

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C08L 57/12
C09D 5/44

(11) 공개번호 특2002 - 0009552
(43) 공개일자 2002년02월01일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7007885
(22) 출원일자 2001년06월21일
번역문 제출일자 2001년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/28269
(86) 국제출원출원일자 1999년11월30일

(87) 국제공개번호 WO 2000/37572
(87) 국제공개일자 2000년06월29일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 - 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카연방, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쑤,

(30) 우선권주장 09/217,917 1998년12월21일 미국(US)

(71) 출원인 바스프 코포레이션
로버트 엠. 쇼
미국 뉴저지주 08728 - 1234 마운트 올리브 노스 콘티넨탈 드라이브 3000

(72) 발명자 디셈버,티모시
미국48307미시건로체스터힐스파크랜드546
오르봄,윌터
미국48353미시건하트랜드타운쉽플로버13938
메노브식,그레고리
미국48334미시건파밍턴힐스파밍턴로드26238

(74) 대리인

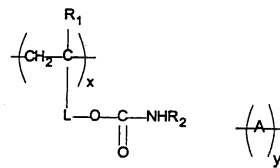
남상선

심사청구 : 없음

(54) 양이온 염형성 부위를 갖는 카르바메이트 작용성 수지

요약

본 발명은 하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 가지며 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체(a)를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 펜던트 양이온 염형성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내고,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내며,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

본 발명은 추가로 중합체(a)와 카르바메이트기와 반응하는 복수 작용기를 갖는 화합물(b)의 수성 분산액을 포함하며, 펜던트 양이온 염형성기를 갖는 반복 단위 A가 산과 반응하는 음극 전기피복 코팅 조성물을 제공한다. 마지막으로, 본 발명은 1) 전도성 기판을, 중합체(a) 및 카르바메이트기와 반응하는 복수 작용기를 갖는 화합물(b)을 수성 매질 형태로 포함하는 코팅 조성물 내에 침지시키는 단계; 2) 양극과 전도성 기판 사이에 전압을 인가하는 단계; 및 3) 기판을 코팅 조성물로부터 제거하는 단계를 필요로 하는 음극 전착 방법을 제공한다.

명세서

기술분야

본 발명은 음극 전착 코팅 공정에 사용하기 위한 코팅 조성물 및 양이온성 전착 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 카르바메이트 작용성 수지를 갖는 양이온성 전기피복 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 코팅 조성물을 사용하여 기판상에 피복을 음극 전착시키는 방법을 제공한다.

배경기술

최근에 코팅 조성물은 다양한 경화 메커니즘을 이용하는 용도로 광범위하게 사용되고 있다. 코팅 조성물 중에는 음이온성 및 양이온성 전착 코팅 조성물 및 방법이 있다.

전착 과정에서, 비교적 저분자량인 이온적으로 하전된 중합체는 하전된 수지가 분산되어 있는 전기코팅 욕에 기판을 담그고, 기판과 반대 전하를 갖는 막대, 일반적으로 스테인레스 강철 전극 사이의 전기 전위를 인가함으로써 전도성 기판상에 침착된다. 이렇게 하여, 기판상에 저분자량의 비교적 연질의 코팅이 수득된다. 이러한 코팅은 일반적으로 수지의 경화 또는 가교에 의해 경질의 고분자량의 코팅으로 전환된다.

한 가지 경화 메커니즘은 전착성 코팅 조성물중에 멜라민 포름알데히드 중합체 - 경화제를 사용하여 전착된 수지상에서 히드록실 작용기와 반응하는 것이다. 이러한 경화 방법은 비교적 저온(예를 들어, 132°C)에서 양호한 경화를 제공하나, 가교된 결합은 불안정한 에테르 결합을 함유하고, 생성된 코팅물의 전반적인 내식성은 불량하다.

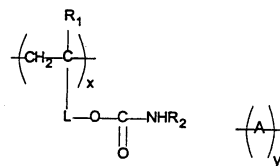
멜라민 가교된 전기피복으로 인한 몇몇 문제들을 해결하기 위하여, 많은 사용자들이 전착된 수지상의 히드록실 작용기와 반응하도록 폴리이소시아네이트 가교자(crosslinker)를 사용하였다. 이러한 경화 방법은 바람직한 우레탄 가교 결합을 제공하지만, 아울러 여러 단점을 수반한다. 전착 가능한 코팅 조성물의 조숙한 겔화를 방지하기 위하여, 경화제 상의 고반응성 시아네이트기가 (예를 들어, 옥심, 락탐 또는 알콜 등으로) 차폐(block)되어야 한다.

그러나, 차폐된 폴리이소시아네이트는 차폐를 벗고 경화 반응을 개시하기 위하여 고온(예를 들어, 176°C 이상)을 요구한다. 또한, 수득된 전기피복은 황변이 일어나기 쉽다. 게다가, 경화 동안 방출된 휘발성 블로킹제는 VOC를 증가시킬 뿐만 아니라 다양한 코팅 특성에 기타 악영향을 유발한다. 또한, 몇몇 휘발성 블로킹제의 사용은 환경적 근심을 불러일으킨다. 마지막으로, 휘발성 블로킹제는 가교 작용시에 중요하고 불리한 중량 손실의 원인이 된다.

