **2001**, 12 (7)] 을 참조할 수 있다. 여기서 및 이하에서, 컨버젼 코팅물이란, 부식 억제 및 페인트 부착 둘 모두를 동시에 가능하게 할 수 있는 금속 기판 표면 상의 보호 배리어 (barrier) 필름 또는 층을 의미하는 것으로, 이는 하기를 포함하는 것으로 이해된다: (i) 유기성 필름, (ii) 금속 에칭 (etching) 및 재침착 (redeposition) 공정으로 생성된 무기성 산화물, (iii) 진 (true) 침착 공정으로 생성된 무기성 산화물, 또는 (iv) (i), (ii) 및 (iii) 유래의 무기성 및 유기성 물질의 임의 혼합물. 가장 광범위하게 사용된 컨버젼 코팅은 크로메이트 처리 방법, 포스포크로메이트 처리 방법 및 아연 포스페이트 처리 방법이다. 크로메이트 처리는 더 나은 부식 억제를 제공하는 반면에, 포스포크로메이트 처리는 더 나은 페인트 부착을 제공한다. 금속 표면으로 컨버젼 코팅물을 도포하기 이전에, 금속 표면 상의 임의 그리스 (grease) 를 제거하도록 클리닝 (cleaning) 해야 한다.

이 후에, 컨버젼 코팅물은 침지 또는 분무 둘 중 하나에 의해 도포될 수 있다. 크로메이트 및 포스포크로메이트 컨버젼 코팅물이 가장 흔한 화학 컨버젼 코팅물이나, 건강상, 안전성 및 환경 관심사 때문에, 다른 유형의 컨버젼 코팅물이 요구된다.

발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명의 개요

[0006] 비카르보네이트, 카르보네이트, 포스페이트 및 글리콜레이트와 같은 비-할로겐 음이온을 함유하는 4 차 암모늄 염, 더욱 특히, 음이온으로서 비카르보네이트, 카르보네이트, 포스페이트 또는 글리콜레이트를 함유하는 디알킬 디메틸 암모늄 염 및 이의 각종 조합물이, 금속 표면, 특히 스틸의 컨버젼 코팅물로서 적용가능하다는 사실이 발견되었었다. 추가로, 상기 4 차물이 스틸 기판 상에 바람직한 표면 산화물 (즉, 마그네타이트, Fe_3O_4) 의 발달과 같은 바람직한 표면 변형을 이룰 수 있음이 발견되었었다. 이러한 산화물 형성으로 뚜렷한 미세결정 도메인 (crystallite domain) 이 제공되는데, 이것은 금속 기판에 부착하며, 여기에서 페인트와 같은 코팅물이 개선된 부착성을 나타낼 것으로 기대된다. 또한, 상기 4 차 암모늄 염은 페인트에 직접 첨가될 수 있어, 금속 표면으로 페인트를 더 잘 부착시킴으로써 부식에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

[0007] 4 차 암모늄 카르보네이트 및 비카르보네이트의 부식 억제 특성이 공동으로 계류중인 U.S. 특허 출원 제 10/810279 호 (US 2005/0003978 A1) 에 개시되어 있다. 게다가, 억제제 필름 아래 보호된 스틸 표면에는 바람직한 표면 산화물 (즉, 마그네타이트, Fe_3O_4) 이 발달됨이 현재 발견되었다. 이러한 산화물 형성으로, 페인트와 같은 유기성 코팅물이 개선된 부착성을 나타낼 것으로 기대되는 도메인이 생성된다.

[0008] 본 발명의 상세한 설명

[0009] 놀랍게도, 디-n-데실디메틸암모늄 카르보네이트와 같은 비-할로겐 음이온을 함유하는 특정 4 차 암모늄 염이, 철 및 철 합금, 예컨대 스틸의 표면에 적용될 때, 이전에 공지된 것보다 훨씬 더 온화한 온도 조건 하에서, 철 및 철 합금, 예컨대 스틸의 표면 상에, 공지된 바람직한 변형을 초래하는 경향을 지니고 있음이 발견되었다. 110℃ 초과에서, 열 유도로 인한 스틸 표면의 변형이 당해 분야에서 공지되어 있지만, 이러한 변형을 초래하는데 요구되는 고온으로 인해, 이의 상업적 개척은 지금까지 제한되어 왔다. 그러나, 상술한 4 차 암모늄 염은 실온 만큼 낮은 온도에서 스틸 표면을 유사하게 변형시킬 수 있는 것으로 보인다.

[0010] 또한, 상기 4 차 암모늄 염 (순물질 또는 제형물) 의 독특한 성질로, 최종 코팅 적용 이전에, 단일 단계의 금속 표면 제조 공정이 허용된다. 이의 용액에 금속을 노출시켜, 최종 코팅 적용을 대비하여 동시에 금속 표면을 클리닝하고, 부식을 억제하며, 하도 코팅 (primer coat) 할 것임이 발견되었었다. 이는, 처분되어야만 하는 훨씬 더 많은 양의 공업 폐수를 이용하고 단계적인 방식으로 하기의 독립적인 기능을 수행하는 현재의 공정보다 상당히 개선되었음을 나타낸다:

[0011] a) 원 금속을 오일로 부동태화 (passivation) 하여 플래시 러스트 (flash rust) 를 방지함;

[0012] b) 부통태화 오일을 제거하고 처분함;

[0013] c) 금속 표면을 컨버젼 코팅 용액 (산성, 중금속 함유 화학 제품)으로 처리하고 최종 코팅을 적용하기 이전에 경화함.

[0014] 또한, 본 발명에 따라 처리된 스틸 표면은 플래시 러스트에 저항적임이 밝혀졌다. 플래시 러스트는 새롭게 형성된 무처리 스틸 표면이 물에 노출되고 반응하여 적색 수산화철 녹 층을 형성할 때 일어난다.

[0015] 본 발명에 따라 처리한 코일형 시트 스틸 (coiled sheet steel) 은 코일의 가장자리 상에 수분이 응결하는 경우 발생하는 가장자리 오점에 대해서 저항성을 띤다. 현재, 스틸 시트는 저장 또는 운송 이전에 경질 오일로 분무된다. 상기 오일은 추가의 표면 처리 또는 코팅 이전에 제거되어야 한다.

