(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월07일
(11) 등록번호 10-1627756
(24) 등록일자 2016년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/44 (2006.01) *B05D 1/04* (2006.01)
C09D 177/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7022225
(22) 출원일자(국제) 2009년03월25일
심사청구일자 2014년02월27일
(85) 번역문제출일자 2010년10월05일
(65) 공개번호 10-2011-0031149
(43) 공개일자 2011년03월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/038233
(87) 국제공개번호 WO 2009/154832
국제공개일자 2009년12월23일
(30) 우선권주장
12/142,353 2008년06월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP05320567 A*
US06951602 B1
KR1019950018338 A
KR1019950018336 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 코팅스 게엠베하
독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1
(72) 발명자
타찌아, 찰스, 엘.
미국 48236 미시건 그로쎄 포인테 팜스 찰폰테 애브뉴 359
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **전기코트 조성물 및 방법**

(57) 요 약

전착 코팅 조성물은 전도성 기재 상에 도금될 때, 코팅의 가장자리에 대한 도포력(edge coverage)을 개선시키기 위한 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함한다. 이러한 도금된 코팅은 경화될 수 있다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

음극 또는 양극 전착가능한 결합제(A), 및 비가수분해된(unhydrolyzed) 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머(B)를 포함하는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 25 중량ppm 내지 1000 중량ppm의 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함하는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 50 ppm 내지 100 ppm의 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함하는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, 폴리비닐 포름아미드 폴리머가 전체 포름아미드기를 기준으로 하여 10% 내지 90% 가수분해되는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서, 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머가 8,000 내지 500,000 달톤의 중량평균분자량을 가지는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머가 비닐 아미드 또는 비닐 아민 모노머 단위와는 다른 모노머 단위를 가지는 수성 전착 코팅 조성물..

청구항 7

제 1항에 있어서, 결합제가 음극 전착가능한 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서, 결합제가 음극 전착가능한 에폭시 수지를 포함하는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, 결합제가 블로킹된 폴리이소시아네이트를 추가로 포함하는 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서, 결합제가 음극 전착가능한 수지 및 경화 조건하에서 음극 전착가능한 수지와 반응성인 가교제를 포함하며, 추가로 가교제가 경화 조건하에서 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머와 반응성인 수성 전착 코팅 조성물.

청구항 11

(a) 전기 전도성 기재를 제 1항에 따른 수성 전착 코팅 조성물에 배치시키는 단계; 및

(b) 전기 전도성 기재를 전극으로서 연결시키고, 수성 전착 코팅 조성물을 통해 전류를 통과시켜 전기 전도성 기재 상에 코팅층을 전착시키는 단계를 포함하여, 전기 전도성 기재를 코팅하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 수성 전착 코팅 조성물이 경화성 결합제를 포함하며, 방법이 코팅층을 경화시킴을 추가로 포

함하는 전기 전도성 기재를 코팅하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 수성 전착 코팅 조성물이 25 중량ppm 내지 50 중량ppm의 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함하는 전기 전도성 기재를 코팅하는 방법.

청구항 14

기재 상에, 비가수분해된 또는 일부 또는 전부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머 및 경화된 결합제를 포함하는 전착된(electrically deposited) 코팅층을 포함하는 코팅된 전기 전도성 기재.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기코트 코팅 조성물, 이러한 코팅 조성물을 제조하는 방법, 전도성 기재 상에 코팅을 전착시키는 방법, 및 전착된 코팅에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 본 섹션에서의 기술은 주로 본 명세서와 관련된 배경 정보를 제공하는 것으로서, 종래 기술을 구성하지 않을 것이다.

[0003] 전착 코팅("전기코트") 조성물 및 방법은 오늘날 산업에서 널리 사용되고 있다. 전기코트 배쓰(electrocoat bath)는 대개 수중, 또는 물과 유기 보조용매의 혼합물 중에서 이온 안정화를 나타내는 주요 막-형성 에폭시 수지("폴리머" 및 "수지"는 본 명세서에서 교호적으로 사용됨)를 포함하는 수성 분산액 또는 에멀젼을 포함한다. 내구성의 전기코트 막이 요망되는 자동차 또는 산업상 적용에서, 전기코트 조성물은 경화성(열경화성) 조성물이 되도록 제형화된다. 이는 적절한 조건, 예를 들어 열의 적용하에서 주요 수지 상의 작용기와 반응하고 이에 따라 코팅을 경화시킬 수 있는 가교제를 주요 막-형성 수지로 에멀젼화시킴으로써 대개 달성된다. 전착 동안에, 비교적 저분자량을 갖는 이온적으로 하전된 수지를 함유하는 코팅 물질은 기재를 전기코트 배쓰에 함침시킨 후에 기재와 반대 전하의 극(pole), 예를 들어 스테인레스 스틸 전극 사이에 전기적 전위를 인가시킴으로써 전도성 기재 상에 전착된다. 하전된 코팅 물질은 전도성 기재로 이동하고 그 위에 전착된다. 코팅된 기재는 이후에 코팅을 경화시키거나 가교시키기 위해 가열된다.