따라서, 바람직한 우레탄 가교 결합을 제공하면서 차폐된 폴리이소시아네이트 경화제를 사용함에 수반되는 문제들을 회피할 수 있는 전착 가능한 코팅 조성물이 당해 분야에서 요구되고 있다. 특히, 이소시아네이트 및 이소시아네이트에 사용되는 휘발성 블로킹제 없이, 가교 동안에 중량 손실이 적으면서 121°C 이하의 낮은 소성 온도에서 우레탄 결합을 제공할 수 있는 음극 전착 코팅 조성물을 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

전술한 목적은, 하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 가지며 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체로 달성된다:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

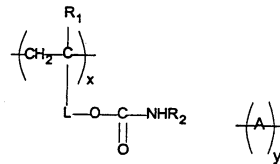
L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 펜던트 양이온 염형성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내며,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내고,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

본 발명은 또한 하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 갖고 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체(a), 카르바메이트기와 반응하는 복수 작용기를 갖는 화합물(b)(여기에서, 펜던트 양이온 염형성 기를 갖는 반복 단위 A는 산과 반응한다)의 수성 분산액을 포함하는 음극 전기피복 코팅 조성물로 달성된다:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

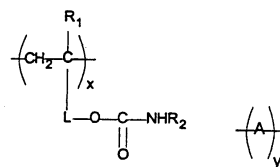
L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 펜던트 양이온 염형성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내며,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내고,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

마지막으로, 본 발명은 1) 전도성 기관을, 하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 갖고 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체(a) 및 카르바메이트기와 반응하는 복수 작용기를 갖는 화합물(b)을 수성 매질 형태로 포함하는 코팅 조성물 내에 침지시키는 단계; 2) 양극과 전도성 기관 사이에 전압을 인가하는 단계; 및 3) 기관을 코팅 조성물로부터 제거하는 단계가 필요한 음극 전착 방법을 제공한다:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 산과 반응하는 펜던트 양이온 염형성기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내며,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내고,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

본 발명의 중합체(a)는 중합체 주쇄에 부가된 하나 이상의 카르바메이트 작용기, 바람직하게는 복수의 펜던트 카르바메이트 작용기를 가질 것이다. 카르바메이트가 부가된 중합체 주쇄는 아크릴 중합체인 것이 반드시 아니라도 바람직하다.

본 발명의 중합체(a)는 다양한 방식으로 제조될 수 있다.

이 중합체를 제조하는 한 가지 방식은 단량체의 에스테르 부분에 카르바메이트 작용성을 갖는 아크릴 단량체를 제조하는 것이다. 이러한 단량체는 당해 분야에 공지되어 있으며, 예를 들어, 미국특허 제 3,479,328호, 제3,674,838호, 제 4,126,747호 및 제 4,340,479호에 개시되어 있고, 이러한 개시내용은 본원에 참고내용으로 포함되어 있다. 합성 방법의 하나는 카르바밀옥시 카르복실레이트(즉, 카르바메이트 변성 아크릴)를 형성하는 히드록시 에스테르와 요소의 반응과 관련된다. 또 다른 합성 방법은 α, β - 불포화 산 에스테르를 히드록시 카르바메이트 에스테르와 반응시켜 카르바밀옥시 카르복실레이트를 형성한다. 또 다른 기술은 일차 또는 이차 아민 또는 디아민을 에틸렌 카르보네이트와 같은 환형 탄산염과 반응시켜 히드록시알킬 카르바메이트를 형성하는 것과 관련된다. 그 후, 히드록시알킬 카르바메이트상의 히드록실기는 아크릴 또는 메타크릴 산과의 반응으로 에스테르화되어 단량체를 형성한다. 카르바메이트 변성 아크릴 단량체를 제조하는 다른 방법은 당해 분야에 공지되어 있으며, 또한 이용될 수 있다. 그 다음, 아크릴 단량체는 필요하면 당해 분야에 공지된 기술에 의해 다른 에틸렌계 불포화된 단량체와 함께 중합될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체는 펜던트 양이온 염형성기를 가질 것이다.

본원에서 사용되는 용어 " 양이온 염형성기" 는 산과의 반응을 통해 염을 형성하기에 충분히 염기성인 작용기로서, 전압의 존재하에 수성 분산액중에서 수성 분산액중에 침지된 기판상에 침착된 불용성 중합체의 형성을 촉진하고 분해를 거치는 작용기를 의미한다. 바람직한 양이온 염형성기는 아민 작용성기 및 4차 암모늄 염이다. 중합체(a)의 아민 작용성기는 1차, 2차, 3차 아미노기 또는 4차 암모늄 염일 수 있다. 4차 암모늄염 및 3차 아민이 가장 바람직하며, 3차 아민기가 특히 바람직하다. 상기 기들은 폴리아민 및/또는 알칸올 아민의 일부일 수 있다.

양이온 염형성 부위는 다양한 방식으로 중합체 주쇄내로 혼입되거나 주쇄로 그래프팅될 수 있다.

예를 들어, 카르바메이트 작용성 아크릴 단량체는 하나 이상의 양이온 염형성기를 갖는 에틸렌계 불포화된 단량체와 공중합될 수 있다. 양이온 염형성기는 1차, 2차 또는 3차 아민 작용기, 4차 암모늄염 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 단량체의 예로는 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 메틸아크릴레이트, 이들의 혼합물 등이 있다. 아미노 작용성을 갖는 적합한 에틸렌계 불포화된 단량체의 또 다른 예로는 글리시딜 메타크릴레이트와 3차 아민염의 반응 생성물이 있다. 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트가 가장 바람직하다.

