(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09C 3/00
C09D 17/00

(45) 공고일자 2000년02월01일
(11) 등록번호 10-0240903
(24) 등록일자 1999년10월29일

(21) 출원번호 10-1992-0018699
(22) 출원일자 1992년10월12일
(65) 공개번호 특1993-0008077
(43) 공개일자 1993년05월21일

(30) 우선권주장 P4133853.7 1991년10월12일 독일(DE)
(73) 특허권자 바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트 베른하르트 클루트
독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트 옌스 피셔
독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트 한드룽스베볼매크티그테르 프로쿠리스트
독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1
(72) 발명자 클라우스 후엠케
독일연방공화국 6701 프리델샤임 불쉐르호프 4
게르하르트 호프만
독일연방공화국 6701 오터슈타트 파펠슈트라쎄 22
디터 파울
독일연방공화국 6702 바트 두에르크하임 궤테슈트라쎄 4
울리히 하이만
독일연방공화국 4400 뮌스터 슐라그홀쯔 28
디터 루엘
독일연방공화국 4400 뮌스터 히토르프슈트라쎄 57
(74) 대리인 남상선

심사관 : 윤경애

(54) 합성수지

요약

본 발명은 하기의 성분을 필수성분으로서 포함하는 안료조성물에 관한 것이다 : Ⅰ) A) a_1) 다가 페놀을 기초로 하는 폴리에폭사이드, a_2) 폴리옥시알킬렌폴리올, 폴리옥시알킬렌폴리에폭사이드 또는 이들의 혼합물, a_3) 다가 페놀, 및 a_4) 에폭사이드와 단일작용기로 반응하는 페놀성 화합물을 기초로 하는 에폭사이드-함유 수지 및 B) 황화물을 반응시켜 얻을 수 있는 합성수지 및 Ⅱ) 안료분말.

명세서

[발명의 명칭]

합성수지

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 a_1) 다가 페놀을 기재로 하는 폴리에폭시드, a_2) 폴리옥시알킬렌폴리올, 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드 또는 이들의 혼합물, a_3) 다가 페놀, 및 a_4) 에폭시드와 단일작용기로 반응하는 페놀성 화합물을 기재로 하는 에폭시드 함유 수지(A)와 술파이드(B)를 반응시켜 수득할 수 있는 합성수지(Ⅰ) 및 안료 분말(Ⅱ)을 필수성분으로서 포함하는 안료 제형에 관한 것이다.

본 발명은 또한 이들 안료 제형을 제조하는 방법 및 전기피복조에서 안료 제형의 용도에 관한 것이다.

음극 전기피복 방법에 있어서, 결합제 수지, 가교 성분, 및 계면활성을 갖는 수지, 분쇄수지 및 안료 분말로부터 제조되는 안료 제형을 포함하는 수지 혼합물이 일반적으로 사용된다.

EP-B1-241 476 호에는 다가 페놀, 폴리옥시알킬렌폴리올, 및 에폭시드와 단일작용기로 반응하는 페놀성 화합물을 기재로 한 폴리에폭시드를 기재로 하는 암모늄 및/또는 포스포늄 함유 결합제 수지가 기재되어 있다. 또한, 이들 결합제 수지를 안료 제형에 분쇄수지로서 사용할 것을 추천하고 있다.

그러나, 이들 결합제 수지는 안료 분말과 함께 분쇄될 경우, 응집을 일으키거나 이들 수지를 포함하는 안료 제형이 전기피복조에서 침전물을 형성한다. 또한, 이러한 안료 제형을 함유하는 피복제는 만족스럽지 않은 스펙트럼 특성을 갖는다.

본 발명의 목적은 낮은 용매함량 및 우수한 스펙트럼 특성, 특히 낮은 황화 경향(tendency to yellow)

및 우수한 가공성을 가지는 안료 페이스트를 제공하는데 있다.

본 발명자는 이러한 목적이 필수성분(Ⅰ)으로서의 합성수지 및 필수성분(Ⅱ)로서의 안료 분말을 함유하는 상기 안료 제형에 의해 달성될 수 있다는 것을 발견하였다. 합성수지(Ⅰ)는 산의 존재 하에 에폭시드 함유 수지(성분(A))와 술파이드(성분(B))의 반응에 의해 수득될 수 있다.

