

에멀전 수지(A), 모노머 변성 에폭시수지(B), 수용성 우레탄수지(C) 및 수용성 아크릴 수지(D)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지 60~99중량%; 및 수성 멜라민수지, 레졸형 수성 페놀수지 및 수성 벤조구아나민 수지로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 경화제 1~40중량%;를 함유하되, 상기 에멀전 수지(A)는 수평균 분자량이 30,000~200,000 이고, 수산기가 10~120mg KOH/g이며, 산가가 30~85mgKOH/g인 불포화 모노머를 중합하여 제조된, 유리전이온도(Tg)가 -20~60℃인 스티렌-아크릴 공중합 에멀전 수지 또는 순수 아크릴 에멀전 수지이며, 상기 모노머 변성 에폭시 수지(B)는, 에폭시 당량이 450~4000인 비스페놀 A 변성 에폭시 수지를 기능성 불포화 모노머를 함유한 아크릴수지 또는 스티렌-아크릴 공중합 수지수지와 에스테르화 중합하거나, 또는 상기 불포화 모노머를 상기 비스페놀 A 변성 에폭시 수지에 그래프트 중합시켜 제조된 수지를 수성 매체에 분산시켜 제조된 것임을 특징으로 하는 내식제 조성물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

제1항에 있어서, 상기 수용성 우레탄수지(C)는, 양쪽성 용제를 사용하여 분자량이 200~3000 인 폴리에스터 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올에, 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA)를 도입하고, 여기에 이소시아네이트기를 도입하여 우레탄반응시킨 후 중화제를 첨가하여 수분산시킨 수용성 우레탄 수지인 것을 특징으로 하는 내식제 조성물.

청구항 19.

삭제

청구항 20.

제 18항에 있어서, 상기 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA)의 양은 수지 100 중량부에 대하여 3 내지 8중량부 포함된 것을 특징으로 하는 내식제 조성물.

청구항 21.

제1항에 있어서, 수용성 아크릴수지(D)는, 분자량이 2000 내지 20000이고, 유리전이온도(Tg)가 -20~60℃인 스티렌-아크릴수지 또는 아크릴 수지로서, 하이드록시기 또는 카르복실기를 갖는 모노머를 5 내지 40중량%를 포함하는 것임을 특징으로 하는 내식제 조성물.

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

제 1항에 있어서, 내식제 조성물 100 중량부에 대하여 항균제 또는 항곰팡이제 0.1 내지 5.0 중량부, 또는 조색제로서 유기 또는 무기안료 0.1 내지 5.0 중량부 만큼 더 함유하는 것을 특징으로 하는 내식제 조성물.

청구항 26.

제 1항에 있어서, 상기 내식제 조성물은 알루미늄 코팅용인 것을 특징으로 하는 내식제 조성물.

청구항 27.

알루미늄의 내식 도장방법에 있어서,

제 1항에 따른 기재된 내식제 조성물을 알루미늄에 코팅하고 도장물을 베이킹(Baking)하되, 소부 온도는 200 내지 250℃이며, 롤 작업에 의하여 60 내지 80m/min의 속도로 도장하여, 건조 도막량이 0.8~1.6 g/m²가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 도장방법.

청구항 28.

제 27항에 있어서, 상기 내식제 조성물의 건조도막 위에 상도로서 친수제를 재도장하는 것을 특징으로 하는 도장방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 가전제품이나 자동차 등에 사용되는 알루미늄 핀 제품 등의 알루미늄 표면에 내식성을 부여할 수 있는 내식제에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 에어컨이나 자동차 등의 열교환기에 사용되는 방열핀 등의 알루미늄 또는 알루미늄 합금 제품 등의 표면에 사용되어 알루미늄의 부식을 방지할 수 있는 내식제 조성물로서, 고온 소부경화가 가능하며, 특히 도막경도 및 내수성이 우수하고 가공성이 뛰어나기 때문에 성형가공 전에 도장이 가능하고, 친수제와의 층간 부착성 및 작업성이 우수한 수성 내식제 조성물 및 이의 제조방법과 이를 이용한 도료 조성물에 관한 것이다.

에어컨의 실외기 또는 실내기와 같은 가전제품이나 자동차 에어컨에 사용되는 핀의 재질은 일반적으로 알루미늄이나 알루미늄 합금으로서 이들은 별도의 내식처리 없이 사용하는 경우가 많다. 그러나, 대기오염에 의한 질산이나 아황산 가스에서 비롯되는 산성비 또는 대기중에 함유된 염분과의 접촉에 의하여 상기 알루미늄이 쉽게 부식되는 경향이 있다.

이를 해결하기 위해 상기 알루미늄에 내식성을 더 부여하고, 내식제 위에 도장되는 친수제와 내식제 간의 층간 밀착성을 향상시키는 것에 의하여 내식성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서도 특히, 인산염 처리 또는 크로메이트 처리를 이용하는 방법이 제안되었다. 그러나, 상기 인산염 또는 크로메이트 처리는 많은 양의 폐수처리 비용이 발생하고 표면처리제 자체의 발암성으로 인하여 취급자의 안전에 좋지 않은 영향을 미치는 바, 국제적으로 규제대상으로 지목되게 되었다.

일본특허출원 평3-131370호에는 올레핀-알파, 베타-에틸렌계 불포화 카르복실산 공중합체의 분산액에 수분산 크롬 화합물 및 수분산 실리카 함유한 수지 유형의 내식제 조성물에 대하여 개시하고 있다. 이는 내식성에 향상을 가져오기는 하지만 고습도의 대기에서 장기 노출될 경우 일부 백색의 녹 발생 현상이 나타나는 문제점이 있다. 또한, 한국공개특허공보 2001-0066133호에는 수용성 에폭시-포스페이트 수지와 경화제를 사용한 1액형 타입의 내식제를 개재하고 있으나, 상기 내식제는 내식성과 부착성은 양호하지만 내열성 및 상도인 친수제와의 층간 부착성이 열악하여 친수 지속성이 떨어지고 열에 의한 변색이 일어날 수 있는 단점을 갖고 있다.

한편, 한국공개특허공보1998-087035호에는 티오카보닐기 함유 화합물, 포스페이트 이온 및 수분산성 실리카를 포함하는 비크롬성 내식성 코팅제 조성물로서 조색이 가능한 조성물에 대하여 기재하고 있다. 이는, 고객의 요구에 따른 다양한 색상을 얻을 수 있으나, 다액형 타입으로 연속 작업에 따른 불편함을 줄 수 있다.

상기 금속성분이 다량 함유되어 있는 알루미늄표면 처리용 내식제는 건조 후에 금속성분이 도막표면에 배열됨으로써 내식성이 극대화되는 원리를 이용한 것이다. 그러나, 상기 내식제는 도막의 강성이 우수한 특징을 가지고 있는 반면, 가공에 어려움이 있고 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 사용되는 친수제와의 접착력이 떨어져서 금속표면 보호에 어려움이 있었다.