대안적으로, 하기에서 논의되는 바와 같이, 옥시란 또는 글리시딜 작용성을 갖는 중합체가 제조될 수 있으며, 양이온 염형성기가 글리시딜기와 아민 또는 폴리아민과의 반응에 의해 형성될 수 있다. 1차, 2차 또는 3차 아민기를 갖는 아민 또는 폴리아민이 사용될 수 있다. 3차 아민 염이 중합체 주쇄상에서 글리시딜기와 반응에 의해 4차 암모늄염을 형성하는데 사용될 수 있어 바람직하다.

마지막으로, 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 단량체는 에틸렌계 불포화된 카르바메이트 작용성 단량체와 중합되어 펜던트 글리시딜 작용성을 갖는 카르바메이트 작용성 아크릴을 생성할 수 있다. 양이온성 염형성 부위는 아민 작용성 화합물, 폴리아민 또는 3차 아민과 옥시란기의 반응을 통해 혼입될 수 있다.

아크릴 주쇄를 갖는 본 발명의 중합체(a)를 제조하는 바람직한 방법은 다음의 과정을 포함한다.

2-카르바메이트 에틸 메타크릴레이트(CEMA)와 같은 하나 이상의 카르바메이트 작용성 단량체는 아조 또는 퍼옥사이드 개시제와 같은 적합한 개시제의 존재하에서 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 작용성 화합물, 불포화된 유기산의 하나 이상의 알킬 에스테르 및 스티렌과 같은 하나 이상의 다른 에틸렌계 불포화된 단량체와 공중합될 수 있다. 다른 적합한 카르바메이트 작용성 단량체는 앞서 언급된 화합물을 포함한다. 적합한 불포화된 아민 작용성 화합물의 예는 앞서 언급된 바와 같다. 바람직한 불포화된 아민 작용성 화합물은 디메틸아미노에틸 메틸아크릴레이트이다. 적합한 불포화된 유기산의 적합한 알킬 에스테르의 예로는 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 메틸아크릴레이트, 이소데실 메틸아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 등이 있다. 바람직한 알킬 에스테르는 부틸 아크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트와 같은 비히드록시 작용성 단량체이다. 부가의 에틸렌계 불포화된 단량체로서 사용하기 위한 바람직한 단량체는 스티렌이다.

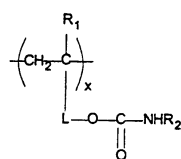
또 다른 반응법에서, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 또는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)와 같은 폴리이소시아네이트와 히드록시프로필 카르바메이트와 같은 히드록시 작용성 카르바메이트 화합물로부터 부가생성물이 제조된다. 그 후, 수득된 부가생성물은 용도에 적합한 특징을 갖는 아크릴, 에폭시 또는 히드록시 작용성 수지상에서 그래프팅될 수 있다.

또 다른 방법은 히드록시 카르보네이트가 암모니아 또는 아민 작용성 화합물과 반응하여 1차, 2차 또는 3차 카르바메이트 작용성 화합물을 제공하는 다단계 반응과 관련된다. 그 다음, 이러한 화합물은 히드록시기와 무수 고리의 반응을 통해 무수 화합물과 반응된다. 그 후, 수득된 반응 생성물의 카르복실산기는 비스페놀 A의 글리시딜 에테르의 옥시란기와 반응된다. 양이온 염형성기는 생성된 히드록시 및 카르바메이트 작용성 중합체로 종결되는 글리시딜 에테르기와 디에탄올 아민과 같은 아민 작용성 화합물과의 반응을 통해 혼입될 수 있다.

대안적인 반응에서, 불포화된 m-테트라에틸 크실렌 이소시아네이트(아메리칸 시안아미드(American Cyanamid)사로부터 TMI[®]로서 시판됨)와 같은 이소시아네이트 작용성 단량체는 부틸 아크릴레이트와 같은 직전에 설명된 알킬 에스테르의 단량체 및 스티렌과 같은 불포화된 단량체와 공중합하여 이소시아네이트 작용성 중합체를 생성할 수 있다. 그 후, 필요한 양이온 염형성기 작용성 및 카르바메이트 작용성은 히드록시프로필 카르바메이트와 같은 카르바메이트 작용성 단량체를 사용하는 제 1 단계 및 아민 작용성 화합물, 즉 1차, 2차 또는 3차 아민기, 가장 바람직하게는 알칸올 아민을 사용하는 제 2 단계를 포함하는 다단계 반응에 의해 이소시아네이트 작용성 중합체상에 그래프팅될 수 있다.

본 발명의 중합체(a)를 제조하는 가장 바람직한 방법은 하나 이상의 카르바메이트 작용성 단량체, 하나 이상의 불포화된 아민 작용성 단량체, 하나 이상의 부가의 에틸렌계 불포화된 단량체 및 불포화된 유기산의 하나 이상의 알킬 에스테르의 공중합과 관련된다. 가장 바람직한 반응법은 아조 또는 퍼옥사이드 개시제의 존재하의 CEMA, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 부틸 아크릴레이트의 공중합과 관련된다.

