

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09D 5/44
C25D 9/02

(45) 공고일자 1990년12월17일
(11) 공고번호 90-009040

(21) 출원번호	특1987-0008632	(65) 공개번호	특1988-0002958
(22) 출원일자	1987년08월06일	(43) 공개일자	1988년05월12일
(30) 우선권주장	185849 1986년08월06일 일본(JP)		
(71) 출원인	닛뽀 페인트 가부시끼가이샤 사사끼 가즈오 일본국 오오사까후 오오사까시 오오요도꾸 오오요도기따 2쵸메에 1-2		

(72) 발명자 간다 가즈노리
일본국 오오사까후 야오시 아사히가오까 2-59-13
무라모토 히사이찌
일본국 오오사까후 히라카따시 고우리가오까 2-에이 6-304
사이토 고오이찌
일본국 교오또오후 교오또오시 나가교오꾸 후야쵸오 니쵸오 사가루
이시꾸라 신이찌
일본국 교오또오후 쓰쓰끼군 다나베쵸오 오오아자 다끼기 고오아자 하다
께 60-35

(74) 대리인 장용식

심사관 : 김능균 (책자공보 제2135호)

(54) 전착 피복 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

전착 피복 조성물

[발명의 상세한 설명]

전착피복공정은 부식방지 하도도료를 모양 또는 배열에 관계없이 또한 수행종사자 및 환경에 유해하지 않은 각종 기판에 적용가능하므로 자동차와 같은 각종 금속 기판에 적용하는데 널리 사용되어 왔다.

전착 공정에서 사용된 피복 조성물은 수용액 또는 전기 충전된 수지 입자의 분산 형태로 존재한다. 따라서, 그의 안정성 및 균일 전착성은 전착 피복 외형의 일관된 조작에 중요하다.

완성된 도막에 대하여, 부식이 높고 내충격성이 필수적인 자동차 도료와 같은 분야에서는 막두께가 크고 고성능 성질을 갖는것이 바람직하다.

더우기, 첨예도 및 광택에 대하여 고도의 미적 외관을 갖는 피복 부품을 사용자들간에 점진적으로 필요로하고 있다.

내부적으로 가교결합 중합체 미립자를 전착 피복조성물에 함유시키는 것은 공지되어 있다.

즉, 일본공개 특허출원 58-93762에는 수용성 열 경화성 수지용액에 분산된 다기능 단량체 및 단기능 단량체를 내부적으로 가교 결합한 공중합체의 에멀전을 함유하는 전착 피복 조성물이 기재되어 있다.

이와 같은 조성물은 그안에 삽입된 중합체 미립자의 존재로 인한 불규칙 표면을 갖는 토막을 부여하므로 불규칙 반사가 표면상에서 발생하여 무광택마무리를 생성한다. 명백하게도, 얻어진 막이 중감 및/또는 표면 피복과 같이 다시 피복하여 그위에 제공되리라 생각되지 않는다.

알루미늄 또는 알루미늄 합금 기판을 무광택 마무리하여 동일한 원칙에 근거한 유사 피복 조성물도 일본공개 특허출원 56-49766에 기재되어 있다.

이와같이 공지된 조성물은 선명한 표면상에서 무광택 마무리에만 한정된 용도를 가지며 전체적인 용도에는 적합하지 않다는 점에서 일부 단점을 갖고 있다. 액체 조성물중의 중합체 미립자는 충분한 양으로 첨가되면 저장하려는 경향이 있으며 전착 조작상에서 역효과를 갖는 경향이므로 만족할만한

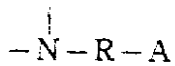
무광택효과를 부여한다.

본 발명의 주목적은 조성물의 안정성 및 가동성에 역효과를 미치지 않고 대부분의 상기 조건족시킬 수 있는 중합체 미립자를 함유하는 전착 피복 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 기타 잇점 및 목적은 설명이 진행됨에 따라 당기술에서 숙련된 것들로 명백해질 것이다.

본 발명에 따르면, (a) 및 (b)로 구성되어 있는 전착 피복 조성물을 제공하고 있다 :

(a) 수화성 가능하고, 전기적 중착가능한 접착제 수지의 수성분산, 및 (b) 상기 전기적 중착수지 100중량부당 0.1 내지 120중량부의 상기 수성분산에 균일하게 분산된 비수용성이고 내부적으로 가교 결합된 중합된 미립자, 상기 중합체 미립자는 0.01 내지 2미크론의 입도를 가지며 그에 물리적으로 접착되거나 공유결합된 표면상에서 다음일반식



(R은 비치환 또는 치환된 C₁-C₆ 알킬렌 또는 페닐렌을 나타내고, A는 -COOH 또는 -SO₃H를 나타낸다.)의 양쪽성 이온기를 지닌다.

중합체 미립자가 전기적 중착가능한 수지와 동일한 극성을 갖는 부가적 이온기를 지니는 것이 바람직하다.

상기 양쪽성 이온기를 갖는 중합체 미립자를 피복조성물에 함유시키므로써, 기판에 충격강도, 접착을 함유하는 얻어진 경화막의 성질과 내부식성을 향상시키므로써 사용시마다 균일 전착성 및 막두께를 증가시킬 수 있다.