[0016] 본 발명에 따라 형성된 산화물 필름은, 스틸에 대한 하부 페인트 컨버젼 코팅물 또는 하도재가 될 가능성을 지닌다. 무처리 스틸은 유기성 코팅물과 양호한 결합을 형성하지 않는다. 금속/유기성 코팅물 결합을 개선하기 위해서, 크로메이트 또는 포스페이트 컨버젼 코팅물을 화학적으로 스틸과 반응시켜, 금속 표면으로의 유기성 중합체의 기계적 및 화학적 조정 (부착) 둘 모두를 제공하는 금속-포스페이트 소판을 갖춘 거친 표면 구조를 형성한다.

[0017] 또한, 본 발명의 컨버젼 코팅물 및 부식방지 페인트는, 스크래칭된 "무처리" 금속 표면 조차도 주변 코팅물로부터 4 차 암모늄 염의 이동 덕택일 수 있는 약간의 부동태화를 나타내는 것을 의미하는, 스크래칭에 대한 어느 정도의 자기 회복 특성을 나타낸다는 점이 발견되었다. 일부 경우에서는, 스크래칭된 영역의 장기간 부동태화를 야기하는 영구적인 산화물 변형이 또한 관찰된다. 이는 크로뮴으로 코팅된 금속 표면 상에 관찰된 자기-회복과 유사한 효과이다.

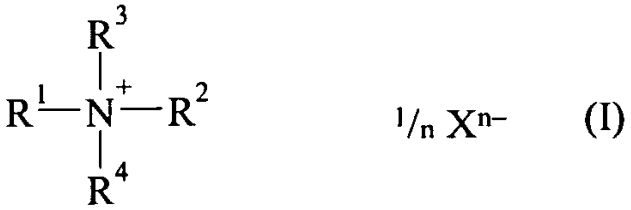
[0018] 특히, 본 발명은 금속 기판의 표면에 컨버젼 코팅물을 도포하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 하기를 포함하는 조성물과 기판을 접촉하는 단계를 포함한다:

[0019] (a) 비-할로겐 음이온을 함유하는 하나 이상의 4 차 암모늄 염, 및

[0020] (b) 임의로는 용매.

[0021] 바람직하게는, 4 차 암모늄 염은 하기 화학식 (I) 를 갖는다:

화학식 I

[0022] 

[0023] [식 중,

[0024] R^1 은 임의로 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^2 는 임의로 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-4} 알킬기이고, X^{n-} 은 히드록시드, 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트, 포스파이트, 히포포스파이트, 니트레이트, 술페이트, 보레이트, 포화 및 불포화 비환식 C_{1-20} 모노카르복실산의 음이온, 포화 및 불포화 C_{2-20} 디카르복실산의 음이온 및 히드록시-치환된 카르복실산의 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고, n 은 상기 음이온의 - 전하의 적절한 개수이다].

[0025] 여기서 및 이하에서, C_{1-20} 알킬기는 탄소수 1 내지 20 의 선형 또는 분지형 알킬기로, 이에 한정되지는 않지만, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실 및 이코실이 포함된다. 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기는 치환기로서 아릴기, 특히 페닐기를 갖는 임의의 상기의 기이다. 바람직한 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기의 예는, 벤질, 페닐에틸 및 페닐프로필이다.

[0026] 용어 "포스페이트" 는 인산의 산성 및 중성 염 양자 모두를 포함하는 것, 즉 디히드로겐포스페이트 ($H_2PO_4^-$), 모

노히드로겐포스페이트 (HPO_4^{2-}) 및 포스페이트(PO_4^{3-}) 뿐 아니라, 올리고- 및 폴리인산의 염, 예컨대 디포스페이트 (피로포스페이트) 및 트리포스페이트로서 이해된다.

[0027] 포스파이트란 음이온 $H_2PO_3^-$ 및/또는 HPO_3^{2-} 를 함유하는 아인산의 염이다.

[0028] 술페이트는 히드로겐술페이트 (HSO_4^-) 및 술페이트 (SO_4^{2-}) 뿐 아니라 디술페이트 ($S_2O_7^{2-}$) 및 관련 음이온이다.

[0029] 보레이트는 붕산 (H_3BO_3) 및 각종 폴리붕산으로부터 유도된 임의의 음이온이다.

[0030] 포화 및 불포화 비환식 C_{1-20} 모노카르복실산은 특히 알칸산, 예컨대 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 펜탄산, 헥산산, 옥탄산, 데칸산, 도데칸산, 테트라데칸산, 헥사데칸산, 옥타데칸산 및 이코산산 또는 알켄산, 예컨대 아릴산, 메타크릴산, 올레산 및 리놀산이다.

[0031] 포화 및 불포화 비환식 C_{2-20} 디카르복실산은 특히 알칸디오산, 예컨대 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산 및 아디프산, 또는 알켄디오산, 예컨대 푸마르산 또는 말레산이다.

[0032] 히드록시-치환된 카르복실산은 카르복실레이트 기(들)에 더하여 하나 이상의 히드록시기를 갖는 임의의 카르복실산, 예컨대 글리콜산, 말산, 시트르산 또는 살리실산이다.

[0033] 상기에 기술한 효과를 나타내는 더욱 바람직한 4 차 암모늄 염은 4 차 암모늄 카르보네이트, 4 차 암모늄 비카르보네이트, 4 차 암모늄 포스페이트 및 4 차 암모늄 글리콜레이트이다.

[0034] 보다 더욱 바람직하게는, 화학식 I 의 4 차 암모늄 염에서, R^3 및 R^4 는 메틸기이다.

[0035] 바람직한 구현예에서, R^1 은 메틸이다.

[0036] 더욱 바람직한 구현예에서, R^2 는 벤질 또는 페닐에틸이다.

[0037] 또 다른 바람직한 구현예에서, R^1 및 R^2 는 동일한 C_{1-20} 알킬기이다.

[0038] 더욱 바람직한 구현예에서, R^1 및 R^2 는 C_{10} 알킬기이다.

