(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0015534
(43) 공개일자 2010년02월12일

(51) Int. Cl.
C09D 201/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7021338
(22) 출원일자 2008년02월18일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년10월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/054198
(87) 국제공개번호 WO 2009/045558
국제공개일자 2009년04월09일
(30) 우선권주장
11/685,261 2007년03월13일 미국(US)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 캠퍼스 드라이브 100
(72) 발명자
곤잘레즈, 세르지오
미국 48034 미시간 사우쓰필드 프랭클린 로드 27495 아파트먼트 207
디셈버, 티모씨 에스.
미국 48307 미시건 로체스터 힐즈 파크랜드 546
(74) 대리인
남상선

전체 청구항 수 : 총 87 항

(54) 실란을 함유하는 막-형성 물질, 가교제 및 코팅 조성물, 코팅 조성물 제조 방법 및 코팅된 기판

(57) 요 약

막형성 물질은 $-Si(OR)_3$ 기를 갖는 수지 및/또는 가교제를 포함한다. 막형성 수지는 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지를 포함한다. 막형성 물질을 생성시키는 공정은 다양한 폴리머를 반응시켜 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기를 도입시키는 것을 포함한다. 막형성 물질 중합용 가교제는 막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기 및 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함한다. 막형성 물질에 반응성인 작용기는 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 우레트디온, 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 에스테르, 에테르, 카르바메이트, 아미노알칸올, 아미노알킬에테르, 아미드, 또는 아민 기를 포함한다. $-Si(OR)_3$ 기를 갖는 막형성 수지 및/또는 가교제는 코팅 조성물을 생성시키는 방법에 이용될 수 있다. 코팅 조성물은 기판 예컨대, 금속 기판을 전착에 의해 코팅하는데 사용될 수 있다. 도포된 막형성 수지 함유 코팅은 경화되어 기판상에 가교된 막을 형성시킬 수 있다.

(30) 우선권주장
11/685,264 2007년03월13일 미국(US)
11/685,272 2007년03월13일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

$-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및

하나 이상의 가교성 기를 포함하는 수지를 포함하는 막형성 물질.

청구항 2

제 1항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지인 막형성 물질.

청구항 3

제 1항에 있어서, 가교성 기가 가교제에 반응성인 기, 자제-축합 기 (self-condensing group), 첨가 중합성 기, 또는 화학선으로 경화가능한 기인 막형성 물질.

청구항 4

제 1항에 있어서, 가교성 기가 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 기인 막형성 물질.

청구항 5

제 1항에 있어서, 펜던트 기가 에스테르 결합을 통해 수지에 결합되는 막형성 물질.

청구항 6

제 1항에 있어서, 펜던트 기가 카르복실산 기를 추가로 포함하는 막형성 물질.

청구항 7

제 1항에 있어서, 막형성 물질에 의해 배위된 금속 또는 금속 화합물을 추가로 포함하는 막형성 물질.

청구항 8

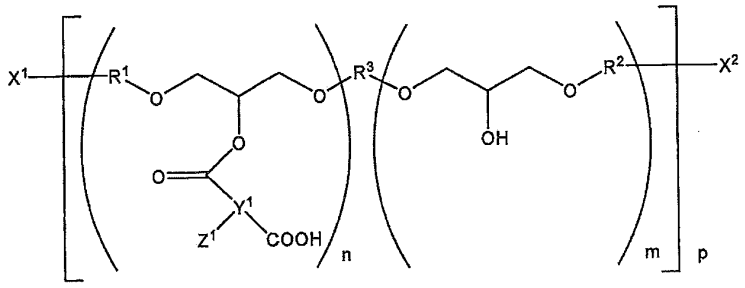
제 7항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 막형성 물질.

청구항 9

제 7항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 막형성 물질.

청구항 10

제 1항에 있어서, 수지가 하기 구조를 포함하는 막형성 물질:



상기 식에서,

X^1 및 X^2는 독립적으로, 수소, 히드록실, 에폭시드 또는 아민 작용성 일가 라디칼이며;

각각의 R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로, 유기 이가 라디칼이며;

각각의 Y^1는 독립적으로, 1 내지 약 36개 탄소 원자를 갖는 유기 삼가 라디칼이며;

각각의 Z^1는 독립적으로, $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 일가 라디칼이며;

n은 1 내지 약 12의 정수이며;

m은 0 내지 약 12의 정수이며;

p는 1 내지 약 12의 정수이다.

청구항 11

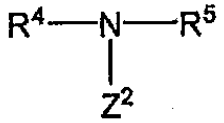
제 10항에 있어서, R^1, R^2 및 R^3가 2,2-디페닐프로판 이가 라디칼인 막형성 물질.

청구항 12

제 10항에 있어서, X^1 및 X^2중 하나 이상이 히드록실 또는 에폭시드 일가 라디칼인 경우 막형성 물질이 아미노유기트리알콕시실란으로 캡핑되는 막형성 물질.

청구항 13

하기 구조를 포함하는 막형성 물질:



상기 식에서, R^4는 제 1항에 따른 막형성 수지 또는 2 내지 12개 모노머 단위를 갖는 수지의 일가 라디칼이며;

R^5는 수소의 일가 라디칼, 2 내지 12개 모노머 단위를 갖는 수지, 또는 제 1항에 따른 막형성 수지이며;

Z^2는 $-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기이며, n은 1 내지 12의 정수임)를 포함하는 일가 라디칼이다.

청구항 14

하나 이상의 펜던트 히드록실 기를 갖는 수지와 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물을 반응시켜 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 그라프팅된 (grafted) 수지를 형성시키고, 여기서, 수지는 하나 이상의 가교성 기를 가지며;

그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기를 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의해 생성되는 막형성 물질.

청구항 15

제 14항에 있어서, 가교성 기가 가교제에 반응성인 기, 자제-축합 기, 첨가 중합성 기, 또는 화학선으로 경화가능한 기인 막형성 물질.

청구항 16

제 14항에 있어서, 가교성 기는 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 기인 막형성 물질.

청구항 17

제 14항에 있어서, 수지가 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 비스페놀 A를 포함하는 반응의 생성물인 막형성 물질.

청구항 18

제 15항에 있어서, 수지를 아민 또는 아미노유기트리알콕시실란과 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 막형성 물질.

청구항 19

제 14항에 있어서, 막형성 물질을 생성시키는 공정이 수지를 $H_2N-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기이며, n은 1 내지 약 12의 정수임)와 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 막형성 물질.

청구항 20

제 14항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물이 4 내지 약 36개 탄소 원자를 포함하는 막형성 물질.

청구항 21

제 14항에 있어서, 카르복실산 무수물이 아코니트산 무수물 (aconitic anhydride), 클로로말산 무수물 (chloromaleic anhydride), 시트라콘산 무수물 (citraconic anhydride), 에틸말산 무수물, 이타콘산 무수물, 말산 무수물, 멜리트산 무수물, 메톡시말산 무수물, 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물 또는 테트라히드로프탈산 무수물인 막형성 물질.

청구항 22

제 14항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물을 첨가하는 것을 추가로 포함하며, 금속 또는 금속 화합물이 막형성 물질에 의해 배위되는 막형성 물질.

청구항 23

제 22항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 막형성 물질.

청구항 24

제 22항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 막형성 물질.

청구항 25

막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기 및 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함하는 유기 화합물을 포함하는, 막형성 물질을 중합시키기 위한 가교제.

청구항 26

제 25항에 있어서, 막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기가 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 우레트디온, 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 에스테르, 에테르, 카르바메이트, 아미노알칸올, 아미노알킬에테르, 아미드, 또는 아민 기를 포함하는 가교제.

청구항 27

제 25항에 있어서, 가교제에 의해 배위된 금속 또는 금속 화합물을 추가로 포함하는 가교제.

청구항 28

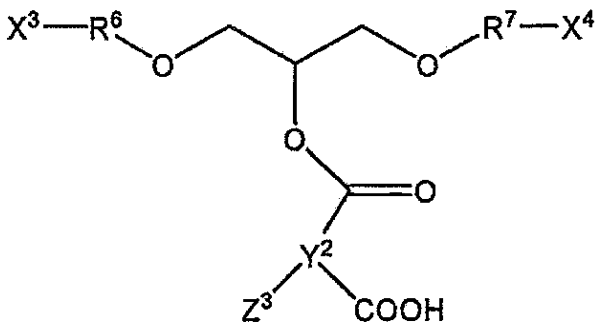
제 27항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 가교제.

청구항 29

제 27항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 가교제.

청구항 30

하기 구조를 포함하는 막형성 물질 중합용 가교제:



X^3 및 X^4는 독립적으로, 히드록실, 에폭시드, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 작용성 일가 라디칼이며;

R^6 및 R^7은 독립적으로, 유기 이가 라디칼이며;

Y^2는 1 내지 약 36개 탄소 원자를 갖는 유기 삼가 라디칼이며;

Z^3는 $-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 일가 라디칼이다.

청구항 31

제 30항에 있어서, R^6 및 R^7이 2,2-디페닐프로판 이가 라디칼인 가교제.

청구항 32

가교제와 막형성 물질을 혼합하는 것을 포함하여 코팅 조성물을 생성시키는 방법으로서,

막형성 물질이

$-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및

하나 이상의 가교성 기를 갖는 수지를 포함하는 방법.

청구항 33

제 32항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 34

제 32항에 있어서, 가교성 기가 가교제에 반응성인 기, 자제-축합 기 (self-condensing group), 첨가 중합성 기, 또는 화학선으로 경화가능한 기인 방법.

청구항 35

제 32항에 있어서, 가교성 기는 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 기인 방법.

청구항 36

제 32항에 있어서, 수지를 아민 또는 아미노유기트리알콕시실란과 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 방법.

청구항 37

제 32항에 있어서, 수지를 $H_2N-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기이며, n은 1 내지 약 12의 정수임)와 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 방법.

청구항 38

제 32항에 있어서, 막형성 물질에 의해 배위된 금속 또는 금속 화합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 39

제 38항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 방법.

청구항 40

제 38항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 방법.

청구항 41

하나 이상의 펜던트 히드록실 기를 갖는 수지와 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물을 반응시켜 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 그라프팅된 (grafted) 수지를 형성시키고, 여기서, 수지는 하나 이상의 가교성 기를 가지며,

그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기를 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의해 막형성 물질을 형성시키고;

가교제와 막형성 물질을 혼합하는 것을 포함하여, 코팅 조성물을 생성시키는 방법.

청구항 42

제 41항에 있어서, 가교성 기가 가교제에 반응성인 기, 자제-축합 기, 첨가 중합성 기, 또는 화학선으로 경화가능한 기인 방법.

청구항 43

제 41항에 있어서, 가교성 기가 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 기인 방법.

청구항 44

제 41항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 45

제 41항에 있어서, 수지가 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 비스페놀 A를 포함하는 반응의 생성물인 방법.

청구항 46

제 41항에 있어서, 수지를 아민 또는 아미노유기트리알콕시실란과 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 방법.

청구항 47

제 41항에 있어서, 수지를 $H_2N-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기이며, n은 1 내지 약 12의 정수임)와 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 방법.

청구항 48

제 41항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물이 4 내지 약 36개 탄소 원자를 포함하는 방법.

청구항 49

제 41항에 있어서, 카르복실산 무수물이 아코니트산 무수물, 클로로말산 무수물, 시트라콘산 무수물, 에틸말산 무수물, 이타콘산 무수물, 말산 무수물, 멜리트산 무수물, 메톡시말산 무수물, 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물 또는 테트라히드로프탈산 무수물인 방법.

청구항 50

제 41항에 있어서, 가교제가 차단된 폴리이소시아네이트 화합물, 우레트디온 화합물, 폴리이소시아네이트 및 이의 올리고머, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 51

제 41항에 있어서, 가교제가 막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기 및 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함하는 알킬 또는 방향족 화합물을 포함하는 방법.

청구항 52

제 41항에 있어서, 막형성 물질과 아민을 반응시켜 막형성 물질상에 염화 사이트 (salting site)를 형성시키고; 4차 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 작용기를 막형성 물질에 혼입시키거나; 산 작용기를 혼입시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 53

제 52항에 있어서, 아민이 디에탄올아민, 메틸에틸아놀아민, 디에틸렌트리아민의 디케타민 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 54

제 41항에 있어서, 혼합 단계가 안료, 염화제, 금속 또는 금속 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 추가로 포함하는 방법.

청구항 55

제 54항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 방법.

청구항 56

제 54항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 방법.

