



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0074089
(43) 공개일자 2009년07월03일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
C09D 163/00 (2006.01) C09D 133/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) C09D 5/44 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7010618
(22) 출원일자 2007년08월13일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년05월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/075766
(87) 국제공개번호 WO 2008/051649
국제공개일자 2008년05월02일</p> <p>(30) 우선권주장
11/553,213 2006년10월26일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 캠퍼스 드라
이브 100</p> <p>(72) 발명자
디셈버, 티모시
미국 48307 미시건 로체스터 힐즈 파크랜드 546
곤잘레스, 세르지오
미국 48034 미시간 사우쓰필드 프랭클린 로드
27495 아파트먼트 207
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
남상선</p> |
|---|---|

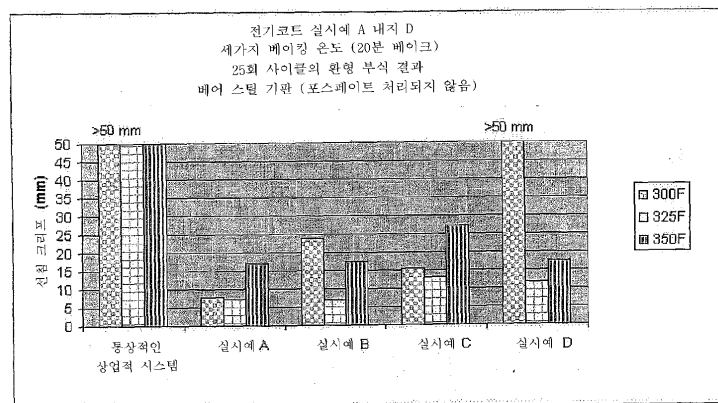
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 금속 배위 및 막형성 물질을 지닌 코팅을 형성시키는 방법

(57) 요약

막형성 물질은 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한다. 비이온성 금속 배위 구조물은 금속, 예를 들어 금속 촉매 및 금속 기관을 배위결합시킬 수 있다. 막형성 물질의 예로는 비이온성 금속 배위 구조물을 지닌 친핵성 리간드와 다작용성 에폭시드의 생성물, 또는 비이온성 금속 배위 구조물을 지닌 친전자성 리간드와 다작용성 알코올의 생성물일 수 있다. 코팅 조성물은 막형성 물질 및 가교제를 포함할 수 있다. 코팅 조성물은 기관, 예를 들어 금속 기관을 코팅하기 위해 사용될 수 있다. 기관 상의 도포된 코팅 층들은 코팅막을 형성시키기 위해 경화될 수 있다.

대표도



(72) 발명자

오트, 권터

독일 48167 윈스터 폰 홀데 슈트라쎄 101 아

그로쎄-브링카우스, 칼-하인츠

독일 48301 노틀른 하겐슈트라쎄 90

특허청구의 범위

청구항 1

친전자체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지; 및 화학식 $X^5-R^5-X^6$ [상기 식에서, X^5 는 에폭시드 또는 할라이드 1가 라디칼이며; R^5 는 약 90 g/mol 내지 약 5000 g/mol의 분자량 및 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼이며; X^6 는 수소, 에폭시드, 또는 할라이드 1가 라디칼임]을 갖는 친전자성 리간드를 포함하는 반응 혼합물로 막형성 물질을 제조하고;