적합한 성분(A)는 에폭시드 함유 수지로서, 합성수지의 총 중량을 기준으로 하여 약 60 내지 약 95, 특히 약 75 내지 95%로 합성수지에 존재한다. 이들의 평균 분자량 $\bar{M}_w$ 는 약 200 내지 약 20000, 바람직하게는 약 500 내지 약 5000이다. 일반적으로, 에폭시드 함유 수지는 800 내지 2500, 특히 1000 내지 1500의 에폭시드 당량 EEW를 갖는다.

에폭시드 함유 수지는 다가페놀을 기재로 하는 폴리에폭시드이며, 이러한 기본 형성 블록(building block)은 폴리옥시알킬렌폴리올, 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드 또는 이들의 혼합물과 혼합되거나 반응한다. 원하는 에폭시드 당량을 수득하기 위해, 기본 형성 블록과 폴리옥시알킬렌 성분의 혼합물 또는 반응생성물은 다가 페놀 및 에폭시드와 단일작용기로 반응하는 페놀성 화합물과 재반응한다.

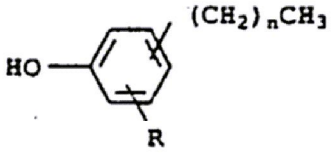
다가 페놀(성분(a_1))을 기재로 하는 폴리에폭시드는 일반적으로, 성분(A)의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 70, 바람직하게는 30 내지 70 중량%로 에폭시드 함유 수지에 존재한다. 이러한 기본 형성 블록은 일반적으로, 약 175 내지 약 1000, 바람직하게는 약 180 내지 약 600의 에폭시드 당량을 갖는다. 이들은 예를 들어, 다가 페놀을 에피할로히드린, 바람직하게는 에피클로로히드린과 반응시켜 수득될 수 있다. 다가 페놀의 예로는, 레조르시놀, 히드로퀴논, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판(비스페놀 A), 디히드록시디페닐메탄(비스페놀 F)의 이성질체 혼합물, 4,4′ -디히드록시디페닐시클로헥산, 4,4′ -디히드록시-3,3′ -디메틸디페닐프로판, 4,4′ -디히드록시디페닐, 4,4′ -디히드록시벤조페논, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-에탄, 1,1′ -비스-(4-히드록시페닐)-이소부탄, 2,2-비스-(4-히드록시-3차-부틸페닐)-프로판, 비스-(2-히드록시나프틸)-메탄, 1,5-디히드록시나프탈렌, 트리스-(4-히드록시페닐)-메탄, 및 1,1′ -비스-(4-히드록시페닐) 에테르가 있다. 이 가운데 비스페놀 A가 바람직한 다가페놀이다.

적합한 폴리옥시알킬렌폴리올 및 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드는 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 동일한 옥시알킬렌기로 구성되어 있으며, 상이한 알킬렌기를 함유하는 폴리옥시알킬렌폴리올 및 폴리옥시알실렌폴리에폭시드 둘 모두가 적합하다. 분자당 평균 두개의 말단 히드록실기 또는 에폭시기를 갖는 폴리옥시알킬렌폴리올 및 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드가 바람직하다. 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드는, 예를 들어, 폴리옥시알킬렌올을 에피할로히드린과 반응시켜 수득될 수 있다. 적합한 폴리옥시알킬렌올의 예로는 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜, 폴리옥시부틸렌 글리콜, 폴리옥시헥사메틸렌 글리콜, 폴리옥시노나메틸렌 글리콜, 폴리옥시데카메틸렌 글리콜 및 폴리옥시에틸렌 프로필렌 글리콜이 있다. 바람직하게는, 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드는 성분(a_2)로서 사용된다. 신규의 안료 제형의 제조에 바람직하게 사용되는 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드는 폴리옥시에틸렌 글리콜, 폴리옥시프로필렌 글리콜 및 폴리옥시부틸렌 글리콜의 디글리시딜 에테르이다. 그러나, 상이한 폴리옥시알킬렌폴리올 및 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드의 혼합물도 또한, 사용될 수 있다.