중합체 성분(a)은 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현될 수 있다:

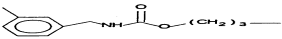


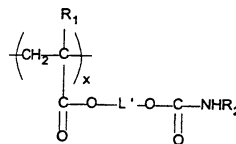
상기 식에서, R_1 은 H 또는 CH_3 을 나타내고, R_2 는 H, 알킬, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알킬, 또는 시클로알킬, 바람직하게는 6개 이하의 고리 탄소원자를 갖는 시클로알킬을 나타낸다. 용어 알킬 및 시클로알킬은 할로겐 치환된 알킬 또는 시클로알킬과 같은 치환된 알킬 및 시클로알킬을 포함하는 것으로 이해해야 한다. 그러나, 경화된 재료에 역영향을 미칠 치환체는 회피되어야 한다. 예를 들어, 에테르 결합은 가수분해에 민감한 것으로 생각되므로, 가교 매트릭스 내에 에테르 결합을 배치시킬 위치는 회피되어야 한다. x 및 y 값은 중량비를 나타내는 데, x 는 10 내지 90%, 바람직하게는 40 내지 60%를 나타내고, y 는 90 내지 10%, 바람직하게는 60 내지 40%를 나타낸다.

상기 식에서, A는 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 나타내고, 반복 단위중 하나 이상은 하나 이상의 펜던트 양이온 염형성기, 바람직하게는 아미노기를 가져야 한다. 상기한 바와 같이, 하나 이상의 양이온 염형성기는 하나 이상의 아미노기를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체를 사용하여 유도될 수 있다. 대안적으로, 펜던트 양이온 염형성기를 갖는 하나 이상의 반복 단위는 먼저 중합체내로 혼입된 글리시딜기와 폴리아민을 반응시켜 유도될 수 있다.

펜던트 아미노 작용성을 갖지 않는 반복 단위(A)를 제공하기 위해 사용될 수 있는 기타 단량체는 당해 분야에 공지된 아크릴 단량체와의 공중합을 위한 단량체이다. 이들은 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 예를 들어 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 히드록시 에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 등; 및 비닐 단량체, 예를 들어 불포화된 m-테트라메틸 크실렌 이소시아네이트(아메리칸 시안아미드사로부터 TMF로서 시판됨), 스티렌, 비닐 톨루엔 등을 포함한다.

L은 2가 결합기, 바람직하게는 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 지방족, 지환족 또는 탄소원자가 6 내지 10개인 방향족 결합기를 나타낸다. L의 예로는,

 , $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-$ 등이 있다. 한 가지 바람직한 구체예에서, -L-은 $-COO-L'-$ 로 표현되고, 여기에서 L'은 2가 결합기이다. 따라서, 본 발명의 한 가지 바람직한 구체예에서, 중합체 성분(a)은 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현된다:



상기 식에서, R_1 , R_2 , A, x 및 y 는 앞서 정의한 바와 같다. L'은 바람직하게는 탄소원자가 1 내지 8개인 2가 지방족 결합기 예를 들어, $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-$ 등이거나, 바람직하게는 탄소원자가 8개 이하인 2가 지환족 결합기 예를 들어, 시클로헥실 등이다. 그러나, 다른 2가 결합기가 중합체를 제조하기 위해 사용되는 기술에 따라 사용될 수 있다. 예를 들어, 히드록시알킬 카르바메이트가 이소시아네이트 작용성 아크릴 중합체 상으로 추가되는 경우에, 결합기 L'는 이소시아네이트기의 잔기로서 $-NHCOO-$ 우레탄 결합을 포함한다. 물론, A는 앞서 언급된 바와 같이 필요한 펜던트 아미노기 또는 4차 암모늄 염을 여전히 필요로 할 것이다.

중합체(a)는 일반적으로 수평균 분자량이 2000 - 100,000, 바람직하게는 10,000 - 60,000이다. 분자량은 폴리스티렌 표준을 사용하는 GPC 방법으로 결정될 수 있다.

성분 (a) 및 (b)의 유리 전이 온도 T_g 는 관계된 특정 응용분야에 적합한 T_g 를 갖는 경화 코팅을 달성하기 위하여 조정될 수 있다. 반응하지 않은 성분 (a) 및 (b)의 평균 T_g 는 $0^\circ C$ 내지 $100^\circ C$ 이어야 하고, 개별적 T_g '은 최적 성능을 달성하도록 조정된다.

중합체(a)는 양이온 염형성기, 바람직하게는 아민기의 밀리당량(meq)에 추가 특징이 있는 데, 약 0.5 내지 2.0 meq N/g 중합체(a), 바람직하게는 약 0.8 내지 1.5 meq N/g 중합체(a), 가장 바람직하게는 약 1.0 내지 1.2 meq N/g 중합체(a)이다.

또한, 중합체(a)는 150 내지 1200, 바람직하게는 200 내지 600, 가장 바람직하게는 300 내지 400의 카르바메이트 당량(중합체(a)의 g/카르바메이트의 당량)을 갖는다.

중합체(a)를 제조하기 위해 사용되는 다양한 단량체 및/또는 반응물이 상기 meq N, 분자량 및 카르바메이트 당량을 얻는데 필요한 양으로 사용될 것이라는 것이 이해될 것이다.

또한, 본 발명의 음극 코팅 조성물은 경화제(b)를 포함한다. 경화제(b)는 성분(a)상의 카르바메이트기와 반응하는 복수의 작용기를 갖는 화합물이다. 이러한 반응기는 아미노플라스트(aminoplast) 가교제 또는 페놀/포름알데히드 부가 생성물, 이소시아네이트기, 실록산기, 환형 탄산염기, 및 무수물기와 같은 기타 화합물 상의 활성 메틸올 또는 메틸알콕시기를 포함한다. 화합물(b)의 예로는 멜라민 포름알데히드 수지(단량체 또는 중합체 멜라민 수지, 및 부분적으로 또는 전체적으로 알킬화된 멜라민 수지를 포함), 요소 수지(예를 들어, 요소 포름알데히드 수지와 같은 메틸올 요소, 부틸화된 요소 포름알데히드 수지와 같은 알콕시 요소), 벤조구아나민 수지, 글리콜 우릴 포름알데히드 수지, 폴리무수물(예를 들어, 폴리숙신산 무수물), 및 폴리실록산(예를 들어, 트리메톡시 실록산)을 포함한다. 아미노플라스트 수지, 예를 들어 멜라민 포름알데히드 수지 또는 요소 포름알데히드 수지가 특히 바람직하다.