한편, 금속을 사용하지 않는 비크롬성 내식제의 경우, 친수제가 내식제 위에 도포될 때 친수성이 약화되거나 내식성을 감소시키는 문제점 또는 다액형이어서 작업성이 떨어진다는 문제점이 있다.

따라서, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 알루미늄 표면처리용 내식제로서 소부 건조과정에서 도막표면에 가교밀도를 높여 부식방지 효과를 부여할 수 있고, 또한 고객의 요구에 따라 다양한 색상을 얻을 수 있는 내식제가 요구된다. 또한 저장 중에 안료의 침전이 없어야 하고 일 액형 타입으로 경화제가 도료에 혼합되어 있어, 작업성이 우수한 내식제가 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은, 상기와 같은 종래의 금속성분을 함유한 타입의 내식제의 문제점인 친수제와의 부착력 단점을 보완하고, 아울러, 종래의 비금속성 내식제의 문제점인 장기 내식성과 작업성을 동시에 극복하면서, 가격이 저렴하고 가공성이 우수한 유기질 타입의 알루미늄 표면처리용 내식제를 발명하게 되었다.

또한, 소부 건조과정에서 도막표면의 가교밀도를 높여 부식방지 효과를 부여할 수 있고, 필요에 따라 다양한 색상을 얻을 수 있으며, 저장 중에 안료의 침전이 없는 일 액형 타입으로서 경화제가 도료에 혼합되어 있어서 작업성에 유리한 알루미늄 표면 처리용 내식제를 개발하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 박막으로서 단시간 고온 소부경화가 가능하고, 작업성, 가공성이 우수하여 연속적인 피씨에프(PCF) 도장과 시이트(Sheet) 도장이 가능하고, 경화 후 내식성과 내수성을 동시에 얻을 수 있으며, 친수제와의 층간 부착력이 향상된 내식제를 제공하는 것이다.

본 발명은 또한 상기 내식제의 제조방법을 제공한다.

또한, 본 발명의 목적은 상기 내식제를 함유하는 도료 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한, 상기 도료 조성물을 이용하여 알루미늄 표면을 도장하는 방법을 제공한다

발명의 구성

본 발명은 에멀전 수지(A), 모노머 변성 에폭시수지(B), 수용성 우레탄수지(C) 및 수용성 아크릴 수지(D)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 수지; 및 경화제로서, 수성 멜라민수지, 레졸형 수성 페놀수지 및 수성 벤조구아나민 수지 중 적어도 하나;를 함유하는 알루미늄 표면 코팅용 내식제 조성물을 제공한다.

상기 내식제 조성물은 PCF용 도장에 적용될 수 있다. 상기 PCF 도장은 리버스롤등으로 박막 작업하는 도장 방법을 지칭하는데, 알루미늄 강판을 60 내지 80m/분의 속도로 롤 코팅을 하고 200℃ 내지 250℃의 건조로를 통과 시키면서 도료를 경화 시키는 작업을 일컫는다.

본 발명에 의한 내식제 조성물에서 상기 수지 (A), (B), (C) 및 (D)는, 바람직하게는, 조성물 총 중량에 대하여 60~99중량% 함유될 수 있다. 수지에 따라, 수평균 분자량은 30,000 내지 200,000 이고, 수산기가 10 내지 120mg KOH/g이며, 산가가 30 내지 85mg KOH/g인 것이 좋다. 또한, 유리전이온도(Tg)가 -20~60℃인 것이 좋다. 이를 위하여, 기능성 모노머로서, 수산기가 10 내지 120mg KOH/g이며, 산가가 30 내지 85mg KOH/g인 불포화 기능성 모노머를 사용하여 상기 수지를 제조할 수 있다.

본 발명에 따르면 불포화 2중 결합 모노머, 기능성 모노머, 유화제등을 이용하여 합성시킨 에멀전 수지(A);

에폭시 당량이 450~4000인 비스페놀 A형 변성 에폭시 수지를 카르복실기 또는 하이드록시기를 함유한 아크릴수지 또는 스티렌-아크릴 공중합 수지와 에스테르화 시키거나(block copolymer); 또는 상기 비스페놀 A형 변성 에폭시 수지에 불포화 2중 결합 모노머 또는 기능성모노머를 과산화물 개시제 존재하에 그래프트 중합(graft polymerization)시켜 제조된 모노머 변성 에폭시 수지(B);

양쪽성 용제에 의하여, 다가 알콜과 다염기산을 이용하여 제조한 폴리에스터 폴리올수지 또는 폴리에테르 폴리올수지를 디엠펜에이 (DMPA) 또는 디엠펜비에이 (DMBA)와 함께 이소시아네이트기에 도입하여 우레탄 결합을 시키고 용해시킨 수용성 우레탄 수지(C); 및

불포화 2중 결합 모노머 또는 기능성 모노머를 양쪽성 용제 존재하에 개시제를 이용하여 아크릴 공중합을 실시하고 수상에서 보다 안정적인 분산을 위해 아민으로 중화하여 사용한 수용성 아크릴 수지(D);를 단독으로 또는 2중 이상 서로 혼합하여 내식제용의 수지로 사용한다

한편, 경화제로서는 레졸형 수성페놀 수지, 수성 멜라민수지 또는 수성 벤조구아나민수지를 사용할 수 있다. 상기 경화제는 내식제 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 40중량부 만큼 함유하는 것이 바람직하다.

상기 내식제 조성물에는 경화제 외에, 유화제, 향균제, 향곰팡이제, 착색제(조색제) 등을 부가할 수 있다. 참고로, 조색제는 내식제 조성물 100중량부에 대하여 0.1 내지 5.0 중량부 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 조색제로는, 유기 또는 무기안료를 조색의 필요에 따라 단독 또는 혼합 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 내식제 조성물은 알루미늄 표면에 박막 코팅되어 우수한 내식성 및 친수제와의 층간 부착성을 나타낸다. 상기 조성물을 알루미늄 도료에 적용할 경우, 도료의 내식성, 가공성, 층간 부착성, 작업성, 착색능력이 우수해지고 특히, 상도인 유기질 친수제 또는 무기질 친수제와의 층간 부착성을 향상시켜 친수제의 친수 지속성과 우수한 내식성을 제공할 수 있다.

상기 내식제 조성물은 알루미늄 판 위에 건조 도막량이 0.8~1.6g/m² 정도가 되도록 도장하는 것이 바람직하다. 건조 도막량이 0.8g/m² 이하이면 내식성이 떨어질 수 있고, 1.6g/m² 이상이면 친수제 도포양이 줄어들어 친수성이 부족하게 된다. 바람직하게, 건조 도막량이 1.0~1.4g/m² 정도가 되게 리버스롤로 박막 작업하는 일명 피씨에프(PCF) 도장 방법을 진행할 때 기포 및 줄무늬가 없는 깨끗한 도막을 얻을 수 있다.