이와 같은 잇점 효과는 중합체 미립자에 의해 수반된 양쪽성 이온기에 의해 실현된다.

양쪽성 이온기는 친수성이 크기 때문에 그와같은 기를 지니는 중합체 미립자를 전착 피복 조성물에 부가시키면 접착제수지의 안정한 분산에 도움이 되므로 전체 조성물의 저장 안정성을 증가시킬 수 있다.

양쪽성 이온기가 중합체 미립자의 표면에 결합되어 있으며 접착제 수지가 전기분해에 의해 기판상에서 중성화되고 중착되면 영향을 받지 않은 상태로 남아 있기 때문에, 주위의 수지 매트릭스에 남아 있는 물은 중합체 미립자의 표면상에서 흡착된다고 가정된다.

사실상 양쪽성 이온기 함유 미립자의 존재로 막저항성 및 쿨롱 효율의 증가를 초래한다.

이는 전기적 중착 도막에 나타난 물의 상태를 제어하는 양쪽 이온기가 지닌 능력을 지지한다.

중간 및/또는 표면 피복이 전착 도막상에 부여되면, 첨예하고 광택성 외관이 얻어진다.

본 발명은 양극 및 음극 전착 피복조성물에 적용가능하다. 매우 다양한 수화성수지는 양극 및 음극 전착 피복공정에 공지되어 있으며 본 발명에서 사용될 수 있다.

양극 전착 피복공정에서 사용된 수화성 수지는 음전하의 수지를 부여하고 수지 친수성을 부여하는 카르복실기와 같은 양극기능기를 가져야 한다.

그와 같은 각종 수지는 아크릴, 폴리에스테르, 폴리 에테르, 페놀, 에폭시, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리부타디엔 및 유상수지를 함유하는 것으로 공지되어 있다.

그의 대표적인 실예로는 아크릴 또는 메타크릴산을 함유하는 아크릴 공중합체, 말레산화 천연 및 합성 건조유, 말레산화 폴리부타디엔, 말레산화 천연 또는 합성 건조유, 말레산화 폴리부타디엔, 말레산화 기름 및 중합체의 반에스테르 및 반아미드등이 있다.

음극 전착 피복공정에서 사용된 수화성 수지는 양전하 가능한 친수성기로서 1차, 2차 또는 3차 아민 부분과 같은 양극 기능기를 갖는다.

그와같은 각종 수지는 에폭시, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리부타디엔, 페놀 및 아크릴수지를 함유하는 것으로 공지되어 있다.

특정한 수지의 경화 메카니즘에 따르면, 그들은 3부류로 분류될 수 있다.

첫번째 부류는 라디칼 또는 산화 중합 반응을 통해 자체 가교결합할 수 있는 것들이다.

수지중 두번째 부류는 멜라민수지 또는 블록 폴리이소시아네이트와 같은 가교결합제를 수반한다.

세번째 부류는 자체 가교결합 반응과 가교결합제를 조합하여 사용한다.

가교 결합반응을 개시하는데 필요한 에너지원의 유형에 따르면, 수화성, 충전 가능한 수지도 상온경화, 열경화 및 방사 즉, UV 또는 전자 비임 경화형으로 분류될 수 있다.

수화성 수지가 유리산 또는 유리염의 형태로 존재하면 물에 용해 또는 분산되지 않도록 친수성이어야 하지만, 적어도 20%의 산 또는 염기성이 중성화되면 안정한 수용액 또는 부산액이 되도록 용해 또는 분산가능하게 한다.

수화성 수지가 지나치게 친수성이면, 그들은 만족스런 내수성 또는 내부식성을 갖는 도막을 형성할 수 없으며 및/또는 전착 피복공정의 사용은 불가능하게 된다.

각종의 막성질을 증진시키기 위해 수화성 수지는 상기 수화성 수지가 연속상을 구성하고 아크릴상 에폭시수지와 같은 충전 가능한 친수성기로부터 유리되는 불용성 수지는 분산상을 구성하고 있는 에

멸전 형태로 종종 사용된다.

이상에서 사용된 바 있는 "전기 증착성, 수화성 수지"라는 용어는 상기 수지 및 수지 혼합물 모두를 포함한다.

더우기 전기적 증착가능한 수지의 세부적인 것은 당 기술에서 숙련된 사람들에게는 공지되어 있으므로 여기서 거론할 필요가 없다.

중합체 미립자를 제조하는 방법에는 몇가지가 공지되어 있다.

하나의 방법은 에틸렌계 불포화 단량체 혼합물을 수성 매질에 중합화하고, 용매치환, 공비증류, 원심분리, 건조등에 의하여 에멀전으로부터 물을 제거하는 에멀전 또는 현탁액의 공정을 포함한다.

비수성 분산(NAD)법 또는 침전 중합법으로서 통상 일컫는 다른 방법은 단량체 혼합물은 용해성이지만 중합체는 불용성이므로 중합체 미립자의 비수성 분산액을 형성하는 저용해도 매개변수를 갖는 그와같은 용매와 같은 비수성 유기액에 에틸렌계 불포화 단량체 혼합물을 중합화하는 것으로 구성된다.