가교제와 상기 막형성 물질을 혼합함을 포함하여, 코팅 조성물을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스틱, 또는 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기가 히드록실기인 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 비이온성 금속 배위 구조물이 제 1 전자-풍부 작용기를 포함하는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 제 1 전자-풍부 작용기가 질소, 산소, 인, 황, 규소, 및 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 원자를 포함하는 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 제 1 전자-풍부 작용기가 에스테르, 케톤, 에테르, 및 히드록실로 이루어진 군 중의 성분인 방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 비이온성 금속 배위 구조물이 제 2 전자-풍부 작용기를 추가로 포함하며, 제 2 전자-풍부 작용기가 제 1 전자-풍부 작용기에 대해 알파- 또는 베타-위치에 존재하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 수지가 비스페놀 A인 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 제조 단계에서의 반응에 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 페놀, 금속 또는 금속 화합물, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 성분을 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 가교제가 블로킹된 폴리이소시아네이트 화합물, 우레트디온(uretdione) 화합물, 폴리이소시아네이트 및 이의 올리고머, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 막형성 물질을 아민과 반응시켜 막형성 물질 상에 염화 사이트(salting site)를 형성시키거나; 막형성 물질 상에 4차 암모늄, 설포늄, 또는 포스포늄 작용기를 도입하거나; 산 작용기를 도입함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 아민이 디에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디에틸렌트리아민의 디케타민, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 혼합 단계에서 안료, 염색제(salting agent), 금속 또는 금속 화합물, 및 이의 조합으로 이루어진 군 중의 하나의 성분을 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 비이온성 금속 배위 구조물에 의해 배위되는 방법.

청구항 15

제 13항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M₂O₃, M(OH)_n, R_xMO, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 M은 Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 금속이며, n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며, R은 알킬 또는 방향족 기이며, x는 1 내지 6의 정수인 방법.

청구항 16

제 13항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸주석 산화물, 디부틸주석 디라우레이트, 아연 산화물, 비스무트 산화물, 주석 산화물, 이트륨 산화물, 구리 산화물, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 방법.

청구항 17

가교제 및 막형성 물질을 포함하며, 가교제와 막형성 물질 중 하나가 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 코팅 조성물을 제조하며; 코팅 조성물을 기판에 도포함을 포함하여, 코팅된 기판을 생산하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 수지가 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스틱, 또는 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 19

제 17항에 있어서, 비이온성 금속 배위 구조물이 제 1 전자-풍부 작용기를 포함하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 제 1 전자-풍부 작용기가 질소, 산소, 인, 황, 규소, 및 탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 원자를 포함하는 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 제 1 전자-풍부 작용기가 에스테르, 케톤, 에테르, 및 히드록실로 이루어진 군 중의 성분인 방법.

청구항 22

제 19항에 있어서, 비이온성 금속 배위 구조물이 제 2 전자-풍부 작용기를 추가로 포함하며, 제 2 전자-풍부 작용기가 제 1 전자-풍부 작용기에 대해 알파- 또는 베타-위치에 존재하는 방법.

청구항 23

제 17항에 있어서, 제조 단계에서 안료, 염색제, 금속 또는 금속 화합물, 물, 및 이의 조합으로 이루어진 군 중 하나의 성분을 추가로 포함하는 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 비이온성 금속 배위 구조물에 의해 배위되는 방법.

청구항 25

제 23항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 M, MO, M₂O₃, M(OH)_n, R_xMO, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며; 여기서 M은 Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이며, n은 M의 원자가를 충족시키는 정수이며, R은 알킬 또는 방향족 기이며, x는 1 내지 6의 정수인 방법.

청구항 26

제 23항에 있어서, 금속 또는 금속 화합물이 디부틸주석 산화물, 디부틸주석 디라우레이트, 아연 산화물, 비스무트 산화물, 주석 산화물, 이트륨 산화물, 구리 산화물, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 촉매를 포함하는 방법.

청구항 27

제 17항에 있어서, 도포된 코팅 조성물을 경화시킴을 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제 17항에 있어서, 도포 단계 전에 막형성 물질을 아민과 반응시켜 막형성 물질 상에 염화 사이트(salting site)를 형성시키거나; 막형성 물질 상에 4차 암모늄, 설펜, 또는 포스포늄 작용기를 도입하거나; 산 작용기를 도입함을 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제 17항에 있어서, 코팅 조성물을 혼합하여 분산액을 형성함을 추가로 포함하며; 도포 단계가 기판에 코팅 조성물을 전착시킴을 포함하며, 기판이 금속 기판인 방법.