청구항 57

수지를 포함하는 가교제와 막형성 물질을 혼합하고,

이러한 코팅 조성물을 기판에 도포하는 것을 포함하여, 코팅된 기판을 생성시키는 방법으로서,

수지가 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및

하나 이상의 가교성 기를 포함하는 방법.

청구항 58

제 57항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 59

제 57항에 있어서, 가교성 기가 가교제에 반응성인 기, 자제-축합 기, 첨가 중합성 기, 또는 화학선으로 경화가능한 기인 방법.

청구항 60

제 57항에 있어서, 가교성 기는 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 기인 방법.

청구항 61

제 57항에 있어서, 펜던트 기가 에스테르 결합을 통해 수지에 결합되는 방법.

청구항 62

제 57항에 있어서, 펜던트 기가 카르복실산 기를 추가로 포함하는 방법.

청구항 63

제 57항에 있어서, 막형성 물질에 의해 배위된 금속 또는 금속 화합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 64

제 63항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 방법.

청구항 65

제 63항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 방법.

청구항 66

제 57항에 있어서, 막형성 물질과 아민을 반응시켜 막형성 물질상에 염화 사이트를 형성시키고; 4차 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 작용기를 막형성 물질에 혼입시키거나; 산 작용기를 혼입시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 67

제 66항에 있어서, 아민이 디에탄올아민, 메틸에틸아놀아민, 디에틸렌트리아민의 디케타민 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 68

제 57항에 있어서, 혼합 단계가 안료, 염화제, 금속 또는 금속 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 구성원을 추가로 포함하는 방법.

청구항 69

제 57항에 있어서, 코팅 조성물을 혼합하여 분산액을 형성시키는 것을 추가로 포함하며,

도포는 코팅 조성물을 기판에 전착시키는 것을 포함하며, 여기서 기판은 금속 기판인 방법.

청구항 70

제 57항에 있어서, 도포된 코팅 조성물을 경화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 71

제 70항에 있어서, 경화 단계가 가열, 화학선 적용, 또는 가열과 화학선 적용을 포함하는 방법.

청구항 72

하나 이상의 펜던트 히드록실 기를 갖는 수지와 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물을 반응시켜 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 그라프팅된 (grafted) 수지를 형성시키고, 여기서, 수지는 하나 이상의 가교성 기를 가지며,

그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기를 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄

소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의해 막형성 물질을 형성시키는 단계;

가교제와 막형성 물질을 혼합하여 코팅 조성물을 형성시키는 단계;

코팅 조성물을 기판에 도포하는 단계를 포함하여,

코팅된 기판을 생성시키는 방법.

청구항 73

제 72항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 74

제 72항에 있어서, 수지가 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 비스페놀 A를 포함하는 반응의 생성물인 방법.

청구항 75

제 72항에 있어서, 막형성 물질을 형성시키는 단계가 수지를 아민 또는 아미노유기트리알콕시실란과 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 방법.

청구항 76

제 72항에 있어서, 막형성 물질을 형성시키는 단계가, 수지를 $H_2N-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기이며, n은 1 내지 약 12의 정수임)와 반응시켜 수지를 캡핑시키는 것을 추가로 포함하며, 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는 방법.

청구항 77

제 72항에 있어서, 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물이 4 내지 약 36개 탄소 원자를 포함하는 방법.

청구항 78

제 72항에 있어서, 카르복실산 무수물이 아코니트산 무수물, 클로로말산 무수물, 시트라콘산 무수물, 에틸말산 무수물, 이타콘산 무수물, 말산 무수물, 멜리트산 무수물, 메톡시말산 무수물, 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물 또는 테트라히드로프탈산 무수물인 방법.

청구항 79

제 72항에 있어서, 가교제가 차단된 폴리이소시아네이트 화합물, 우레트디온 화합물, 폴리이소시아네이트 및 이의 올리고머, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 80

제 72항에 있어서, 막형성 물질을 형성시키는 단계가,

막형성 물질과 아민을 반응시켜 막형성 물질상에 염화 사이트를 형성시키고; 4차 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 작용기를 막형성 물질에 혼입시키거나; 산 작용기를 혼입시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 81

제 80항에 있어서, 아민이 디에탄올아민, 메틸에틸아놀아민, 디에틸렌트리아민의 디케타민 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 82

제 72항에 있어서, 혼합 단계가 안료, 염화제, 금속 또는 금속 화합물 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터

선택된 하나 이상의 구성원을 추가로 포함하는 방법.

청구항 83

제 82항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수인 방법.

청구항 84

제 82항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 방법.

청구항 85

제 72항에 있어서, 혼합 단계가 코팅 조성물을 혼합하여 분산액을 형성시키는 것을 추가로 포함하며,

도포 단계는 코팅 조성물을 기판에 전착시키는 것을 포함하며, 여기서 기판은 금속 기판인 방법.

청구항 86

제 72항에 있어서, 도포된 코팅 조성물을 경화시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 87

제 86항에 있어서, 경화 단계가 가열, 화학선 적용, 또는 가열과 화학선 적용을 포함하는 방법.

명 세 서

배 경 기 술

[0001] 코팅 조성물은 종종 기판을 보호하고 후속 코팅 층의 접착성을 개선시키기 위해 다양한 분야에서 여러 기판들을 코팅하는데 사용되고 있다. 통상적인 코팅으로는 전착 코팅, 프라이머, 밀봉재(sealer), 베이스코트(basecoat), 클리어코트, 및 원-코트 톱코트(one-coat topcoat)를 포함한다. 코팅 조성물은 폴리머, 올리고머, 및/또는 모노머 물질인 하나 이상의 수지를 함유한 막형성 물질을 포함하며, 이는 전착(또는 전기코팅), 분무 코팅, 딥 코팅 (dip coating), 롤 코팅, 나이프 코팅 (knife coating), 및 커튼 코팅을 포함한 다양한 방법에 의해 기판에 도포된다. 본원에서 사용되는 "수지"는 하나 이상의 폴리머, 올리고머 및/또는 모노머 물질을 칭하며; 폴리머는 반복 모노머 단위를 포함하며; 올리고머는 수개의 반복 모노머 단위, 통상적으로 10개 또는 그보다 적은 반복 모노머 단위를 포함하는 폴리머이다. 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트, 및 폴리에스테르 수지를 포함한 다양한 유형의 막형성 물질이 알려져 있다.

[0002] 코팅 조성물은 안료 분산 또는 그라인드 수지(grind resin) 및 일반적으로, 코팅막의 대부분의 폴리머 부분을 이루는 주요 수지를 포함할 수 있다. 그라인드 수지는 일반적으로 막형성 물질을 포함하며, 안료 페이스트는 그라인드 수지와 안료, 충전제, 및 촉매, 예를 들어 금속 촉매를 습윤화시킴으로써 제조되며, 여기서 그라인드 수지는 예를 들어, 샌드밀(sandmill), 볼밀(ball mill), 어트리터(attritor), 또는 그밖의 다른 장치에서 밀링(milling)에 의해 다른 물질과 배합 또는 혼합된다. 안료 페이스트는 주요 수지, 및 통상적으로, 가교제 즉, 경화제와 조합된다. 그라인드 수지 및 주요 수지는 동일하거나 상이한 막형성 물질, 또는 여러 막형성 물질의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0003] 도포된 코팅 조성물의 비교적 연질 막은 코팅 조성물에 가교제를 혼입시켜 막을 경화시키거나 가교시킴으로써 단단하게 될 수 있다. 가교제는 코팅 조성물에서 수지의 폴리머, 올리고머 및/또는 모노머 화합물에 대해 화학적으로 반응할 수 있어서, 가교된 막에 막형성 단위들이 함께 공유적으로 결합된다. 통상적인 가교제는 경화 단계 동안에 열을 이용하고/거나 화학선에 노출시킴으로써 활성화된다(예를 들어, 비차단된다). 촉매, 예를 들어, 금속 촉매는 가교제의 열적 활성 및 가교제와 수지의 반응을 촉진시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 촉매와 같은 촉매를 포함시킴으로써 필요한 경화 온도를 감소시킬 수 있고/거나 더욱 완전한 경화를 제공할 수 있다.

[0004] 코팅 조성물은 분말, 유기 용매 계열 또는 수계열일 수 있다. 그러나, 유기 배출물을 줄이기 위하여 종종 수계열 코팅을 사용하는 것이 요망될 수 있다. 이러한 수성 코팅 조성물은 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 수지의 에멀션 및 분산물을 포함하며, 이는 수지 자체의 분산 성질에 의해 또는 외부 계면활성제에 의해 형성될 수 있다.

[0005] 에폭시-계열 코팅은 에폭시기를 지닌 물질을 카르복실, 히드록실 및 아민기와 같은 작용기를 지닌 물질과 반응시킴으로써 제조된 폴리머, 올리고머 및/또는 모노머를 포함한다. 에폭시는 단단해진 코팅을 형성시키기 위해 존재하는 작용기에 따라 다양한 가교제를 사용하여 경화되거나 가교될 수 있다. 예를 들어, 히드록시-작용성 수지는 이소시아네이트 화합물을 이용하여 경화될 수 있다. 이러한 코팅 조성물은 당해 분야에 공지되어 있다; 예를 들어, 미국특허 6,852,824; 5,817,733; 및 4,761,337.

[0006] 전착 공정은 애노드 또는 캐소드 전착 공정일 수 있으며; 통상적으로 코팅시킬 물품은 캐소드로서 제공된다. 전착 공정은 기판에 대한 코팅 수지의 높은 전달효율 및 존재하는 경우, 사용된 유기 용매의 낮은 수준으로 인하여 경제적이고 환경적으로 유리하다. 전기코트 조성물 및 공정의 다른 장점은 도포된 코팅 조성물이 형태 또는 배열과는 무관하게 다양한 금속성 기판 상에 균질하고 연속적인 층을 형성한다는 것이다. 이는 특히 코팅이 불규칙한 표면을 갖는 기판, 예를 들어 자동차 차체 상에 부식방지 코팅으로서 도포될 때 유리하다. 금속성 기판의 전체에 형성된 평평하고 연속적인 코팅층은 최대의 부식방지 효과를 제공한다.

[0007] 전기코트 욕(Electrocoat bath)은 이온성 안정화를 갖는 막형성 물질, 예를 들어, 에폭시 수지의 수성 분산액 또는 에멀션을 포함할 수 있다. 분산액은 통상적으로 연속적인 액체 매질, 예를 들어, 물 또는 물과 유기 보조용매의 혼합물 중의 하나 이상의 미세하게 분쇄된 고형물, 액체, 또는 이의 조합의 2-상 시스템이다. 에멀션은 액체 매질, 바람직하게는 물 또는 물과 여러 보조용매의 혼합물 중 액체 소적의 분산액이다. 따라서, 에멀션은 분산물의 한 유형이다.

[0008] 자동차 또는 산업적 적용을 위하여, 전기코트 조성물은 가교제를 포함시킴으로써 조성물을 경화시킬 수 있도록 포뮬레이션된다. 전착 동안, 이온적으로 하전된 수지를 함유한 코팅 조성물은 하전된 수지가 분산된 전기코트 욕에 기판을 가라앉히고, 이후 기판과 반대 전하의 한쪽 극, 예를 들어 스테인레스 스틸 전극 사이에 전기적 전위를 인가시킴으로써 전도성 기판 상에 증착된다. 하전된 코팅 입자는 전도성 기판 상에 도금되거나 증착된다. 코팅된 기판은 이후 코팅을 경화시키기 위해 가열된다.

[0009] 코팅될 전형적인 기판은 금속 기판 예컨대, 강철, 아연도금되고 전기아연도금된 금속, 아연 합금, 및 알루미늄 기판을 포함한다. 종종 기판은 코팅 조성물의 도포 전에 표면을 준비시키기 위해 다단계 공정으로 처리된다. 기판 제조법은 클리너로의 처리 및 린스로의 컨디셔닝, 이어서 기판의 포스페이팅 (또한, 포스파타이징 또는 파커라이징 (parkerizing)으로 공지됨)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 강철 기판은 클리너 및 컨디셔닝 린스를 분사하거나 이에 함침시킴으로써 세척되고 컨디셔닝되어 임의의 금속 작업 유체 또는 오일을 제거할 수 있다. 그 후, 세척된 기판은 함침에 의한 아연, 망간 및/또는 철 인산염 전환 코팅으로 처리된다. 인산염 코팅은 기판과 후속 유기 코팅, 예컨대, 에폭시-기재 전기코팅 조성물 사이의 접착을 증대시키는 역할을 한다.