본 발명에서 사용된 중합체 미립자는 이들 공지방법중 임의의 것으로 제조될 수 있다.

개시 단량체 혼합물은 적어도 그의 부분으로서 분자당 적어도 두중합 가능한 위치를 갖는 단량체 또는 상호 반응성기를 갖는 두 단량체의 조합물을 포함하므로 내부적으로 가교결합된 미립자를 부여한다.

미립자 제조에 사용된 에틸렌계 불포화 공단량체의 실예로는 (메타)크릴산 메틸, (메타)크릴산 에틸, (메타)크릴산 n-부틸, (메타)크릴산 이소부틸, (메타)크릴산 2-에틸헥실, 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산, 비닐, 프로피온산 비닐, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, (메타)아크릴산, 디메틸아미노 에틸 등이 있다. 둘 또는 이상의 공단량체를 결합할 수 있다.

가교결합 공단량체로는 분자당 적어도 두 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 단량체와 상호 반응성기를 갖는 두개의 상이한 단량체의 조합등이 있다.

적어도 두 중합 위치를 갖는 단량체는 다가 알코올과 에틸렌계 불포화 모노카르복실산과의 에스테르, 에틸렌계 불포화 모노알코올과 폴리카르복실산 및 적어도 두 비닐 치환물을 갖는 방향족 화합물과의 에스테르에 의해 전형적으로 나타날 수 있다.

그의 특성의 예로는 디아크릴산 에틸렌 글리콜, 디메타크릴산 에틸렌 글리콜, 디메타크릴산 트리에틸렌글리콜, 디메타크릴산 테트라에틸렌 글리콜, 디-메타크릴산 1,3-부틸렌 글리콜, 트리아크릴산 트리메틸올프로판, 트리메타크릴산 트리메틸올프로판, 디아크릴산, 1,4-부탄디올, 디아크릴산 네오펜틸 글리콜, 디아크릴산 1,6-헥산디올, 디아크릴산 펜타에리트리톨, 트리아크릴산 펜타에리트리톨, 테트라크릴산 펜타에리트리톨, 디메타크릴산 펜타에리트리톨, 트리메타크릴산 펜타에리트리톨, 테트라메타크릴산 펜타에리트리톨, 디아크릴산 글리세롤, 디메타크릴산 글리세롤 알릴옥시, 디아크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 트리메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 디메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 트리메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 디아크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 트리메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 디메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 트리메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 시아누르산 트리알릴, 이소시아누르산 트리알릴, 트리메리트산 트리알릴, 프탈산 디알릴, 테레프탈산 디알릴 및 디비닐 벤젠 등이 있다.

상호 반응성기를 갖는 두 단량체 혼합물을 둘 또는 그 이상의 중합 위치를 갖는 단량체 대신에 또는 부가하여 사용될 수 있다.

예컨대, 아크릴산 글리시딜 또는 메타크릴레이트와 같은 글리시딜기를 갖는 단량체는 아크릴, 메타크릴 또는 크로톤산과 같은 카르복실기함유 단량체와 결합 될 수 있다.

또한 (메타)크릴산 2-히드록시메틸, (메타)크릴산 2-히드록시프로필, (메타)크릴산 히드록시부틸, 알릴알코올 또는 메탈릴 알코올과 같은 히드록시기 함유 단량체는 이소시아나니안산 비닐 또는 이소시아나니안산 이소프로페닐과 같은 이소시아나트기함유 단량체와 결합될 수 있다.

상호 반응성기를 갖는 두단량체의 조합으로부터 제조된 중합체 미립자는 여과, 분무 건조 또는 동결 건조와 같은 종래의 수단에 의해 회수된 다음에 촉매잔해하에서 선택적으로 그들을 가열하여 내부적으로 가교결합된다.

수성 또는 비수성 매질중에 단일기능과 다기능 단량체 혼합물로부터 제조된 중합체 미립자는 유사한 방법으로 고립되어 직접 가열하지 않거나 적절한 입도로 분쇄한 후에 사용될 수 있다.

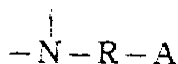
선택적으로 중합체 미립자를 함유하는 분산액은 용매 치환될 수 있으며 새로운 매질중의 얻어진 현탁액은 본 발명의 조성물중에 함유될 수 있다.

중합체 미립자의 평균 크기 또는 직경은 적절한 중합법을 선택하여 조절될 수 있다.

에멀전 중합 및 NAD법은 0.01 내지 0.6미크론 범위에 알맞는 한편 침전 중합법은 0.2 내지 2미크론 범위에 알맞다.

중합체 미립자는 분자당 적어도 두 중합가능한 위치를 갖는 1 내지 100중량부의 단량체 또는 상호 반응성기를 갖는 두 단량체의 조합 및 0 내지 99중량%의 에틸렌계 불포화 단일기능단량체로 구성되는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용된 중합체 미립자는 일반식



(식중 모든 기호는 상기에서 정의한 바와 같다)의 양쪽성 이온기를 그의 표면상에 지녀야 한다. 그와 같은 중합체 미립자를 제조하는 방법중 하나는 계면활성제, 단량체, 상기 양쪽성 이온기를 함유하는 올리고머 또는 중합체의 존재하에서 에멀전, NAO 또는 침전법으로 중합체 미립자를 구성하는 단량체 혼합물을 중합화하는 것으로 구성된다. 중합가능한 단량체 또는 올리고머를 사용하면, 양쪽성 이온기는 그의 공단량체로서 중합체 미립자에 공유 결합된다.