이들 폴리옥시알킬렌폴리올 및 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드의 평균분자량 $\bar{M}_w$ 는, 대개, 200 내지 20000, 바람직하게는 250 내지 5000이고, 특정 히드록실 또는 에폭시드 당량은 일반적으로, 150 내지 5000, 바람직하게는 200 내지 2500이다. 대개, 성분(A)는 에폭시드 함유 수지의 총 중량을 기준으로 하여, 5 내지 50, 바람직하게는 10 내지 30중량%의 폴리옥시알킬렌폴리올, 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드 또는 이들의 혼합물을 함유한다.

원칙적으로, 상기의 모든 다가 페놀은 에폭시드 당량을 수득하기에 적합하나, 바람직하게는, 히드로퀴논, 레조르시놀, 1,5-디히드록시나프탈렌 및 특히 비스페놀 A가 사용된다. 이들 다가 페놀은 에폭시드 함유 수지의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는, 10 내지 30중량%로 성분(A)중에 존재하나, 일반적으로 더 많은 양으로 존재하는 성분(a_3)는 최대 50중량%, 최소 5중량%로 존재한다.

에폭시드에 단일작용기로 반응하는 페놀성 화합물(성분(a_4))은 하나이상의 산소에 의해 삽입될 수 있는 C_1-C_{20}-알킬 라디칼 및 C_1-C_{20}-알콕시로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 핵치환기를 가지는 페놀일 수 있다. 핵치환기는 직쇄 또는 측쇄일 수 있으며, 직쇄가 바람직하다. 하기 화학식(Ⅰ)의 화합물이 특히 바람직하다 :



(I)

상기 식에서, R은 H, CH_3 또는 CH_2CH_3이며, n은 독립적으로, 1 내지 20이다.

R이 H이고, n이 8 내지 18인 페놀이 특히 유리하다고 입증되었다. 알킬 치환기가 OH 기에 대해 바람직하게는, 파라위치에 있는 이들 모노알킬페놀의 특정 예로는 옥틸페놀, 노닐페놀, 데실페놀, 운데실페놀, 도데실페놀 및 옥타데실페놀이 있다. 바람직하게는, 둘 이상의 상이한 페놀성 화합물의 혼합물이 사용된다. 3개 이상의 탄소원자에 의해 알킬 사슬 길이 n이 상이한 두 개의 다른 모노알킬페놀의 혼합물이 특히 바람직하다. 이러한 혼합물의 예로는 펜틸페놀과 데실페놀의 혼합물, 헥실페놀과 노닐페놀의 혼합물, 옥틸페놀과 도데실페놀의 혼합물, 노닐페놀과 도데실페놀의 혼합물, 및 도데실페놀과 에코실페놀의 혼합

물이 있으며, 노닐페놀과 도데실페놀의 혼합물이 바람직하다.

대개, 성분(A)는 성분(A)의 총 중량을 기준으로 하여, 에폭시드에 단일작용기로 반응하는 0.5 내지 30, 바람직하게는, 0.5 내지 20, 특히 바람직하게는 5 내지 15중량%의 페놀성 화합물(a_4)을 함유한다.

성분(A)의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.3 중량% 이하로 첨가될 수 있는 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드, 트리페닐포스핀, 디메틸벤질아민 및 트리에틸아민과 같은 화합물은 성분(a_1) 내지 (a_4)의 반응을 촉매하여 에폭시드 함유 수지 성분(A)을 제공한다.

본 발명에 있어서, 에폭시드 함유 수지는 성분(B)으로서 술파이드를 함유하며, 이 술파이드는 상이한 술파이드들의 혼합물로서 인식된다. 에폭시기와 반응하며, 이 반응을 간섭하는 기를 가지지 않는 술파이드가 사용될 수 있다. 예를 들어, 지방족 라디칼이 직쇄 또는 측쇄일 수 있는 지방족 술파이드, 혼합된 지방족-방향족 술파이드, 방향족 술파이드, 아르알킬 술파이드 또는 고리형 술파이드가 사용될 수 있다. 이러한 술파이드의 예로는 디에틸술파이드, 디프로필 술파이드, 디부틸 술파이드, 디헥실 술파이드, 에틸 페닐 술파이드, 디페닐 술파이드, 테트라메틸렌 술파이드, 펜타메틸렌 술파이드, 디-(히드록시에틸) 술파이드, 디-(히드록시프로필) 술파이드 및 디-(히드록시부틸) 술파이드가 있다. 탄소수가 2 내지 12개인 알킬 라디칼을 함유하는 디알킬 술파이드, 특히 디-C_2-C_5-알킬-술파이드가 바람직하다. 탄소수가 2내지 12개인 히드록시알킬 라디칼을 함유하는 디-(히드록시알킬) 술파이드, 특히 디-(히드록시에틸) 술파이드는 매우 바람직하다. 대개, 합성수지는 합성수지의 총 중량을 기준으로 하여, 5 내지 40, 바람직하게는 5 내지 30, 특히 5 내지 15 중량%의 성분(B)을 함유한다. 이 양은 에폭시기 당 0.5 내지 1.5, 특히 0.5 내지 1.0 술파이드 분자에 해당한다.