청구항 30

제 17항에 있어서, 막형성 물질이 반응 (I) 또는 반응 (II)를 이용하여 형성되며,

여기서 반응 (I)은 친핵체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지; 및 화학식 X³-R⁴-X⁴ [상기 식에서, X³는 히드록실 또는 카르복실 1가 라디칼이며; R⁴는 약 90 g/mol 내지 약 5000 g/mol의 분자량 및 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼이며; X⁴는 수소, 히드록실, 또는 카르복실 1가 라디칼임을 갖는 친핵성 리간드를 포함하며;

반응 (II)는 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지; 및 화학식 X⁵-R⁵-X⁶ [상기 식에서, X⁵는 에폭시드 또는 할라이드 1가 라디칼이며; R⁵는 약 90 g/mol 내지 약 5000 g/mol의 분자량 및 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼이며; X⁶는 수소, 에폭시드, 또는 할라이드 1가 라디칼임을 갖는 친전자성 리간드를 포함하는 방법.

청구항 31

제 17항에 있어서, 기판이 전기전도성 기판인 방법.

명세서

배경 기술

<1> 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, 클리어코트, 및 원-코트(one-coat) 톱코트를 포함한다. 코팅 조성물은 폴리머, 올리고머, 및/또는 모노머 물질인 하나 이상의 수지를 함유한 막형성 물질을 포함하며, 이는 전착(또는 전기코팅), 분무 코팅, 딥 코팅, 롤 코팅, 나이

프 코팅, 및 커튼 코팅을 포함한 다양한 방법에 의해 기관에 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 이하의 반복 모노머 단위를 포함한다. 예로서, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트, 및 폴리에스테르 수지를 포함한 다양한 막형성 물질의 타입이 알려져 있다.

- <2> 코팅 조성물은 안료 분산 또는 그라인드 수지 및 대개 코팅막의 대부분의 폴리머 부분을 이루는 주요 수지(principal resin)를 포함할 수 있다. 그라인드 수지(grind resin)는 대개 막형성 물질을 포함하며, 안료 페이스트는 안료, 충전제, 및 촉매, 예를 들어 금속 촉매를 습윤화시킴으로써 제조되며, 여기서 그라인드 수지는 예를 들어, 샌드밀(sandmill), 볼밀, 어트리터(attritor), 또는 그밖의 다른 장치에서 밀링(milling)에 의해 다른 물질과 배합 또는 혼합된다. 안료 페이스트는 주요 수지, 및 통상적으로 경화제와 조합된다. 그라인드 수지 및 주요 수지는 동일하거나 상이한 막형성 물질, 또는 여러 막형성 물질의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <3> 도포된 코팅 조성물의 비교적 연질 막은 코팅 조성물에 가교제 또는 경화제의 도입을 통해 막을 경화시키거나 가교시킴으로써 단단하게 될 수 있다. 가교제는 코팅 조성물에서 수지의 폴리머, 올리고머 및/또는 모노머 화합물에 대해 화학적으로 반응적일 수 있으며, 이에 의해 가교된 막에 막형성 단위들이 함께 공유적으로 결합된다. 통상적인 가교제는 경화 단계 동안에 열을 이용하고/거나 화학선에 노출시킴으로써 활성화된다(예를 들어, 비블로킹된다). 촉매, 예를 들어, 금속 촉매는 가교제의 열적 활성화 및 가교제와 수지의 반응을 촉진시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속 촉매와 같은 촉매의 포함은 필요한 경화 온도를 감소시킬 수 있고/거나 더욱 완전한 경화를 제공할 수 있다.
- <4> 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 에멀전 및 분산액을 포함하며, 이는 수지 자체의 분산 성질에 의해 또는 외부 계면활성제에 의해 형성될 수 있다.
- <5> 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.
- <6> 전착 공정은 애노드 또는 캐소드 전착 공정일 수 있으며; 통상적으로 코팅시킬 물품은 캐소드로서 제공된다. 전착 공정은 기관에 대한 코팅 수지의 높은 전달효율 및 임의의 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 기관 상에 균질하고 연속적인 층을 형성한다는 것이다. 이는 특히 코팅이 불규칙한 표면을 갖는 기관, 예를 들어 자동차 차체 상에 부식방지 코팅으로서 도포될 때 유리하다. 금속성 기관의 전체에 형성된 평평하고 연속적인 코팅층은 최대의 부식방지 효과를 제공한다.
- <7> 전기코트 욕(Electrocoat bath)은 이온성 안정화를 갖는 막형성 물질, 예를 들어 에폭시 수지의 수성 분산액 또는 에멀전을 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. 에멀전은 액체 매질, 바람직하게는 물 또는 물과 여러 보조용매의 혼합물 중 액체 방울들의 분산액이다. 따라서, 에멀전은 분산액의 하나의 타입이다.
- <8> 자동차 또는 산업적 적용을 위하여, 전기코트 조성물은 가교제를 포함시킴으로써 조성물을 경화시킬 수 있도록 포물레이션된다. 전착 동안, 이온적으로 하전된 수지를 함유한 코팅 조성물은 하전된 수지가 분산된 전기코트 욕에 기관을 침지시키고, 이후 기관과 반대 전하의 한쪽 극, 예를 들어 스테인레스 스틸 전극 사이에 전기적 전위를 인가시킴으로써 전도성 기관 상에 증착된다. 하전된 코팅 입자는 전도성 기관 상에 도금되거나 증착된다. 코팅된 기관은 이후 코팅을 경화시키기 위해 가열된다.
- <9> 코팅 조성물의 성능을 증가시키는 것이 요망될 수 있다. 구체적으로, 수많은 적용을 위하여, 경화된 코팅막의 접착 강도의 개선이 유익할 것이다. 더욱이, 코팅막을 가교시키기 위한 경화 온도를 감소시키는 것은 요구되는 에너지 및 비용을 감소시키므로써 코팅 공정을 단순화시킬 것이다. 더욱이, 보다 낮은 경화 온도는 열적으로 민감한 기관 물질에 코팅을 도포하는데 유리할 것이다. 마지막으로, 시간 및 비용을 감소시키는 코팅 조성물의