다른 방법은 양쪽성이온기의 중합체 미립자 유리를 양쪽성 이온기를 함유하는 올리고머 또는 중합체로 피복하는 것을 구성하고 있다.

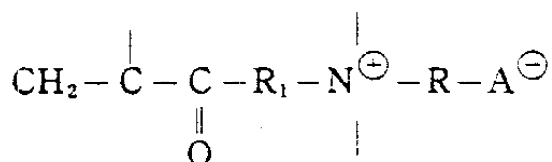
양쪽성이온 계면활성제의 몇가지 유형은 카르복실레이트, 황산 에스테르, 술폰산 에스테르, 및 인산 에스테르형을 포함하는 것으로 공지되어 있다.

라우릴디메틸 베타인, 스테아릴디메틸 베타인 및 라우릴히드록시 에틸 베타인은 널리 공지되고 사용된 특성의 실예이다.

사용 가능한 양쪽성 이온 계면활성제의 기타 실예로는 1-(3-술폰-2-히드록시 프로필)피리디늄 베타인, 1-(3-술폰프로필)피리디늄 베타인, 라우릴디메틸암모늄-3-술폰프로필 베타인, 미리스틸 디메틸 암모늄-3-술폰프로필 베타인, 스테아릴디메틸암모늄-3-술폰프로필 베타인, 팔미틸디메틸암모늄-3-술폰프로필 베타인 및 알킬아미도프로필디메틸암모늄-3-술폰프로필 베타인등이 있다. 이와 같은 계면활성제는 Rachig에 의해 시판되고 있다.

또 다른 실예로는 N-(2-히드록시 도데실)-2-아미노에탄술폰산, N-(2-히드록시트리아코닐)-2-아미노에탄술폰산, N-메틸-N-(2-히드록시 도데실)-2-아미노에탄술폰산, N-[2-히드록시-3-(α -옥시도데실옥시)프로필]-2-아미노에탄술폰산 및 라우릴 아미노프로피온산등이 있다.

이들 양쪽성 이온 화합물은 닛뽀 페인트 가부시키 가이샤에 의해 시판되고 있다. 양쪽성 이온기 함유 중합가능한 단량체의 실예로는 일반식

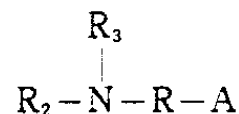


(식중 R_1 은 알킬렌기이며, R 및 A는 상기에서 정의한 바 있으며, 예컨대 N-(3-술폰프로필)-N-메타크릴로일옥시에틸-N,N-디메틸 베타인)을 갖는 것, 또는 예컨대 1-(3-술폰프로필)-2-비닐피리디늄 베타인과 같은 일반식



을 갖는 것등이 있다.

또 다른 실예로는 다음 일반식



(식중 R_2 는 중합가능한 에틸렌 불포화를 갖는 치환기이고, R_3 는 수소원자 또는 치환 또는 비치환 C_1-C_{30} 탄화수소잔기이고, R 및 A는 상기에서 정의한 바와 같다)을 갖는 일본공개 특허출원 56-24461에 기재된 중합가능한 아미노산등이 있다.

이와 같은 부류의 화합물중 대표적인 실예로는 N-메틸-N-(비닐벤질)타우린등이 있다.

그의 공단량체 부분으로서 상기 중합가능한 양쪽성 이온 단량체를 함유하는 중합체는 이시꾸라등에게 허여된 미국 특허번호 4,468,493에 기재되어 있으며, 본 출원의 양수인에게 양도되었다.

양쪽성 이온기를 갖는 올리고머는 미국 특허번호 4,332,324에 기재된 오일유리 폴리에스테르 또는 알키드수지 및 미국 특허번호 4,379,872에 기재된 에폭시수지의 양쪽성 아미노 술포네이트 유도체에 의해 예시된다. 상기 중합가능한 양쪽성 이온 단량체로부터 유도된 아크릴 올리고머를 사용할 수도 있다.

양쪽성 이온기를 갖는 중합체는 상기 올리고머와 같이 구성되어 있으나 보다 큰 분자량을 갖고 있다.

본 발명에서 사용된 중합체 미립자는 결합될 접합제 수지와 동일한 극성을 갖는 부가 이온기 즉, 양극 전착용 카르복실 또는 술폰산기와 같은 양극기 및 음극 전착용 아미노기와 같은 음극기를 표면상

에서 지니는 것이 바람직하다.

이것은 에틸렌 불포화 및 아크릴산 또는 메타크릴산과 같은 카르복실기를 갖는 단량체, 또는 에틸렌 불포화 및 (메타)크릴산 디메틸아미노 에틸 또는 비닐피리딘과 같은 염기를 갖는 단량체를 중합체 미립자를 구성하는 단량체 혼합물에 함유시키므로써 초래될 수 있다.

선택적으로 양극 또는 음극기는 단량체 혼합물을 중합하면 산 또는 염 말단을 부여하는 중합 개시제를 사용하여 중합체 미립자에 부여될 수 있다.