산과 반응한 경우의 중합체(a)는 물에 분산성이고, 특히 에멀전 또는 분산액으로 혼입되는 경우에 전착 공정에 유용하다. 중합체(a)의 수성 분산액은 (i) 0.50 μm 미만, 바람직하게는 0.20 μm 미만의 에멀전 미셀(micelle)을 형성하기에 충분한 정도로 중성화되어야 하고, (ii) 전기피복 침착 욕 내에서 에멀전 안정성을 제공해야 한다.

전착 코팅 조성물은 수성 매질내에 분산된다. 본원에서 사용된 용어 "분산"은 수지가 분산 상이고 물이 연속상인 2상 투명 또는 불투명 수지성 시스템이다. 수지상의 평균 입경은 약 0.05 내지 5.0 미크론, 바람직하게는 2.0 미크론 미만이다.

수성 매질내의 중합체(a)의 농도는 일반적으로 중요하지 않지만, 통상 수성 분산액의 주성분은 물이다. 수성 분산액은 대개 약 3 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 수지 고체를 함유한다. 물로 추가로 희석되어야 하는 수성 수지 농축물은 일반적으로 전체 10 내지 30 중량%의 고체를 함유한다.

중합체(a)는 본 발명의 음극 전기피복 코팅 조성물로 사용되기 위하여 산과 반응하는 것이 바람직하다. 이러한 반응은 "중성화" 또는 "산-염형성"로 명명되고, 상세하게는 펜던트 아미노기를 중합체(a)에 물 분산성을 부여하기 위하여 염기성 아미노기를 충분히 중성화하기에 충분한 양의 산성 화합물과 반응시키는 것을 의미한다. 산 화합물의 예로는 인산, 프로피온산, 아세트산, 락트산 또는 시트르산이 있다.

본 발명의 코팅 조성물은 중합체(a) 및 경화제(b)의 반응을 용이하게 하는 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 강산 촉매가 경화 반응을 증가시키기 위하여 사용될 수 있다. 그러한 촉매가 차폐 또는 비차폐될 수 있다는 것이 이해될 것이다. 이러한 촉매는 당해 분야에 공지되어 있고, 예를 들어 p-톨루엔술포산, 디노닐나프탈렌 디술포산, 도데실벤젠 술포산, 페닐산 포스페이트, 모노부틸 말레이트, 부틸 포스페이트 및 히드록시 포스페이트 에스테르를 포함한다. 본 발명의 조성물에 유용한 기타 촉매로는 루이스산, 아연염, 및 주석염이 포함된다. 예시적 루이스산 또는 아연염으로는 아연 니트레이트, 아연 아세테이트, 비스무트 옥토에이트, 디부틸틴 디라우레이트 등이 있다. 이러한 촉매는 수지 고형물을 기준으로 하여, 통상 0.1 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 중량%의 양으로 사용된다. 본 발명의 코팅 조성물에 사용하기에 가장 바람직한 촉매는 아연 니트레이트이다.

물 이외에, 전기피복 조성물의 수성 매질은 또한 합체(coalescing) 용매를 포함한다. 유용한 합체 용매는 탄화수소, 알콜, 에스테르, 에테르 및 케톤을 포함한다. 바람직한 합체 용매는 알콜, 폴리에틸렌 및 케톤을 포함한다. 특정 합체 용매는 에틸렌 글리콜의 모노부틸 및 모노헥실 에테르, 및 프로필렌의 페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 물과 비혼합성인 유기 용매 예를 들어, 크실렌, 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤 또는 2-에틸헥산올의 소량이 물 및 물과 혼합성인 유기 용매의 혼합물에 첨가될 수 있다. 합체 용매의 양은 그다지 중요하지 않고, 일반적으로 수지 고체의 총량에 기준으로 하여, 약 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 5 중량%의 범위 내이다.

전착 코팅 조성물은 종래의 안료, 예를 들어 이산화티타늄, 산화제이철, 카본블랙, 규산알루미늄, 침전된 황산바륨, 알루미늄 포스포몰리브데이트, 크롬산스트론튬, 염기성 규산납 또는 크롬산납을 추가로 포함할 수 있다. 안료 대 수지의 중량비는 중요할 수 있으며, 바람직하게는 50:100 미만, 더욱 바람직하게는 40:100 미만이어야 하고, 대개는 약 10 내지 30:100이어야 한다. 또한, 높은 안료 대 수지 고체의 중량비는 합체, 흐름 및/또는 코팅 성능에 역효과를 미치는 것으로 발견되었다.