합성 및 제조에서의 임의의 단순화는 또다른 장점을 제공할 것이다.

<10> 이에 따라, 보다 양호한 기관 접착성을 지니고, 경화 온도를 낮추고, 보다 간단하게 생산하는 코팅 조성물에 대한 필요가 존재한다.

발명의 상세한 설명

<11> **개요**

<12> 본 발명은 일 구체예에서 수지를 포함한 막형성 물질을 제공하며, 여기서 수지는 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 하나 이상의 펜던트 기 및 하나 이상의 가교가능한 기를 포함한다. 가교가능한 기는 가교제와 반응적이거나, 자체 축합하거나, 수지 상의 다른 기와 반응적이거나, 부가 중합가능할 수 있다. 이러한 수지는 임의의 막형성 수지, 예를 들어 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트(aminoplast), 또는 폴리에스테르 수지일 수 있고, 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다.

<13> 특정 구체예에서, 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 펜던트 기는 에테르 연결에 의해 수지에 결합될 수 있다. 가교제와 반응성인 기는 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 또는 아민기일 수 있다.

<14> 여러 구체예에서, 비이온성 금속 배위 구조물은 제 1 전자-풍부 기를 포함한다. 제 1 전자-풍부 기는 예를 들어 질소, 산소, 인, 황, 규소 및 탄소와 같은 원자를 포함할 수 있고, 예를 들어 에스테르, 케톤, 에테르, 불포화된 탄소, 및 히드록실기와 같은 기를 포함할 수 있다. 비이온성 금속 배위 구조물은 제 1 전자-풍부 작용기에 대해 알파- 또는 베타-위치에 존재하는 제 2 전자-풍부 작용기를 추가로 포함할 수 있다. 막형성 물질에서 비이온성 금속 배위 구조물은 금속 기관 및 금속 촉매와 같은 금속 및 금속 화합물을 포함하는 물질의 금속 원소를 배위시킬 수 있다.

<15> 일부 구체예에서, 막형성 물질을 중합시키기 위한 가교제는 막형성 수지와 반응성인 두개 이상의 작용기, 및 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함하는, 유기 화합물, 예를 들어 알킬 또는 방향족 화합물을 포함한다.