본 발명의 전착 조성물은 필수성분으로서 상기 전기적 증착가능한 접합제 수지 및 중합체 미립자로 구성되어 있다.

중합체 미립자의 비율은 고체 기준하여 접합제수지 100중량부당 0.1 내지 120중량부의 범위에 있다. 이 비율이 너무 낮으면, 중합체 미립자의 효과를 기대할 수 없다.

반대로 미립자를 과량으로 첨가하면 본 발명의 조성물의 저장 안정성 및 가동성에 영향을 미치는 경향이 있다.

본 발명의 피복 조성물은 멜라민수지, 벤조구아나민 수지, 페놀수지 또는 블록 폴리이소시아네이트 화합물과 같은 보조경화제, 또는 망간, 코발트, 구리 또는 납 화합물과 같은 금속건조제 화합물을 포함할 수 있다.

이들 성분은 적어도 20%의 접합제수지를 중성화하기에 충분한 양으로 전착의 경우에 염 또는 음극전착의 경우에 산을 함유하는 수성 매질중에 균일하게 분산된다.

염의 실예로는 암모니아, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디에틸아민, 모르폴린 및 수산화칼륨등이 있다.

산의 실예로는 인산, 아세트산, 프로피온산 및 락트산등이 있다.

수성 매질은 물 또는 에틸셀로솔브, 프로필셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디아세톤 알코올, 4-메톡시-4메틸펜타논-2 또는 메틸에틸케톤과 같은 수산화성 유기 용매와 물의 혼합물이다.

크실렌, 톨루엔, 메틸 이소부틸케톤 또는 2-에틸헥산올과 같은 소량의 수불혼화성 유기용매를 물과 수산화성 유기 용매의 혼합물에 첨가할 수 있다.

본 발명의 전착 피복조성물은 이산화티탄, 산화 제2철, 카아본 블랙, 규산 알루미늄, 침전 황산바륨, 알루미늄 포스포몰리브데이트, 크로산 스트론티움, 염기성 규산납 또는 규산납과 같은 종래의 안료를 포함할 수 있다.

전착 피복 조성물의 전기 전도도는 0.1 내지 5ms/cm, 바람직하게는 0.5 내지 3ms/cm이어야 한다. 이 값이 너무 낮으면, 바람직한 보호성 및 기타 기능을 갖는 막두께를 얻는 것은 어렵다.

반대로 조성물의 지나치게 전도성이 있으면 조(槽)내의 기질 또는 대향 전극의 분해와 같은 문제점, 비균일 막두께 또는 내수성 내부식성은 약하게 나타난다.

본 발명의 전착 피복 조성물은 10 내지 20중량%와 비휘발성 함량에서 전착 피복공정에 의해 전도기질상에 15 내지 50미크론의 건조 막두께로 적용될 수 있다.

적용후, 얻어진 도막은 상온 또는 상승 온도에서 또는 특정의 접합제 수지의 속성에 따라 UV 또는 전자 비임으로 방사함으로써 경화될 수 있다.

본 발명은 모든 부 및 퍼센트가 달리 명시되지 않는한 중량으로 표시하는 다음 실시예를 통해서 서술하겠다.

[실시예 1]

[유화제의 제조]

교반장치, 환류응축기, 온도제어장치, 질소기체 도입관 및 디캔터가 부착된 2리터 플라스크에 134중량부의 N,N-비스(히드록시에틸)타우린, 130중량부의 네오펜틸글리콜, 236중량부의 아젤라산, 186중량부의 무수프탈산, 및 27중량부의 크실렌을 첨가한다.

혼합물을 환류하여 물을 크실렌과의 공비혼합물로서 제거하였다.

온도를 2시간동안 190℃로 상승시키고 산가가 145가 될때까지 반응을 계속해서 교반하였다.

반응물을 140℃로 냉각하고 314중량부의 CARDURA E-10(셀 화학 주식회사 제 글리시딜 베르사테이트)를 140℃에서 30분간 적가하였다.

반응을 계속해서 추가로 2시간 더 교반하였다. 산가가 59, 히드록실기가 90 및 수평균분자량(\overline{M}_n)이 1054인 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[실시예 2]

[유화제의 제조]

실시예 1에서 사용한 플라스크에 73.5중량부의 타우틴산 나트륨, 100중량부의 에틸렌글리콜, 및 200중량부의 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르를 충전하였다.

온도를 교반하면서 120℃로 상승시켜 균일한 용액을 얻었다. 그 용액에 2시간 동안 400중량부의 에틸렌글리콜 모노메틸에테르에 470중량부의 EPIKOTE 1001(셀화학주식회사 제470의 에폭시 동량을 갖

는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 에폭시수지)의 용액을 교반하면서 첨가하였다.

그 혼합물을 추가의 20시간동안 같은 온도에서 교반하여 반응을 완성하였다. 반응 혼합물을 상기 실시예 1과 같이 처리하여 518중량부의 개질 에폭시수지를 얻었다. 그 수지는 산가가 49.4(KOH 적정) 및 황함량 2.8%(X선 형광분석법)을 갖는다.