[0039] 보다 더욱 바람직한 구현예에서, R^1 및 R^2 는 n-C_{10} 알킬기이다.

[0040] 특히 바람직한 구현예에서, 4 차 암모늄 염은 디-n-데실디-메틸암모늄 카르보네이트 및/또는 디-n-데실디메틸암모늄 비카르보네이트이다.

[0041] 바람직하게는, 금속 기판은 스틸이다.

[0042] 더욱 바람직하게는, 스틸은 코일형 시트 스틸이다.

[0043] 본 발명의 또 다른 목적은 상기에 기술한 방법 또는 이의 임의의 바람직한 구현예에 따라 처리된 금속 기판을 포함하는 제조품이다.

[0044] 또한, 바람직한 금속 기판은 스틸이다.

[0045] 본 발명의 또한 또 다른 목적은 하기를 포함하는 부식방지 페인트이다:

[0046] (a) 비-할로겐 음이온을 함유하는 하나 이상의 4 차 암모늄 염,

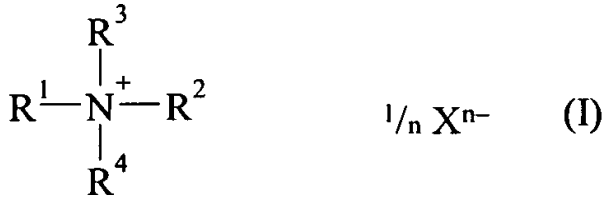
[0047] (b) 바인더,

[0048] (c) 임의로는, 용매 및

[0049] (d) 임의로는, 안료.

[0050] 상기에 기술한 방법에서와 같이, 부식방지 페인트에서의 4 차 암모늄 염은 하기 화학식 (I) 을 갖는 것이 바람직하다:

[0051] [화학식 I]



[0052]

[0053] [식 중,

[0054] R^1 은 임의로 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^2 는 임의로 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-4} 알킬기이고, X^{n-} 은 히드록시드, 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트, 니트레이트, 술페이트, 보레이트, 포화 및 불포화 비환식 C_{1-20} 모노카르복실산의 음이온, 포화 및 불포화 C_{2-12} 디카르복실산의 음이온 및 히드록시-치환된 카르복실산의 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고, n 은 상기 음이온의 - 전하의 적절한 개수이다].

[0055] 상기 기술한 방법에서 4 차 암모늄 염의 추가 바람직한 구현예가 부식방지 페인트에 유사하게 적용된다.

[0056] 바람직하게는, 바인더는 아크릴 수지, 카세인 (우유 단백질), 비닐 수지, 라텍스 수지, 아세테이트 수지, 에폭시 수지 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0057] 바람직한 구현예에서, 부식방지 페인트는 라텍스 페인트이다.

[0058] 또 다른 바람직한 구현예에서, 부식방지 페인트는 에나멜 분무 페인트이다.

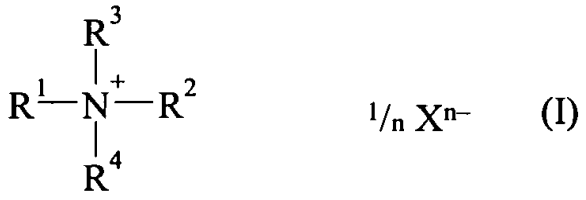
[0059] 추가 바람직한 구현예에서, 부식방지 페인트는 E-코팅 페인트이다.

[0060] 또한 또 다른 바람직한 구현예에서, 부식방지 페인트는 아크릴 페인트이다.

[0061] 본 발명의 또한 또다른 목적은, 상술한 부식방지 페인트로 페인팅된 금속 기판을 포함하는 제조품이다. 부식방지 페인트의 성질에 대한 모든 바람직한 구현예, 상기 페인트 내에 포함된 암모늄 염 및 금속 기판은 마찬가지로 상기 제조품에 적용된다.

[0062] 본 발명의 또한 또 다른 목적은 코팅물 또는 페인트 내 부식 방지 첨가제로서의, 하기 화학식 (I) 을 갖는 4 차 암모늄 염의 용도이다:

[0063] [화학식 I]



[0064]

[0065] [식 중,

[0066] R^1 은 임의로 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^2 는 임의로 아릴-치환된 C_{1-20} 알킬기이고, R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 C_{1-4} 알킬기이고, X^{n-} 은 히드록시드, 카르보네이트, 비카르보네이트, 포스페이트, 포스파이트, 히포포스파이트, 니트레이트, 술페이트, 보레이트, 포화 및 불포화 비환식 C_{1-20} 모노카르복실산의 음이온, 포화 및 불포화 비환식 C_{2-20} 디카르복실산의 음이온 및 히드록시-치환된 카르복실산의 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온이고, n 은 상기 음이온의 - 전하의 적절한 개수이다].

[0067] 상술한 방법에서 4 차 암모늄 염의 추가 바람직한 구현예는 유사하게 부식방지 첨가제로서의 용도에 적용된다.

[0068] 도면의 간단한 설명

[0069] 도 1 은 0.1% 디-n-데실디메틸암모늄 카르보네이트를 함유하는 3.5% NaCl 수용액 중에 2 주간 침지시킨 후의 스틸 표면의 SEM 현미경 사진이다. 표면 상에 6각형의 소판 형성에 주목하라.

[0070] 도 2 는 0.1% 디-n-데실디메틸암모늄 카르보네이트를 함유하는 3.5% NaCl 수용액에 2 개월간 침지시킨 후의 스틸 표면의 SEM 현미경 사진이다. 표면은 소판 및 구형 입자로 덮혀있다. 이들 상 중 하나는 강자성체 (마그네타이트, Fe_3O_4) 이다.

[0071] 도 3 은 70℃ 에서 48 시간 동안, 수돗물 중 디-n-데실디메틸암모늄 글리콜레이트의 0.1% 용액에 침지시킨 후의 스틸 표면의 SEM 현미경 사진이다.

[0072] 도 4 는 70℃ 에서 1 시간동안 수돗물 중에 침지시킨 후의 스틸 표면의 SEM 현미경 사진이다 (대조군 실험).