이하 각각의 성분별로 구체적으로 설명한다.

(A) 에멀전 수지

본 발명에 의한 에멀전 수지로는, 바람직하게는, 수평균 분자량이 30,000 내지 200,000이고, 수산기가 10 내지 120mg KOH/g이며, 산가가 30 내지 85mg KOH/g이고, 기능성 불포화 모노머를 사용하여 제조되는 것이 좋다. 구체적으로, 유리전이온도(Tg)가 -20~60℃인 스티렌-아크릴 공중합 에멀전 수지 또는 순수아크릴 에멀전 수지가 적합하며, 물에 대한 용해력을 갖추고 있는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 상기 에멀전 수지(A)는 불포화 2중 결합을 함유하는 방향족 비닐계 모노머, 메타아크릴레이트 에스테르계 모노머 또는 아크릴레이트 에스테르계 모노머 70 내지 95중량%와 수산기 또는 카르복실기 등을 포함한 기능성 모노머 5 내지 30중량%를 유화제, 개시제, 이온교환수 존재하에 라디칼 중합하여 얻어질 수 있다. 바람직하게는, 고형분이 30중량% 내지 55중량%이고 pH가 6 내지 9, 점도가 500 내지 4500cps인 유백색의 에멀전 수지로서, 수 평균 분자량이 30,000 내지 200,000인 아크릴 단독 또는 스티렌-아크릴 공중합제를 얻을 수 있다.

상기 불포화성 2중 결합을 함유하는 모노머로는 주로 수산기 및 카르복실기를 갖고 있는 기능성 모노머, 아크릴 또는 메타아크릴 에스테르계 모노머, 또는 방향족 비닐계 모노머 등이 있다. 카르복실기 함유 모노머로는 아크릴산, 메타아크릴산, 이타콘산, 푸마르산 등이 있다. 수산기 함유 모노머로는 2-하이드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시아미 (메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시 프로필아크릴레이트, 2-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일록시 에틸 2-하이드록시 에틸 프탈레이트, 3-클로로-2-하이드록시 프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시 헥실 (메타)아크릴레이트 등의 하이드록시 알킬(메타)아크릴레이트 등이 있다. 아크릴 또는 메타아크릴레이트 모노머로는알킬에스테르 탄소수가 1 내지 18인 메타아크릴레이트류로서 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타아크릴레이트,라우릴 메타아크릴레이트 등이 있으며, 알킬 에스테르 탄소수가 1내지 18인 아크릴레이트류로서 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 등이 있다. 방향족비닐계 모노머로는 스티렌,비닐톨루엔, 알파메틸스티렌 등이 있다. 그 외 기능성 모노머로는 글리시딜 메타크릴레이트모노머, 2-메타크릴로일옥시에틸 포스페이트 모노머 또는 그 유도체, N-메치롤 아크릴 아미드 모노머 또는 그 유도체, 2-아크릴아미드-2메칠프로판술폰산 모노머 또는 그 유도체, 트리플루오르에틸 메타크릴레이트 모노머 또는 그 유도체, 페녹시 에틸 아크릴레이트 모노머 또는 그 유도체, 2-아크릴로일옥시 에틸 썬시네이트 모노머 또는 그 유도체 등이다.

기능성 모노머를 5 중량% 이하로 사용하면 알루미늄 표면에 부착성이 떨어지는 경향이 있으며 30 중량% 이상을 사용하면 반응성이 떨어져 이상입자가 발생하며 경화제와의 혼화성도 부족하여 경화 후 피도면이 뿌옇게 되기도 한다. 따라서 6 내지 20중량% 범위내에서 사용하는 것이 바람직하다.

유화제는 이온성유화제 또는 비이온성 유화제를 혼합 사용하는 것이 바람직하다. 상기 유화제의 양이 적으면 입자의 크기가 커져 부착성 및 내식성이 떨어져 표면 부식의 진행이 비교적 빨라지며, 유화제의 양이 많으면 입자의 크기가 작게되어 점도가 높아져 도료제조가 어렵고 기포 발생이 일어날 뿐만 아니라 소포가 원활히 이루어 지지 않아 작업성이 떨어진다. 이온성/비이온성의 비는 4/6내지 2/8중량비가 좋다.

이온성 유화제로는 알킬 설페이트 타입으로서, 소듐 라우릴 설페이트, 암모니움 라우릴 설페이트, 소듐 2-에틸헥실 설페이트, 소듐 트리데실 설페이트등이 있으며, 에테르 설페이트 타입으로 소듐 트리데실 에테르 설페이트, 알킬페놀 에톡시레이트 설페이트드 소듐염, 알킬페놀 에톡시레이트 설페이트드 암모늄염이 있고, 포스페이트 에테르 타입으로 아로마틱 포스페이트에스테르류, 알리파틱 포스페이트 에스테르류가 있으며, 설포네이트 타입으로 소듐 도데실 벤젠 설포네이트, 디소듐 알킬 디페닐옥사이드 설포네이트, 소듐 알파 올레핀 설포네이트등이 있으며, 설포씩시네이트 타입으로는 소듐 알킬에테르 설포씩시네이트, 소듐 노닐페닐 에테르설포씩시네이트, 소듐 비스트리데실 설포씩시네이트 등이 있다.

상기 유화제는 다른 수지 (B), (C) 및 (D)에 대하여도 모두 적용될 수 있다.

라디칼중합 개시제로는 APS(Ammonium per sulfate), SPS(Sodium per sulfate), KPS(Potassium persulfate)를 사용하며, 완충제, 중화제, 보호콜로이드 등을 더 부가할 수 있다.

경화제로는 레졸형 수성 페놀수지와 수성 멜라민수지를 단독 또는 혼합하여 예멸전 수지 60~99중량% 대하여 1 내지 40 중량%를 사용한다. 사용량이 1중량% 이하면 도막형성 후 내식성이 떨어지며, 40중량% 이상이면 가공성이 비교적 좋지않게 나타난다. 수성 멜라민 경화제를 사용하는 것이 바람직하다.

(B) 모노머 변성 에폭시수지

상기 모노머 변성 에폭시수지(B)는 에폭시 당량이 450 내지 4000인 비스페놀 A 변성 에폭시 수지를 기능성 불포화 모노머를 함유한 아크릴수지 또는 스티렌-아크릴 공중합 수지와 에스테르화 중합반응하거나, 또는 과산화물 중합 개시제로 상기 비스페놀 A 변성 에폭시 수지에 불포화 2중결합 모노머 또는 기능성 모노머를 그래프트 중합반응시킨 후 수성 매체에 분산시켜 얻을 수 있다.