[실시예 3]

[중합체 미립자의 제조]

교반장치, 냉각장치 및 온도제어장치가 장착된 1리터 플라스크에 270중량부의 탈이온수, 실시예 1에서 제조한 40중량부의 유화제수지 및 3중량부의 디메틸에탄올아민을 첨가하였다.

혼합물을 80℃에서 교반하여 용액을 만들었다. 그 용액에 4.3중량부의 디메틸에탄올아민을 함유하는 45중량부의 탈이온수에 용해된 4.5중량부의 아조비스시아노발레르산 용액을 첨가하였다.

그후 70중량부의 스티렌, 65중량부의 메타크릴산 메틸, 90중량부의 아크릴산부틸, 5중량부의 아크릴산2-히드록시에틸 및 15중량부의 디메타크릴산 에틸렌 글리콜로 구성되어 있는 단량체 혼합물을 60분간 적가하였다. 단량체 혼합물을 첨가한후, 1,4-중량부의 디메틸에탄올 아민을 함유하는 15중량부의 탈이온수에 용해된 1.5중량부의 아조비스시아노발레르산 용액을 첨가하였다.

혼합물을 80℃에서 추가의 60분간 교반하여 pH가 7.2이고, 비휘발성 함량이 39.5%이고 입도가 55밀리미크론을 갖는 중합체 수성 분산액을 얻었다.

[실시예 4]

[중합체 미립자의 제조]

교반장치, 냉각장치 및 온도제어장치가 장착된 1리터 플라스크에 380중량부의 탈이온수, 실시예 2에서 제조한 50중량부의 유화제수지 및 7중량부의 디메틸에탄올아민을 첨가하였다. 그후 혼합물을 80℃에서 교반하여 용액을 만들었다.

그 용액에 1.6중량부의 디메틸에탄올아민을 함유하는 50중량부의 물에 용해된 2.5중량부의 아조비스시아노발레르산 용액을 첨가하였다.

그후 50중량부의 스티렌, 45중량부의 디메타크릴산 에틸렌글리콜, 50중량부의 메타크릴산메틸, 5중량부의 아크릴산 및 4중량부의 디메틸 에탄올아민으로 구성된 단량체 혼합물을 90분간 적가하였다.

추가의 90분간 교반하여 pH가 7.5, 비휘발성 함량이 36% 및 평균입도가 65밀리미크론을 갖는 중합체 미립자 분산액을 얻었다.

얻어진 중합체 분산액을 분무 건조하여 중합체 미립자를 얻었다.

[실시예 5]

[중합체 미립자의 제조]

실시예 3에서 사용한 바와 같은 플라스크에 370중량부의 탈이온수 및 0.5중량부의 ANNITOL 24B(가오수우프 가부시끼 가이샤가 시판한 라우릴 베타인)그용액에 50중량부의 메타크릴산 메틸, 15중량부의 메타크릴산 디메틸 아니노에틸, 40중량부의 스티렌, 30중량부의 디메타크릴산 에틸렌글리콜, 90중량부의 아크릴산 n-부틸 및 5중량부의 아크릴산 2-히드록시에틸의 혼합물과, 50중량부의 탈이온수에 2시간 동안 용해된 상품명 V-50(화학적으로 2,2'-아조비스-2-아미디노프로판)으로 와코 준야꾸 가부시끼가이샤가 시판한 2중량부의 중합 개시제 및 4중량부의 N-(3-포스포프로필)-N-메타크릴옥실옥시 에틸-N,N-디메틸암모늄 베타인 용액을 첨가하였다. 첨가후, 반응혼합물을 2시간 동안 70℃에서 지속시켰다. 비휘발성함량 35.5% 및 입도가 0.2미크론인 중합체 미립자 분산액을 얻었다.

[실시예 6]

[중합체 미립자의 제조]

실시예 3에서 사용한 바와 같은 플라스크에 370중량부의 탈이온수를 넣어 70℃로 가열하였다. 여기에 50중량부의 탈이온수에 용해된 5중량부이 개시제 V-50용액 2/5 및 50중량부의 스티렌, 30중량부의 메타크릴산 메틸, 20중량부의 디비닐벤젠, 15중량부의 아크리산 2-히드록시에틸 및 35중량부의 아크릴산 n-부틸로 구성되는 단량체 혼합물 1/10을 첨가하였다.

70℃에서 20분간 정제시킨후, 개시제 용액과 단량체 혼합물의 나머지 부분을 2시간 동안 첨가하였다. 비휘발성 함량이 26.5% 및 입도가 0.4미크론인 중합체 미립자 분산액을 제조하였다.

그 분산액에 실시예 1에서 제조한 10중량부의 유화제 수지와 0.5중량부의 디메틸에탄올아민의 용액을 첨가하였다.

[실시예 7]

[음극 수지 제조]

1000g EPIKOTE 1004(셀 화학 주식회사 제, 비스페놀 디글리시딜 에테르 에폭시수지)를 300중량부의 크실렌에 용해하고, 100℃로 교반하여 가열하고 질소 기체 분위기에서 냉각하였다. 그 용액에 78.2중량부의 디메틸아민을 첨가하였다. 그 혼합물을 100℃의 온도에서 2시간 동안 유지시킨 후 다시 가열하여 크실렌을 제거하였다.