[0073] 도 5 는 염 분무 노출 후에 수 개의 E-코팅된 스틸 샘플을 이용한 페인트 필 백 (peel back) 시험 결과를 나타낸다.

[0074] 도 6 은 4 차 암모늄 염을 첨가시켜 부식 방지성이 된 라텍스 페인트로 페인팅한 스틸 샘플의 염 분무 시험 결과를 나타낸다.

[0075] 도 7 은 다양한 양의 4 차 암모늄 염을 함유한 광택 보호 분무 에나멜로 페인팅한 스틸 샘플의 염 분무 시험 결과를 나타낸다.

[0076] 하기 실시예는 본 발명을 설명하는 것이나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 모든 부 및 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량에 대한 것이다.

실 시 예

[0077] **실시예 1**

[0078] CarboShield®1000 (디-n-데실디메틸-암모늄 비카르보네이트/카르보네이트), "Phosphoquat" (디-n-데실디메틸암모늄 포스페이트) 중 하나를 각종 수성 처리한 스틸 패널 (S-46, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 사 구입) 의 제조 목적 및 각종 관련 대조군에 대해서, 컨버젼 코팅 연구 (Ref.: NB5751 - 001 부터 018) 를 수행하였다.

[0079] 지름이 27.9 cm (11″) 이고 길이가 27.9 cm (11″) 인 플라스틱 탱크 (plastic tank) 를 이용해 상기 패널을 처리하였다. 플라스틱 탱크에 9,600 g 의 시험 용액을 충전했다. 상부 가장자리로부터 6.35 mm (1/4″) 위치한 지름이 6.35 mm (1/4″)인 구멍이 있는 10.16 cm x 15.24 cm x 1.59 mm (4″ x 6″ x 1/16″) 스틸 (S-46) 패널을, 패널 내 구멍을 통해 플라스틱 피펫을 배치시킴으로써 처리했다. 3 개 이하의 패널을 동일한 피펫을 이용해 꽂았다. 이는, 패널을 수직으로 세울 수 있게 하며, 단지 패널의 하부 면이 탱크의 바닥에 닿도록 하는 것이다. 이어서, 탱크를 1 시간 동안 70℃ 에서 오븐 내에 배치했다. 1 시간 후, 패널을 탱크로부터 치워, 페이퍼 타월로 건조시킨 후 플래스틱 랩으로 싸고 라벨링하였다. 제조된 시험 용액은 하기 목록에서 찾을 수 있다. 모든 농도는 중량% 로 제공된다. CarboShield® 및 Phosphoquat 에 대해 언급된 농도는 활성 화합물(들)의 진 (true) 농도이다:

[0080] **시험 용액**

[0081] 탈이온수

[0082] 수돗물 (Allendale, NJ)

[0083] 5% 염 (NaCl) 수

[0084] 탈이온수 중 0.1% CarboShield® 1000[*)]

[0085] 수돗물 (Allendale, N.J.) 중 0.1% CarboShield® 1000

[0086] 5% 염 (NaCl) 수 중 0.1% CarboShield® 1000

[0087] 탈이온수 중 0.1% Phosphoquat[**] (pH = 2.5)

[0088] 탈이온수 중 0.1% Phosphoquat (pH = 4.0)

[0089] 탈이온수 중 0.1% Phosphoquat (pH = 7.5)

[0090] 탈이온수 중 0.1% Glycoquat[***] (pH = 7.5)

[0091] [*] CarboShield® 1000 은 디-n-데실디메틸암모늄 (비)카르보네이트의 50% 수용액 (90 몰% 비카르보네이트, 10 몰% 카르보네이트) 이다.

[0092] [**] Phosphoquat 는, 규정된 pH 를 수득하기 위해 요구되는 양의 85% 수성 인산을 CarboShield® 1000 에 첨가하여 제조된 디-n-데실디메틸암모늄 (히드로겐)포스페이트(들) 의 용액이다.

[0093] [***] Glycoquat 는 규정된 pH 를 수득하기 위해 요구되는 양의 글리콜산을 CarboShield® 1000 에 첨가함으로써 제조된 디-n-데실디메틸암모늄 글리콜레이트(들)의 용액이다.

[0094] 스틸 패널을 시험 용액으로 처리한 후, 이들을 3 가지의 상이한 페인팅 방법을 이용해 페인팅하였다. 두 개의 패널을 각 페인팅 방법에 적합하게 페인팅하였다. 페인트 방법 중 하나에 있어서는, 스틸 패널을 Rust-Oleum® 의 Professional High Performance Enamel (황록색) 분무 페인트를 이용해 분무 페인팅하였다. 4 개의 스틸 패널을, 끝과 끝을 이어서 평평하게 놓고, 스틸 패널의 상부 표면에 도포되는 약 18 g 의 페인트를 이용해 분무 페인팅한 후 밤 새 건조시켰다. 패널의 바닥을 유사한 방식으로 다음 날 처리하였다. 제 2 의 패널 세트를 Rust-Oleum® 의 Painters Touch® (황록색) 라텍스 페인트를 이용해 페인팅하였다. 상기 페인트를 스틸 패널에 폼 롤러 (foam roller) 를 이용해 도포했다. 페인트의 총 2 개의 코트를 스틸 패널의 각 면에 도포했다. 제 3 의 패널 세트를 E-Coating 으로 공지된 상업용 페인팅 방법 (중합체 기재 코팅) 을 이용해 페인팅하였다. 상기 샘플을 소유권이 있는 방법을 이용하여, Royal E-Coat (Costa Mesa, California) 에서 페인팅하였다. 또한, 제 4 의 스틸 패널 세트 (미처리) 를, 0.1%, 0.5% 또는 1.0% 로 CarboShield® 1000 이 첨가된 Rust-Oleum® 의 Painters Touch® (황록색) 라텍스 페인트를 이용해 페인팅하였다. 또한, 제 5 의 스틸 패널 세트 (미처리) 를, CarboShield® 1000, Phosphoquat 또는 Glycoquat 이 지시된 수준으로 첨가된 Rust-Oleum® 의 Gloss Protective Spray Enamel (황록색) 페인트를 이용해 페인팅하였다.