필수성분 이외에, 안료 제형은 첨가제(성분(C))를 안료 제형의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 10, 특히 6 중량% 이하로 포함할 수 있다. 이들은 프로필렌글리콜 페닐에테르 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르를 포함하는, 글리콜 에테르와 같은 에폭시기에 불활성인 용매 또는 용매 혼합물을 포함한다. 첨가제는 또한, 평준화제(leveling agent)로서 소량의 폴리우레탄 및 폴리비닐에테르를 포함할 수 있다.

술파이드는 일반적으로, 50 내지 150℃에서 산의 존재 하에, 필요에 따라, 첨가제의 존재 하에 에폭시 함유 수지와 반응하여 합성수지(Ⅰ)을 생성한다.

3차 술포늄염을 형성할 수 있는 산이 적합하다. 이러한 산의 예로는 염산, 인산 및 황산이 있다. 포름산, 젖산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산 및 디메틸올프로피온산과 같은 유기산이 바람직하다. 젖산이 특히 바람직하다. 일반적으로, 산 대 술파이드의 몰비는 약 0.5 : 1 내지 약 1.2:1, 특히 약 0.6:1 내지 약 1.0:1이다.

합성수지(Ⅰ)는 물에 분산될 수 있다. 수성 분산액은 일반적으로, 1 내지 60, 바람직하게는 1 내지 30 중량%의 합성수지를 함유한다.

안료 분말(Ⅱ)에 대한 합성수지(Ⅰ)의 비는 필수적으로 안료 또는 안료혼합물의 유형, 및 입자 크기에 따라 다르다. 가능한 합성수지:안료 분말의 비는 0.2:1, 바람직하게는 0.3 : 1이다. 분산액은 일반적으로, 안료 제형의 10 내지 90, 바람직하게는 20 내지 80 중량%의 양으로 존재하고, 안료분말은 일반적으로, 10 내지 90, 바람직하게는 20 내지 80 중량%의 양으로 제형 중에 존재하는 합성수지의 수성 분산액(α) 이외에, 10 중량% 이하의 보조제가 또한, 안료 제형 중에 존재할 수 있다. 보조제(γ)의 예로는 충전제, 분산제, 가소제 및 소포제와 아크릴레이트 기재 안료 안정제가 있다.

통상적인 안료(Ⅱ)로는, 예를 들어, 산화철, 산화납, 탄화스트론튬, 카본블랙, 이산화티타늄, 활석, 황산바륨, 카드뮴 옐로우, 카드뮴 레드, 크롬 옐로우, 프탈로시아닌 블루 또는 알루미늄 플레이크와 같은 금속안료가 있다.

안료 제형은 일반적으로, 안료 또는 상이한 안료들의 혼합물을 포함하는 원하는 양의 건식 안료 분말을 합성수지의 수성 분산액 및 필요에 따라, 보조제와 혼합하고, 혼합물을 원하는 입자크기가 될 때까지 분쇄한다.

고형 입자는 대개, 볼밀, 샌드밀, 카우레스 용해기(Cowles dissolver) 및 연속분쇄장치로 분쇄된다. 분쇄 과정 후, 고형 입자의 입자 크기는 10㎛이하이어야 한다. 3㎛ 이하의 미세입자는 유리, 강옥, 세라믹 또는 지르코늄 디옥사이드 비드의 분쇄에 의해 달성될 수 있다.