[0010] 코팅 조성물의 제조, 기판 표면의 준비 및 코팅 조성물의 기판으로의 도포에는 현저한 양의 시간과 에너지가 소요된다. 코팅 공정에서 하나 이상의 단계의 제거 또는 다단계의 조합이 이로울 것이다. 이러한 변화는 시간 및 에너지를 절약하는 것 이외에도 필요 설비의 양을 줄일 수 있다.

[0011] 따라서, 예를 들어, 관련된 단계의 수를 감소시키고/거나 단계를 조합시킴으로써 코팅 공정을 개선하고 단순화시키는 막형성 물질 및 막형성 물질을 이용한 공정이 요구된다.

[0012] 요약

[0013] 본 발명은 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및 하나 이상의 가교성 기를 포함하는 수지를 포함하는 막형성 물질을 제공한다. 가교성 기는 가교제와 반응할 수 있거나, 자체 축합되거나, 수지상의 다른 기와 반응성을 띠거나, 첨가 중합될 수 있다. 일부 구체예에서, 가교제에 반응성인 기는 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 아미노알칸올, 아미노알킬에테르, 아미드 또는 아민기일 수 있다. 수지는 막형성 수지 예컨대, 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트, 또는 폴리에스테르 수지일 수 있으며, 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 특정 구체예에서, 펜던트 기는 에스테르 결합을 통해 수지에 결합될 수 있으며, 다양한 구체예에서, 펜던트 기는 카르복실산 기를

추가로 포함한다.

[0014] 추가의 구체예는 막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기 및 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함하는 알킬 또는 방향족 화합물을 포함하는 막형성 물질을 중합시키기 위한 가교제를 포함한다. 막-형성 물질에 반응성인 작용기는 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 우레트디온 (uretdione), 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 에스테르, 에테르, 카르바메이트, 아미노알칸올, 아미노알킬에테르, 아미드, 또는 아민 기를 포함한다.

[0015] 일부 구체예에서, 막형성 물질 및/또는 가교제는 추가로, 막형성 물질 및/또는 가교제에 의해 배위되는 금속 또는 금속 화합물을 포함할 수 있다. 금속 또는 금속 화합물은 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 것을 포함하며, 여기서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수이다. 다양한 구체예에서, 금속 또는 금속 화합물은 디부틸틴 옥사이드, 디부틸틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함한다.

[0016] 다양한 다른 구체예에서, 막형성 물질은 하나 이상의 펜던트 히드록실기를 갖는 수지와 에틸렌계 불포화기를 갖는 카르복실산 무수물을 반응시켜 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 그라프팅된 수지 (grafted resin)를 형성시키는 것을 포함하는 공정에 의해 생성되며, 여기서 수지는 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 갖는다. 그 후, 그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기는 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응하여 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 갖는 막형성 물질을 생성시킨다.

[0017] 일부 구체예에서, 코팅 조성물의 생성 방법은 막형성 물질 및 가교제를 조합하는 것을 포함하며, 여기서 막형성 물질은 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및 하나 이상의 가교성 기를 갖는 수지를 포함한다. 다른 구체예에서, 코팅 조성물을 생성시키는 방법은 하나 이상의 펜던트 히드록실기를 갖는 수지와 에틸렌계 불포화기를 갖는 카르복실산 무수물을 반응시켜, 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 가지며, 하나 이상의 가교성 기를 갖는 그라프팅된 수지를 형성시키고; 그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기를 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응시키고; 가교제와 막형성 물질을 혼합하는 것을 포함하는 공정에 의해 막형성 물질을 형성시키는 것을 포함한다. 가교제는 차단된 폴리이소시아네이트 화합물, 우레트디온 화합물, 폴리이소시아네이트 및 이의 올리고머, 및 이의 조합물을 포함할 수 있다.

[0018] 다양한 다른 구체예에서, 코팅된 기판을 생성시키는 방법이 제공된다. 방법은 가교제와 막형성 물질을 혼합하고, 이러한 코팅 조성물을 기판에 도포하는 것을 포함하며, 여기서 막형성 물질은 수지를 포함하며, 수지는 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및 하나 이상의 가교성 기를 포함한다.

[0019] 코팅된 기판을 생성시키는 일부 구체예는 하나 이상의 펜던트 히드록실기를 갖는 수지와 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물을 반응시켜 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화기를 갖는 그라프팅된 폴리머를 형성시키는 것을 포함하는 공정에 의해 막형성 물질을 형성시키는 것을 포함하며, 여기서 수지는 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 갖는다. 그라프팅된 폴리머의 에틸렌계 불포화기는 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응한다. 가교제와 막형성 수지를 포함하는 코팅 조성물이 제조되며, 코팅 조성물은 기판에 도포된다. 다양한 코팅 조성물의 도포는 코팅 조성물을 전착시키는 것을 포함할 수 있으며, 일부 구체예에서, 도포된 코팅 조성물은 경화된다.

[0020] 본 발명은 통상적인 막형성 수지에 비해 다양한 이점을 제공한다. 이러한 이점으로는 막형성 수지에 통합된,

포스페이팅 처리로 인한 금속 결합 특징을 포함한다. $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 갖는 수지를 함유하는 막형성 물질은 생성된 코팅과 금속 기판 사이에 증가된 접착성을 나타낸다. 이러한 수지는 미처리된 금속 기판 표면에 도포될 수 있어, 전처리 단계를 단순화시키고/거나 제거할 수 있다. 예를 들어, 이러한 코팅 조성물은 먼저 기판을 포스페이팅 처리할 필요없이 기판에 도포될 수 있다. 포스페이팅 처리를 선행할 수 있음은 상당한 공정 시간 및 에너지를 절약하며, 추가로 포스페이팅 함침 탱크 및 장치에 필요한 상당한 바닥 면적을 추가로 절약한다.

[0021] 본 발명의 막형성 물질은 또한, 금속 및 금속 화합물을 $-Si(OR)_3$ 기를 통해 배위할 수 있다. 이러한 금속은 금속 기판, 기판의 표면상의 금속, 및/또는 금속 촉매의 배위결합을 포함한다. 막형성 물질은 추가로, 그 밖의 금속 배위 기 예컨대, 카르복실산 기를 포함할 수 있으며, 이는 금속 및 금속 화합물을 배위시키는 역할을 할 수 있다.

[0022] $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 함유하는 수지를 포함하는 막형성 물질은 금속 기판으로의 더욱 우수한 접착성 및/또는 더욱 우수한 부식 보호성을 제공할 수 있다. 이론에 제한되지 않길 바라면서, 막형성 수지중의 실리콘 원자에 공유적으로 결합된 하나 이상의 산소 원자가 금속 기판과 반응하여 금속 기판으로의 중합성 필름의 접착성을 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 또한, 본 발명에 따른 코팅 조성물은 펜던트 기 및/또는 추가적인 카르복실산 기의 일부가 금속 촉매와 배위되어 코팅의 경화를 향상시키면서, 다른 펜던트 기는 금속 기판과 자유롭게 반응하여 접착을 향상시키도록 포뮬레이팅될 수 있다.

[0023] 금속 촉매를 배위시키는 능력은, 금속 촉매가 코팅 조성물의 필수적인 경화 온도를 저하시키고/거나 더욱 완전한 경화를 제공할 수 있다는 또 다른 이점을 제공한다. 막형성 물질은 다양한 양의 금속 촉매와 혼합되어, 수지로부터의 카르복실산 기 및/또는 펜던트 기를 사용하여 다양한 양의 수지-금속 착물을 제공할 수 있다. 예를 들어, 본 발명은 액체 유기금속 염을 코팅 조성물에 직접 부가하여 수지와 금속 촉매 착물을 형성시킬 수 있다.

[0024] 본원에서 사용되는 단수는 "하나 이상의" 항목이 존재하는 것을 명시하며; 가능한 경우 다수의 이러한 항목들이 존재할 수 있다. 수치에 적용될 때 "약"은 계산 또는 측정값이 수치에서 일부 약간의 부정확함을 허용함을 명시한다(정확한 수치로의 약간 근접함; 수치에 대해 대략적으로 또는 적당하게 근접함; 거의). 어떤 이유로, "약"에 의해 제공된 부정확성이 이러한 일반적인 의미로 당업자에게 이해되지 않는 경우, 본원에서 사용되는 "약"은 일반적으로 측정방법으로부터 또는 이러한 파라미터를 이용하여 발생할 수 있는 최소 편차를 명시한다. 또한, 범위의 기술은 전체 범위내의 모든 값을 포함하며, 전체 범위내에서 추가로 분할된 범위를 포함한다.

발명의 상세한 설명

[0025] 또다른 영역의 적용가능성 및 장점은 하기 설명으로부터 자명하게 될 것이다. 본 발명의 다양한 구체예를 예시하는 동안 설명 및 특정한 실시예는 예시를 위해 의도된 것으로서 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 본 발명은 막형성 물질, 가교제, 막형성 물질을 제조하는 방법, 코팅 조성물, 코팅 조성물을 제조하는 방법, 및 코팅된 기판을 생성시키는 방법을 포함한다. 구체예는 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함한다. 실리콘 원자에 공유적으로 결합된 하나 이상의 산소 원자는 금속 및/또는 금속 화합물 예컨대, 금속 기판 및/또는 금속 촉매와 배위될 수 있다.

[0027] 막형성 물질은 수지를 포함할 수 있으며, 여기서 수지는 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함한다. 수지는 또한 가교제에 반응성인 기, 자체 축합기, 첨가 중합성 기 및 화학선으로 경화가능한 기로부터 선택된 하나 이상의 가교성 기를 포함한다. 가교제에 반응성인 기는 에폭시드, 히드록실, 카르바메이트 또는 아민 기일 수 있다.

[0028] 일 구체예에서, 막형성 물질은 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기 및 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 포함하는 수지를 포함한다. 수지는 또한, 하나 이상의 폴리머, 올리고머 및/또는 모노머 물질을 포함할 수 있다. 막형성 물질은 다양한 수지 예컨대, 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트 및 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있으며, 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 수지가 폴리머인 구체예에서, 이는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 코폴리머는 2개 또는 그 초과

의 유형의 반복 단위를 갖는다.

[0029] 일부 구체예에서, $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기는 다양한 결합을 통해 수지에 결합된다. 펜던트 기는 에스테르, 아민, 우레탄, 및 특히, 에테르 결합에 의해 수지에 공유적으로 부착될 수 있다. 이러한 결합을 생성시키기 위한 작용기의 예시적인 반응은 하기를 포함한다: 에폭시드가 산과 반응하여 에스테르 결합 유도; 에폭시드가 아민과 반응하여 아민 결합 유도; 히드록실이 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 결합 유도; 히드록실이 무수물과 반응하여 에스테르 결합 유도; 에폭시드가 히드록실과 반응하여 에테르 결합 유도; 및 코팅 수지를 형성하는데 일반적으로 사용된 다른 유형의 결합.

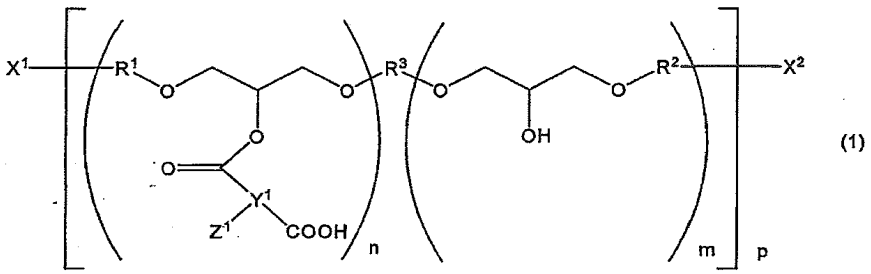
[0030] 펜던트 기는 $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함할 수 있다. 예시적인 펜던트 기는 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리프로폭시실란, 트리부톡시실란, 트리펜톡시실란, 트리헥스옥시실란, 트리헵트옥시실란, 트리옥트옥시실란, 트리논옥시실란, 트리데크옥시실란, 트리운데크옥시실란, 트리도데크옥시실란, 트리펜옥시실란 및 트리벤즈옥시실란 기를 포함할 수 있다.