[0095] 페인팅된 샘플 모두를, 염 분무 테스트 (ASTM B117) 을 위해, Assured Testing Services (224 River Rd., Ridge-way, PA 15853) 로 보냈다. 패널 한 세트는 그 패널 중심에 "X" 로 표시 (scoring) 하였다. 표시한 X 에 대해 페인트의 풀 백 (pull back) 양을 5 개의 상이한 위치에서 측정했다 (mm). 이어서, 측정치를 평균 내었다. 평균값이 낮으면 낮을 수록, 처리 수행은 더 좋았다. 샘플을 시험하는 과정 동안 시간 간격을 다르게 하여 측정했다. 제 2 의 세트를 왁스로 가장자리 코팅하여 가장자리 효과를 방지했다. 방해받지 않은 (undisturbed) 패널 표면을, 육안으로 보이는 전체 녹에 대해서 주기적으로 사정하고, 0 내지 100% 로 평가했다.

[0096] **컨버젼 코팅/페인트/염 분무 테스트 결과:**

[0097] 분무 페인팅 (에나멜) 한 패널은 대조군 샘플에 비해서 페인트 부착에서 가장 큰 향상을 보였다. 평가한 시험 샘플 대부분에 대해서, 라텍스 페인트 샘플은 시험 샘플과 대응하는 대조군 사이에서 차이점을 보이지 않았다. E-Coat 샘플은 144 시간 후 페인트 풀 백의 가장 적은 양을 나타냈다. 시험 샘플과 대조군 사이에서 차이가 있는 상응하는 결과를 하기 표 1 및 2 에 수집하였다.

표 1

[0098]

사용된 물의 유형	첨가제 처리	페인트 유형	(144 시간 후) 등급[*] (페인트 풀 백 양)
5% 염 수	CarboShield®1000	에나멜 분무 페인트	7.36
5% 염 수	무	에나멜 분무 페인트	12.36 (대조군)
무	무	에나멜 분무 페인트	13.89 (대조군)
탈이온수	Phosphoquat (pH = 7.5)	에나멜 분무 페인트	5.71
탈이온수	CarboShield®1000	에나멜 분무 페인트	7.63

탈이온수	인산 (pH = 4.0)	에나멜 분무 페인트	8.86
탈이온수	Phosphoquat (pH = 2.5)	에나멜 분무 페인트	9.87
탈이온수	Phosphoquat (pH = 4.0)	에나멜 분무 페인트	9.98
무	무	에나멜 분무 페인트	13.89 (대조군)
탈이온수	무	에나멜 분무 페인트	15.20 (대조군)
수돗물	CarboShield®1000	에나멜 분무 페인트	10.04
수돗물	무	에나멜 분무 페인트	11.86 (대조군)
무	무	에나멜 분무 페인트	13.89 (대조군)
수돗물	CarboShield®1000	라텍스 페인트	7.65
수돗물	무	라텍스 페인트	9.10 (대조군)
수돗물	무	라텍스 페인트	9.12 (대조군)
탈이온수	Phosphoquat (pH = 2.5)	라텍스 페인트	5.95
탈이온수	무	라텍스 페인트	6.87 (대조군)
*) 평균 페인트 필 (mm)			

[0099] 상기 데이타는, 시험 패널을 CarboShield®1000 및 Phosphoquat 물질로 예비 처리할 때, 상업용 분무 에나멜의 경우 페인트 필에 대한 현저한 향상을 분명히 입증하였다.

표 2

[0100]

E-코팅된 샘플에 대한 평균 페인트 필 백 데이타의 요약					
		염 분무 시간			
샘플 ID	설명	48	144	384	552
B10	Ecoat 대조군, 염	0.97	3.31	6.22	7.32
A10	Ecoat, 대조군,미처리	1.15	2.42	4.61	7.24
E32	인산, 대조군	0.79	2.49	5.57	6.22
B16	CS1000, Ecoat	1.65	2.71	5.74	7.11
F8	Ecoat MP10	1.12	2.43	3.85	5.76
D16	Ecoat CS 1000	1.07	3.04	5.53	5.59
E14	PQ2.5 Ecoat	1.10	2.36	4.40	5.46
E16	PQ4.0 Ecoat	1.53	3.07	4.15	4.93
E18	PQ7.5, Ecoat	1.12	2.00	2.76	3.09
PQ = Phosphoquat; CS = CarboShield®; DI = 탈이온수.					

[0101] 표 2 에 열거한 결과를 또한 도 5 에 나타냈다.

[0102] 한 쌍 세트의 표시하지 않은 (unscoring) 페인트 패널을 제조하고 염 분무 노출 시험을 하였다. 하기 표 3 은 시험 샘플과 대조군 사이에서 차이점이 존재하는 주요 결과의 요약 표이다.

표 3

[0103]

방해받지 않은 주요 시험 패널 표면의 염 분무 시험 요약				
사용된 물	첨가제 처리	페인트 유형	% 육안으로 보이는 녹	시간 (h)
탈이온수	Phosphoquat (pH = 2.5)	라텍스	20%	288
탈이온수	Phosphoquat (pH = 4.0)	라텍스	20%	288
탈이온수	Phosphoquat (pH = 7.5)	라텍스	40%	288
탈이온수	인산 (pH = 4.0)	라텍스	10% (대조군)	288
탈이온수	무	라텍스	75% (대조군)	288
5% 염 수	CarboShield®1000	에나멜 분무	20%	288
5% 염 수	무	에나멜 분무	75% (대조군)	288
탈이온수	Phosphoquat (pH = 2.5)	에나멜 분무	10	456
탈이온수	CS MP10	에나멜 분무	15	456
탈이온수	CarboShield®1000	에나멜 분무	15	456
탈이온수	Phosphoquat (pH = 4.0)	에나멜 분무	40	456
탈이온수	인산 (pH = 4.0)	에나멜 분무	40% (대조군)	456
탈이온수	무	에나멜 분무	40	456

탈이온수	Phosphoquat (pH = 7.5)	에나멜 분무	50	456
수돗물	CarboShield®1000	에나멜 분무	5	624
수돗물	무	에나멜 분무	15	624

[0104] 집합적으로 상기 데이타는, 염 분무 시험에서, 두 CarboShield®1000 및 Phosphoquat 버전인 "컨버젼 코팅물" 예비처리가 상업용 라텍스 및 분무 에나멜 처리시 전체 녹을 상당히 감소시키는 현저한 능력을 입증하였다.