전착 코팅 성분은 침윤제, 계면활성제, 거품제거제, 산화방지제, UV 흡수제, 광 안정제 등과 같은 임의적 성분을 함유할 수 있다. 계면활성제 및 침윤제의 예로는 시바 - 게이지(Ciba - Geigy Industrial Chemicals)로부터 Amine C[®]로 시판되는 알킬 이미다졸린, 에어 프로덕트 앤드 케미컬(Air Products and Chemicals)로부터 Surfynol[®] 104로 시판되는 아세틸레닉 알콜을 포함한다. 이러한 임의적 성분은 존재하는 경우 수지 고체의 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%를 차지한다. 가소제는 흐름성을 촉진하므로 임의적 성분이다. 그 예로는 물과 비혼합성인 고비점의 물질, 예를 들어 폴리알킬렌 폴리올류, 예컨대 폴리프로필렌 폴리올, 또는 노닐페놀 또는 비스페놀 A의 에틸렌 또는 프로필렌 산화물 부가 생성물이 있다. 가소제가 사용될 수 있으며, 이러한 경우에 대개 수지 고체의 약 0 내지 15 중량% 정도로 사용된다.

일반적으로, 충분한 물이 첨가되어 분산액이 20 중량% 초과, 바람직하게는 30 중량% 초과,의 고체 함량을 갖는다.

전착 코팅 조성물은 전기 전도도가 0.1 내지 5 mS/cm, 바람직하게는 0.5 내지 3 mS/cm이다. 이 값이 너무 낮은 경우, 바람직한 보호성 및 기타 기능을 갖는 막 두께를 수득하기 어렵다. 반면에, 조성물이 너무 전도성이면, 욕 내의 기판 또는 반대 전극의 용해, 불균일 막 두께 또는 불량한 내수성 및 내식성과 같은 문제점이 발생한다.

전착 코팅 조성물은 전착 코팅 공정에 의해 15 내지 35 미크론의 건조 막 두께에 대해 단일 휘발성 성분이 10 내지 25 중량%로 전도성 기판 상에 도포될 수 있다. 도포 후에, 코팅이 특정 기재 수지의 성질에 따라 상승된 온도에서 경화될 수 있다. 종래의 음극 전착 코팅은 통상 350°F(금속온도)에서 약 20분 동안 경화된다. 본 발명의 음극 전착 코팅 조성물은 310°F 미만(금속온도)에서 20분, 바람직하게는 200°F(금속온도)에서 20분 동안 경화된다.

본 발명의 음극 전착 코팅은 도포된 코팅의 총량을 기준으로 하여, 가교시의 중량 손실이 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만, 가장 바람직하게는 6 내지 8%인 경우에 유리하다.

본 발명의 음극 전착 방법은 코팅 조성물 욕으로부터 분리한 후에 코팅된 기판을 세정하고 소성시키는 단계를 추가로 포함할 수 있음이 인지될 것이다.

본 발명에 따른 코팅 조제품의 전착이 당업자에게 공지된 임의의 많은 공정에 의해 수행될 수 있다. 침착은 모든 전기 전도성 기판 예를 들어, 강철, 구리 알루미늄 등과 같은 금속 상에서 수행될 수 있다.

바람직한 구체예에서, 본 발명의 음극 전착 방법은 금속 기판상에 전착된 코팅의 제 1 층을 제공하기 위해 사용될 것이다.

착색된 수지 코팅 및 임의로 투명피복 층이 전기피복 프라이머 층을 포함하는 프라이머 층상으로 도포될 수 있다. 자동 차업계에서, 착색된 수지 층은 종종 초벌칠 또는 착색된 초벌칠로 명명된다. 착색된 수지층중의 수지는 당업 분야에 공지된 많은 수지 중 하나일 수 있다. 예를 들어, 수지는 아크릴, 폴리우레탄 또는 폴리에스테르일 수 있다. 통상의 착색된 수지 코팅 제형은 미국 특허 제 4,791,168호, 제 4,414,357호 및 제 4,546,046호에 개시되어 있고, 상기 개시내용은 본원에 참고로서 포함되어 있다. 바람직한 하나의 구체예에서, 수지는 ϵ -카프로락톤 변성된 아크릴 수지로서, 미국 특허 제 4,720,528호에 개시되어 있고, 상기 개시 내용은 본원에 참고로서 포함되어 있다. 착색된 수지는 임의의 공지된 기작 및 경화제, 예를 들어 멜라민 폴리올 반응(예를 들어, 히드록시 작용성 아크릴 수지의 멜라민 경화)에 의해 경화될 수 있다.

이러한 복합 코팅용의 기타 착색된 초벌칠 조성물은 당업 분야에 공지되어 있으며, 본원에서 상세한 설명을 요하지 않는다. 초벌칠 조성물로 유용한 당업 분야에 공지된 중합체로는 아크릴, 비닐, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 알키드 및 폴리실록산이 있다. 바람직한 중합체로는 아크릴 및 폴리우레탄을 포함한다. 초벌칠 중합체는 바람직하게는 가교될 수 있고, 따라서 하나 이상의 종류의 가교 결합이 가능한 작용기를 포함한다. 이러한 기로는 예를 들어, 히드록시, 이소시아네이트, 아민, 에폭시, 아크릴레이트, 비닐, 및 아세토아세테이트기를 포함한다. 이러한 기는 바람직한 경화조건, 일반적으로 상승된 온도에서 가교 반응에 유용하고 차폐되지 않도록 차단 및 차폐될 수 있다. 유용한 가교 가능 작용기로는 히드록시, 에폭시, 산, 무수물, 실란, 및 아세토아세테이트기를 포함한다. 바람직한 가교가능 작용기로는 히드록시 작용기 및 아미노 작용기를 포함한다.