[0031] 다양한 구체예에서, 펜던트 기는 수개의 반응중 하나를 이용하여 수지에 첨가될 수 있다. 일 구체예에서, 2-단계 공정이 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 갖는 수지를 포함하는 막형성 물질을 제조하는데 이용된다. 제 1 단계에서, 하나 이상의 히드록실 기 및 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물과 반응하여, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 포함하는 기로의 에스테르 결합을 갖는 그라프팅된 수지를 형성한다. 예시적인 카르복실산 무수물은 아코니트산 무수물, 클로로말산 무수물, 시트라콘산 무수물, 에틸말산 무수물, 이타콘산 무수물, 말산 무수물, 멜리트산 무수물, 메톡시말산 무수물, 프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물 또는 테트라히드로프탈산 무수물을 포함한다. 제 2 단계에서, 그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기의 불포화된 탄소-탄소 결합은 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응하여 실리콘 원자를 수지에 공유적으로 결합시킨다.

[0032] 화학식 $HSi(OR)_3$의 예시적인 화합물은 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 트리프로폭시실란, 트리부톡시실란, 트리펜톡시실란, 트리헥스옥시실란, 트리헵트옥시실란, 트리옥트옥시실란, 트리논옥시실란, 트리데크옥시실란을 포함한다.

[0033] 일부 구체예에서, $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 막형성 물질이 본원에 참조로서 통합된 2006년 3월 30일 출원된 U.S. 특허 출원 11/278,030에서 알 수 있는 바와 같은 2-단계 그라프팅 반응을 적용함으로써 부분적으로 형성될 수 있다. 이러한 반응은 다양한 무수물과 반응하는 다양한 수지를 포함한다. 다양한 무수물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 무수물을 포함한다. 하나 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 수지-무수물 반응 생성물은 화학식 $HSi(OR)_3$의 하나 또는 그 초과의 다양한 화합물과 반응한다.

[0034] 일부 구체예에서, 막형성 물질은 하기 화학식 (1)의 에폭시 수지를 포함한다:

[0035] 

(1)

[0036] 상기 식에서,

[0037] X^1 및 X^2는 독립적으로, 수소, 히드록실, 에폭시드 또는 아민 작용성 일가 라디칼이며; 각각의 R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로, 유기 이가 라디칼이며; 각각의 Y^1는 독립적으로, 1 내지 약 36개 탄소 원자를 갖는 유기 삼가 라디칼이며; 각각의 Z^1는 독립적으로, $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함

하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 일가 라디칼이며; n은 1 내지 약 12의 정수이며; m은 0 내지 약 12의 정수이며; p는 1 내지 약 12의 정수이다.

[0038] 화학식 (1)에서, m, n 및 p의 다양한 값은 다양한 반복 모노머 단위로부터 형성된 부분을 갖는 수지에 상응한다. 이들 값은 예를 들어, 수지 합성시 캡핑 (capping), 사슬 종결 또는 사슬 증식 기의 양 및/또는 농도를 변화시킴으로써 조절될 수 있다: 여기서, "캡핑"은 수지상의 작용기가 또 다른 분자 예컨대, 아민의 작용기와 반응하여 분자를 수지에 공유적으로 결합시킴을 의미한다. 또한, 수지 합성은 단계식 또는 배치식으로 수행될 수 있으며, 전형적으로, n, m 및 p에 대해 다양한 값을 갖는 혼합된 수지 분자 군집을 생성시킨다. 각 R^1, R^2 및 R^3에 의해 나타낸 유기 이가 라디칼은 동일한 분자로부터 유래될 수 있거나 상이한 분자일 수 있다. 또한, 화학식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이, m이 0인 경우, m에 괄호쳐진 부분이 존재하지 않기 때문에, R^2 기는 없다. 이러한 경우, R^3가 X^2에 공유적으로 결합된다.

[0039] 일부 구체예에서, R^1, R^2 및 R^3에 의해 나타낸 유기 이가 라디칼은 2,2-디페닐프로판 이가 라디칼이다. 또한, n>1, m>1 및/또는 p>1인 경우, 2개 또는 그 초과의 2,2-디페닐프로필렌 라디칼은 서로 연결될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 수지의 R^1, R^2 및/또는 R^3가 비스페놀 A ("G")와 비스페놀 A ("B")의 디글리시딜 에테르의 반응에 의해 형성된 생성물의 일부를 포함할 수 있으며, 이는 화학식 -G-B-의 반복부를 유도한다. 구체예는 추가로, n 및 p가 1 내지 약 12의 정수이고, m이 0 내지 약 12의 정수인 수열을 포함하며, 이는 반복 단위 예컨대, -G-B-G-, -G-B-G-B-, -G-B-G-B-G- 등을 유도한다.

[0040] 일부 구체예에서, X^1 및 X^2는 독립적으로, 수소, 히드록실, 에폭시드 또는 아민 작용성 일가 라디칼이다. X^1 및/또는 X^2가 아민 일가 라디칼인 수지의 구체예는 아민으로 캡핑된 에폭시 수지를 포함할 수 있으며, 여기서 "캡핑된"은 수지상의 작용기 예컨대, 에폭시드 기가 아민-함유 화합물과 반응하여 아민을 수지에 공유적으로 결합시킴을 의미한다. 예시적인 캡핑 화합물은 암모니아 또는 아민 예컨대, 디메틸에탄올아민, 아미노메틸프로판올, 메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민의 디케트아민 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 다양한 구체예에서, 예를 들어, 캐소드 전기코팅 조성물은 (캡핑된) 아민-함유 수지를 산으로 염화시키고 이를 물중에 분산시킴으로써 형성될 수 있다. 예시적인 캡핑 화합물은 또한 본 교시의 다른 곳에 기술된 바와 같이 아미노유기트리알콕시실란을 포함한다.

[0041] 일부 구체예에서, 예를 들어, 액체 에폭시 코팅 조성물에서, 막형성 물질의 전체 분자량은 액체상 특성 예컨대, 코팅 조성물의 점도에 영향을 끼칠 것임을 주목해야 한다. 결론적으로, 수지의 분자량 (및 상응하는 점도)는 상기 화학식에서 n, m 및 p의 값을 변화시켜 수지의 반복 부분의 수를 변화시킴으로써 필요에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어, 막형성 물질은 n 및 p 둘 모두가 1 내지 약 12 단위를 나타내고, m이 0 내지 약 12 단위를 나타내는 것을 포함할 수 있다.

[0042] 일부 구체예에서, 수지는 아크릴 폴리머를 포함하는 비닐 폴리머이다. 아크릴 폴리머는 경화제 (즉, 가교제)에 반응성인 히드록실, 아미노 또는 에폭시 기인 작용기를 포함한다. 아크릴 폴리머는 메틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 시클로헥실 메타크릴레이트를 사용하여 형성될 수 있다. 작용기는 아크릴 모노머의 에스테르 부분에 혼입될 수 있다. 예를 들어, 히드록실-작용성 아크릴 코폴리머는 비제한적으로, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 또는 히드록시프로필 아크릴레이트를 포함하는 다양한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머를 사용한 중합에 의해 형성될 수 있으며; 아미노-작용성 아크릴 코폴리머는 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트와 t-부틸아미노에틸아크릴레이트와의 중합에 의해 형성될 수 있으며; 에폭시-작용성 아크릴 코폴리머는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 또는 알릴 글리시딜 에테르와의 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0043] 반응성 작용기를 갖는 아크릴 코폴리머를 형성하는데 사용될 수 있는 그 밖의 에틸렌계 불포화 모노머는 3 내지 5개 탄소 원자를 갖는 알파-, 베타-에틸렌계 불포화 모노카르복실산의 에스테르 또는 니트릴 또는 아미드를 포함한다; 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 아미드, 및 방향족 및 헤테로사이클의 비닐 화합물. 대표적인 예로는 추가로, 아크릴 및 메타크릴 산 아미드 및 아미노알킬 아미드; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 1 내지 20개 탄소 원자를 갖는 포화된 지방족 및 지환족 알코올 예컨대, 메틸, 에틸 프로필, 부틸, 2-에틸헥실, 이소부틸, 이소프로필, 시클로헥실, 테트라히드로푸르푸릴 및 이소보르닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하는 아크릴 및 메타크릴 산의 에스테르; 푸마르산, 말산 및 이타콘산의 에스테르, 예컨대, 말산 디메틸 에스테르 및 말산 모노헥실 에스테르; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 에틸 에테르, 및 비닐

에틸 케톤; 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 및 2-비닐 피롤리돈을 포함한다.

[0044] 아크릴 코폴리머는 예컨대, 배치식, 세미-배치식 또는 연속 공급 공정에서 유리 라디칼 중합, 양이온 중합 또는 음이온 중합과 같은 통상적인 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 중합은 배치 또는 연속 공급 반응기에서 유리 라디칼 공급원 예컨대, 유기 퍼옥시드 또는 아조 화합물의 존재하에 벌크 또는 용액중의 에틸렌계 불포화 모노머 및 임의적으로, 사슬 전달제를 가열함으로써 수행될 수 있다. 대안적으로, 모노머 및 개시제(들)은 반-배치식 공정에서 제어된 속도로 가열된 반응기로 공급될 수 있다. 반응이 용액 중합 공정에서 수행되는 경우, 용매는 바람직하게는, 중합 완료 후 제거되어야 한다. 바람직하게는, 중합은 임의의 용매의 부재하에 수행된다.

[0045] 전형적인 유리 라디칼 공급원은 유기 퍼옥시드, 예컨대, 디알킬 퍼옥시드, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시디카르보네이트, 디아실 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드 및 퍼옥시케탈; 및 아조 화합물, 예컨대, 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴) 및 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴)이다. 전형적인 사슬 전달제는 메르캅탄 예컨대, 옥틸 메르캅탄, n- 또는 3차-도데실 메르캅탄, 티오살리시클릭산, 메르캅토아세트산, 및 메르캅토에탄올; 할로겐화된 화합물, 및 다이머 알파-메틸 스티렌이다. 유리 라디칼 중합은 일반적으로, 약 20℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는, 90℃ 내지 170℃의 온도에서 수행된다. 반응은 고형 아크릴 코폴리머를 생성하기 위한 통상적인 방법에 따라 수행된다.

[0046] 아크릴 수지는 약 300 내지 약 600을 포함하며, 추가로 약 350 내지 약 550을 포함하는 약 150 내지 950 당량(몰 등가 -OH 기 당 수지 고형물의 그램)을 가질 수 있다. 수평균 분자량 (Mn)은 높은 고형분에 있어서 약 5,000 내지 약 10,000일 수 있다. 전형적인 아크릴 폴리머는 히드록시 작용성 아크릴 폴리올이다. 일부 구체예에서, 아크릴 수지는 전기코팅 조성물을 형성하는데 사용될 수 있다. 캐소드 전기코팅 조성물은 아민-작용성 에틸렌계 불포화 모노머를 공중합함으로써 형성될 수 있다. 아민은 염화되고, 물중에 분산된다.

[0047] 일부 구체예에서, 수지는 폴리에스테르 수지이다. 다작용기 산 또는 무수물 화합물은 다작용성 알코올과 반응하여 폴리에스테르를 형성하며, 알킬, 알킬렌, 아릴알킬렌 및 방향족 화합물을 포함할 수 있다. 전형적인 화합물은 디카르복실산 및 무수물을 포함하며; 그러나, 더 높은 작용가를 갖는 산 또는 무수물이 또한 사용될 수 있다. 3-작용성 화합물 또는 더 높은 작용가의 화합물이 사용되는 경우, 모노-작용성 카르복실산 또는 모노카르복실산의 무수물 예컨대, 버사틱산 (versatic acid), 지방산, 또는 네오데카노산과 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 화합물의 무수물 또는 폴리에스테르 기를 형성하는데 적합한 산 또는 무수물 작용성 화합물의 예는 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 숙신산, 아젤레산, 아디프산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 시트르산 및 트리멜리트산 무수물을 포함한다.

[0048] 폴리에스테르 수지를 제조하는데 사용된 폴리올 성분은 2 이상의 히드록실 작용가를 갖는다. 폴리올 성분은 모노-, 디- 및 트리-작용성 알코올, 및 더 높은 작용가의 알코올을 함유할 수 있다. 디올은 전형적인 폴리올 성분이다. 더 높은 작용가를 갖는 알코올은 폴리에스테르의 일부 분지가 요망되는 경우 사용될 수 있으며, 디올과 트리올의 혼합물은 폴리올 성분으로서 사용될 수 있다. 그러나, 일부 경우에, 고급의 분지된 폴리에스테르는 코팅에 대한 영향 예컨대, 저하된 유동성 및 경화된 필름으로의 바람직하지 못한 영향, 예컨대, 감소된 칩 저항성 및 평탄성으로 인해 바람직하지 못하다.