표 4

[0105]

브러쉬 (brush) 라텍스에 첨가된 CarboShield®1000 에 대한 필 백 자료	
"스파이킹 (Spiking)"처리	**필 등급 (144 h)**
라텍스 페인트 중 1.0% CarboShield®1000	3.79
라텍스 페인트 중 0.1% CarboShield®1000	5.97
라텍스 페인트 중 0.5% CarboShield®1000	6.98
라텍스 페인트 중 0.0% CarboShield®1000	9.12

[0106] 상기 데이타는, CarboShield® 1000 이 상업용 페인트 제형물에 직접 혼입될 때의 페인트 필에 대한 현저한 향상을 나타낸다.

[0107] 또 다른 시험에서, 다양한 양의 CarboShield® 1000 (CS) 으로 스파이킹된 라텍스 페인트를 이용해 페인트한 방해받지 않은 시험 패널 표면에 대해, 24 내지 456 시간 동안 염 분무 노출 후, 육안으로 보이는 녹의 양 (%) 을 측정했다. 데이타를 하기 표 5 에 수집하고 도 6 에 나타냈다.

표 5

[0108]

CarboShield®1000 을 이용해 스파이킹한 라텍스 페인트에 있어서 방해받지 않은 시험 패널 표면				
시간 (h)	**샘플 G1** **0.1% CS 스파이크, 브러쉬**	**샘플 G3** **0.5% CS 스파이크**	**샘플 G5** **1% CS 스파이크**	**샘플 A5** **브러쉬됨, 비처리됨**
24	1	1	1	1
48	1	1	1	1
120				20
144	15		20	30
192			25	
216	25			45
288	35	3		80
312		5	35	
336		10		
360	45			85
456	75	15	40	95

[0109] 샘플은 브러쉬 적용하여 제조하였다.

[0110] 또 다른 시험에서, 다양한 양의 CarboShield® 1000 (CS), Phosphoquat 및 Glycoquat 로 스파이킹된 광택 보호 분무 에나멜을 이용해 페인트한 방해받지 않는 시험 패널 표면에 대해, 24 내지 168 시간 동안 염 분무 노출 후, 육안으로 보이는 녹의 양 (%) 을 측정했다. 데이타를 하기 표 6 에 수집하고 도 7 에 나타냈다.

표 6

[0111]

CarboShield® 1000 (CS), Phosphoquat (PQ) 및 Glycoquat (GQ) 로 스파이킹된 광택 보호 분무 에나멜 (GPE) 에 대한, 방해받지 않은 시험 패널 표면					
	시간 (h)				
샘플 설명	**24**	**48**	**72**	**96**	**168**
GPE 분무 에나멜 (대조군)	0.5	15	45	80	87.5

0.25% GQ (스파이킹됨)	0	0	0	0	12.5
0.50% GQ (스파이킹됨)	0	0	0	0	2.5
0.25% CS (스파이킹됨)	0	0	0	0.5	12.5
0.50% CS (스파이킹됨)	0	0	0	0	1.5
0.25% PQ4.0 (스파이킹됨)	0	0	0.5	0	3
0.50% PQ4.0 (스파이킹됨)	12.5	12.5	0	35	77.5

[0112] 모든 샘플들은 적용가능한 경우 스파이킹을 허용하기 위해 브러쉬 적용하여 제조했다.

[0113] 표 5 및 6 의 데이타는, CarboShield® 1000 또는 관련 Phosphoquat 또는 Glycoquat 물질이 상업용 페인트 제형물에 직접 혼입되는 경우, 부식 저항성이 현저히 개선됨을 나타낸다.

[0114] **실시예 2 & 비교예 1**

[0115] 두 라텍스 페인트를 표 7 에 기재한 공정 단계 및 성분의 양 및 순서에 따라 제형화했다. 한 제형물 (실시예 2) 는 CarboShield® 1000 을 함유한 반면에 다른 한 제형물 (비교예 1) 은 비이온성 계면활성제 (Triton X-100) 및 통상적인 부식 억제제 (Canguard® 327) 의 조합물을 함유한다.

표 7

[0116]

제형화된 성분의 요약		
물질/공정 단계	**비교예 1**	**실시예 2**
물	57.34 L	57.34 L
프로필렌 글리콜	15.42 kg	15.42 kg
Natrosol®250 HBR	816.5 g	816.5 g
30 분 혼합		
Tamol®850	4.536 kg	4.536 kg
Triton®X-100	1.043 kg	-
CarboShield®1000	**-**	**1.043 kg**
Drewplus®L-493	861.8 g	861.8 g
Canguard®327	1.021 kg	-
AMP-95™	453.6 g	453.6 g
혼합		
Ti-Pure®R-931	87.32 kg	87.32 kg
Imsil®A-15	87.32 kg	87.32 kg
30 분간 4,000 rpm 으로 고속 교반한 후, 1,000 rpm 으로 감속함		
UCAR®123 라텍스	154.0 kg	154.0 kg
Texanol®	3.080 kg	3.080 kg
Drewplus®L-493	997.9 g	997.9 g
Acrosol®RM-825	907.2 g	907.2 g
물	81.29 L	81.29 L
물질을 시험하기 전에 안정성 및 분산성 시험을 위해 48 시간 동안 방치함		

[0117] Natrosol®250 HBR 은 Hercules Inc., Wilmington, Delaware 의 수용성 히드록시에틸셀룰로오스이다.

[0118] Tamol®850 은 Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pennsylvania 의 나트륨 폴리아크릴레이트이다.

[0119] Triton®X-100 은 The Dow Chemical Company 의 옥틸페놀 에톡실레이트이다.

[0120] Drewplus®L-493 은 Ashland Specialty Chemical Co., Boonton, New Jersey 의 소포제이다.