구체적으로, 모노머 변성 에폭시수지는 에폭시 당량이 450 내지 4000인 비스페놀 A 변성 에폭시 수지를, 불포화 2중 결합을 갖고 있는 모노머를 이용한 스티렌-아크릴 공중합수지 또는 순수 아크릴 수지와 염기성 촉매 존재하에 에스테르화 반응을 진행하거나, 혹은 비스페놀 A 변성 에폭시 수지에 불포화 2중 결합을 갖고 있는 모노머를 그래프트(graft)중합시켜 공중합을 실시한 후, 중화제로 중화하고 고형분 20 내지 30중량%가 되도록 이온교환수로 수분산 시킨 후 일정한 온도에서 경화제를 투입하여 경화시킴으로써, pH가 6 내지 9이며, 고형분 산가가 30 내지 120인 수분산 모노머(아크릴수지) 변성 에폭시 공중합물을 얻을 수 있다.

비스페놀 A 변성 에폭시 수지 대 아크릴 수지와 비스페놀 A 변성 에폭시 수지 대 모노머의 중량비는 20:80 내지 90:10이 적당하며, 바람직하게는 30:70 내지 80:20이 바람직하다. 비스페놀 A 변성 에폭시 수지:아크릴 수지의 비가 20:80 이하이면 알루미늄 표면의 부착이 떨어져 내식성 및 상도와의 층간 부착력이 약해져서 친수 지속성이 떨어진다. 90:10 이상이면 도료의 점도가 상승하고 롤 작업시 롤 마킹이나 롤의 고속 회전에 따라 튀는 현상과 거미줄 현상이 일부 나타날 수 있어 바람직하지 않다. 불포화성 2중 결합을 함유하는 모노머는 카르복실기를 가진다. 카르복실기 함유량이 낮으면 수용해성이 떨어져 수분산이 되지 않아 도료의 저장성이 나빠지며, 카르복실기 함유량이 높으면 반응에 참여하지 않은 과량의 산으로 인하여 점도가 상승하고 저장 중 점도변화 현상이 발생한다. 수분산이 용이하기 위해 중화제로 DMEA(디메틸에타놀아민) 또는 TEA(트리에틸아민), 암모니아수 또는 2 아미노 2 메틸 프로판올 등을 사용할 수 있다.

불포화성 2중 결합 모노머로는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 에스테르계 모노머, 또는 방향족 비닐계 모노머, 수산기 함유 모노머등을 사용할 수 있다. 개시제로는 80℃ 내지 120℃에서 라디칼 중합이 용이한 벤조일 퍼옥사이드를 사용하는 것이 유리하다. 이외에 디큐밀 퍼옥사이드, 터셔리 부틸 퍼옥시 2-에틸 헥사노에이트, AIBN(2,2'-Azobisisobutyronitrile) 등을 사용할 수 있다.

고형분의 함량은 15 내지 25 중량%가 좋으며, 분산매로는 이온교환수 또는 양쪽성 용제를 사용하며, 이온교환수가 분산매에 대하여 75 내지 95중량% 만큼 함유하는 것이 좋다. 함량이 75 중량% 이하이면 완제품에 용제량이 많아져 증발에 따른 냄새발생이 심해 작업 환경이 문제가 될 수 있으며 점도조절도 어렵다. 95 중량% 이상이면 용제량이 부족하여 용제 증발에 따라 롤 작업시 롤 주위에 피막이 형성하여 이물질이 발생, 도장 표면에 티 또는 롤 마킹이 발생할 수 있다.

경화제로는 수성 멜라민, 수성 페놀, 수성 벤조구아나민 등을 사용할 수 있으나, 수성 페놀 수지를 사용하는 것이 비교적 바람직하다. 이는 내식성이 다른 종류에 비해 우수하며 적은 양을 사용하여도 그 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 모노머 변성 에폭시 수지 60~99중량%에 대하여 경화제는 1~40중량%를 사용하는 것이 좋다.

본 발명에 사용 가능한 레졸형 수성 페놀 수지는 페놀 또는 페놀류와 포름알데하이드 또는 포름알데하이드류를 촉매 존재하에 반응하여 얻을 수 있으며 메틸올(methylol)기를 도입하여 얻을 수 있다. 도입한 메틸올기의 일부는 알킬 에테르화되어 있어도 관계없다.

페놀수지를 구성하는 성분으로는 올소(ortho)크레졸, 파라크레졸, 파라 터셔리 부틸페놀, 파라에틸페놀, 3,4 크실레놀, 파라 노닐페놀, 파라 터셔리 아밀페놀, 파라 사이클로헥실페놀, 2,5 크실레놀, 파라 아밀 페놀, 올소 옥시 안식향산, 타입의 2 관능성 페놀류와 1관능성인 2,4 크실레놀, 2,6 크실레놀과 4관능성인 비스페놀 A, 알킬 비스페놀 A 등을 들 수 있다. 이것을 1종 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고 2종 이상을 혼합 사용할 수 있다. 포름알데하이드류로는 포름알데히드 또는 그 유도체로 파라포름알데히드, 트리 옥산, 헥사민등이 있으며 고상 또는 액상을 사용해도 무방하며 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 분자량은 300 내지 800이고, 가드너 점도는 2 내지 20초이며 이온교환수와 약간의 저급 알코올로 희석되어 있고 고형분은 35 내지 60 중량%, pH는 8 내지 11로 하는 것이 좋다. 분자량이 300이하이면 경화도가 향상되어 도막의 경도가 높아 알루미늄 가공성이 떨어지며 800이상이면 레벨링이 저하되는 경향이 있기 때문에, 400 내지 700정도로 제조하여 사용하는 것이 바람직하다.

(C) 수용성 우레탄 수지

상기 수용성 우레탄 변성 수지는 폴리에스터 폴리올 수지 또는 폴리 에테르 폴리올수지를 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA)와 함께 양쪽성 용제에 용해 시키고 이소시아네이트기를 도입하여 우레탄 결합을 한 후 중화하여 수용해시켜 제조될 수 있다.

구체적으로, 상기 수용성우레탄 수지는 분자량이 200~3000정도, 바람직하게는 300~2500인 폴리에스터 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올에, 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA)의 친수부를 도입하여 폴리올과 함께 이소시아네이트기를 우레탄반응 시킨 후 디메틸에타놀아민(N,N-Dimethylethanolamine, DMEA)으로 중화하여 이온수에 분산시켜 제조될 수 있다.