188.1중량부의 페라르곤산을 혼합물에 첨가하여 환류하에서 200℃에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응을 완결한후, 반응장치를 200℃에서 15분간 불활성 기체로 정화하고 냉각하여 개질 에폭시수지를 얻

었다.

분리 공정으로서, 174중량부의 톨루일렌 디이소시아네이트(2, 4-및 2, 6-이성체의 80 : 20혼합물)를 118중량부의 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르와 반응시키는 한편 50℃이하의 반응온도를 지속시켜 반 블록 톨루일렌 디이소시아네이트를 제조하였다.

그후 668중량부의 글리세린에틸렌 산화 프로필렌 산화내전(분자량=2,000, OH등가=84)을 121℃에서 90분간 반응하였다.

모든 이소시아나토기가 소비된 것이 IR 분광계로 확인이 되었다. 반응물을 411중량부의 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르로 희석하였다.

[실시에 8]

[비교목적을 위한 중합체 미립자의 제조]

실시에 3의 과정을 반복하되, 4중량부 황산 나트륨 라우릴을 실시에 1에서 제조한 40중량부의 양쪽 성 이온 계면활성제 및 3중량부의 디메틸아민으로 치환하였다.

비휘발성 함량이 36.1중량%, pH가 7.8 및 입도가 155밀리미크론인 중합체 미립자의 분산액을 얻었다.

[실시에 9]

[비교목적을 위한 중합체 미립자의 제조]

실시에 4의 과정을 반복하되, 15중량부의 스티렌, 15중량부의 메타크릴산 메틸 및 15중량부의 아크릴산 n-부틸의 혼합물을 45중량부의 디메타크릴산 에틸렌글리콜로 치환하였다.

비휘발성 함량이 36%, pH가 7.5 및 입도가 75밀리미크론인 중합체 미립자의 분산액을 얻었다.

이와 같은 분산액을 분무 건조하여 건조 미립자를 얻었다.

[실시에 10]

중국 등유 및 무수말레산(산기=105, 비휘발성 함량=100중량%, 평균분자량=2,500)으로부터 유도된 100중량부의 양극 전착수지를 40중량%의 등가의 디메틸에탄옥아민으로 중화하여 400중량부의 탈이온수에 용해하였다. 실시에 3에서 제조한 20중량부의 중합체 미립자 분산액을 완전히 그 용액으로 혼합하여 전도도가 2.5ms/cm인 양극 전착 피복 조성물을 얻었다.

한달간 정체시킨후, 중합체 미립자의 어떠한 정착도 관찰하지 못했다.

이와같은 조성물을 20℃, 200볼트에서 인산 아연 처리 강철판상에서 전착하였다. 균일한 도막을 얻었다. 170℃에서 30분간 숙성시켰을때, 막은 두께가 42미크론 및 연필 경도 H를 갖고 있었다.

두풍충격 시험기를 사용하여 충격강도를 시험하면, 어떠한 분해 또는 벗겨짐도 500g×50cm까지 관찰되지 않았다.

[비교 실시에 1]

전착 피복 조성물을 실시에 10에서와 같이 제조하되, 실시에 3의 중합체 미립자 분산액은 전혀 첨가되지 않았다.

얻어진 전착막은 숙성후 두께가 27미크론 및 연필 경도 H를 갖고 있었다.

두풍 충격시험기를 사용하여 같은 충격강도를 시험에 있어서, 어떠한 분해 또는 벗겨짐도 500g×35cm까지 발생되지 않았다.

따라서, 본 비교실시에의 조성물은 막두께 및 물리적 성질에 대하여 실시에 10의 조성물보다 열화하다.

[비교 실시에 2]

전착 피복 조성물을 실시에 10에서와 같이 제조하되, 실시에 8의 중합체 미립자 분산액 21.9중량부를 실시에 3의 중합체 미립자 분산액으로 치환하였다.

조성물은 한달간 정체하였을 때 일부 중합체 미립자의 정착을 관찰하였다.

인산 아연처리된 강철판상에서의 본 조성물의 균일한 도막은 부여할 수 없었다.

[실시에 11]

플리부타디엔, 중국유동 및 무수말레산(산기=110, 비휘발성 함량=85중량%, 평균 분자량=2,400)으로부터 제조된 100중량부의 양극 전착수지를 완전히 실시에 4의 15중량부의 건조 중합체 미립자와 혼합하여 35중량% 등가의 디메틸에탄올 아민으로 중화하고 점진적으로 400중량부의 탈이온수에 용해하여 전도도가 2.4ms/cm인 양극 전착 피복 조성물을 얻었다.

본 조성물은 중합체 미립자를 정착시키지 않고 한달간 안정하게 남아있었다.

20℃, 150볼트에서 파이프 시험법에 의한 균일 전착성에 대하여 본 조성물을 시험하여 21cm의 값을 얻었다.

앞의 실시에에 대한 유사한 전착에 있어서, 조성물은 숙성후 38미크론의 막두께를 부여하였다.

따라서, 그 조성물은 균일 전착성을 함유하는 우수한 가동성을 나타내었다.

[비교 실시예 3]

전착 피복 조성물을 실시예 11과 같이 제조하되, 실시예 9의 건조 중합체 미립자 15중량부를 실시예 4의 건조 중합체 미립자로 치환하였다.