[0004] 전기코트 조성물 및 방법의 장점들 중 하나는 도포된 코팅 조성물이 외형 또는 배열(configuration)과는 무관하게 여러 금속성 기재 상에 균질하고 인접한 층을 형성시킨다는 것이다. 이는 특히 코팅이 불규칙한 표면을 갖는 기재, 예를 들어 자동차 차제 상에 내부식성 코팅으로서 적용될 때 유리하다. 심지어, 금속성 기재의 모든 부분 상의 연속 코팅층은 최대 내부식 효율을 제공한다. 전착된(또는 전기코트) 코팅에 대한 하나의 바람직한 특징은 균질한 가장자리에 대한 도포력(uniform edge coverage)이다. 즉, 물품의 가장자리 상의 막 두께(filmbuild)가 물품의 내부 부분 만큼 두꺼운 것이 내부식성을 위해 중요하다. 루터 등(Reuter et al.)의 미국 특허번호 제6,951,602호 (WO 01/02498호의 대응특허)에는 가장자리 보호를 위해 전착 배쓰에 수용성 폴리비닐 알코올 (코)폴리머 또는 폴리비닐 알코올 (코)폴리머의 혼합물의 첨가하는 것이 기재되어 있으며; 루터의 문헌에는 또한 부식에 대한 가장자리 보호를 위해 사용되는 다른 방법들이 기재되어 있다.

[0005] 전착된 코팅의 경화된 층은 통상적으로 상이한 추가적인 코팅의 하나 이상의 층, 예를 들어 다른 프라이머 층 및 톱코트 층으로 오버코팅된다. 전착된 코팅의 막 평활도는, 보다 매끈한 전착 코팅이 매끈한 피니시(smooth finish)를 달성하기 위해 요구되는 추가적인 코팅 층의 코팅 두께를 최소화해야 하기 때문에, 또다른 중요한 성질이다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 전착가능한 결합제, 및 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리(비닐 포름아미드)폴리머를 포함하는, 수성 전착 배쓰라 불리우는, 수성 전착 코팅 조성물을 기술하는 것이다. 적어도 일부 가수분해된 폴

리비닐 포름아미드 폴리머는 전부 가수분해될 수 있으며, 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 비닐 포름아미드와는 다른 코모노머로부터의 모노머 단위를 함유할 수 있다. 결합제는 음극 또는 양극에서 전착될 수 있다. 자동차 적용에서는 일반적으로 음극 전착가능한 결합제가 사용된다. "결합제"는 코팅 조성물의 막-형성 성분들을 칭한다. 통상적으로, 결합제는 열경화성이거나 경화가능한 것으로서, 자가-가교 수지 또는 폴리머, 또는 경화 조건하에서 수지 또는 폴리머와 반응하는 가교제와 조합된 수지 또는 폴리머를 포함한다. 편의를 위하여, "수지"는 본 명세서에서 수지 및 폴리머 둘 모두를 포함하는 것으로 사용된다. 일부 구체예에서, 결합제는 또한 경화 조건하에서 가수분해된 폴리비닐 포름아미드와 반응하는 가교제를 포함할 수 있다.

[0007] 전기 전도성 기재를 코팅하는 방법은 전기 전도성 기재를, 전착가능한 결합제, 및 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리(비닐 포름아미드)폴리머를 포함하는 수성 전착 코팅 조성물에 배치시키고, 전기 전도성 기재를 하나의 전극으로서 이용하여, 수성 전착 코팅 조성물을 통해 전류를 통과시켜 코팅층을 전기 전도성 기재 상에 전착시킴을 포함한다. 전착된 코팅층은 이후에 경화된 코팅층으로 경화될 수 있다. 후속 코팅층은 전착된(임의적으로 경화된) 코팅층 상에 도포될 수 있다. 예를 들어, 전착된 코팅층은 프라이머층 및 다른 층들, 예를 들어 임의적 스프레이-도포된 프라이머 서페이서(surfacer) 및 톱코트(topcoat)층 또는 톱코트 층들(예를 들어, 착색된 베이스코트 층 및 클리어코트 층)은 전착된 코팅층 위에 도포될 수 있다.