본 발명에 의한 수용성 우레탄 수지는 부착성 및 내식성이 우수하고 저장 안정성이 우수해야 하므로, 적당량의 양쪽성 용제, 이를테면, 부칠셀로솔부, 에칠셀로솔부, 부칠카르비톨, 메칠카르비톨 등을 이용하여 다가 알코올과 다염기산으로 이루어진 분자량이 200 내지 3000정도, 바람직하게 300 내지 2500인 폴리에스터 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올에 수분산을 위한 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA)의 친수부를 완전히 용해하고 수산기와 반응할 수 있는 이소시아네이트기를 도입하여 우레탄 반응을 실시하고, 여기에 중화제로 디메틸에타놀아민 (N,N-Dimethylethanolamine, DMEA)을 친수성부와 동일한 몰비로 첨가하여 이온교환수로 분산시킨 수용성 우레탄수지 중합물을 얻을 수 있다. 과량의 양쪽성 용제는 회수하는 것이 바람직하다. 양쪽성 용제가 많으면 완제품 내식제의 안료 저장성과 소부 건조에 따른 환경문제가 발생한다. 다만 물에 피막형성을 방지하고 건조 속도를 조절하기 위하여 약간의 양쪽성 용제는 필요하다. 친수제와의 상용성과 층간 부착성은 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA) 양에 따라 영향을 받는다. 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA) 양이 적으면 수용성이 떨어지며 디엠펜에이(DMPA) 또는 디엠펜비에이(DMBA) 양이 많으면 기포발생과 내수성이 약해진다. 또한 친수제와 결합력을 높이기 위해서는 수산기 또는 아마이드기를 일부 함유하면 효과를 볼 수 있다.

경화제로 사용하는 수성 멜라민 수지 또는 수성 페놀수지는 수용성 우레탄 60~99중량%에 대하여 1~40중량%를 사용하는 것이 바람직하다.

(D) 수용성 아크릴 수지

상기 수용성 아크릴 수지는 수용해성 및 반응성이 있는 기능성 모노머를 양쪽성 용제 존재하에 개시제를 이용하여 아크릴 공중합을 실시하고 수상에서 보다 안정적인 분산을 위해 아민으로 중화하여 제조할 수 있다.

본 발명에 사용되는 수용성 아크릴 수지는 완제품의 색상 조정이 비교적 어려운 반면 경화후 도막 물성이 양호하며 점도 조절이 용이하다. 따라서 다른 종류의 수성수지와 혼합 사용하는 것이 유리하며 단독으로 사용할 경우 분자량이 2,000 내지 20,000정도인 것이 적당하다. 유리전이 온도는 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 에서 사용하는 것이 좋다. 특히 $0^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하다. -20°C 이하의 소부 경화 후 도막의 가공성은 양호하나 강도가 떨어져 알루미늄 코팅 표면에 오염이 되기 쉽고, 경도를 높이기 위해 경화제 사용량을 늘려야만 한다. 60°C 이상은 소부 건조되기 전에 롤에 피막이 형성 될 수 있고, 피막 형성을 방지하기 위해 과량의 유기 용제를 사용하게 되므로 환경 문제가 발생하고 피막 발생으로 인한 롤 마킹이 일어날 수 있다.

사용되는 불포화 2중 결합을 갖는 모노머에는 반드시 반응성 수산기와 수분산을 위한 카르복실기 및 저 고형분에서도 레올로지 조절이 가능하고 안료 혼화성을 주어 착색력을 줄 수 있으며 친수제와 상용성이 있는 기능성 모노머를 5 내지 40중량% 정도를 혼합 사용하는 것이 바람직하다. 기능성으로 사용가능한 모노머로는 에멀전 수지(A)에 사용되는 모노머 종류와 동일하거나 그 유도체를 사용할 수 있다.

이 외에 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 에스테르계 모노머, 또는 방향족 비닐계 모노머등을 이용하여 유리전이 온도 조절이 가능하다.

유기용제로는 수용성이 가능한 부틸셀로솔부, 에틸셀로솔부, 부틸카르비톨, 메칠카르비톨, 에칠카르비톨, 이소프로판알콜, 메타놀, 에타놀 등을 단독 또는 혼합사용하며 지나치게 많은 양의 사용은 바람직하지 않다. 이는 소부 건조시 냄새뿐만 아니라 완제품의 저장 안정성과 내식제의 색상에도 영향을 줄 수 있기 때문이다. 따라서, 반응 후 과량의 용제는 회수하여 사용하고 중화제로 중화 후 수분산 또는 수용성에 안정성에 영향을 주지않는 범위에서 사용하는 것이 좋다. 완제품의 산가는 35 내지 120mg KOH/g이고, 수산기가는 10 내지 120mg KOH/g 범위가 좋다.

이는 수용성 아크릴수지 단독으로 사용하여도 경화제, 즉, 멜라민수지, 레졸형 수성페놀수지, 수성 벤조구아나민 수지와 충분한 가교를 이루어 필요로 하는 내식성을 얻을 수 있기 때문이다.

이하, 본 발명의 알루미늄 표면 코 내식용 수지 조성물의 도장 방법에 관해서 구체적으로 설명한다.

본 발명의 도장 방법은 알루미늄 표면 내식제용 도료에 적합하게 적용될 수 있다. 도장 방법으로는 알루미늄 표면을 롤 도장 한 후 베이킹(baking) 하는 방법과 디핑(dipping) 한 후 베이킹 하는 방법이 있으나 작업성 및 후가공이 용이한 롤 도장이 좋다.

도막량은 건조 도막으로 $0.8 \sim 1.6 \text{ g/m}^2$ 이 좋으며, 바람직하게는 $1.0 \sim 1.4 \text{ g/m}^2$ 정도가 좋다. 도막량이 0.8 g/m^2 이하이면 도포량이 균일하게 도포되기 어렵기 때문에 내식성이 떨어지고, 1.6 g/m^2 이상이면 도막두께가 두꺼워 성형가공 후 핀과 핀 사이거리 즉, 피치 간격이 좁아져 응축수가 브리지(bridge)현상을 일으켜 냉각 효율을 떨어지게 한다.

본 발명의 알루미늄 표면처리 내식제용 조성물은 에멀전 수지(A), 모노머 변성 에폭시수지(B), 수용성 우레탄 수지(C) 및 수용성 아크릴 수지(D)를 단독 또는 2중 혼합한 것과 경화제로서, 예를들면, 수성 멜라민 수지, 레졸형 수성 페놀수지 및 수성 벤조구아나민 수지를 단독 또는 혼합 사용하여 내식성 및 가공성이 우수한 도포막을 형성할 수 있기 때문에 알루미늄 표면 내식제, 즉, PCF용 피복 조성물로써 매우 유용하다.

이하 본 발명의 바람직한 구현예를 예시한다.

하기의 구현예는 본 발명에 의한 내식제 조성물을 제조하는 일례로서 이에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

<제 1 구현예>

수 평균 분자량이 30,000 ~ 200,000이고, 수산기 10 ~ 120mgKOH/g이며, 산가가 30 ~ 85mgKOH/g 이고, 기능성 불포화 모노머를 일부 이용하여 제조되어 티지(Tg:유리전이온도)범위가 $-20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 인 스티렌-아크릴 공중합 에멀전 수지 또는 순수아크릴 에멀전 수지 60~99중량%에 레졸형 수성 페놀수지 또는 수성 멜라민 또는 벤조구아나민 수지 경화제 1~40 중량%를 함유하여 이루어지는 알루미늄 내식제 PCF용 수성도료 조성물.