<16> 구체예로는 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드 및 수지를 반응시킴으로써 제조된 막형성 물질 및 경화가능한 막형성 물질을 제조하는 방법을 포함한다. 예를 들어, 막형성 물질은 친핵체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지와 친핵성 리간드 간의 반응 생성물일 수 있다. 막형성 물질은 또한 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지와 친전자성 리간드의 반응 생성물일 수 있다.

<17> 여러 다른 구체예에서, 코팅된 기관을 제조하는 방법이 제공된다. 코팅된 기관을 제조하는 방법은 가교제 및 막형성 물질을 포함하고 이 중 하나가 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 코팅 조성물을 제조하고; 코팅 조성물을 기관에 도포함을 포함한다.

<18> 본 발명의 일부 구체예는 코팅 조성물을 제조하는 방법을 포함한다. 코팅 조성물은 펜던트 비이온성 금속 배위 구조물 및 가교가능한 기를 갖는 막형성 물질을 포함한다. 막형성 물질은 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드 및 수지를 포함하는 반응 혼합물에 의해 형성될 수 있다. 막형성 물질이 자체-가교되지 않을 때, 코팅 조성물은 코팅 조성물을 제조하기 위해 막형성 물질과 조합되는 가교제를 포함할 수 있다. 여러 구체예로는 막형성 물질 상에 이온화가능한 기를 형성시킴을 추가로 포함하는 코팅 조성물을 포함한다. 또한, 전착을 위한 방법 및 코팅 조성물이 기술된다.

<19> 다른 구체예에서, 코팅된 기관을 제조하는 방법이 제공된다. 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드를 갖는 가교가능한 막형성 물질 및 가교제를 포함하는 코팅 조성물이 제조된다. 코팅 조성물은 기관에 도포될 수 있다. 일부 구체예에서, 전기 전도성 기관에 대한 코팅 조성물의 도포는 전착에 의한다. 도포된 코팅은 경화된다.

<20> 본 발명은 수지에 비이온성 금속 배위 기를 첨가하고/거나 가교제에 비이온성 금속 배위 기를 도입함을 포함하는 다양한 잇점을 제공한다. 본원에 기재된 기술은 수지의 폴리머 골격을 따라 하나 이상의 부위에서 비이온성 금속 배위 리간드를 도입하고/거나 수지 상의 하나 또는 다수의 말단 위치에 금속 배위 기를 도입하고, 이에 의해 금속 및 금속 화합물을 배위시키는 기들을 포함하는 막형성 물질을 형성시킴을 제공한다. 이러한 공정은 금속 또는 금속-함유 화합물과 상호작용하기 위해 금속 배위 부위가 존재하는 막형성 물질을 갖는 코팅 조성물을 제공할 수 있다.

<21> 본 발명의 막형성 물질은, 막형성 물질이 코팅 조성물의 필요한 경화 온도를 감소시키고/거나 더욱 완전한 경화

를 제공하기 위해 금속 촉매를 배위시킬 수 있다는 장점을 제공한다. 예를 들어, 본 발명의 구체예는 수지 및 금속 촉매 착물을 형성시키기 위해 액체 유기-금속 염을 수성 코팅 조성물에 직접 첨가할 수 있으며, 이에 의해 금속 촉매 또는 유기-금속물, 예를 들어 금속 카르복실레이트 착물이 전착 욕(electrodeposition bath)에 첨가되지 않게 한다. 전착욕에 첨가된 금속 화합물은 코팅 포물레이션과 양립가능성 문제가 존재할 수 있고, 예를 들어 금속 카르복실레이트의 가수분해에 의해 코팅 결함을 잠재적으로 초래할 수 있다. 또는, 금속 산화물 촉매의 경우에서, 본 공정은, 금속 산화물을 그라인딩 공정(grinding process)에 의해 코팅 조성물로 도입시킬 필요를 제거할 수 있다는 장점을 갖는다.

<22> 본 막형성 물질의 다른 장점은 사용된 금속 배위 구조물이 비이온성 금속 배위 구조물이라는 것이다. 그 결과, 본 발명의 막형성 물질을 이용하여 형성된 수성 전착가능한 코팅 조성물은 염석제(salting agent)와의 양립가능성 문제를 감소시키거나 실질적으로 이러한 문제를 전혀 나타내지 않는다. 반대로, 이온성 금속 배위 기를 갖는 수지는 전기코팅 조성물을 형성시킴에 있어서 염석제의 효능을 손상시킬 수 있으며, 염석제는 차례로 금속 촉매의 배위를 손상시킬 수 있다.