[0008] 코팅된 전기 전도성 기재는 기재 상에 전착된 코팅층을 포함하며, 상기 전착된 코팅층은 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함한다. 전착된 코팅층에서 비가수분해된 또는 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머의 존재는 개선된 유동성 조절 및 보다 양호한 가장자리에 대한 도포력을 제공한다. 전착된 코팅층은 매우 양호한 막 평활도를 갖는다. 이러한 잇점들은 일반적으로 비가수분해된 또는 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머가 전착 배쓰 중에 많지 않은 양으로 포함될 때에도 얻어질 수 있다는 것이 밝혀졌다. 코팅은 우수한 가장자리에 대한 도포력 및 방어를 가지고, 특히 오일에 대한 내오염성을 가지며, 전착가능한 코팅 배쓰는 제조하기에 복잡하지 않고 장시간 안정성을 갖는다. 폴리비닐 알코올과 같은, 이러한 목적을 위해 사용되는 종래 폴리머 첨가제와 비교하여, 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 심지어 보다 적은 양으로 사용되는 경우에도 소정의 가장자리에 대한 도포력을 나타낸다.

[0009] 본원에서 사용되는 단수는 "적어도 하나"의 항목이 존재함을 명시하는 것으로서, 가능한 경우, 복수의 이러한 항목들이 존재할 수 있음을 명시하는 것이다. 실시예 이외에, 상세한 설명의 마지막에 제공되는, 첨부된 청구항들을 포함한 본 명세서에서의 모든 파라미터의 수치(예를 들어, 양 또는 조건들)는 수치 앞에 실제로 "약"이 존재하든 존재하지 않던지 간에 모든 경우에서 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해될 것이다. "약"은 기술된 수치가 아주 약간의 부정확성 (수치의 정확성에 거의 근접; 수치에 대해 대략 또는 적절하게 근접; 거의)을 허용하는 것을 명시하는 것이다. "약"에 의해 제공된 부정확성이 당해 분야에서 이러한 일반적인 의미를 갖는 것으로 이해되지 않는 경우에, 본원에서 사용되는 "약"은 적어도 일반적인 측정 방법 및 이러한 파라미터를 이용하여 일어날 수 있는 편차를 명시하는 것이다. 또한, 범위의 설명은 전체 범위 내의 모든 수치의 설명 및 이러한 범위내에서의 추가의 세분화된 범위들을 포함한다.

[0010] 적용가능성의 추가적인 범위는 본원에 제공된 상세한 설명으로부터 명확하게 될 것이다. 상세한 설명 및 특정 실시예들은 단지 예시를 위한 것으로 의도된 것으로서 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 하기 설명은 주로 예시적인 것으로서 본 발명, 적용, 또는 용도를 제한하도록 의도되지 않는다.

[0012] 음극 또는 양극 전착가능한 결합제(A), 및 비가수분해된 또는 적어도 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머(B)를 포함하는 수성 전착 코팅 조성물이 기술된다.

[0013] 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 비가수분해되거나, 일부 또는 전부 가수분해될 수 있다. 포름아미드 기의 가수분해는 1차 아민기를 제공하며; 폴리비닐 포름아미드 폴리머의 전부 가수분해는 폴리(비닐아민)을 제공한다. 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 다양한 중량평균분자량(약 340,000 달톤에서 10,000 달톤 미만), 및 다양한 가수분해도(10%, 30%, 및 90%)를 갖는 상표명 "LUAMIN®"으로 BASF로부터 상업적으로 입수가능하다. 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 또한 비닐 아미드 및 비닐 아민 모노머 단위와 다른 모노머 단위를 포함할 수 있다. 이러한 코폴리머의 일 구체예에서, 비닐 포름아미드는 비닐 아세테이트와 공중합될 수 있으며; 얻어진 코폴리머의 가수분해는 비닐 알코올 모노머 단위 뿐만 아니라 비닐 아민 모노머 단위를

제공할 수 있다. 일 구체예에서, 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 단지 비닐 아미드 및 비닐 아민 모노머 단위를 포함한다(즉, 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 비닐 포름아미드의 호모폴리머, 또는 비닐 포름아미드의 적어도 일부 가수분해된 호모폴리머이다).

[0014] 수성 전착 코팅 조성물은 소량의, 일반적으로 코팅 조성물의 1 중량% 미만의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함한다. 예를 들어, 수성 전착 코팅 조성물은 적어도 약 25 중량ppm의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함할 수 있으며; 다른 예에서, 수성 전착 코팅 조성물은 적어도 약 50 중량ppm의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함할 수 있다. 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 수성 전착 코팅 조성물 중에서 가장 적당한 수준에서 효과적인 것으로 관찰되었다. 예를 들어, 수성 전착 코팅 조성물은 약 1000 중량ppm 이하의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함할 수 있으며; 다른 예에서, 수성 전착 코팅 조성물은 약 100 중량ppm 이하의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함할 수 있다. 에폭시 수지를 포함하는 결합제를 지닌 수성 전착 코팅 조성물은, 수성 전착 코팅 조성물이 약 50 ppm 내지 약 100 ppm의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머를 포함할 때 우수한 가장자리에 대한 도포력 및 다른 코팅 성질들을 제공한다는 것으로 밝혀졌다. 특정 수성 전착 코팅 조성물을 위한 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머의 최적 양을 결정하는 것은 간단하며, 일반적으로 만족스러운 결과는 수성 전착 코팅 조성물의 중량을 기준으로 하여 1000 ppm 미만의 비가수분해되거나 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머의 양으로 달성될 수 있다.