<제 2 구현예>

에폭시 당량이 450에서 4000인 비스페놀A 변성 에폭시 수지와 기능성 불포화 모노머를 일부 적용한 스티렌-아크릴공중합 수지 또는 순수 아크릴 수지를 에스테르화 중합반응시키거나, 또는 상기 비스페놀A 변성 에폭시 수지에 기능성 불포화 모노머를 그래프트 중합반응을 실시하여 수성 매체에 분산시켜 이루어진 아크릴 변성 에폭시 수지 60~99중량%에 대하여, 레졸형 수성 페놀수지 또는 수성 멜라민 또는 벤조구아나민 수지 경화제 1~40 중량%를 함유하여 제조되는 알루미늄 내식제 PCF용 수성도료 조성물.

<제 3 구현예>

양쪽성 용제를 이용하여 다가 알코올과 다염기산으로 이루어진 분자량이 200에서 3000정도, 바람직하게 300에서 2500인 폴리에스터 폴리올 또는 폴리에테르 폴리올에 수분산을 위한 디엠포에이(DMPA) 또는 디엠비에이(DMBA)의 친수부를 완전히 용해하고, 폴리올과 반응할 수 있는 이소시아네이트기를 도입하여 우레탄반응 후, 여기에 중화제로 디메틸에타놀아민(N,N-Dimethylethanolamine, DMEA)을 친수성부와 동일한 몰비로 첨가하여 분산시킨 수용성 우레탄수지 60~99중량%에, 수성 멜라민 또는 수성 페놀수지 경화제 1~40중량%를 함유하여 이루어지는 알루미늄 내식제 PCF용 수성 도료 조성물.

<제 4 구현예>

수용성 용제와 라디칼 개시지를 이용하여 분자량이 2000 내지 20000이고, 티지(Tg:유리전이온도)가 -20~60℃인 스티렌-아크릴수지 또는 순수아크릴 수지로서, 알루미늄과의 부착성, 친수제와의 층간 부착성을 향상시키기 위한 기능성 모노머 또는 저 고형분에서 롤 코팅 작업성을 향상시킬 수 있는 기능성 모노머를 적어도 5 내지 40중량%를 포함하는 수용성 아크릴수지를, 아민으로 중화시킨 수용성 아크릴수지 60~99중량%에 대해 수성 멜라민 또는 수성 벤조구아나민, 수성 페놀 경화제 1~40중량%를 함유하여 이루어지는 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성 도료 조성물의 제조.

<제 5 구현예>

상기 구현예들에 있어서, 에멀전 수지(A)의 구성 성분 중 불포화 모노머 성분 중에 하이드록실기, 카르복실산기 또는 포스포릭산기, 셀퍼릭산기, 아미드기 함유 모노머가 5 내지 30중량%, 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 모노머 또는 그 유도체 모노머가 70 내지 95중량% 포함되어 있고, 비이온 유화제 또는 음이온 유화제를 단독 또는 혼합 사용하여 에멀전 중합하여 제조된 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성 수지 조성물.

<제 6 구현예>

상기 구현예들에 있어서, 에멀전 수지(A)의 구성 모노머 성분 중 하나인 비이온성 유화제로는 알킬페놀 에톡실레이트, 알리파틱 알코올 에톡실레이트계 또는 그 유도체로 에칠렌옥사이드 몰 수가 8 내지 100 것과, 이온성유화제로서 알킬설페이트, 에테르 설페이트, 포스페이트 에스테르, 설포네이트, 설포세스네이트계 또는 그 유도체 중에 단독 또는 그 이상을 혼합 사용하여 제조된 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성 수지 조성물의 제조.

<제 7 구현예>

상기 구현예들에 있어서, 모노머(아크릴수지) 변성 에폭시 수지(B)의 구성 성분 중 하나인 에폭시 수지의 당량이 450 내지 4000인 비스페놀A 형의 에폭시 수지와 반응하는 아크릴수지 또는 모노머로서 카르복실산기, 포스포릭산기, 셀퍼릭산기 중에 적어도 하나 또는 그 이상의 관능기를 갖는 불포화 모노머를 함유하는 것을 이용하여 제조된 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성수지 조성물.

<제 8 구현예>

상기 구현예들에 있어서, 에폭시 수지와 불포화 모노머(아크릴수지)의 고형분 중량비가 20:80 내지 90:10의 범위이고, 모노머의 그래프트 중합(graft polymerization) 또는 아크릴 수지와와의 에스테르화 반응으로 이루어지며, 모노머의 유리 전이온도가 -10℃ ~ 90℃ 범위인 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성 수지 조성물.

<제 9 구현예>

상기 구현예들에 있어서, 수분산이 원활히 이루어지도록 하기 위해 디엠비에이(DMBA) 또는 디엠피에이(DMPA)를 수지 100중량부에 3내지 8중량부 포함하여 사용하고, 아로마틱(톨루엔디이소시아네이트) 또는 알리파틱(이소포론디이소시아네이트) 이소시아네이트기를 도입하여 우레탄 반응을 진행하고 아민으로 중화하여 고속 교반을 하면서 이온교환수에 분산하여 얻어진 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성 수지 조성물.

<제 10 구현예>

상기 구현예들에 있어서, 수용성 아크릴 수지(D)의 구성성분 중 수산기 또는 산기를 단독 또는 혼합하여 함유하며 분자량이 2000 내지 20000이고 유리전이 온도가 -20℃~60℃인 스티렌-아크릴수지 또는 순수아크릴 수지로 이루어진 알루미늄 표면 내식제 PCF용 수성 수지 조성물.

<제 11 구현예>

상기 구현예들에 의해 제조된 알루미늄 표면 내식제를 코팅하고 도장물을 베이킹(Baking)하고 다시 친수제를 재 도장하는 알루미늄 도장으로서, 상기 친수제 도장시 부착 및 친수 지속성을 용이하게 하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 도장.

<실시에>

이하, 제조예 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

<제조예 1> 에멀전 수지(A)의 제조

반응용기(반응부)에 이온교환수 600g, 쏘디움 라우릴 설페이트 2g, 완충제로 쏘디움바이카보네이트 0.2g, 옥틸 페놀 에틸렌옥사이드40몰 3g을 배합한 후 반응온도를 70℃로 승온 한 후 내용물을 균일하게 교반하여 완전히 용해시켰다. 적하조에 메틸 메타아크릴산 모노머 20g, 스티렌 모노머 140g, 부칠 아크릴레이트 모노머 100g, 메칠 메타아크릴레이트 모노머 97g, 2-하이드록시 메칠 메타아크릴레이트 모노머 40g, N-메칠롤아크릴 아마이드 3g을 배합한 후 균일하게 교반하였다.