<23> 본 발명의 막형성 물질은 또한 보다 양호한 금속 기관에 대한 접착성 및 이의 보호를 제공할 수 있다. 이론으로 제한하려고 의도되지 않는 한, 막형성 물질 주의 비이온성 금속 배위 구조물은 이에 대한 폴리머 막의 접착성을 향상시키기 위해 금속 기관 표면과 상호작용할 수 있다. 더욱이, 본 발명에 따른 코팅 조성물은, 금속 배위 구조물의 일부가 경화를 향상시키기 위해 금속 촉매와 착물화되고, 나머지 금속 배위 구조물이 접착성을 향상시키기 위해 금속 기관과 상호작용하지 않도록 포물레이션될 수 있다.

<24> 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 약간의 접근; 수치에 대해 대략적으로 또는 적당하게 밀접함; 거의). 무슨 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.

<25> **도면**

<26> 본원에 기술된 도면은 단지 예시를 위한 것으로서, 임의의 방식으로 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

<27> 도 1은 본 교시에 따라 구성된 금속 배위 물질 및 막형성 물질을 포함하는 대표적인 코팅 조성물로 코팅된 금속 기관을 이용하여 부식 시험으로부터 선침 크리프(scribe creep)의 그래프를 도시한 것이다.

<28> **상세한 설명**

<29> 적용가능성 및 장점의 또다른 영역은 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 이해될 것이다.

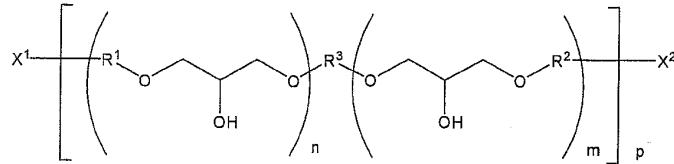
<30> 제 1 구체예에서, 막형성 물질은 가교가능한 수지를 포함할 수 있으며, 여기서 수지는 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 하나 이상의 펜던트 기, 및 가교제와 반응성인 하나 이상의 기, 하나 이상의 자체-축합하는 기, 및 화학선으로 경화가능한 하나 이상의 기로부터 선택된 가교가능한 작용기(crosslinkable functionality)를 포함한다. 막형성 물질은 친핵체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지를 친핵성 리간드와 반응시키거나; 친전 자체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지를 친전자성 리간드와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 친핵성 리간드 및 친전자성 리간드 각각은 금속 배위 구조물을 포함한다. 코팅 조성물은 본 발명에서 기술된 막형성 물질을 포함하며, 기관을 코팅하는 방법은 이러한 막형성 물질을 갖는 코팅 조성물을 도포함을 포함하며, 코팅된 기관은 이러한 코팅 조성물로부터 제조된 코팅을 갖는다.

<31> 일 구체예에서, 막형성 물질은 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 하나 이상의 펜던트 기, 및 가교제와 반응성인 하나 이상의 기를 포함하는 수지를 포함한다. 이러한 수지는 하나 이상의 폴리머, 올리고머 및/또는 모노머 물질을 포함할 수 있다. 막형성 물질은 다양한 수지, 예를 들어 에폭시, 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트, 및 폴리에스테르 수지를 포함할 수 있고, 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 수지가 폴리머인 이러한 구체예에서, 이는 호모폴리머 또는 코폴리머일 수 있다. 코폴리머는 두가지 이상의 반복 단위 유형을 갖는다.