이렇게 하여 수득된 안료 제형은 표면 피복 결합제와 혼합될 수 있다. 특히 적합한 결합제는 안료 페이스트의 합성수지와 양립할 수 있는 결합제이다. 이들은 특히 전기피복조에서 사용될 수 있는 물에 분산가능한 에폭시 수지 기재 결합제를 포함한다. 안료 제형 대 결합제의 비는 일반적으로, 0.25 : 1 내지 1 : 1 이다. 안료 제형과 결합제의 혼합물은 추가 성분으로서 가교제 및 보조제를 포함할 수 있다. 전기피복은 공지된 방법에 의해 일반적으로 수행되고, 모든 전기 전도성 기판, 예를 들어, 철, 구리 또는 알루미늄과 같은 금속이 피복될 수 있다. 피복 후, 피막은 승온도에서 경화되며, 이는 일반적으로 가교제에 의존적이다.

신규의 안료 제형은 낮은 용매 함량을 가지며, 유기 용매를 전혀 포함하지 않을 수 있다. 상기 안료 제형으로부터 제조될 수 있는 피복제는 단지 낮은 황화경향을 나타냈다.

[실시예]

약자

EEW = 에폭시드 당량

DE = 광물질 제거된

신규의 합성수지 K1-K4 및 비교 합성수지 V3P 및 V3N

[일반적인 방법]

처음에 에폭시드 함유 수지(성분(A))의 구성분들 하기 기재된 양으로 취하고, 맑은 용액이 형성될 때까지 110℃로 가열하였다. 적당량의 촉매를 첨가하여, 반응 온도가 150℃가 넘도록 상승시켰다. 발열 반응이 가라앉은 후, 원하는 에폭시드 당량에 도달할 때까지 약 90분 동안 반응 온도를 130℃로 유지하였다. 그후, 반응 혼합물을 하기 기재된 양의 유기 용매로 희석하고, 80℃로 냉각시키거나, 점차적으로 80℃로 냉각시켰다. 그 후, 하기 기재된 양의 술파이드, 트리부틸아민 또는 디메틸에탄올아민을 30분에 걸쳐 적가하였다. 산 또는 산/물 혼합물을 같은 온도에서 신속히 첨가하였다. 혼합물의 산값이 1 미만으로 떨어질 때까지 반응을 지속시켰다. 생성물을 바로 또는 물을 가한 후 가공하였다.

(합성수지 K1)

초기에 취한 혼합물:

3008g의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 EEW 188, $\bar{M}_w$ 약 400826g의 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜 에테르 EEW 200, $\bar{M}_w$ 약 400

1140g의 비스페놀 A

589.5g의 도데실페놀

495g의 노닐페놀

촉매:

6.06g의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드

측정된 EEW : 1080

606g의 2-부톡시에탄올

342.3g의 티오디에탄올

758g의 60% 농도의 젖산

75℃에서의 점도 : 2600mPa,s

고체 함량 : 89.3%

유기 용매의 함량 : 7.8%

(합성수지 K2)

초기에 취한 혼합물:

2369g의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 EEW 188, $\bar{M}_w$ 약 4001115g의 프로필렌글리콜의 디글리시딜에테르 EEW 215,

$\bar{M}_w$ 약 430

1140g의 비스페놀 A

786g의 도데실페놀

660g의 노닐페놀

촉매:

6.07g의 디메틸벤질아민

측정된 EEW : 1360

912g의 디에틸렌 글리콜

325.8g의 디부틸 술파이드

721g의 60% 농도의 젖산

482g의 물

75℃에서의 점도 : 3280 mPa.s

고체 함량 : 80.1 %

유기 용매의 함량 : 11.3%

(합성수지 K3)

초기에 취한 혼합물:

4061g의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 EEW 188, $\bar{M}_w$ 약 400
496g의 폴리부틸렌 글리콜의 디글리시딜 에테르 EEW 215,
$\bar{M}_w$ 약 430
1140g의 비스페놀 A
393g의 도데실페놀
330g의 옥틸페놀
촉매:
6.42g의 트리에틸아민
측정된 EEW : 905
348g의 1,2-디부톡시에탄
432.8g의 티오디글리콜
958g의 60% 농도의 젖산
75℃에서의 점도 : 1800 mPa.s
고체 함량 : 91.1%
유기 용매의 함량 : 4.3%
(합성수지 K4)
초기에 취한 혼합물:
1015.2g의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 EEW 188, $\bar{M}_w$ 약 400
123.9g의 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르 EEW 215,
$\bar{M}_w$ 약 430
222.3g의 비스페놀 A
99.2g의 노닐페놀
117.9g의 도데실페놀
촉매:
1.58g의 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드
측정된 EEW : 558
189.4g의 티오디에탄올
418.9g의 60% 농도의 젖산
1178.6g의 DE 물
75℃에서의 점도 : 1680 mPa.s
고체 함량 : 60.1 %
유기 용매의 함량 : 0%
비교 합성수지 V3P
초기에 취한 혼합물
4061g의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 EEW 188, $\bar{M}_w$ 약 400
469g의 폴리테트라히드로푸란의 디글리시딜 에테르 EEW 약 215,
$\bar{M}_w$ 약 430
1140g의 비스페놀 A
393g의 도데실페놀
330g의 옥틸페놀
촉매:

6.42g의 트리에틸아민

측정된 EEW : 910

348g의 부틸글리콜

755.6g의 트리부틸포스핀

958g의 60% 농도의 젖산

75℃ 에서의 점도 : 〉 4000 mPa.s

수지를 710g의 부틸글리콜로 추가로 희석시켰다.

75℃에서의 점도 : 2200mPa.s

고체 함량 : 84.3%

유기 용매의 함량 : 11.5%

비교 합성수지 V3N

초기에 취한 혼합물:

4061g의 비스페놀 A 폴리그리시딜에테르 EEW 188, $\bar{M}_w$ 약 400

469g의 폴리테트라히드로푸란의 디글리시딜에테르 EEW 215,

$\bar{M}_w$ 약 400

1140g의 비스페놀 A

393g의 도데실페놀

330g의 옥틸페놀

촉매:

6.42g의 트리에틸아민

측정된 EEW : 908

348g의 부틸글리콜

315.7g의 디메틸에탄올아민

958g의 60% 농도의 젖산

75℃에서의 점도 : 〉 4000 mPa.s

수지를 1250g의 부틸글리콜로 추가로 희석시켰다.

75℃에서의 점도 : 2160 mPa.s

고체 함량 : 78.7%

유기 용매의 함량 : 17.2%

[안료 제형 1-6의 제조]

[일반적인 방법]

특정 합성수지를 DE 물로 희석하여 고체 함량이 30 내지 35%가 되게 하였다. 그 후, 상기된 양의 안료를 첨가하였다. 혼합물을 교반되는 볼밀에서 분쇄하여, 헤그만 미세도(Hegman fineness)가 〉 7이 되게 하였다.

각 합성수지를 납 함유 및 납 비함유 안료 혼합물과, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 제형화하였다.

합성수지 K1 내지 K4 및 비교 합성수지 V3N을 처리하여, 상응하는 안료 제형 1 내지 4 및 5를 수득할 수 있다. 비교 합성수지 V3P는 분쇄 동안 안료 제형을 제조할 수 없을 정도로 응집되었다.

[결합제의 제조]

246g의 헥사메틸렌디아민, 307g의 이합체 지방산, 59g의 리놀레산 및 31g의 톨루엔을 190℃로 가열하고, 반응시 생성되는 물을 공비적으로 증류시켰다. 그 후, 73g의 톨루엔으로 희석하고, 4.1g의 헥사메틸렌디아민을 첨가하였다. 이렇게 하여 수득된 아민 중간체는 249mg KOH/g의 아민가를 가졌다. 제2교반 용기에서, 3061g의 비스페놀 A 디글리시딜에테르(EEW 약 485)를 569g의 톨루엔 및 534g의 이소부탄올에 용해시켰다. 55℃에서 135g의 메틸에탄올아민을 첨가하였다. EEW가 835에 도달한 후, 656g의 아민 중간체 및 141g의 톨루엔을 첨가하였다. 그 후, 반응을 2시간 동안 계속하였다. 이렇게 하여 수득된 결합제는 70%의 고체 함량과 91mg KOH/g의 아민가를 가졌다.

[가교제의 제조]

540g의 삼합체 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 382g의 메틸 이소부틸 케톤에 용해시켰다. 70℃에서 388g

의 디부틸아민을 적가하면서 냉각시켰다. 이소시아네이트 값이 거의 영이 될 때까지 교반을 계속하였다. 이렇게 하여 수득된 가교제의 고체 함량은 약 70%였다.