[0015] 전착 코팅 조성물은 전착가능한 수지를 포함하는 결합제를 포함한다. 다양한 수지가 알려져 있으며, 이러한 수지에는 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 및 폴리부타디엔 수지를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 자동차 전기코팅 적용은 통상적으로 음극성(cathodic)인 전착가능한 수지, 즉 염형성된(salted) 염기성 기(예를 들어, 1차, 2차, 또는 3차 아민기) 또는 4차 기(예를 들어, 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 기)를 갖는 전착가능한 수지를 사용한다. 음극 전기코팅 공정에서, 코팅될 물품은 음극이다. 음극 전착 코팅 공정에서 사용되는 수분산성 수지는 포지티브로 하전가능한 친수성기로서 양이온 작용기(cationic functional group), 예를 들어 1차, 2차, 3차 및/또는 4차 아민 부분을 갖는다.

[0016] 적합한 수지의 예는 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 비닐 수지, 예를 들어 폴리아크릴레이트 수지, 및 폴리부타디엔 수지를 포함한다. 바람직한 구체예에서, 수지는 아민기로 작용화된 에폭시 수지이다. 바람직하게, 에폭시 수지는 폴리글리시딜 에테르로부터 제조된다. 바람직하게, 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A 또는 유사한 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르이다. 또한 막 성질들을 개선시키기 위하여, 폴리올, 폴리아민, 또는 폴리카르복실산과 같은 개질 물질과 과량의 에폭사이드기 균등물을 반응시킴으로써 에폭시 수지를 연장시키는 것이 유리할 수 있다. 바람직하게, 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A로 연장된다. 이러한 부류의 유용한 에폭시 수지는 GPC에 의해 결정될 수 있는, 약 3000 내지 약 6000의 중량평균분자량을 갖는다. 에폭시 당량은 약 200 내지 약 2500의 범위일 수 있으며, 바람직하게 약 500 내지 약 1500이다.

[0017] 아미노기는 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르를 아민 또는 폴리아민과 반응시킴으로써 도입될 수 있다. 통상적인 아민 및 폴리아민은 디부틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 디메틸아미노프로필아민, 디메틸아미노부틸아민, 디에틸아미노프로필아민, 디에틸아미노부틸아민, 디프로필아민, 및 유사한 화합물들, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직한 구체예에서, 에폭시 수지 상의 에폭사이드 기는 2차 아민기 및 적어도 하나의 잠재 1차 아민(latent primary amine)을 포함하는 화합물과 반응된다. 잠재 1차 아민기는 바람직하게 케티민기이다. 1차 아민은 수지가 에멀젼화될 때 발생된다.

[0018] 4차 암모늄기가 도입될 수 있고, 예를 들어 이를 산으로 염형성(salting)시키고, 염형성 수소(salting hydrogen)를 예를 들어 에폭사이드기를 지닌 화합물과 반응시켜 암모늄 기를 형성시킴으로써 3차 아민으로부터 형성된다. 본 발명에 따라 사용되는 수지는 바람직하게 약 300 내지 약 3000, 및 더욱 바람직하게 약 850 내지 약 1300의 1차 아민 당량을 갖는다.

[0019] 에폭시-개질된 노볼락은 본 발명에서 수지로서 사용될 수 있다. 에폭시-노볼락 수지는 에폭시 수지에 대해 전술된 것과 동일한 방식으로 캡핑될 수 있다.

[0020] 양이온 폴리우레탄 및 폴리에스테르가 또한 사용될 수 있다. 이러한 물질들은 예를 들어, 아미노알코올로 말단 캡핑시킴으로써 제조될 수 있거나, 폴리우레탄의 경우에, 전술된 염형성가능한 아민기를 포함하는 동일한 화합물이 또한 유용할 수 있다.

[0021] 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 또는 다른 에폭시-개질된 고무-계열 폴리머는 본 발명에서 수지로서 사용될 수 있다. 에폭시-고무는 염형성가능한 아민기를 포함하는 화합물로 캡핑될 수 있다.