초벌칠 중합체는 자체 가교가능일 수 있고, 중합체의 작용기와 반응성인 별개의 가교제를 요구할 수 있다. 중합체가 히드록시 작용기를 포함하는 경우에, 예를 들어 가교제는 아미노플라스트 수지, 이소시아네이트 및 차폐된 이소시아네이트(이소시아우레이트 포함), 및 산 또는 무수물 작용성 가교제일 수 있다.

제품에 상기 설명된 층이 코팅된 후에, 조성물은 코팅층을 경화시키기 위한 상태에 놓이게 된다. 주위 상태에서의 경화를 포함한 다양한 경화 방법이 사용될 수 있지만, 열경화가 바람직한데 그 이유는 코팅 조성물 중의 잔류 물 또는 용매를 제거하는 것과 같은 이점을 부가적으로 제공하기 때문이다. 일반적으로, 열경화는 코팅된 제품을 방사열원에 의해 주로 제공된 상승된 온도에 노출시킴으로써 수행된다. 경화 온도는 가교제에 사용된 특정 차폐기에 따라 다양하지만, 일반적으로 90°C 내지 200°C, 바람직하게는 121°C 내지 162°C, 가장 바람직하게는 121°C 내지 141°C이다. 경화 시간은 사용된 특정 성분, 및 층의 두께와 같은 물리적 매개변수에 따라 다양하지만, 통상 경화 시간은 15 내지 60분이다.

본 발명은 하기 실시예에 의해서 추가로 설명된다.

실시예

실시예 1

본 발명에 따른 중합체(a)의 제조

프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PM) 41.8g 및 아세톤 7.0g을 혼합기, 응축기 및 온도 탐침이 장착된 500ml 플라스크에 첨가하였다. 용매 배합물을 환류 온도(약 98°C)로 가열시켰다. 하기 단량체들을 별도 플라스크에 첨가하였다: 카르바메이트 에틸 메타크릴레이트(CEMA) 128.6g(PM중의 70%), 디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA) 32.0g, 및 부틸아크릴레이트(BA) 78.0g. 아세톤 6.5g중에 용해된 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴)(VAZO 67) 3.3g을 단량체 혼합물에 첨가하였다. 생성된 단량체 혼합물을 2분에 걸쳐 500ml 반응 플라스크에 첨가하고, 이때 온도를 96 내지 102°C로 유지시켰다. 반응을 96 내지 102°C에서 1.25시간 동안 유지시켰다. 아세톤 0.9g중의 VAZO 67 개시제 0.9g을 반응 플라스크에 첨가하였다. 반응을 96 내지 102°C에서 1.25시간 동안 유지시켰다. 생성된 생성물의 (

GPC에 의한)수평균 분자량은 69% 고체에서 25,000 이었다. 이론적인 Tg는 9°C 였다. 중합체의 카르바메이트 당량은 384g 중합체 NV/eq 카르바메이트 작용성이었다. 중합체의 meq Base는 1.02g 중합체(a)/N 염형성 부위였다.

실시예 2

본 발명에 따른 음극 에멀전의 제조

1쿼트들이 용기에 실시예 1로부터 수득된 중합체(a) 110.0g, 멜라민(시텍(Cytec)의 Cymel 1123) 37.0g 및 가소제(밀리켄 케미칼의 Synfac 8009) 7.0g을 첨가하고, 혼합물을 균질이 될 때까지 혼합하였다. 이것에 질산아연(20% 용액) 21.0g, 88% 락트산 4.4g을 첨가하고 균질이 될때까지 혼합하였다. 탈이온수 총 532.6g를 분획하여 첨가하여 잘 섞이게 하였다. 수득된 에멀전의 고체 함량은 18% 였다. pH는 6.18 이었고, 전도도가 1546 마이크로오옴이었다. 에멀전의 입경이 0.46 미크론이었다. meq 산가는 0.33이었고, meq 염기는 55% 중성화에 대해 0.594이었다.

실시예 3

안료 그라인드 페이스트의 제조

A부

12L 플라스크에, 하기 재료를 첨가하였다: 비스페놀 A의 디글리시딜에테르 2125g, 비스페놀 A 644g, 도데실페놀 370g 및 크실렌 162g. 혼합물을 125.0°C로 가열하고, 트리페닐포스핀 3.1g를 첨가하였다. 반응 온도를 130°C로 올리고 3시간 동안 유지시켰다. 반응을 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 795g 및 프로필렌글리콜 글리시딜 에테르 1907g를 첨가하여 냉각시켰다. 잔류 에폭시를 2 - 아미노에톡시에탄올 218g 및 디메틸아미노프로필아민 173g를 첨가하여 덮었다. 온도를 110°C로 4시간 동안 유지시켰다. 그 후, 온도를 70°C로 낮추고, 아세트산 164g 및 탈이온수 1439g를 첨가하였다. 별개의 용기에서, 수득된 수지를 탈이온수 6000g로 희석시켰다.

B부

적당한 용기로 하기 재료를 첨가하였다: 실시예 2의 A부로부터 수득된 수지 10,700g, 카본 블랙 325g, 디부틸 주석산화물 542g, 규산납 379g, 점토 1625g, 이산화티타늄 8504g 및 탈이온수 2574g. 이러한 성분을 고전단력 하에 혼합하고 나서, 압연하였다. 그 다음, 페이스트를 탈이온수 2000g로 희석하였다.