얻어진 조성물은 충분히 안정하지 않으며 일부 미립자의 정착을 한달간 저장한 후 관찰하였다. 실시예 11에서 수행된 파이프 시험법은 11cm의 균일 전착성을 부여하였다.

[실시예 12]

실시예 7에서 제조한 500중량부의 개질 에폭시수지 및 285중량부의 블록 폴리이소시아네이트 조성물을 19중량부의 빙초산을 함유하는 2000중량부의 탈이온수에 함께 용해되었다.

이것에 실시예 5의 50중량부의 중합체 미립자 분산액을 첨가하여 전도도가 1.3ms/cm인 음극 전착 피복 조성물을 얻었다.

중합체 미립자는 한달간 정제시킨 후에도 전혀 정착되지 않았다.

조성물을 20℃, 200볼트에서 3분간 인산아연 처리된 강철판상에서 음극적으로 전착되고 180℃에서 30분간 숙성되었다.

부드럽고, 단단하고 유연성있는 도막을 얻었다.

[실시예 13]

실시예 12의 피복 조성물에서 산화납 및 크롬산 스트론티움의 1 : 1 혼합물로 구성되는 20중량부의 안료페이스트가 균일하게 분산되었다.

실시예 12에서와 같이 제조된 본 조성물의 경화 전착막은 400시간동안 표준 염분무 시험을 했을때 우수한 내부식성을 나타내었다.

[실시예 14]

실시예 12의 과정을 반복하되, 실시예 6의 70중량부의 중합체 미립자 분산액을 실시예3의 50중량부의 중합체 미립자 분산액으로 치환하였다.

어떠한 중합체 미립자 정착도 한달간 정제시켜도 관찰되지 않았다.

조성물은 우수한 균일전착성을 나타내며 35미크론의 막 두께를 부여하였다.

[실시예 15]

실시예 7에서 제조한 150중량부의 개질, 에폭시 수지를 30중량부의 메톡시화 메틸올 멜라민 수지 및 10중량부의 중합체 미립자 분산액과 혼합하였다.

그 혼합물을 아세트산 중성화하고 적절한 고체함량으로 탈이온수에 분산하였다. 인산 아연 처리된 강철판상에서 형성된 전착막은 130℃에서 30분간 숙성시킨 후 연필경도 2H를 갖고 있다.

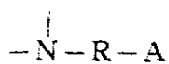
[비교 실시예 4]

실시예 15의 과정을 실시예 3의 중합체 미립자 분산액을 첨가하지 않고 수행하였다. 얻어진 조성물은 연필강도 H를 갖는 경화막을 부여하였으며 감소된 경화성을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 수화성, 전기증착가능한 접착제 수지의 수성분산, 및 (b) 상기 전기적 증착수지 100중량부당 상기 수성분산액에 균일하게 분산된, 입도가 0.01 내지 2미크론이고 그와 물리적으로 점착되거나 공유 결합된 표면상에서 일반식



(식중 R은 비치환 또는 치환된 C₁-C₆ 알킬렌 또는 페닐렌을 나타내고, A는 -COOH 또는 -SO₃H를 나타낸다.)의 양쪽성 이온기를 지니며 수불용성이고 내부적으로 가교결합된 중합체 0.1 내지 120중량부로 구성되며 전기 전도도가 0.1내지 5ms/cm인것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 미립자가 상기 전기적 증착 가능한 수지의 극성과 동일한 구성을 갖는 부가적인 이온기를 표면상에서 지니는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 전기적 증착 가능한 수지가 비중화형으로 용해 또는 분산 가능한 것이 아니라 적어도 그의 20%가 중화되는 수용성 또는 수화성인것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 전기적 증착 가능한 수지가 아크릴, 폴리에스테르, 폴리에테르, 페놀,

에폭시, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리부타디엔 또는 유상수지로부터 유도된 카르복실기 함유 수지인것을 특징으로하는 전착 피복 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 전기적 증착 가능한 수지가 에폭시, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리부타디엔, 페놀수지 또는 아크릴수지로부터 유도된 아민 부분을 갖는 수지인것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합체 미립자가 1 내지 100중량%의 에틸렌계 불포화 다가능 단량체 및 0 내지 99중량%의 에틸렌계 불포화 단일기능 단량체로 구성되는 단량체 혼합물, 또는 상호 반응성기를 갖는 두단량체의 혼합물을 중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 상기 양쪽성 이온기를 갖는 계면활성제, 단량체, 올리고머 또는 중합체의 존재하에서 중합되는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 중합체 미립자 상기 양쪽성이온기를 갖는 올리고머 또는 중합체로 피복되는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 단량체 또는 올리고머는 에틸렌계 불포화 기능을 가지며 상기 단량체 혼합물과 공중합하여 상기 중합체 미립자와 공유결합되는 것을 특징으로하는 전착 피복 조성물.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 계면활성제, 올리고머 또는 중합체가 상기 중합체 미립자의 표면에 물리적으로 전착되는 것을 특징으로하는 전착 피복 조성물.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 단량체 혼합물이 에멀전, NAD 또는 침전 중합법에 의해 중합되는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.