[0022] 대안적인 구체예에서, 양이온 아크릴 수지가 사용될 수 있다. 아크릴 폴리머는, 아미노-함유 모노머, 예를 들어 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N,N'-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 3차-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, 비닐피롤리딘 또는 다른 이러한 아미노 모노머의 도입에 의해 음극에서 제조될 수 있다. 대안적으로, 에폭시기는 중합 반응에서 에폭시-작용성 모노머를 포함함으로써 도입될 수 있다. 이러한 에폭시-작용성 아크릴 폴리머는 에폭시 수지에 대해 전술된 방법에 따라 에폭시기를 아민과 반응시킴으로써 음극에서 제조될 수 있다. 중합은 또한 히드록실-작용성 모노머를 포함할 수 있다. 유용한 히드록실-작용성 에틸렌성 불포화 모노머는 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 메타크릴산과 스티렌 옥사이드의 반응 생성물 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 바람직한 히드록실 모노머는 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르이며, 여기서 화합물의 히드록실-함유 알코올 부분은 1개 내지 약 8개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 히드록시 알킬 부분이다.

[0023] 히드록실기를 지닌 모노머 및 염형성(salting)을 위한 기를 지닌 모노머(양이온기에 대해 아민, 또는 음이온기에 대해 산 또는 무수물)는 하나 이상의 다른 에틸렌성 불포화 모노머로 중합될 수 있다. 공중합을 위한 이러한 모노머는 당해 분야에 공지되어 있다. 예시적인 예로는 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 데실 메타크릴레이트, 이소데실 아크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 치환된 시클로헥실 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 3,5,5-트리메틸헥실 메타크릴레이트, 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이소크로톤산, 비닐아세트산, 및 이타콘산의 상응하는 에스테르, 등; 및 비닐 모노머, 예를 들어 스티렌, t-부틸 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 다른 유용한 중합가능한 코-모노머는 예를 들어, 알콕시에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 아크릴옥시 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크롤레인, 및 메타크롤레인과 같은 화합물을 포함한다. 이러한 화합물들의 조합이 대개 사용된다.

[0024] 통상적인 아크릴 수지의 분자량은 대개 약 2000 내지 약 50,000, 및 바람직하게 약 3000 내지 약 15,000 범위이다.

[0025] 양이온 수지의 아미노 당량은 약 150 내지 약 5000, 및 바람직하게 약 500 내지 약 2000 범위일 수 있다. 수지가 히드록실기를 갖는 경우, 수지의 히드록실 당량은 일반적으로 약 150 내지 약 2000, 및 바람직하게 약 200 내지 약 800이다.

[0026] 수지는 염형성 화합물의 존재하에 수중에서 에멀젼화된다. 수지가 염기성 기, 예를 들어 아민기를 갖는 경우에, 수지는 산으로 염형성되며; 수지가 산기를 갖는 경우에, 수지는 염기로 염형성된다. 대개, 주요 수지 및 가교제는 수지가 수중에 분산되기 전에 함께 배합된다. 비가수분해되거나 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 수중에 분산되기 전에 주요 수지 및 가교제와 배합될 수 있으며; 적어도 일부 가수분해된 폴리비닐 포름아미드 폴리머는 수중에서 염형성되고 분산될 수 있다. 바람직한 일 구체예에서, 수지 기는 아민기이고, 산, 예를 들어, 인산, 프로피온산, 아세트산, 락트산, 또는 시트르산으로 염형성된다. 염형성 산은, 수지가 물에 첨가되기 전에 수지 또는 수지들과 배합될 수 있거나, 물과 혼합될 수 있거나, 둘 모두와 혼합될 수 있다. 산은 수지에 수분산성을 제공하기 위하여 주요 수지의 충분한 아민 기를 중화시키기에 충분한 양으로 사용된다. 수지는 전부 중화될 수 있지만, 일부 중화는 대개 소정의 수분산능력을 제공하기에 충분하다. "일부 중화"는 수지 상의 적어도 하나이지만, 전부가 아닌 염형성가능한 기들을 중화시키는 것을 의미한다. 수지가 적어도 일부 중화됨이라 함은, 수지 상의 염형성가능한 기들 중 적어도 하나가 중화되며, 최대 이러한 기들 모두가 중화될 수 있음을 의미한다. 특정 수지에 대한 필요한 수분산능력을 제공하기 위해 요구되는 중화도는 이의 화학적 조성, 분자량, 및 다른 이러한 인자들에 따를 것이고, 간단한 실험을 통하여 당업자에게 용이하게 결정될 수 있다.

[0027] 유사하게, 음이온성 수지의 산 기는 아민, 예를 들어 디메틸에탄올아민 또는 트리에틸아민으로 염형성된다. 또

한, 염형성제(salting agent)(이러한 경우에, 아민)는 수지가 물에 첨가되기 전에, 수지들과 배합될 수 있거나, 물과 혼합될 수 있거나, 둘 모두와 혼합될 수 있다. 수지는 적어도 일부 중화되지만, 전부 중화될 수 있다. 적어도 충분한 산 기는 수지에 수분산능력을 제공하기 위하여 아민으로 염형성된다.