70℃에서 상기 혼합 모노머 중 10중량%를 반응부에 주입하고 APS(암모니움 퍼 설페이트) 0.3g 주입하여 개시 반응을 실시하였다. 80℃로 승온하여 10분 유지한 후 나머지 혼합 모노머 90중량%를 3시간동안 적하한 후 1시간 30분 유지하였다. 50℃ 이하로 냉각하고 암모니아수로 pH를 7 내지 9로 조정하고 200 메쉬 여과망으로 여과하여, 99.5% 수율로 갖는 고형분 40중량%, 평균입자경이 120nm이고, 수 평균 분자량이 100,000인 내식제용 에멀전 수지(A)를 얻었다.

<제조예 2> 모노머 변성 에폭시수지(B)의 제조

에폭시 당량이 3000인 비스페놀 A 변성 에폭시 수지 200g을 부칠셀로솔부 용제 80g에 배합하고 온도를 120℃~130℃로 승온한 후, 에폭시수지가 완전히 용해될 때까지 유지하였다. 모노머 적하조에 메칠 메타아크릴산 20g, 스티렌 모노머 20g, 에칠아크릴레이트 모노머 10g을 벤조일퍼옥사이드 2g과 혼합하여 완전히 용해시킨 다음, 120℃에서 1시간동안 적하한 후 벤조일퍼옥사이드 1g을 30분 간격으로 4회 분할하여 주입하였다. 120℃에서 반응을 유지한 후, 70℃로 냉각한 후 TEA(트리에칠아민)로 pH가 7 내지 9가 되도록 주입하고 30분 유지 후 이온교환수 740g을 서서히 주입하여 고형분 25중량%의 모노머 변성 에폭시수지를 얻었다. 5μm 구노 여과기로 여과한 평균입자경이 200nm이고 수 평균 분자량이 100,000인수성 모노머 변성 에폭시 수지를 얻었다.

<제조예 3> 수용성 우레탄수지 (C)의 제조

반응 용기에 네오펜틸 글리콜 267g, 이소프탈산 293g, 아디핀산 74g 및 촉매(디-n-부틸주석옥사이드) 0.2g을 첨가한 후, 가열 교반하고, 생성하는 물을 제거하면서 에스테르화 반응을 수행하여 수 평균 분자량 2500, 수산기가 56mg KOH/g, 산가 0.5mgKOH/g의 수지를 얻었다. 얻은 수지를 MEK(메칠에칠케톤)로 희석하여 고형분 60%의폴리에스터 폴리올 수지 용액을 얻었다. 디엠비에이(DMBA) 80g을 투입하여 80℃로 승온한 후 완전히 용해하였다. TDI(톨루엔디이소시아네이트) 95g을 3시간에 걸쳐 적하하고 85℃에서 2시간 유지 후 미반응 NCO가 없는 것을 확인하였다. 동일 온도에서 MEK용제를 95%이상 회수하고 60℃이하에서 TEA중화제를 투입하여 중화한 후 이온교환수를 주입하면서 고형분 35중량%인 수용성 우레탄 수지 (C)를 제조하였다.

<제조예 4> 수용성 아크릴수지 (D)

반응부에 부칠카르비톨 300g을 배합한 후 103℃로 승온하였다. 적하조에는 메칠 메타아크릴산 모노머 54g, 메칠메타아크릴 모노머 102g, 부칠 메타아크릴모노머 90g, 2-하이드록시에칠 아크릴 모노머 18g, 2-에칠헥실아크릴모노머 36g과 벤조일퍼옥사이드 6g을 혼합하여 균일한 용액으로 만든 후, 103℃에서 2시간 30분간 적하하고, 2시간에 걸쳐 벤조일퍼옥사이드 3g을 4회에 걸쳐 주입하였다. 105℃로 승온하여 1시간 유지 후 60℃ 이하에서 TEA(중화제)로 pH가 7 내지 9가 되도록 조정하여 고형분 35중량%의 수용성 아크릴수지(D)가 되도록 이온교환수로 희석하여 수 평균 분자량이 12,000인 수지 용액을 얻었다.

<실시예 1> 알루미늄 내식제용 도료 조성물

제조예 1에서 얻은 에멀전수지(A) 3800g에 모노머 변성에폭시 수지(B) 800g과 이온교환수 2830g을 교반기가 설치된 반응부에 투입하여 균일하게 혼합하고, 수용성 페놀수지로서 히타놀7700(히타치社) 1000g과, 수분산이 보다 효과적으로 이루어지도록하기 위해 디메칠에타놀아민 100g을 투입하여 30분간 교반하였다. BYK019(소포제), BYK380(레벨링제)를 각각 20g씩 주입하고 항균제 징크오마딘100(아치 케미칼社)를150g 주입하여 30분간 균일 교반하였다. 부칠셀로솔부 500g과 LEVANYL BR-LF-50(바이엘社) 230g을 투입하여 2시간 동안 균일 교반하여 고형분 25중량%이고 점도 15초(포오드컵#4, 25℃), pH 8인 엷은 파란색의 알루미늄 내식제용 수성 도료 조성물을 얻었다.

<실시예 2>

제조예 2에서 얻은 모노머 변성에폭시 수지(B) 5900g에 수용성 아크릴수지 (D) 800g과 이온교환수 2500g을 균일하게 혼합하고 수용성 멜라민 수지 싸이멜 303(싸이텍社) 500g과 수분산을 위한 중화제 트리에칠아민 80g을 투입하여 30분간 교반하였다. 포맥스8020(테구社) 15g, 써피놀104H(에어프로덕트社) 20g을 주입하고 교반속도를 낮추면서 30분간 유지한 다음 LEVANYL BR-LF-50(바이엘社) 250g을 투입하여 2시간 균일 교반하였다. 그 결과, 고형분 23중량%이고 점도 18초(포오드컵#4, 25℃), pH 8.5인 엷은 파란색의 알루미늄 내식제용 수성 도료 조성물을 얻었다.

<실시예 3>

이온교환수 4290g을 반응부에 배합하고 제조예 3에서 얻은 수용성 우레탄 수지(C) 2000g과 제조예 1에서 얻은 에멀전 수지(A) 1900g을 투입하여 균일하게 혼합하였다. 수용성 멜라민 수지 싸이멜325(싸이텍社) 750g과 2-아미노 2메칠 프로판올 120g을 투입하면서 30분간 균일 교반하였다. BYK019(소포제)15g, BYK184(분산제) 15g을 교반하는 중에 서서히 주입하며 30분간 교반하였다. LEVANYL G-LF-50(바이엘社) 250g을 투입하여 2시간 균일 교반하였다. 그 결과, 고형분이 25중량%이고 점도가 15초(포오드컵#4, 25℃), pH 8.2인 엷은 녹색의 내식제용 수성 도료 조성물을 얻었다.