[0049] 유용한 폴리올의 예로는 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세린, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 네오펜틸 글리콜, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 수소화된 비스페놀 A, 및 에톡실화된 비스페놀을 포함한다.

[0050] 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법은 널리 공지되어 있다. 폴리에스테르는 전형적으로, 촉매의 존재 또는 부재하에 폴리올 및 폴리-작용성 산 성분을 함께 가열하면서, 반응을 완료시키기 위해 물의 부산물을 제거함으로써 형성된다. 소량의 용매 예컨대, 톨루엔은 물을 공비혼합적으로 제거하기 위해 첨가될 수 있다. 첨가되는 경우, 이러한 용매는 전형적으로, 코팅 포뮬레이션이 개시되기 전에 폴리에스테르 생성물로부터 제거된다.

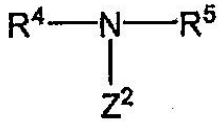
[0051] 일부 구체예에서, 수지는 폴리우레탄 수지일 수 있다. 폴리우레탄은 두개의 성분으로부터 형성될 수 있으며, 여기서 첫번째 성분은 히드록실기 함유 화합물을 포함하며, 이소시아네이트-첨가 반응을 위해 적어도 이작용성이다. 두번째 성분은 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물을 포함한다.

[0052] 폴리올 성분은 중합 반응을 위해 적어도 이작용성이어야 한다. 이들 화합물은 일반적으로, 약 2 내지 8, 바람

직하게는, 약 2 내지 4개의 평균 작용가를 갖는다. 이들 화합물은 일반적으로, 약 60 내지 약 10,000, 바람직하게는, 400 내지 약 8,000의 분자량을 갖는다. 그러나, 이는 또한, 400 미만의 분자량을 갖는 낮은 분자량의 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 유일한 요건은 사용된 화합물이 조성물을 경화시키기 위해 사용되는, 존재하는 경우, 가열 조건하에서 휘발성이어서는 안된다는 점이다.

[0053] 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 함유하는 바람직한 마크로모노머 화합물은 공지된 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리히드록시 폴리아크릴레이트 및 히드록실기를 함유하는 폴리카르보네이트이다. 이러한 폴리히드록시 화합물 이외에, 또한, 폴리히드록시 폴리아세탈, 폴리히드록시 폴리에스테르 아미드, 말단 히드록실기 또는 설프히드릴 기를 함유하는 폴리티오에테르 또는 아미노 기, 티올 기 또는 카르복실 기를 함유하는 이작용성 이상의 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 함유하는 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 기타 예시적인 히드록실 함유 화합물은 본원에 참조로서 통합된 1984년 3월 27일 발표된 U.S. 특허 4,439,593에서 찾아볼 수 있다.

[0054] 다양한 구체예에서, 막형성 물질은 하기 화학식 (2)를 포함한다:

[0055] 

[0056] 상기 식에서, R^4는 화학식 (1)의 막형성 수지 또는 2 내지 12개 모노머 단위를 갖는 수지의 일가 라디칼이며; R^5는 수소의 일가 라디칼, 2 내지 12개 모노머 단위를 갖는 수지, 또는 화학식 (1)의 막형성 수지이며; Z^2는 $-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 일가 라디칼이며, n은 1 내지 약 12의 정수이다.

[0057] 화학식 (2)에 따른 막형성 물질은 추가로, R^4 및/또는 R^5가 수지의 일가 라디칼이며, 수지는 $-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기; 및 하나 이상의 가교성 기를 포함하는 것들을 포함한다.

[0058] 일부 구체예에서, 막형성 물질은 아민 또는 아미노유기트리알콕시실란으로 캡핑된 수지를 포함한다; 즉, 수지상의 작용기가 아민-함유 화합물과 반응하여 아민을 수지로 공유적으로 결합시킨다. 수지는 기술된 바와 같은 임의의 수지, 예컨대, $-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기 및 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 포함하는 수지일 수 있다. 일부 구체예에서, 아민 및/또는 아미노유기트리알콕시실란은 수지를 캡핑하는데 사용될 수 있으며, 여기서, 수지는 하나 이상의 에폭시드 말단기를 갖는다. $-Si(OR)_3$ 기를 갖지 않는 수지, 예를 들어, 화학식 (2)의 R^4 및 R^5가 $-Si(OR)_3$ 기일 필요가 없는 수지를 포함하는 다른 수지가 캡핑될 수 있다. 이들은 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트 또는 폴리에스테르 수지를 포함한다. 추가의 구체예는 아민 및/또는 아미노유기트리알콕시실란을 갖는 화학식 (1) 및 (2)의 캡핑 수지를 포함한다.

[0059] 다양한 수지를 캡핑하는데 적합한 아미노유기트리알콕시실란은 $H_2N-(CH_2)_n-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기이며, n은 1 내지 약 12의 정수임)를 포함한다. 예시적인 아미노유기트리알콕시실란은 하기를 포함한다: 베타-아미노에틸트리메톡시실란, 베타-아미노에틸트리에톡시실란, 베타-아미노에틸트리부톡시실란, 베타-아미노에틸트리프로폭시실란, 알파-아미노에틸트리메톡시실란, 알파-아미노에틸트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 감마-아미노프로필트리부톡시실란, 감마-아미노프로필트리프로폭시실란, 베타-아미노프로필트리메톡시실란, 베타-아미노프로필트리에톡시실란, 베타-아미노프로필트리프로폭시실란, 베타-아미노프로필트리부톡시실란, 알파-아미노프로필트리메톡시실란, 알파-아미노프로필트리에톡시실란, 알파-아미노프로필트리부톡시실란, 알파-아미노프로필트리프로폭시실란, N-아미노메틸아미노에틸트리메톡시실란, N-아미노메틸아미노메틸트리프로폭시실란, N-아미노메틸-베타-아미노에틸트리메톡시실란, N-아미노메틸-베타-아미노에틸트리에톡시실란, N-아미노에틸-베타-아미노에틸트리프로폭시실란, N-아미노메틸-감마-아미노프

로필트리메톡시실란, N-아미노메틸-감마-아미노프로필트리에톡시실란, N-아미노메틸-감마-아미노프로필트리프로폭시실란, N-아미노메틸-베타-아미노프로필트리메톡시실란, N-아미노메틸-베타-아미노프로필트리에톡시실란, N-아미노메틸-베타-아미노프로필트리프로폭시실란, N-아미노프로필트리프로폭시실란, N-아미노프로필트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노에틸트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노에틸트리에톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노에틸트리프로폭시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노에틸트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-알파-아미노에틸트리에톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-알파-아미노에틸트리프로폭시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노프로필트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필트리에톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필트리프로폭시실란, N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노프로필트리에톡시실란, N-(베타-아미노에틸)-베타-아미노프로필트리프로폭시실란, N-(감마-아미노프로필)-베타-아미노에틸트리메톡시실란, N-(감마-아미노프로필)-베타-아미노에틸트리에톡시실란, N-(감마-아미노프로필)-베타-아미노에틸트리프로폭시실란, N-메틸아미노프로필트리메톡시실란, 베타-아미노프로필메틸디에톡시실란, 감마-디에틸렌트리아미노프로필트리에톡시실란, 우레이도프로필트리메틸옥시실란, 및 N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란.

[0060] 일부 구체예에서, 막형성 물질은 수지 분자의 혼합된 군집을 포함할 수 있다. 예를 들어, 기술된 다양한 반응은 상이한 수의 반복 모노머 단위를 갖는 다양한 막형성 물질의 분획으로 이루어진 막형성 물질 생성물을 유도할 수 있다. 이러한 막형성 물질은 수지를 형성하기 위해 사용된 반응에서 및/또는 단계에 다양한 반응물을 첨가함으로써 증식 및 종결 속도를 변화시켜 생성될 수 있다.

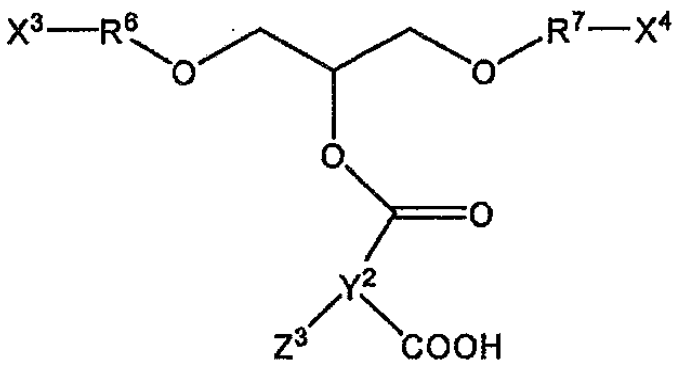
[0061] 일부 구체예에서, 막형성 물질은 수지에 의해 배위되는 하나 또는 그 초과의 금속 또는 금속 함유 화합물을 추가로 포함한다. 수지는 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기에 의해 금속 또는 금속 함유 화합물을 배위시킬 수 있다. 다양한 구체예에서, 펜던트 기는 카르복실산 기를 추가로 포함하여, 금속 또는 금속 화합물이 $-Si(OR)_3$ 기 및/또는 카르복실산 기에 의해 배위되게 한다. 실리콘 원자에 공유적으로 결합된 하나 또는 그 초과의 산소 원자는 금속 또는 금속 화합물을 배위시킬 수 있다. 카르복실산 기는 마찬가지로, 산소 원자를 통해 금속 또는 금속 화합물을 배위시킬 수 있다. 막형성 물질에 의한 금속 배위는 또한, 본원에 참조로서 통합된 U.S 특허 출원 11/553,185; 11/553,195; 2006년 10월 26일 출원된 11/553,213; 및 2006년 3월 30일에 출원된 11/278,030에 기술되어 있다.

[0062] 따라서, 막형성 물질은 코팅 조성물에 사용되는 경우 막형성 물질의 경화 반응을 개선시키는 금속 기재 및/또는 금속 촉매를 포함하는 하나 또는 그 초과의 금속 또는 금속 화합물을 배위시킬 수 있다. 금속 및 금속 화합물은 M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으며, 여기서, n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족이며; x는 1 내지 6의 정수이다. 일부 바람직한 구체예에서, M은 Al, Au, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된다. 예시적인 금속 촉매는 디부틸 틴 옥사이드, 디부틸 틴 디라우레이트, 산화아연, 산화비스무쓰, 산화주석, 산화이트륨, 산화구리, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다.

[0063] 일부 구체예에서, 코팅 조성물은 막형성 물질을 중합시키기 위한 가교제 (즉, 경화제)를 함유한다. 가교제는 막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기 및 $-Si(OR)_3$ 기(여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함하는 유기 화합물을 포함한다. 막형성 수지에 반응성인 작용기는 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 우레트디온, 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 에스테르, 에테르, 카르바메이트, 아미노알칸올, 아미노알킬에테르, 아미드, 또는 아민 기를 포함한다. 구체예는 본원의 다른 곳에 기재된 바와 같은 다양한 가교제의 유도체를 포함하며, 여기서, 가교제는 막형성 물질에 반응성인 2개 이상의 작용기 및 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 갖는다.

[0064] 다양한 구체예에서, 가교제의 펜던트 기는 본 교시의 막형성 물질에 대해 기술된 것과 같은 다양한 펜던트 기를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 가교제는 또한, 펜던트 기를 통해 금속 또는 금속 화합물을 배위시킬 수 있다.

[0065] 일부 구체예에서, 막형성 물질을 중합시키기 위한 가교제는 하기 화학식 (3)을 포함한다:



(3)

[0066]

[0067] 상기 식에서, X^3 및 X^4는 독립적으로, 히드록실, 에폭시드, 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 또는 아민 작용성 일가 라디칼이며; R^6 및 R^7은 독립적으로, 유기 이가 라디칼이며; Y^2는 1 내지 약 36개 탄소 원자를 갖는 유기 삼가 라디칼이며; Z^3는 $-Si(OR)_3$ (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 일가 라디칼이다.

[0068] 일부 구체예에서, 가교제는 R^6 및 R^7이 2,2-디페닐프로판 이가 라디칼인 화학식 (3)의 화합물을 포함한다.

[0069] 또한, 본 가교제의 다양한 구체예는 본 막형성 물질의 다양한 구체예 및/또는 다른 수지와 혼합되어 기판을 코팅하는데 사용될 수 있는 코팅 조성물을 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 코팅된 기판을 생성시키는 방법은 가교제 및 막형성 물질을 포함하는 코팅 조성물을 도포하는 것을 포함하며, 여기서, 가교제 및 막형성 물질중 하나 또는 둘 모두는 $-Si(OR)_3$ 기(여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 펜던트 기를 포함한다. 코팅 조성물은 기판상에 경화될 수 있다.