[0028] 염형성가능한 수지는 수중에 분산되기 전에 가교제와 합쳐질 수 있다. 특정 작용성을 갖는 주요 수지에 대해 적합한 가교제는 당해 분야에 공지되어 있고, 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 특히 블로킹된 폴리이소시아네이트가 언급된다. 방향족, 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트의 예는 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 2,4- 또는 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), p-페닐렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트의 혼합물, 폴리메틸렌 폴리페닐이소시아네이트, 2-이소시아네이토프로필시클로헥실 이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,4'-디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸)시클로헥산, 헨켈에 의해 상품명 DDI 1410으로 시판되는, 이량체 지방산으로부터 유도된 디이소시아네이트, 1,8-디이소시아네이토-4-이소시아네이토메틸옥탄, 1,7-디이소시아네이토-4-이소시아네이토-메틸헵탄 또는 1-이소시아네이토-2-(3-이소시아네이토프로필)-시클로헥산, 및 보다 고도의 폴리이소시아네이트, 예를 들어 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 또는 이러한 폴리이소시아네이트들의 혼합물을 포함한다. 적합한 폴리이소시아네이트는 또한 이소시아누레이트, 뷰렛, 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온, 우레탄, 우레아, 또는 우레트디온 기들을 함유한 이러한 것들로부터 유도된 폴리이소시아네이트를 포함한다. 예를 들어, 우레탄 기를 함유한 폴리이소시아네이트는, 이소시아네이트기의 일부를 폴리올, 예를 들어 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 및 글리세롤과 반응시킴으로써 얻어진다. 이소시아네이트기는 블로킹제와 반응된다. 적합한 블로킹제의 예는 페놀, 크레졸, 크실레놀, 엡실론-카프로락탐, 델타-발레로락탐, 감마-부티로락탐, 디에틸 말로네이트, 디메틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸 아세토아세테이트, 알코올, 예를 들어 메탄올 또는 이소부탄올, 산 아미드 (예를 들어, 아세토아닐리드), 이미드 (예를 들어, 숙신이미드), 아민 (예를 들어, 디페닐아민), 이미다졸, 우레아, 에틸렌 우레아, 2-옥사졸리돈, 에틸렌 이민, 옥심 (예를 들어, 메틸에틸 케톡심) 등을 포함한다.

[0029] 전기코트 배쓰는 대개 유착 및 안정성에 기여하는 소량의 보다 높은 비등, 보조 용매, 예를 들어 글리콜 에테르 및 글리콜 에테르 에스테르를 포함한다. 유착 용매의 비제한적인 예는 알코올, 폴리올 및 케톤을 포함한다. 특정 유착 용매는 에틸렌 글리콜이 모노부틸 및 모노헥실 에테르, 프로필렌 글리콜의 페닐 에테르, 에틸렌 글리콜의 모노알킬 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜의 모노메틸, 모노에틸, 모노프로필, 및 모노부틸 에테르; 에틸렌 글리콜의 디알킬 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르; 또는 디아세톤 알코올을 포함한다. 유착 용매의 양은 중요하지 않지만, 일반적으로 수지 고형물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게 약 0.5 중량% 내지 5 중량%이다.

[0030] 전기코트 배쓰는 대개 하나 이상의 안료 및 임의의 추가의 요망되는 물질, 예를 들어 유착 보조제, 소포 보조제, 및 다른 첨가제를 포함한다. 전기코트 프라이머를 위한 통상적인 안료는 티타늄 디옥사이드, 페릭 옥사이드(ferric oxide), 카본 블랙, 알루미늄 실리케이트, 침강성 바륨 설페이트, 알루미늄 포스포몰리브데이트, 스트론튬 크로메이트, 염기성 납 실리케이트, 또는 납 크로메이트를 포함한다. 안료는 연마 수지, 또는 바람직하게 안료 분산제를 이용하여 분산될 수 있다. 전기코트 배쓰 중에서 안료-대-수지 중량비는 중요할 수 있으며, 바람직하게 50 미만:100, 더욱 바람직하게 40 미만:100, 및 대개 약 10 내지 30:100이어야 한다. 보다 높은 안료-대-수지 고형물 중량비는 유착 및 흐름에 악영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 대개, 안료는 배쓰 중에 10 내지 40 중량%의 비휘발성 물질을 갖는다. 바람직하게, 안료는 배쓰 중에 15 내지 30 중량%의 비휘발성 물질을 갖는다. 전기코트 프라이머에서 대개 사용되는 임의의 안료 및 충전제가 포함될 수 있다. 증량제(extender), 예를 들어 점토 및 부식방지 안료가 통상적으로 포함된다.