<32> 일부 구체예에서, 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한 펜던트 기는 여러 작용기의 반응으로부터 얻어진 여러

연결에 의해 수지에 결합된다. 이러한 다양한 연결은 특히 에스테르, 아민, 우레탄 및 에테르 결합을 포함한다. 이러한 연결을 형성시키기 위한 작용기의 대표적인 반응은 하기 반응들을 포함한다: 에폭시드는 산과 반응하여 에스테르 연결을 형성시킴; 에폭시드는 아민과 반응하여 아민 연결을 형성시킴; 히드록실은 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 연결을 형성시킴; 히드록실은 언히드ريد과 반응하여 에스테르 연결을 형성시킴; 에폭시드는 히드록실과 반응하여 에테르 연결을 형성시킴; 및 일반적으로 코팅 수지를 형성시키는데 사용되는 다른 유형의 연결. 가교제와 반응성인 하나 이상의 기는 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 또는 아민기일 수 있다.

<33> 일부 구체예에서, 막형성 물질은 하기 화학식을 포함하는 에폭시 수지를 포함한다:



<34>

<35> 상기 식에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 수소, 히드록실, 에폭시드, 또는 아민 작용성 1가 라디칼이며; R^1 및 R^2 각각은 독립적으로 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼이며; R^3 은 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼이며; n은 1 내지 약 12의 수이며; m은 0 내지 약 12의 수이며; p는 1 내지 약 12의 수이다.

<36> 일부 구체예에서, R^1 및 R^2 로 표시되는 알킬 또는 방향족 2가 라디칼은 2,2-디페닐프로필렌 2가 라디칼일 수 있다. 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 대표적인 R^3 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼은 에틸 2-히드록시벤조에이트, 4-히드록시-1-(4-히드록시페닐)펜탄-2-온, 및 1-(2-히드록시-6-메톡시페닐)에탄논의 2가 라디칼(여기서 두개의 결합된 수소 원자가 제거됨)을 포함한다.

<37> 더욱이, $n > 1$ 및/또는 $m > 1$ 인 경우에, 두개 이상의 2,2-디페닐프로필렌 라디칼은 서로 공유 결합될 수 있다. 예를 들어, n 및/또는 m > 1인 일부 구체예에서, 수지의 R^1 및 R^2 는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 ("G")와 비스페놀 A ("B")의 반응에 의해 형성된 생성물을 일부 포함할 수 있으며, 이는 화학식 -G-B-의 반복체를 형성시킨다. 구체예로 n 및/또는 m이 1 내지 약 12의 수인 순열을 추가로 포함하며, 이는 예를 들어, -G-B-G-, -G-B-G-B-, -G-B-G-B-G- 등과 같은 반복 단위를 형성시킨다.

<38> 일부 구체예에서, X^1 및 X^2 는 독립적으로 수소, 히드록실, 에폭시드, 또는 아민 작용성 1가 라디칼이다. X^1 및 X^2 가 아민 1가 라디칼인 수지의 구체예는 예를 들어 아민-함유 화합물과 에폭시드 기의 반응에 의한, 아민으로 캡핑된 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 대표적인 캡핑 화합물(capping compound)은 암모니아 또는 아민, 예를 들어 디메틸에탄올아민, 아미노메틸프로판올, 메틸에탄올아민, 디에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민의 디케타민 유도체, 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 케소드 전기코팅 조성물은 수지를 염화시키고, 물에 이를 분산시킴으로써 형성된다.

<39> 예를 들어 액체 에폭시 코팅 조성물과 같은 일부 구체예에서, 막형성 물질의 전체 분자량은 코팅 조성물의 점도와 같은 액상 성질에 영향을 미치는 것으로 인식될 것이다. 그 결과, 수지의 분자량(및 상응하는 점도)은 상기 화학식에서 n, m 및 p의 수치를 변경시켜 수지에서 반복 부분의 수를 변경시킴으로써 요망되는 바에 따라 조정될 수 있다. 예를 들어, 막형성 물질은 n 및 p로 표시되는 1 내지 약 12개의 단위, 및 m으로 표시되는 0 내지 약 12개의 단위를 포함할 수 있다.