[0070] 본 코팅 조성물 경화시, 생성된 경화된 막은 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기, 3개의 공유적으로 결합된 산소 원자를 갖는 실리콘 원자를 포함하며, 여기서, 산소 원자중 하나 또는 그 초과는 금속 또는 금속 화합물과 배위될 수 있다. 펜던트 기는 금속 기판으로의 접착 및/또는 금속 기판의 보호를 증대시키기 위해 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 펜던트 기를 포함하는 가교제는 코팅 조성물을 형성시키기 전에 하나 또는 그 초과의 금속 촉매와 착물화될 수 있거나, 금속 촉매는 가교제가 막형성 물질과 혼합된 후 첨가될 수 있다.

[0071] 본 발명은 막형성 물질을 생성시키는 다양한 방법을 제공한다. 일 구체예에서, 막형성 물질은 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물과 하나 이상의 펜던트 히드록실 기를 갖는 수지를 반응시켜 에스테르 기, 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 갖는 그라프팅된 수지를 형성시키고, 여기서, 수지는 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 가지며; 그라프팅된 수지의 에틸렌계 불포화 기를 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물과 반응시키는 것을 포함하는 공정에 의해 생성된다.

[0072] 막형성 물질을 생성시키는 공정은 추가로, 다른 반응물, 예컨대, 캡핑제, 사슬 증진제 또는 사슬 종결제, 금속 및 금속 화합물, 및 이의 조합물을 포함할 수 있다. 예시적인 분자는 금속 촉매를 포함하는 금속 및 금속 화합물, 및 비스페놀 A, 비스페놀 F, 디올, 아민 및 페놀을 포함한다.

[0073] 수지에 혼입된 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기의 양은 변화될 수 있으며, 특정한 성능 특성에 대해 최적화될 수 있다. 일부 구체예에서, 막형성 물질의 골격에 걸쳐 펜던트 기를 혼입시킬 필요가 없으며/거나 대부분의 가교제 분자는 펜던트 기를 포함한다. 실제로, 일부 구체예에서, 폴리머 골격 및/또는 가교제 분자의 대부분은 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기를 함유하지 않는다. 펜던트 기의 양은 금속 및/또는 금속 화합물을 배위시키기 위해 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 충분한 펜던트 기를 제공하도록 조절되어 목적하는 접착 특징이 실현되고/거나 충분한 경화 및/또는 코팅 안정성이 유도된다. 예를 들어, 에폭시-기재 수지의 경우, 약 5% 내지 약 15%의 펜던트 히드록실 기는 에틸렌계 불포화 기를 갖는 카르복실산 무수물과 반응할 수 있으며, 이어서 화학식

$HSi(OR)_3$의 화합물과 반응하여 막형성 물질을 생성시킬 수 있다.

[0074] 본 발명의 코팅 조성물은 기술된 바와 같은 막형성 물질 및/또는 가교제를 포함한다. 기판을 코팅시키는 방법은 이러한 막형성 물질 및/또는 가교제를 갖는 코팅 조성물을 도포하는 것을 포함한다. 코팅된 기판은 이러한 코팅 조성물로부터 제조된 코팅을 갖는다. 코팅 조성물은 예를 들어, 에폭시드, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트 및/또는 폴리에스테르 수지를 사용하여 생성될 수 있다. 이러한 다양한 수지는 당해분야에 공지된 바와 같은 적합한 작용기의 반응에 의해 수지 결합 연결부를 생성시킴으로써 형성될 수 있다. 이러한 반응은 하기를 포함한다: 에폭시드가 산과 반응하여 에스테르 결합 유도; 에폭시드가 아민과 반응하여 아민 결합 유도; 히드록실이 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 결합 유도; 히드록실이 무수물과 반응하여 에스테르 결합 유도; 에폭시드가 히드록실과 반응하여 에테르 결합 유도; 및 코팅 수지를 형성하는데 일반적으로 사용된 다른 유형의 결합. 생성된 막형성 수지는 가교성 기를 함유하며, 이는 가교제에 반응성인 기, 자체-축합 기, 첨가 중합 기, 또는 화학선으로 경화가능한 기일 수 있다. 막형성 수지에 반응성인 예시적인 작용기는 이소시아네이트, 차단된 이소시아네이트, 우레트디온, 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 에스테르, 에테르, 카르바메이트, 아미노알칸올, 아미노알킬에테르, 아미드, 아미노알킬 에테르 또는 아민 기를 포함한다.

[0075] 일부 구체예에서, 막형성 물질은 비닐 또는 아크릴 수지를 포함할 수 있으며, 비닐 수지는 $-Si(OR)_3$ 기(여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기 및 가교제에 반응성인 하나 이상의 기를 갖는다. 비닐 수지는 불포화 탄소 결합 및 $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기를 갖는 화합물을 중합시킴으로써 형성될 수 있다. 첨가 중합 동안 혼입에 적합한 화합물은 하기를 포함한다: 4-알릴-1,2-디메톡시벤젠; 2-알릴-2-메틸-1,3-시클로펜탄디온; 2-알릴옥시테트라하이드로피란; 알릴페닐 카르보네이트; 3-알릴로다닌; 알릴트리메톡시실란; 이타콘산 무수물; 말산 무수물; 및 이들의 조합물.

[0076] 코팅 조성물을 생성하는 다양한 구체예에서, 본 발명의 막형성 물질은 단독의 막형성 수지일 수 있거나, 수지 군집을 형성할 수 있거나, 추가적인 수지와 조합될 수 있다. 막형성 물질은 그라인드 수지, 주요 수지 및/또는 가교제로서 사용될 수 있다. 동일한 수지는 안료 분산물을 제조하는데 사용될 수 있으며, 주요 수지 또는 다양한 수지의 혼합물은 코팅 조성물을 형성시키는데 사용될 수 있다. 안료 조성물에서, 그라인드 수지 및 주요 수지는 본 발명에 따른 코팅 조성물 함유 막형성 물질(들) 형성시 조합될 수 있다.

[0077] 추가적인 수지가 본 발명의 막형성 물질에 포함될 수 있다. 예를 들어, 적합한 추가적 수지는 에폭시 올리고머 및 폴리머, 예컨대, 폴리히드릭산 페놀의 폴리글리시딜 에테르의 폴리머 및 올리고머, 예컨대, 비스페놀 A를 포함한다. 이는 폴리페놀을 알칼리의 존재하에 에피할로히드린 또는 디할로히드린, 예컨대, 에피클로로히드린 또는 디클로로히드린으로 에스테르화시킴으로써 생성될 수 있다. 적합한 폴리히드릭 페놀은 비스-2,2-(4-히드록시페닐)프로판, 비스-1,1-(4-히드록시페닐)에탄, 비스(2-히드록시나프틸)메탄 등을 포함한다. 폴리글리시딜 에테르 및 폴리히드릭 페놀은 함께 축합되어 올리고머 또는 폴리머를 형성할 수 있다. 기타 유용한 다작용성 에폭시드 화합물은 노볼락 수지 또는 유사한 폴리히드록시페놀 수지로부터 제조된 것이다. 또한, 폴리히드릭 알코올의 폴리글리시딜 에테르 예컨대, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜이 적합하다. 또한, 에피클로로히드린 또는 유사한 에폭시 화합물과 지방족 또는 방향족 폴리카르복실산 예컨대, 숙신산 또는 테레프탈산의 반응에 의해 생성되는 폴리카르복실산의 폴리글리시딜 에스테르가 유용하다.

[0078] 일부 구체예에서, 추가적인 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 비스페놀 A의 반응 생성물인 액체 에폭시를 포함한다. 예로는 약 100 내지 1200 또는 그 초과의 에폭시 당량을 갖는 개질된 업그레이드된 에폭시 수지를 포함한다. 적합한 액체 에폭시는 헌츠맨 (Huntsman)으로부터 상업적으로 입수가능한 GY2600, 헥숀 스페셜티 케미칼스, 인크 (Hexion Specialty Chemicals, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 Epon® 828이다. 예를 들어, 에폭시-함유 화합물은 히드록실-함유 화합물, 예를 들어, 비스페놀 A, 에톡실화된 비스페놀 A, 페놀, 폴리올, 또는 치환된 폴리올과 반응할 수 있다.

[0079] 다양한 구체예에서, 코팅 조성물은 또한, 가교제에 반응성인 기를 갖는 수지 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다(즉, 경화제). 화합물의 혼합물은 가교제에 반응성인 기를 갖는 하나 초과의 유형의 수지, 하나 또는 그 초과의 코-모노머를 갖는 수지 혼합물, 및 하나 이상의 코-모노머를 갖는 하나 초과의 수지를 포함할 수 있다.

[0080] 일부 구체예에서, 본 발명은 또한, 금속 또는 금속 화합물을 막형성 물질에 혼입하여 금속 또는 금속 화합물과 수지를 착물화시키는 것을 포함한다. 이론에 제한되지 않길 바라면서, 하나 또는 그 초과의 전자-풍부 산소 원자 예컨대, 실리콘 원자에 결합된 산소 원자 또는 탄소 원자에 결합된 산소 원자 (예를 들어, 카르복실산 기

중의 산소 원자)는 한자리 또는 여러자리 기하형태를 통해 금속 또는 금속 화합물에 배위될 수 있다. 따라서, 막형성 물질 및 결합된 금속은 결합된 착물을 형성할 수 있다. 금속은 이미 언급된 다양한 금속, 금속 화합물 및 금속 촉매를 포함한다. 금속은 예를 들어, 막형성 물질, 가교제 또는 막형성 물질과 가교제 둘 모두에 첨가될 수 있다. 일부 구체예에서, 금속 촉매는 수지와 가교제를 경화시켜 경화된 코팅을 형성시키기 전에 코팅 조성물에 혼입된다. 대안적으로는, 금속 촉매는 코팅 조성물의 서브파트(subpart)로서 막형성 물질과 함께 혼입될 수 있으며; 예를 들어, 금속 촉매는 그라인드 수지로서 사용되는 막형성 물질에 첨가될 수 있다.

[0081] 금속 촉매는 또한 막형성 물질의 제조시에 다른 여러 단계에서 혼입될 수 있다. 일부 구체예에서, 금속 촉매는 막형성 물질의 형성 단계 즉, 막형성 물질이 본원에 기술된 여러 반응 및 혼합에 의해 형성될 때 혼입된다. 대안적으로는, 금속 촉매는 수지가 형성된 후 그리고, 수지와 가교제가 반응하여 경화된 코팅을 형성시키기 전에 막형성 물질과 함께 혼입될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 안료-함유 조성물은 수지와 가교제의 반응(즉, 경화) 단계 이전에 혼입될 수 있다. 코팅 조성물은 대개 이러한 안료-함유 조성물과 혼합된다. 금속 촉매는 안료-함유 조성물에 혼입되어 금속 촉매와 막형성 물질을 착화시킬 수 있다.

[0082] 구체예로는 하나의 금속 촉매를 포함할 수 있거나, 일부 구체예에서, 금속 촉매의 조합물이 사용될 수 있다. 금속 촉매, 예를 들어, 여러 금속 산화물은 작은 입자 크기(예를 들어, 20 마이크론 미만, 통상적으로 10 마이크론 미만)를 갖는 제분된 형태로 공급되어, 금속 촉매의 막형성 물질 및/또는 가교제와의 효과적인 혼입을 위해 금속 촉매의 입자 크기를 감소시키기 위한 추가 분쇄가 요구되지 않는다.