실시예 4

음극 전기피복 욕의 준비

1쿼트들이 용기에 실시예 2로부터 수득된 에멀전 702g 및 실시예 3의 B부로부터 수득된 희색의 Pb 유리된 안료 페이스트 45.3g를 첨가하였다. 욕은 안료 결합제를 0.2 비율로 가졌으며, 고체 함량이 19%이었다. 욕을 2시간 동안 개방된 용기에서 혼합하였다. 욕의 pH는 6.1이었고, 전도도는 1800 마이크로모스이었다.

실시예 5

음극 전기피복 조성물의 침착

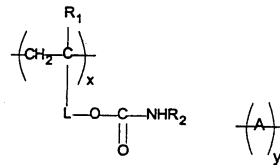
DC 정류기를 사용하여 2" × 3" 강철 패넬을 음극 전착을 통해 실시예 4의 음극 욕으로 코팅하였다. 설정 전압은 2.2분 동안 50 - 100 볼트 및 0.5 암페어이었다. 욕 온도는 70°F이었다.

한 세트의 패널을 가스오븐 내에서 30'×310°F 및 30×350°F로 소성하였다. 경화된 막은 양호하게 매끄럽고 연속적인 외관을 가졌고, 건조된 막은 0.8 mil이었다. 용매 내성이 양호하였고, 100 MEK 러브(rub) 시험을 통과하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 가지며 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체(a)를 포함하는 중합체 조성물:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 펜던트 양이온 염형성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내고,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내며,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 양이온 염형성 부위가 아민 작용기를 포함함을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, A가 양이온 염형성 부위를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체로부터 유도된 양이온 염형성 부위를 갖는 반복 단위를 포함함을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 반복 단위 A의 펜던트 양이온 염형성 부위가 산과의 염을 형성함을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 5.

제 2항에 있어서, 펜던트 양이온 염형성 부위가 3차 아민기임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 3차 아민기가 디메틸아미노에틸임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 수평균 분자량이 약 2000 내지 100,000 임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 수평균 분자량이 약 10,000 내지 60,000 임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 9.

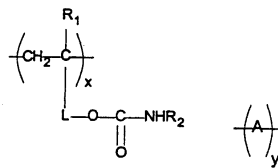
제 1항에 있어서, meq(밀리당량) 범위가 0.5 내지 2.0 임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 10.

제 9항에 있어서, meq 범위가 0.8 내지 1.5 임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 11.

하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 가지며 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체(a), 카르바메이트기와 반응하는 복수 작용기를 갖는 화합물(b)의 수성 분산액을 포함하며, 펜던트 양이온 염형성기를 갖는 반복 단위 A가 산과 반응하는 음극 전기피복 코팅 조성물:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 펜던트 양이온 염형성 기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내고,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내며,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

청구항 12.

제 11항에 있어서, A가 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 추가로 포함함을 특징으로 하는 음극 전기피복 코팅 조성물.

청구항 13.

제 11항에 있어서, A가 펜던트 양이온 염형성 부위를 갖는 하나 이상의 에틸렌계 불포화된 단량체로부터 유도된 펜던트 양이온 염형성 부위를 갖는 반복 단위를 추가로 포함함을 특징으로 하는 음극 전기피복 코팅 조성물.

청구항 14.

제 11항에 있어서, 펜던트 양이온 염형성 부위가 산과의 염을 형성함을 특징으로 하는 음극 전기피복 코팅 조성물.

청구항 15.

제 11항에 있어서, 양이온 염형성 부위가 3차 아민임을 특징으로 하는 음극 전기피복 코팅 조성물.

청구항 16.

제 11항에 있어서, 중합체(a)의 수평균 분자량이 약 10,000 내지 60,000 임을 특징으로 하는 음극 전기피복 코팅 조성물.

청구항 17.

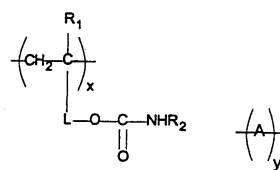
제 11항에 있어서, 중합체(a)의 meq(밀리당량) 범위가 0.5 내지 2.0 임을 특징으로 하는 중합체 조성물.

청구항 18.

1) 전도성 기판을, 하나 이상의 카르바메이트 작용기가 부가된 중합체 주쇄를 갖고 하기 화학식에 따른 불규칙한 반복 단위로 표현되는 중합체(a) 및 카르바메이트기와 반응하는 복수 작용기를 갖는 화합물(b)을 수성 매질 형태로 포함하는 코팅 조성물 내에 침지시키는 단계;

2) 양극과 전도성 기판 사이에 전압을 인가하는 단계; 및

3) 기판을 코팅 조성물로부터 제거하는 단계를 포함하는 음극 전착 방법:



상기 식에서,

R₁ 은 H 또는 CH₃ 을 나타내고,

R₂ 는 H, 알킬, 또는 시클로알킬을 나타내며,

L은 2가 결합기를 나타내고,

A는 산과 반응하는 펜던트 양이온 염형성기를 갖는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 반복 단위를 나타내며,

x는 10 내지 90 중량%를 나타내고,

y는 90 내지 10 중량%를 나타낸다.

청구항 19.

제 18항에 있어서, 기판을 세정시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 18항에 있어서, 200 내지 300°F에서 기판을 소성시키는 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 18항에 있어서, 전도성 기판이 금속을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

제 21항에 있어서, 금속이 알루미늄 및 강철로 이루어진 군으로부터 선택됨을 포함함을 특징으로 하는 방법.