<실시예 4>

제조예 3에서 얻은 수용성 우레탄 수지(C) 3900g에 제조예 4에서 얻은 수용성 아크릴수지(D) 800g과 이온교환수 3500g을 균일하게 혼합하고 수용성 벤조구아나민 수지 싸이멜1123(싸이텍社) 500g과 수분산을 위한 중화제 트리에칠아민 80g을 투입하여 30분간 교반하였다. BYK020(소포제) 20g, BYK184(분산제) 20g을 주입하고 30분간 교반한다. LEVANYL G-LF-50(바이엘社) 200g을 투입하여 2시간 균일 교반한다. 그 결과, 고형분 25중량%이고 점도 18초(포오드컵#4, 25℃), pH 8.0인 엷은 녹색의 알루미늄 내식제용 수성 도료 조성물을 얻었다.

<비교예 1>

장기 내식성 및 층간 부착성을 비교하기 위하여 하기 도료 조성물을 제조하였다

반응 용기에 프로필렌 글리콜 120g, 네오펜틸 글리콜 1050g, 이소프탈산 2900g, 아디핀산 730g 및 중합촉매(디부틸틴옥사이드) 3.0g을 첨가하여 가열 교반하고, 생성되는 물을 제거하면서 에스테르화 반응을 실시하였다. 결과물의 산가가 1.0mg KOH/g 이하가 되었을 때 냉각하고, 내용물의 온도가 130℃이하에서 트리멜리틱안하이드라이드 470g을 첨가하고 180℃까지 승온하면서 산가를 45mg KOH/g이하로 맞추고 부칠셀로솔부 3400g과 디메칠에타놀아민 250g을 첨가하여 고형분 60중량%의 수용성 폴리에스터 수지 용액을 얻었다.

다음으로, 상기 수용성 폴리에스터 수지용액 1000g을 이온교환수 3600g이 배합된 반응기에 투입하여 균일하게 혼합하고, 수용성 멜라민 수지 싸이멜 303(싸이텍社) 700g과 디메틸에타놀 아민 60g을 서서히 주입하여 30분간 교반을 실시한다. BYK020(소포제) 20g, BYK184(분산제) 20g을 주입하고 LEVANYL G-LF-50 (바이엘社) 200g을 투입하여 2시간 균일 교반한 후, 고형분 25중량%, 점도 16초(포오드컵#4, 25℃), pH 8.0인 옅은 녹색의 알루미늄 내식제용 수성 도료 조성물을 얻었다.

<시험예 1> 알루미늄 내식제 조성물의 성능 시험

실시에 1~4 및 비교예 1에서 얻은 각각의 수성 내식제의 조성물을 두께 0.1~0.2mm의 순도 98%이상인 알루미늄판 위에 건조 도막량이 1.2g/m²가 되도록 롤 도장을 하고 240℃(알루미늄표면온도)에서 20초간 베이킹을 하여 경화를 시킨 도장판을 이용하여 하기 시험방법에 기초하여 도포막 성능시험을 하였다.

(시험방법)

1. 가공성: 도장판을 가로 100mm X 세로 150mm의 크기로 절단한 후 접합부의 접촉각이 0도가 되도록 접고 스카치 테이프로 굴곡된 부위를 접착시켜 문지른 후 떼어내어 박리정도를 측정하여 평가하였다.
2. MEK 문지름성: 도장판을 가로 100mm×세로 150mm의 크기로 절단한 후 거즈를 준비하여 MEK(엠이케이)용제를 문힌 후 도포된 도료가 알루미늄 판이 보일 때까지 문질러 그 횟수를 측정하여 평가를 하였다.
3. 부착성: 도장된 알루미늄판에 1mm간격으로 중형으로 그어 100개의 모눈금을 만든 후 접착 테이프로 강하게 부착하여 문지른 후 테이프를 위로 잡아당긴 후 도막의 부풀음이나 벗겨짐을 측정하여 평가하였다.
4. 내수성: 도포된 도료의 내수성을 측정하기 위해 도포된 알루미늄판을 가로×세로가 100mm×100mm의 크기로 절단한 후 무게를 측정하고 80℃ 이온교환수에서 3시간 방치 후 중량 변화 및 외관의 부풀음 현상을 측정하여 평가하였다.
5. 내염수분무성: KS D95002의 실험표준에 준하여 연속분무 500시간 연속 분무 후 도막면의 외관의 현상을 측정하여 평가하였다.
- 6.층간 부착성: 도장된 알루미늄판 위에 친수제를 건조 도막량이 0.4g/m²가 되게 코팅 가열 건조 후 가공성 및 친수 지속성을 측정하여 평가했다. 가공성은 시험방법1로 진행하고 친수지속성은 상온에서 이온교환수에 시편을 10분 침적 후 10분 건조를 1 사이클로 정하고 300회 실시하여 접촉각을 측정하여 평가하였다.
- 7.내열성: 도장판을 가로 100mm×세로 150mm의 크기로 절단한 후 200℃ 오븐에 48시간 방치후 표준판과 육안 비교를 통해 외관의 현상을 측정하였다.

참고로, 친수제는 SPR-2000(삼화페인트社, 수성 제품)을 사용하였으며 가열 경화 온도는 240℃로 하여 평가하였다.

하기 표 1에 수득한 결과를 나타냈다.

[표 1]

	실시에				비교예
	1	2	3	4	1
가공성	5	5	5	5	5
MEK문지름성	17회	18회	18회	17회	17회
부착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
내수성	5	5	5	5	3
내염수분무성	R.N 9.5 이상	R.N 9.5 이상	R.N 9.5 이상	R.N 9.5 이상	R.N 9.0 이상
층간 부착성	5	5	5	5	4
내열성	5	5	5	5	4

참고로, 상기 표 1에서 숫자는 (우수) 5점 > 4점 > 3점 > 2점 > 1점(불량)의 순으로 표시한 것이다.

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 의한 내식제 조성물은 상기 비교예 1의 조성물과 비교하여 내수성 내염수분무성이 뛰어날 뿐 아니라 층간 부착성 및 내열성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 수성 알루미늄 표면 내식제 조성물은 에멀전 수지(A), 모노머(아크릴수지)변성 에폭시수지(B), 수용성 우레탄수지(C), 수용성 아크릴수지 (D)를 단독, 또는 혼합 사용하고, 경화제로서 수성 멜라민 수지 또는 수성 페놀수지, 수성 벤조구아나민 수지 중에 적어도 하나를 혼합하여 제조된 조성물로서 내식성 및 가공성이 우수한 도포막을 형성하기 때문에 알루미늄 표면 내식제용 수성 조성물로서 매우 유용하다.