[0083] 다양한 코팅 조성물은 막형성 물질과 반응할 수 있는 폴리이소시아네이트 가교제를 포함한다. 폴리이소시아네이트 가교제는 지방족, 지환족, 방향지방족 및/또는 방향족 구조에 부착된 자유 이소시아네이트기를 갖는 임의의 요망되는 유기 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 폴리이소시아네이트는 분자당 2개 내지 5개의 이소시아네이트 기를 가질 수 있다. 대표적인 이소시아네이트는 문헌 ["Methoden der organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry], Houben-Weyl, volume 14/2, 4th Edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, pages 61 to 70, and by W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 to 136.]에 기재되어 있다. 적합한 예로는 1,2-에틸렌 디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 오메가,오메가'-디이소시아네이토디프로필 에테르, 시클로부탄 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 2,2- 및 2,6-디이소시아네이토-1-메틸시클로헥산, 3-이소시아네이토메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트(이소포론 디이소시아네이트), 2,5- 및 3,5-비스(이소시아네이토메틸)-8-메틸-1,4-메타노-데카히드로나프탈렌, 1,5-, 2,5-, 1,6- 및 2,6-비스(이소시아네이토메틸)-4,7-메타노헥사히드로인단, 1,5-, 2,5-, 1,6- 및 2,6-비스(이소시아네이토)-4,7-메틸헥사히드로인단, 디시클로헥실2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨릴렌 디이소시아네이트, 퍼히드로 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 오메가,오메가'-디이소시아네이토-1,4-디에틸벤젠, 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이토비페닐, 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디클로로비페닐, 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디메톡시비페닐, 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디메틸비페닐, 4,4'-디이소시아네이토-3,3'-디페닐비페닐, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이토디페닐메탄, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트, 예를 들어, 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, N,N'-(4,4'-디메틸-3,3'-디이소시아네이토디페닐)우레트디온, m-크실릴렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트, 예를 들어, 2,4,4'-트리이소시아네이토디페닐 에테르, 4,4',4"-트리이소시아네이토트리페닐 메탄을 포함한다. 폴리이소시아네이트는 또한 이소시아누레이트 기 및/또는 뷰렛 기 및/또는 알로파네이트 기 및/또는 우레탄 기 및/또는 우레아 기를 함유할 수 있다. 우레탄 기를 함유한 폴리이소시아네이트는 예를 들어, 일부 이소시아네이트 기를 폴리올, 예를 들어, 트리메틸올 프로판 및 글리세롤과 반응시킴으로써 얻어진다. 적합한 가교제의 예는 비차단된 및 차단된 폴리이소시아네이트 화합물, 예를 들어, 자체-차단 우레트디온 화합물; 카프로락탐- 및 옥심-차단된 폴리이소시아네이트; 디이소시아네이트의 이소시아누레이트; 폴리올로 절반 차단된 디이소시아네이트; 및 이의 조합을 포함한다.

[0084] 폴리이소시아네이트 가교제는 폴리머 MDI, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트의 올리고머, 또는 에틸렌 글리콜 에테르 또는 프로필렌 글리콜 에테르로 차단된 다른 폴리이소시아네이트를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 우레탄 기를 함유하는 가교제는 예를 들어, 루프라네이트® M20S (Lupranate® M20S)로부터 제조될 수 있거나 다른 유사한 상업적으로 입수가능한 물질일 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물은 특히, BASF AG, 데구사 AG (Degussa AG), 및 바이엘 폴리머스, LLC. (Bayer Polymers, LLC)로부터 시중에서 입수가능하다.

[0085] 일부 구체예에서, 열 경화는 이소시아네이트 (자유 또는 차단된)와 활성 수소 작용기, 예를 들어, 히드록실 또

는 1차 또는 2차 아민 간의 반응; 또는 아미노플라스트와 활성 수소 물질, 예를 들어, 카르바메이트, 우레아, 아미드 또는 히드록실기 간의 반응; 에폭시와 활성 수소 물질, 예를 들어, 산, 페놀, 또는 아민간의 반응; 시클릭 카르보네이트와 활성 수소 물질, 예를 들어, 1차 또는 2차 아민간의 반응; 실란(즉, Si-O-R, 여기서, R = H, 알킬 또는 방향족기, 또는 에스테르)과 활성 수소 물질 (활성 수소 물질이 Si-OH, 및 이러한 가교쌍의 혼합물일 경우를 포함)간의 반응을 포함할 수 있다.

[0086] 다양한 구체예에서, 코팅 조성물을 생성하는 방법은 막형성 물질상에 염화 사이트 (salting site)를 형성시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 막형성 물질은 아민 함유 화합물, 예를 들어, 메틸아미노에탄올, 디에탄올 아민, 또는 디에틸렌트리아민의 디케타민 유도체와 추가로 반응하여, 캐소드 전기코팅에 사용하기 위한 수지 상에 염화 사이트를 제공할 수 있다. 대안적으로는, 4차 암모늄, 설포늄 또는 포스포늄 사이트가 도입될 수 있다. 또는, 막형성 물질은 애노드 전기코팅 조성물 또는 애노드 수성 코팅 조성물을 제조하기 위하여 산 작용기와 반응될 수 있다.

[0087] 이러한 염화 사이트는 이후 수성 분산액의 형성시, 예를 들어, 전기코팅가능한 또는 또 다른 수성 코팅 조성물의 형성시에 반응되거나 염화된다. 막형성 물질은 캐소드 전기코팅 조성물에 사용하기 위해 산으로 염화된 염기성 기를 가질 수 있다. 이러한 반응은 일명 중화 또는 산-염화로 불릴 수 있으며, 특히, 펜던트 아미노 또는 4차 기와 산 화합물을 수지에 수분산성을 부여하기에 충분한 염기성 아미노 기를 중화시키기에 충분한 양으로 반응시키는 것을 나타낸다. 예시적인 산 화합물은 인산, 프로피온산, 아세트산, 락트산, 포름산, 설팜산, 알킬 설폰산, 및 시트르산을 포함할 수 있다. 또는, 산성 수지는 염기로 염화되어 애노드 전기코팅 조성물을 제조할 수 있다. 예를 들어, 암모니아 또는 아민, 예를 들어, 디메틸에탄올아민, 트리에틸아민, 아미노메틸프로판올, 메틸에탄올아민, 및 디에탄올아민은 애노드 전기코팅 조성물을 형성시키기 위해 사용될 수 있다.

[0088] 일부 구체예에서, 코팅 조성물은 또한 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 많은 유형의 첨가제가 전기코팅 조성물을 포함한 코팅 조성물에 유용한 것으로 알려져 있다. 이러한 첨가제는 여러 유기 용매, 계면활성제, 분산제, 광택을 증가시키거나 감소시키기 위한 첨가제, 촉매, 안료, 충전제, 및 염화제 (salting agent)를 포함할 수 있다. 추가 첨가제는 방해된 아민 광안정화제, 자외선 광흡수제, 항산화제, 안정화제, 습윤제, 유동조절제, 접착 증진제, 및 가소제를 추가로 포함한다. 이러한 첨가제는 널리 알려진 것으로서, 코팅 조성물에 대해 통상적으로 사용되는 양으로 포함될 수 있다.

[0089] 일부 구체예에서, 막형성 물질은 수성 코팅 조성물을 제조하는 방법에서 사용될 수 있다. 코팅 조성물의 수성 매질은 일반적으로, 주로 물이지만, 소량의 유기 용매가 사용될 수 있다. 유용한 용매의 예로는 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 크실렌, N-메틸피롤리돈, 메틸 이소부틸 케톤, 미네랄 스피리트(mineral spirit), 부탄올, 부틸 아세테이트, 트리부틸 포스페이트, 디부틸 프탈레이트, 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 그러나, 유기 용매는 코팅 공정으로부터 유기 휘발성 물질 방출을 최소화하기 위하여 회피될 수 있다.

[0090] 적합한 계면활성제의 예로는 도데실벤젠 설폰산의 디메틸에탄올아민 염, 나트륨 디옥틸설포숙시네이트, 에톡실화된 노닐페놀, 나트륨 도데실벤젠 설포네이트, 수르피놀® (Surfynol®) 시리즈의 계면활성제 (Air Products and Chemicals, Inc.), 및 아민-C (Huntsman)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일반적으로, 이온성 및 비이온성 계면활성제 둘 모두는 함께 사용될 수 있으며, 예를 들어, 전기코팅 조성물 중 계면활성제의 양은 전체 고형물을 기준으로 0 내지 2%일 수 있다. 계면활성제의 선택은 또한 코팅 방법에 의존적일 수 있다. 예를 들어, 이온성 계면활성제는 캐소드인지 또는 애노드인지의 여부에 상관없이 특정 전기코팅 조성물과 양립되어야 한다.

[0091] 코팅 조성물이 프라이머 조성물 또는 착색된 톱코트 조성물, 예를 들어, 베이스코트 조성물인 경우, 하나 이상의 안료 및/또는 충전제가 포함될 수 있다. 안료 및 충전제는 코팅 조성물의 전체 중량을 기준으로 일반적으로 약 40 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 사용된 안료는 금속 산화물, 크로메이트, 몰리브데이트, 포스페이트, 및 실리케이트를 포함하는 무기 안료일 수 있다. 사용될 수 있는 무기 안료 및 충전제의 예에는 티탄 디옥시드, 바륨 설페이트, 카본 블랙, 오커(ocher), 시엔나(sienna), 엄버(umber), 헤마타이트(hematite), 리모나이트(limonite), 적색 산화철 (red iron oxide), 투명한 적색 산화철, 흑색 산화철, 갈색 산화철, 크롬 옥사이드 그린 (chromimum oxide green), 스트론튬 크로메이트, 아연 포스페이트, 실리카, 예를 들어, 발연 실리카, 칼슘 카르보네이트, 탈크, 바리트(barytes), 철 암모늄 페로시아나이트(ferric ammonium ferrocyanide) (Prussian blue), 울트라마린(ultramarine), 납 크로메이트, 납 몰리브데이트, 및 운모 플레이크 안료가 있다.

유기 안료가 또한 사용될 수 있다. 유용한 유기 안료의 예로는 금속화되고 비금속화된 아조 레드, 퀴나크리돈 레드 및 바이올렛, 페릴렌 레드, 구리 프탈로시아닌 블루 및 그린, 카르바졸 바이올렛, 모노아릴리드 및 디아릴리드 엘로우, 벤즈이미다졸론 엘로우, 톨릴 오렌지, 나프톨 오렌지 등이 있다.

[0092] 본원에 기술된 방법에 따라 형성된 코팅 조성물은 당해 분야에 널리 공지된 임의의 여러 기술들에 의해 기판 상에 코팅될 수 있다. 이들은 예를 들어, 분무 코팅, 딥 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 나이프 코팅, 코일 코팅, 등을 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 전착될 수 있고, 전착에 의해 기판 상에 코팅될 수 있다. 전착되거나 도포된 코팅층은 수지와 가교제의 반응에 의해 기판 상에서 경화될 수 있다.

[0093] 코팅 조성물은 당해 분야에서 통상적으로 수행되는 바와 같이 전착될 수 있다. 전착은 본 발명의 코팅 조성물을 함유한 전기코팅 욕에 전기전도성 물품을 함침시키고, 물품을 캐소드 또는 애노드, 바람직하게는 캐소드로서 연결시키고, 코팅 조성물 막을 직접 전류를 이용하여 물품 상에 증착시키고, 전기코팅 욕으로부터 코팅된 물품을 제거하고, 증착된 전기코팅된 물질막을 통상적인 열 경화, 예를 들어 베이킹시킴을 포함한다.

[0094] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 코일 코팅으로서 유용하다. 코일 코팅은 코일링된 시트 금속 원료, 예를 들어, 스틸(steel) 또는 알루미늄에 경제적이고 고속의 공정으로 도포된다. 코일 코팅 공정은 다른 코팅 방법, 예를 들어, 분무 도포와 비교하여 적은 코팅 폐기물 및 적은 유기 배출물의 발생과 함께 높은 품질의 균질한 코팅을 형성시킨다.

[0095] 폴리에스테르 수지는 코일 코팅 조성물로서 사용될 수 있고, 분지된 폴리에스테르 및/또는 필수적으로 선형의 폴리에스테르 및 가교제를 포함할 수 있다. $-Si(OR)_3$ 기 (여기서 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)를 포함하하는 펜던트 기는 폴리에스테르 및/또는 가교제에 혼입될 수 있다. 분지된 폴리에스테르는 폴리올 성분과 폴리산 성분의 축합에 의해 제조될 수 있으며, 이들 중 어느 하나는 펜던트 기를 추가로 포함할 수 있거나, 펜던트 기를 포함하는 화합물에 반응성일 수 있다. 폴리에스테르 합성은 적합한 널리 공지된 조건하에서, 예를 들어, 반응을 완전하게 진행하기 위해 통상적으로 부산물인 물의 제거(예를 들어, 단순 증류, 공비 증류, 진공 증류)와 함께, 촉매(예를 들어, 디부틸 틴 옥사이드, 틴 클로라이드, 부틸 클로로틴 디히드록사이드, 또는 테트라부틸옥시티타네이트)의 존재 또는 부재하에 약 150℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행될 수 있다. 가교제는 폴리에스테르의 히드록실 작용기에 반응성인 기를 가질 수 있다. 적합한 가교제로는 아미노플라스트 및 이소시아네이트 가교제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 코일 코팅 조성물은 통상적으로 안료를 추가로 포함하고, 다른 첨가제 및 충전제를 함유할 수 있다.