[결합제/가교제 분산액의 제조]

695g의 결합제, 298g의 가교제 및 16g의 빙초산을 균질화시킨 다음, DE 물을 서서히 첨가하였다. 결합제 성분 및 가교제 성분에 존재하는 유기용매를 40 내지 50℃에서 감압하에 사실상 증류시켰다. DE 물을 가해 고체함량이 35%가 되게 하였다.

[전기피복조 E1-E5의 제조]

568g의 상기 언급된 안료 제형중 하나를 1964g의 결합제/가교제 분산액에 첨가하고, 혼합물이 균질하게 될 때까지 교반을 계속하였다. 그 후, 여과하고 DE 물로 5000g이 되게 하였다. 조의 고체 함량은 약 20%였다. 실온에서 7일간 조를 교반한 후, 성능 특성 시험을 위해 금속 시이트의 피복을 수행하였다.

[표 1]

안료 제형 번호	합성수지 번호 [g]		안료 [g] 이산화티탄	규산납	쵸크	비드화된 카본 블랙	물 [g]
본 발명							
1a	K1	69.3	195.0	-	48.1	5.5	251.0
1b	K1	69.3	220.0	23.1	-	5.5	251.0
2a	K2	72.6	195.0	-	48.1	5.5	236.5
2b	K2	72.6	220.0	23.1	-	5.5	236.5
3a	K3	63.9	195.0	-	48.1	5.5	245.2
3b	K3	63.9	220.0	23.1	-	5.5	245.2
4a	K4	96.8	195.0	-	48.1	5.5	212.3
4b	K4	96.8	220.0	23.1	-	5.5	212.3
안료 제형 3a 및 3b의 비교							
5a	V3K	74.0	195.0	-	48.1	5.5	242.3
5b	V3K	74.0	220.0	23.1	-	5.5	242.3

* 각 경우에 안료 제형에서 수지의 양은 고형물을 기준으로 하여, 58.15g이였다.

[성능 특성 시험]

2분에 걸쳐 190 × 105mm의 인산 아연화된 강철에 27℃에서 220 내지 350V의 전압으로 전기피복조로부터 피복제를 침착시켰다. 그 후, 시험견본을 DE 물로 세척하고, 피막을 165℃에서 20분에 걸쳐 경화시켰다. 피막의 두께는 16 내지 26㎛였다. 피복된 금속 시이트에 수행된 성능 특성시험의 결과는 표 2에 나타내었다.

[표 2]

전기피복 분산액 번호	안료 제형 번호	U [V]	평탄화	CT [㎛]	CCT DM/S/E [MM]	황화
본 발명						
E1a	1a	310	3	20	2.1/1/5	2
E1b	1b	330	2	22	1.4/0/2	2
E2a	2a	280	2	23	2.0/1/4	2
E2b	2b	300	1	25	1.3/0/1	1
E3a	3a	330	2	24	1.8/0/3	1
E3b	3b	350	1	25	1.1/0/2	1
E4a	4a	310	2	22	2.0/0/3	1
E4b	4b	140	2	23	1.3/0/2	1
E3a 및 E3b의 비교						
E5a[1)]	V3K	350	5	-	-	4
E5b[2)]	V3K	-	-	-	-	-

U : [V]로 측정된 침착 전압

평준화 : 평준화 정도 1(매우 양호) - 5(불량)

CT : [㎛]로 측정된 피막 두께

CCT : VDA 621-415에 따른 기후 순환 시험에서 10 순환

UM : [mm]로 측정된 DIN 50 021에 따른 균열에서 하향이행

S : 표면 부식 0(부식 없음) - 5(심하게 부식)

E : 모서리 부식 0(부식 없음) - 5(심하게 부식)

황화 : 황화도 0(황화 없음) - 5(현저하게 황화)

황화도를 측정하기 위해, 모두 동일한 크기를 갖는 PVC 스트립을 각 피복된 금속 시이트에 도포하였다. 이렇게 처리된 금속 시이트에 백색 마감피복제를 분무하고 경화시켰다. 시험 시이트를 70℃에서 8일 동안 수증기에 노출시켰으며, 이는 PVC 스트립 영역에 황화가 일어날 수 있게 한다. 이 전기피복 분산액으로부터 매우 얇은 필름으로의 침착이 가능하게 했으며, 이는 뚜렷한 황화를 나타냈다. 이 전기피복 분산액은 조에서 응집하기 때문에, 필름 침착이 불가능하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