[0121] Canguard®327 은 The Dow Chemical Company 의 자회사인 ANGUS Chemical Company 의 옥사졸리딘-기재 부식 억제제이다.

[0122] AMP-95™ 은 ANGUS Chemical Company 로부터 입수가능한 5% 물을 함유한 2-아미노-2-메틸-1-프로판올이다.

[0123] Ti-Pure®R-931 은 Dupont Titanium Technologies, Wilmington, Delware 의 루틸 티타늄 디옥시드 안료이다.

[0124] Imsil®A-15 은 Unimin Specialty Minerals Inc., Tamms, Illinois 의 미정질 실리카이다.

[0125] UCAR®123 은 UCAR Emulsion Systems, Cary, North Carolina 의 고-고체 스티렌-아크릴 바인더이다.

[0126] Texanol® 은 Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee 의 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트이다.

[0127] Acrosol®RM-825 은 BASF AG, Ludwigshafen, Germany 의 아크릴레이트 공중합체-기재 유동학 개질제이다.

[0128] 표 7 의 제형물을, 금속 표면 상 페인트 필름의 문지름 저항성 및 은닉성 (hide) 뿐 아니라 저장 안정성 및 점성도에 대해 시험하였다.

[0129] 실시예 2 의 제형물은, 비교예 1 의 제형물보다, 덜 분리되면서, 훨씬 더 낫게 수 일 동안 안정적이었다. 제형물은 또한 비교 제형물보다 "더욱 크림성" (더욱 바람직함) 이었다. 이러한 관찰로 CarboShield® 1000 이 라텍스 시스템과 혼화가능함을 확인되었다.

[0130] 흑색 흔적을 은닉하는 코팅의 능력인, 은닉성은 비교예에서는 96.8% 였고, 본 발명에 따른 실시예에서는 97.2% 였다. 이는 CarboShield® 1000 이 계면활성제 Triton®X-100 보다 더 잘 작동함을 나타낸다. 은닉성을 표준 Leneta (유형 2C) 카드 상에서 버드 바 (bird bard) 연신 (76.2 ㎛ = 3 mil) 을 이용해 명암비로써 측정하여 흑색 및 백색 L-값의 비율로서 표시했다 (LAB 컬러 시스템).

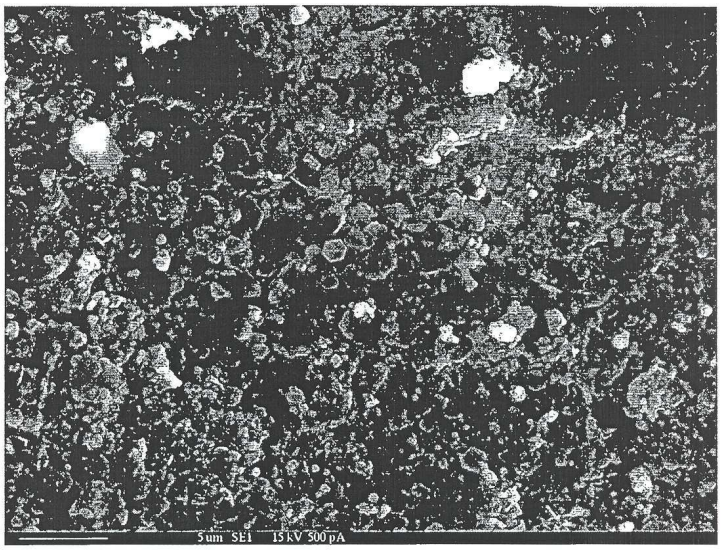
[0131] 실시예 2 의 제형물로부터 제조한 페인트 필름의 문지름 저항성은 제거 (failure) 까지 480 사이클인 반면에, 비교예 1 의 제형물로 제조한 필름의 문지름 저항성은 제거까지 단지 370 사이클이었다. 이는 약 30% 의 상당한 향상이다. 문지름 저항성을 표준 ASTM D2486 방법을 이용해 측정하였다.

[0132] 광택 측정은 양 제형물 모두에서 제조한 코팅 사이에서는 어떠한 커다란 차이점도 없음을 나타냈다.

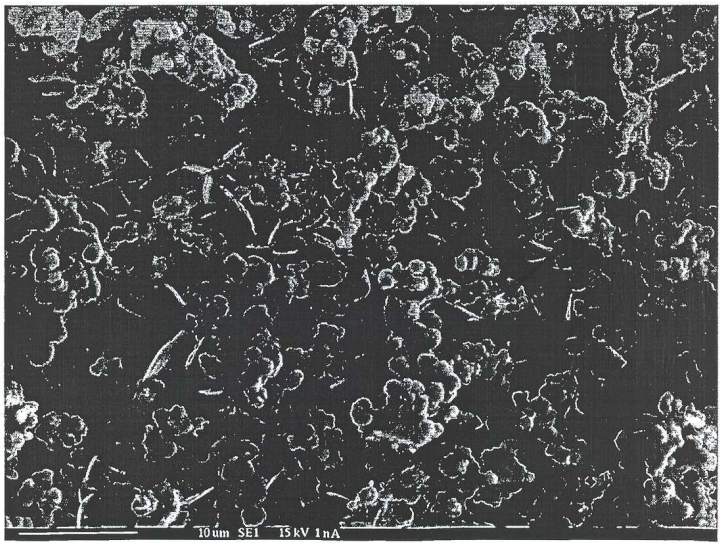
[0133] 실시예 2 의 제형물의 스토머 (Stormer) 점성도는 비교예 1 의 것보다 훨씬 더 높았다 (83 KU 대 73 KU). 이는 제형물에 첨가되는 회합 증점제 양의 감소를 가능하게 한다.