[0031] 전착 코팅 조성물은 임의의 구성성분, 예를 들어 염료, 흐름 조절제, 가소제, 촉매, 습윤제, 계면활성제, UV 흡수제, HALS 화합물, 항산화제, 소포제 등을 함유할 수 있다. 계면활성제 및 습윤제의 예는 알킬 이미다졸린, 예를 들어 Ciba-Geigy Industrial Chemicals에서 아민 C®로서 입수가능한 것, 아세틸렌 알코올, 예를 들어 Air Products and Chemicals에서 상표명 SURFYNOL®로 입수가능한 것을 포함한다. 계면활성제 및 습윤제는, 존재하는 경우, 통상적으로 수지 고형물의 2 중량% 이하를 차지한다. 가소제는 임의적으로 흐름을 촉진시키거나 도금 성질을 개질시키기 위해 포함된다. 이의 예로는 고비등 수혼화성 물질,예를 들어 노닐 페놀 또는 비스페놀 A의 에틸렌 또는 프로필렌 옥사이드 부가생성물이 있다. 가소제는 수지 고형물의 15 중량% 이하의 수준으로 사용될 수 있다.

[0032] 경화 촉매, 예를 들어 주석 촉매는 코팅 조성물에서 사용될 수 있다. 통상적인 예는 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 옥사이드 및 비스무트 옥토에이트를 포함하는, 주석 및 비스무트 화합물이지만, 이에 제한되지 않는

다. 사용되는 경우에, 촉매는 통상적으로 전체 수지 고형물의 중량을 기준으로 하여 약 0.05 내지 2 중량%의 양으로 존재한다.

[0033] 전기코트 배쓰는 일반적으로 800 마이크로옴 내지 6000 마이크로옴의 전기전도도를 갖는다. 전도도가 너무 낮은 경우에, 소정의 두께 및 소정의 성질을 갖는 막을 얻기에 어렵다. 다른 한편으로, 조성물이 너무 전도성인 경우에, 배쓰에서 기재 또는 반대 전극의 분해, 불균일한 막 두께, 막의 파열, 또는 부식 또는 물 얼룩(water spotting)에 대한 막의 불량한 저항과 같은 문제점이 초래될 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 기재 상에 전착된 후에 경화되어 코팅된 물품을 형성한다. 본 발명에 따른 코팅 제조물의 전착은 당업자에게 공지된 임의의 여러 공정들에 의해 수행될 수 있다. 전착 코팅 조성물은 임의의 전도성 기재, 예를 들어 스틸, 구리, 알루미늄, 또는 다른 금속 또는 금속 합금 상에, 바람직하게 10 내지 35 ㎛의 건조 막 두께로 도포될 수 있다. 본 발명의 조성물로 코팅된 물품은 금속성 자동차 부품 또는 차체일 수 있다. 도포 후에, 코팅된 물품은 배쓰로부터 제거되고, 탈이온수로 세정된다. 코팅은 적절한 조건하에서, 예를 들어 약 275°F 내지 약 375°F에서 약 15분 내지 약 60분 동안 베이킹함으로써 경화될 수 있다.

[0035] 전착 후에, 도포된 코팅은 대개, 다른 코팅이 사용되는 경우, 도포되기 전에, 경화된다. 전기코트 층이 자동차 적용에서 프라이머로서 사용되는 경우에, 하나 이상의 추가의 코팅층, 예를 들어 프라이머-서페이서, 칼라 코트, 및 임의적으로 클리어코트 층이 전기코트 층 위에 도포될 수 있다. 칼라 코트는 톱코트 에나멜일 수 있다. 자동차 산업에서, 칼라 코트는 흔히 클리어코트 층으로 오버코팅되는 베이스코트이다. 프라이머 서페이서 및 톱코트 에나멜 또는 베이스코트 및 클리어코트 복합체 톱코트는 수계열 또는 용매계열일 수 있다. 코팅은 당해 분야에 공지된 복수의 상이한 방법들로 포뮬레이션되고 도포될 수 있다. 예를 들어, 사용되는 수지는 아크릴, 폴리우레탄, 또는 폴리에스테르일 수 있다. 통상적인 톱코트 포뮬레이션은 BASF Corporation 또는 BASF AG로 양도된 여러 미국특허들에 기술되어 있다. 코팅은 임의의 공지된 메카니즘 또는 경화제, 예를 들어, 멜라민 또는 블로킹된 이소시아네이트에 의해 경화될 수 있다.

[0036] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 기술된다. 본 실시예는 주로 예시적인 것으로서, 기술되고 청구된 바와 같은 본 발명의 범위를 어떠한 방식으로든 제한하지 않는다. 모든 부(part)는 달리 명시되지 않는 한 중량부이다.