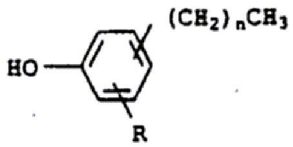
a_1) 10 내지 70 중량%의 다가 페놀을 기재로 하는 폴리에폭시드, a_2) 5 내지 50 중량%의 폴리옥시알킬렌 폴리올, 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드 또는 이들의 혼합물, a_3) 10 내지 50 중량%의 다가 페놀 및 a_4) 0.5 내지 30 중량%의 에폭시드와 단일작용기로 반응하는 페놀성화합물을 기재로 하는 60 내지 95 중량%의 에폭시드 함유 수지(A)와 5 내지 40 중량%의 술파이드(B)를 반응시켜 수득할 수 있는 합성수지(Ⅰ) 및 안료 분말(Ⅱ)을 필수 성분으로 포함하며, 합성수지(Ⅰ) 대 안료 분말(Ⅱ)의 비가 0.2:1인 안료 제형.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A)와 성분(B)의 총량을 기준으로 하여, 10 중량% 이하의 첨가제(C)가 성분(A)와 성분(B)의 반응물에 추가로 첨가됨을 특징으로 하는 안료 제형.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분(A)가 a_1) 비스페놀 A를 기재로 하는 폴리에폭시드, a_2) 폴리옥시에틸렌폴리에폭시드, 폴리옥시프로필렌폴리에폭시드 및 폴리옥시부틸렌폴리에폭시드로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드, a_3) 비스페놀 A 및 a_4) 에폭시드와 단일작용기로 반응하는 하나 이상의 하기 화학식(Ⅰ)의 페놀성 화합물을 기재로 하는 에폭시드 함유 수지임을 특징으로 하는 안료 제형;

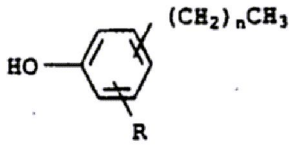


(I)

상기 식에서, R은 H, CH_3 또는 CH_2CH_3고, n은 독립적으로, 1 내지 20이다.

청구항 4

제2항에 있어서, 성분(A)가 a_1) 비스페놀 A를 기재로 하는 폴리에폭시드, a_2) 폴리옥시에틸렌폴리에폭시드, 폴리옥시프로필렌폴리에폭시드 및 폴리옥시부틸렌폴리에폭시드로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 폴리옥시알킬렌폴리에폭시드, a_3) 비스페놀 A 및 a_4) 에폭시드와 단일작용기로 반응하는 하나 이상의 하기 화학식(Ⅰ)의 페놀성 화합물을 기재로 하는 에폭시드 함유 수지임을 특징으로 하는 안료 제형;



(I)

상기 식에서, R은 H, CH_3 또는 CH_2CH_3고, n은 독립적으로, 1 내지 20이다.

청구항 5

제1항 내지 제3항 및 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 페놀성 화합물(a_4)이 노닐페놀, 도데실페놀 또는 이들의 혼합물임을 특징으로 하는 안료 제형.

청구항 6

제1항 내지 제3항 및 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 술파이드가 디-(히드록시 C_2-C_{12}-알킬) 술파이드임을 특징으로 하는 안료 제형

청구항 7

제5항에 있어서, 술파이드가 디-(히드록시 C_2-C_{12}-알킬) 술파이드임을 특징으로 하는 안료 제형.

청구항 8

(α) 내지 (γ) 성분의 합이 100 중량%가 되도록 α) 1 내지 30 중량%의 합성수지(Ⅰ)를 함유하는 10 내지 90 중량%의 수성 분산액, β) 10 내지 80중량%의 안료 분말(Ⅱ) 및 γ) 0 내지 10 중량%의 보조제가 사용됨을 특징으로 하는 제1항 내지 제3항 및 제4항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따른 안료 제형을 제

조하는 방법.

청구항 9

전기피복조에 사용하기 위한 제1항 내지 제3항 및 제4항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 따른 안료 제형.