도면

도면1



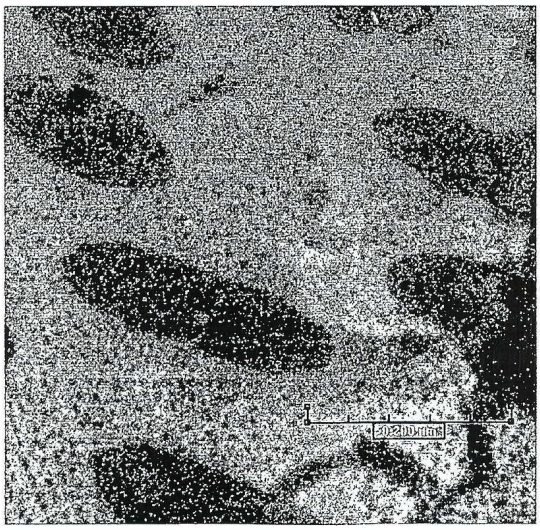
도면2



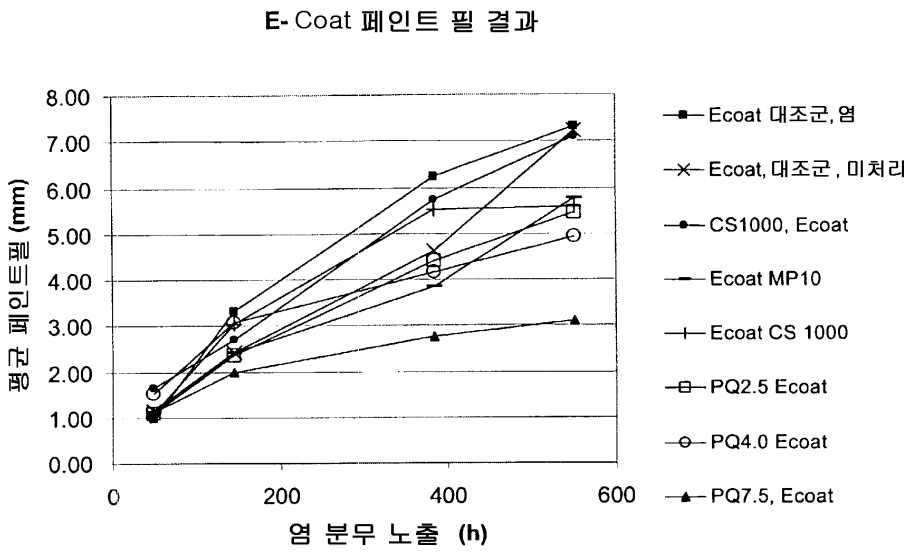
도면3



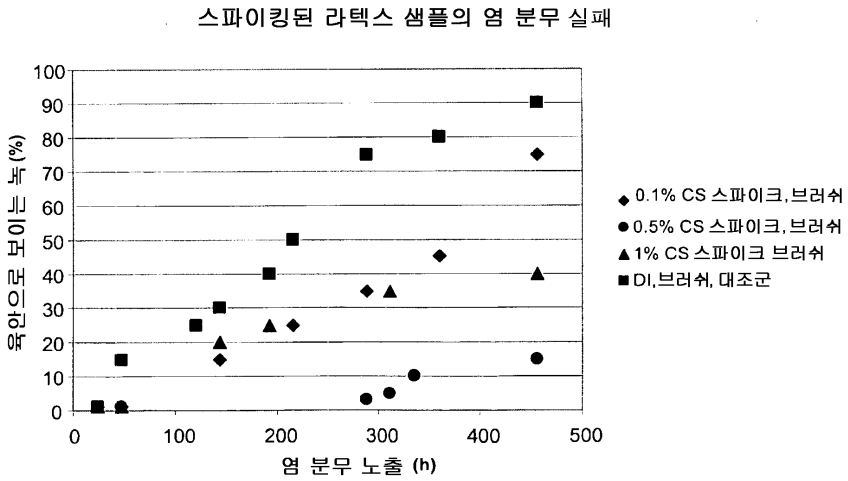
도면4



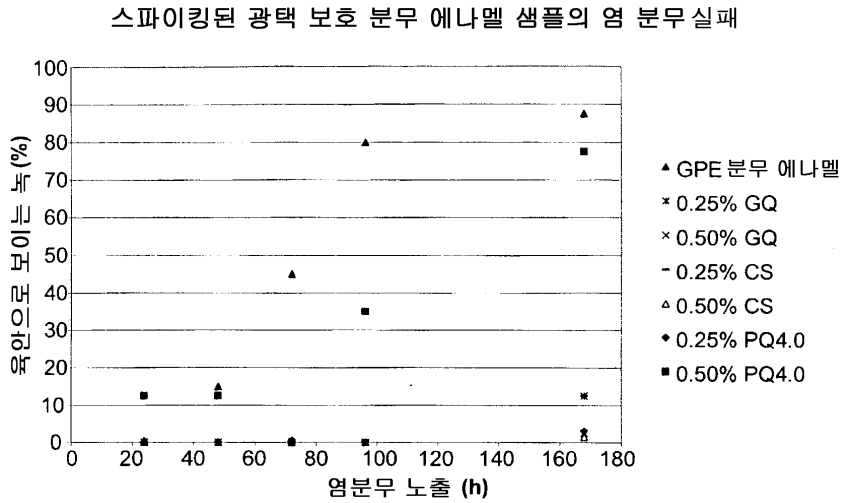
도면5


E-Coat 페인트 필 결과
평균 페인트필 (mm)
8.00
7.00
6.00
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
0
200
400
600
염 분무 노출 (h)
Ecoat 대조군, 염
Ecoat, 대조군 , 미처리
CS1000, Ecoat
Ecoat MP10
Ecoat CS 1000
PQ2.5 Ecoat
PQ4.0 Ecoat
PQ7.5, Ecoat

도면6


스파이킹된 라텍스 샘플의 염 분무 실패
육안으로 보이는 녹 (%)
염 분무 노출 (h)
0.1% CS 스파이크, 브러쉬
0.5% CS 스파이크, 브러쉬
1% CS 스파이크 브러쉬
DI, 브러쉬, 대조군

도면7


스파이킹된 광택 보호 분무 에나멜 샘플의 염 분무 실패
육안으로 보이는 녹 (%)
염분무 노출 (h)
GPE 분무 에나멜
0.25% GQ
0.50% GQ
0.25% CS
0.50% CS
0.25% PQ4.0
0.50% PQ4.0