[0037] **실시예**

[0038] 1500 중량부의 전기코트 프라이머 결합제의 에멀젼(27 중량%의 산 염형성된(acid salted) 아민 작용성 에폭시 수지, 12 중량%의 블로킹된 이소시아네이트 가교제, 및 2 중량%의 가소제를 갖는 40 중량%의 비휘발성 수성 에멀젼)을 240 중량부의 안료 페이스트(16 중량%의 산 염형성된 아민 작용성 에폭시 수지 및 51 중량%의 안료의 조합물의 67 중량%의 비휘발성 수성 분산액), 및 2260 중량부의 탈이온수를 합하여 전기코트 배쓰를 제조하였다. 이러한 조성물의 전기코트 배쓰에 하기와 같은 가수분해된 폴리비닐 포름아미드를 도입하여 전기코트 코팅 조성물 실시예 1-6을 제조하였다: 실시예 1, 400 ppm PVAM 9030 (30% 가수분해된 폴리비닐 포름아미드); 실시예 2, 200 ppm PVAM 9030; 실시예 3, 100 ppm PVAM 9030; 실시예 4, 50 ppm PVAM 9010 (10% 가수분해된 폴리비닐 포름아미드); 실시예 5, 100 ppm PVAM 9010; 및 실시예 6, 50 ppm PVAM 9010. 실시예 1-6과 동일한 조성물을 갖지만 임의의 폴리비닐 포름아미드 대신에 800 ppm 폴리비닐 알코올을 가지는 비교 실시예 A를 제조하였다.

[0039] 판넬을 각 실시예 전기코트 배쓰로부터 시험을 위한 0.8 mil의 타겟 막두께로 도금하였다. 반사성 니토 테이프가 도포된 판넬 상에 Byk-Gardner 웨이브-스캔 기기를 이용하여 장파 구역(1-12 mm 범위의 직물)에서 평활도를 측정하여 시험을 수행하고, ASTM D523에 따라 60도 광택을 측정하고, 프로파일로미터(profilometer)를 이용하여 막 평활도(Ra(μ-in))를 측정하고, 가장자리 격리(edge isolation)를 측정하였다. 가장자리 격리율 (또는 "절연 성능")을 일정한 속도 및 거의 적은 바늘 압력에서 판넬의 가장자리에 대해 평행한 판넬을 따라 흐르는 슬라이딩 접촉(pin)으로 측정하였다. pin과 기재 사이에, 높은 내부 저항(10 MΩ)을 갖는 조절가능한 전압 공급원(0 내지 1000V)이 존재한다. 슬라이딩 접촉이 특정 거리를 이동하는 동안에 pin과 시험 판넬 상의 전압/시간 간격을 측정하였다. 이러한 적분은 pin과 기재 사이의 접촉 저항에 의존적이다. 접촉 저항은 전압에 매우 의존적이며; 고전압 파괴는 절연층의 두께의 함수로서 일어난다. 상이한 전압에서 전압-시간 적분의 수치는 측정된 가장자리에 따라 코팅의 절연 능력에 대한 값을 제공한다.

[0040] 결과는 하기 표에 기록된다.

실시예	장파	광택 (60°)	Ra (μ-in)	가장자리 격리 (%)
비교 실시예 A (800 ppm PVA)	15.7	77	7	99.7
실시예 1 (400 ppm PVAM 9030) (30% 가수분해)	37.9	63	19	100
실시예 2 (200 ppm PVAM 9030)	39.8	66	10	100
실시예 3 (100 ppm PVAM 9030)	17.4	92.5	5	99.6
실시예 4 (150 ppm PVAM 9010) (10% 가수분해)	13.4	94	5	97
실시예 5 (100 ppm PVAM 9010)	16.7	100	3	90.2
실시예 6 (50 ppm PVAM 9010)	11.7	100	16	86

[0041]

[0042] 상기 결과는, 폴리비닐 포름아미드(PVAM) 폴리머의 수준이 증가함에 따라 전기코트 코팅의 가장자리 격리율(가장자리 보호)을 증가시키지만, 코팅의 광택 및 평활도를 감소시키는 것으로 나타났다. 폴리비닐 알코올(PVA)과 비교하여, 폴리비닐 포름아미드는 보다 높은 광택 및 다소 보다 양호한 평활도와 함께 매우 낮은 수준에서 유사한 가장자리 격리율을 제공할 수 있다. (장파 측정의 경우에, 보다 작은 숫자는 보다 큰 평활도를 명시하는 것이다).

[0043] 본 명세서는 주로 예시적인 것으로서, 본 명세서의 요지로부터 벗어나지 않는 변형예는 본 발명의 부분이다. 변형예는 본 명세서의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 것으로서 여겨진다.