[0096] 코일 코팅은 연속 공급 작업이며, 하나의 코일의 단부는 통상적으로 다른 코일의 개시부에 결합된다(예를 들어, 스태플링된다). 코일은 먼저 어큐물레이터 타워(accumulator tower)에 공급되며, 코팅은 출구 어큐물레이터 타워로 공급되며, 여기서 어큐물레이터 타워는 코일의 공급이 지연될 때에도 일정한 속도로 코팅 작업을 유지할 수 있게 한다. 예를 들어, 코일 전진은 새로운 롤을 개시하기 위해 또는 스틸을 감기 위해, 예를 들어, 스틸을 절단하여 하나의 롤을 마치고 새로운 롤을 개시하기 위해 지연될 수 있다. 코일은 일반적으로, 오일 또는 파편을 제거하기 위해 세척되고, 사전 처리되고, 양면 상에 프라이머로 프라임처리하고, 베이킹시켜 프라이머를 경화시키고, 켄칭하여 금속을 냉각시키고, 적어도 한쪽 면 상에 톱코트로 코팅된다. 별도의 베이커(baker) 또는 다른 톱코트가 다른 한쪽면 상에 도포될 수 있다. 톱코트는 베이킹되고 켄칭되고, 이후 배출 어큐물레이터 타워로 공급되고, 재롤링된다.

[0097] 코팅 조성물은 금속 기판, 예를 들어 베어 스틸(bare steel), 포스페이트 처리된 스틸, 아연처리된 스틸, 금 또는 알루미늄; 및 비금속성 기판, 예를 들어, 플라스틱, 및 전기전도성 유기층을 포함하는 복합체를 포함하는, 수많은 상이한 기판 상에 도포될 수 있다. 전기코팅 (예를 들어, 전착) 또는 전기분무에서, 단지 전기전도성 기판이 사용된다. 기판은 또한 경화되거나 비경화된 다른 코팅의 층, 예를 들어, 전착된 프라이머, 프라이머 서페이서, 및/또는 베이스코트의 층을 상단에 이미 갖는 임의의 이러한 물질일 수 있다. 기판이 금속성일 때, $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 펜던트 기를 갖는 막형성 물질은 기판에 막 접착성을 개선시키도록 작용할 수 있다.

[0098] 여러 경화 방법이 사용될 수 있지만, 일부 구체예에서, 열경화가 사용될 수 있다. 일반적으로, 열경화는 반응물 (즉, 막형성 물질 및 가교제)이 불용성 폴리머 네트워크를 형성시키기에 충분한 온도 및 기간 동안 가열함으로써 달성된다. 경화 온도는 전기코팅 조성물에 있어서 약 150℃ 내지 약 200℃일 수 있으며, 경화 기간은 약 15분 내지 약 60분일 수 있다. 경화 온도는 예를 들어, 더욱 낮을 수 있으며, 일부 구체예에서, 막형성 물질에서 펜던트 기에 착물화된 금속 촉매로 인하여 140℃ 또는 그 미만으로 낮아질 수 있다. 그러므로, 보다 낮은

베이킹 온도가 일부 예에서 사용될 수 있다. 탑코트에 있어서, 경화 온도는 약 120℃ 내지 약 140℃일 수 있으며, 경화 시간은 약 15분 내지 약 30분일 수 있다. 가열은 적외선 및/또는 대류 오븐에서 이루어질 수 있다.

[0099] 코일 코팅 조성물은 주어진 최대 금속 온도에서 경화된다. 최대 금속 온도는 오븐 온도가 높은 경우 더욱 빠르게 도달될 수 있다. 코일 코팅을 위한 오븐 온도는 일반적으로 180℃ 내지 약 250℃의 최대 금속 온도를 얻기 위하여 약 220℃ 내지 약 500℃의 범위이며, 체류 시간은 일반적으로 약 15초 내지 약 80초의 범위이다. 오븐 온도, 최대 금속 온도 및 체류 시간은 코팅 조성물, 기판 및 요망되는 경화 수준에 따라 조정된다. 코일 코팅 방법의 예는 미국특허번호 6,897,265; 5,380,816; 4,968,775; 및 4,734,467호에 기재되어 있으며, 이는 본원에 참고문헌으로 포함된다.

[0100] 본 발명의 막형성 물질, 가교제, 코팅 조성물, 및 방법은 여러 장점을 제공한다. 예를 들어, 금속 표면의 사전처리, 예를 들어, 포스페이팅은 본 발명에 따라 제조된 코팅 조성물의 접착성 및 부식 성능의 증가로 인해 생략될 수 있다. 접착성의 증가는 막형성 물질에 혼입된 펜던트 기와 금속 기판 사이에 형성된 착물에 기인한 것일 수 있다. 스틸 기판 코팅시 포스페이팅 단계의 생략은 시간 및 비용을 절약할 수 있다. 더욱이, 금속 촉매와 막형성 물질의 착물화는 도포된 코팅 조성물의 경화 반응 및 촉매 효율을 개선시킬 수 있다. 이러한 개선은 가교 매트릭스에서 반응성 작용기로의 금속 촉매의 접근에 의해 달성될 수 있다.

[0101] 본 기술은 하기 실시예에서 추가로 기술된다. 본 실시예는 단지 예시를 위한 것으로서 기술되고 청구된 기술 범위를 어떤식으로든 제한하지 않는다. 제공된 모든 부는 달리 명시하지 않는 한 중량부이다. 적용가능한 경우, 본 기술의 구체예를 실행하기 위해 적합한 상표명 화합물이 포함될 수 있다.

실 시 예

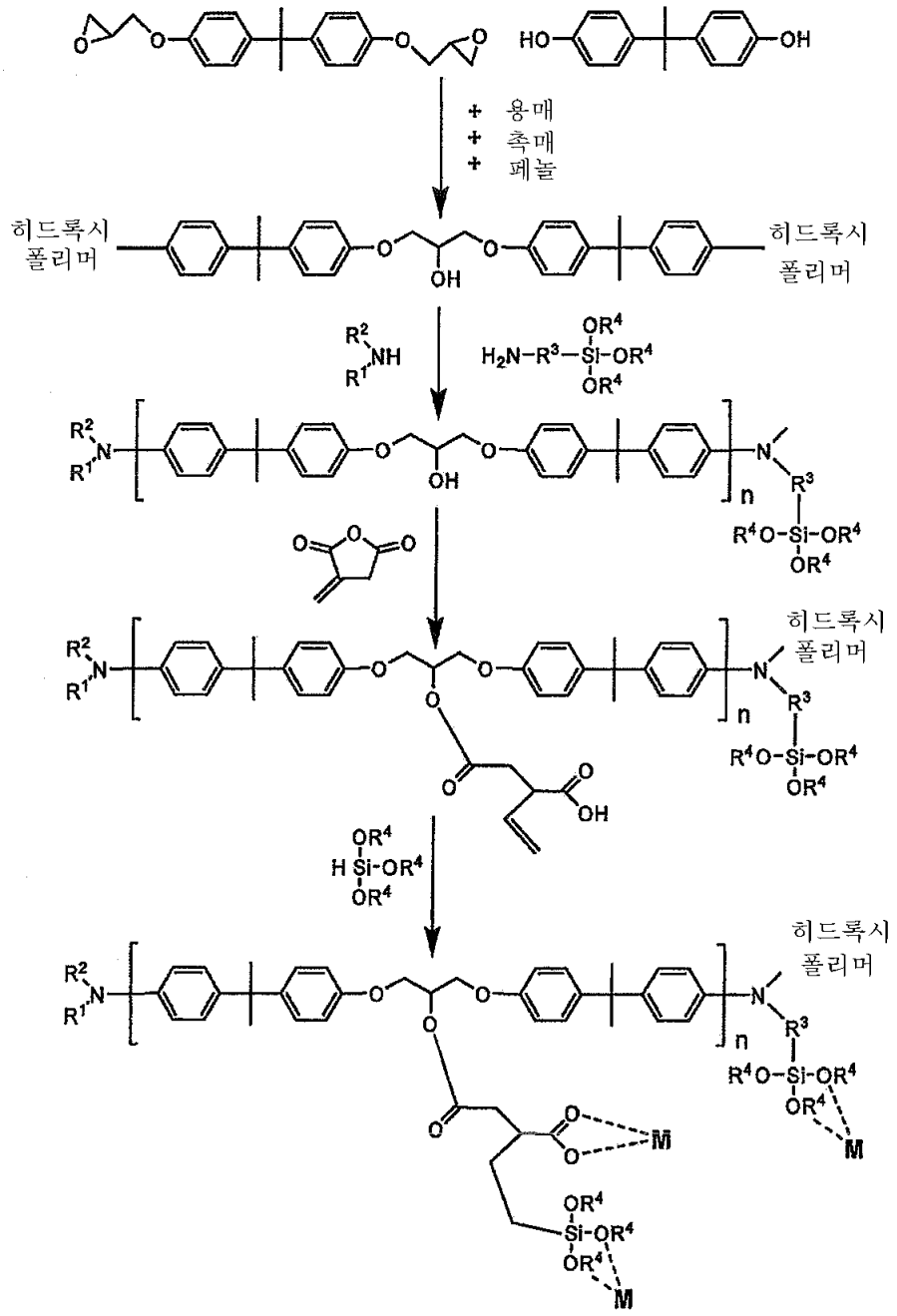
[0102] 실시예 1

[0103] 실란을 함유하는 막형성 수지의 합성

[0104] $-Si(OR)_3$ 기를 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 갖는 막형성 수지는 4 단계 공정을 이용하여 형성된다. 첫번째 단계는 수지 폴리머의 골격 합성이다. 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A, 용매, 페놀 및 촉매를 혼합하고 반응시켜 측면에 에테르를 갖는 히드록실 기를 함유하는 모노머 단위 결합을 갖는 히드록시 폴리머를 생성시켰다. 두번째 단계는 히드록시 폴리머를 아미노유기트리알콕시실란을 포함하는 일차 또는 이차 아민과 반응시켜 $-Si(OR)_3$ 기를 혼입시킴으로써 아민을 캡핑시키는 것이다. 세번째 단계는 캡핑된 히드록시 폴리머와 카르복실산 무수물간의 그라프트 반응을 포함하며, 여기서 카르복실산 무수물은 에틸렌계 불포화 기를 갖는다. 카르복실산 무수물은 폴리머의 히드록실 기와 반응하여 이전의 무수물과 폴리머 사이의 에스테르 결합을 생성시킨다. 그라프팅된 폴리머 생성물은 카르복실산 기 및 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 네번째 단계는 에틸렌계 불포화 친핵체와 화학식 $HSi(OR)_3$ (여기서, 각각의 R은 독립적으로, 1 내지 약 12개 탄소 원자를 포함하는 알킬 기 또는 치환된 및 비치환된 페닐 및 벤질 기를 포함하는 아릴기임)의 화합물의 반응이다.

[0105] $-Si(OR)_3$ 기를 함유하는 막형성 수지는 실리콘 원자 및/또는 카르복실산 기에 공유 결합된 하나 또는 그 초과의 산소 원자를 통해 금속을 배위시킨다. 금속 배위는 수지가 코팅 막으로서 도포되는 경우, 기판 표면으로부터의 금속, 및 코팅 막의 경화 특성을 향상시키기 위해 코팅 조성물에 첨가되는 금속 촉매 형태의 금속 및 금속 화합물을 포함한다.

[0106] 합성법은 다음과 같다:



[0107]

[0108] 합성법에서, R^1 및 R^2는 이차 아민으로 캡핑됨으로써 혼입된 유기 기이며, R^3는 아미노유기트리알콕시실란으로부터 혼입된 유기 기이다. M은 막형성 물질이 도포되는 금속 기판으로부터의 금속이거나, M은 금속 촉매와 같은 금속 또는 금속 화합물이다. M은 하기 금속 종을 포함한다: M, MO, M_2O_3, $M(OH)_n$, R_xMO, 및 이의 배위물; 여기서, M은 Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 구성된 군으로부터 선택된 금속이며; n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수이다.

[0109] 기술의 설명은 주로 본래 예시적인 것으로서, 이에 따라 본 발명의 요점으로부터 벗어나지 않는 변형은 본 발명의 범위내에 존재하는 것으로 의도된다. 이러한 변형은 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않는 것으로 여겨진다.