<40> 일부 구체예에서, 수지는 아크릴 폴리머이며, 이는 메틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트 등과 같은 모노머로부터 제조될 수 있다. 아크릴 폴리머는 경화제(즉, 가교제)와 반응성인 히드록실, 아미노 또는 에폭시기인 작용기를 포함한다. 작용기는 아크릴 모노머의 에스테르 부분에 도입될 수 있다. 예를 들어, 히드록실-작용성 아크릴 코폴리머는 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 또는 히드록시프로필 아크릴레이트를 포함하지만 이에 제한되지 않는 여러 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머를 이용하여 중합시킴으로써 형성될 수 있으며; 아미노-작용성 아크릴레이트 코폴리머는 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 t-부틸아미노에틸아크릴레이트와 중합시킴으로써 형성될 수 있으며; 에폭시-작용성 아크릴 코폴리머는 글리시딜 아크릴레이트, 글리

시틸 메타크릴레이트, 또는 알릴 글리시딜 에테르과 반응시킴으로써 형성될 수 있다.

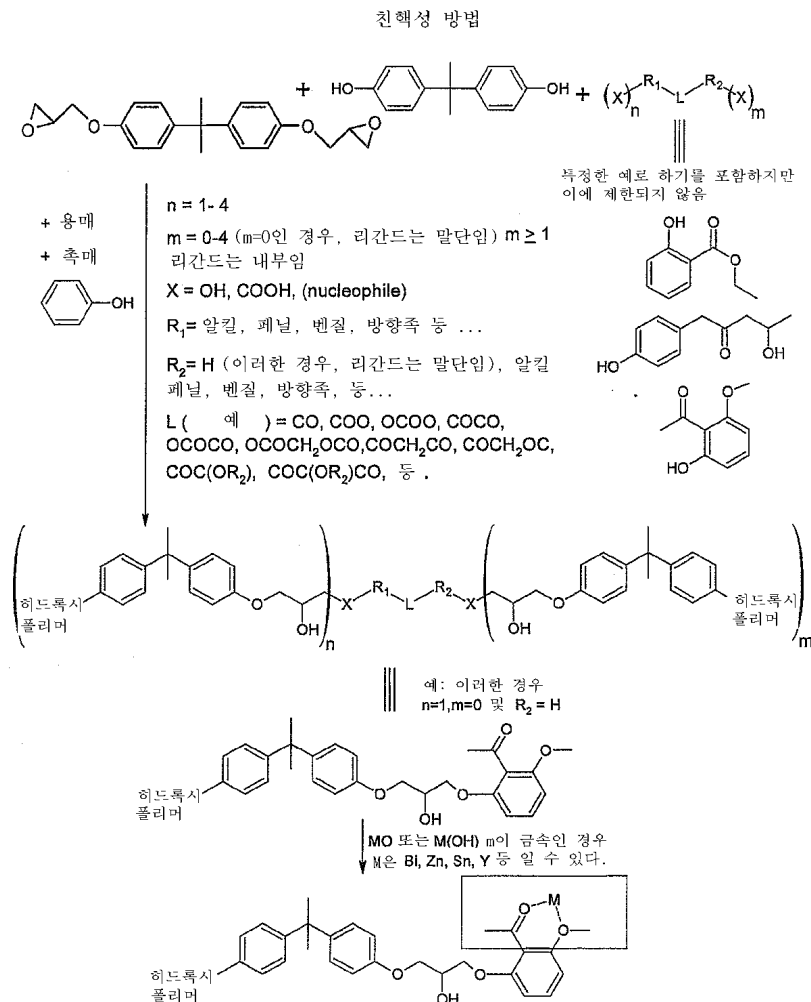
- <41> 반응성 작용기를 갖는 아크릴 코폴리머를 형성시키는데 사용될 수 있는 다른 에틸렌성 불포화된 모노머는 3 내지 5개의 탄소원자를 함유한 알파-, 베타-에틸렌성 불포화된 모노카르복실산의 에스테르 또는 니트릴 또는 아미드를 포함한다; 방향족 및 헤테로사이클의 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 아미드, 및 비닐 화합물. 대표적인 예는 아크릴 및 메타크릴산 아미드 및 아미노알킬 아미드; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르 (메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 2-에틸헤실, 이소부틸, 이소프로필, 시클로헥실, 테트라히드로푸르푸릴, 및 이소보르닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 1개 내지 20개의 탄소원자를 함유한 포화된 지방족 및 지환족 알코올을 지닌 것을 포함); 푸마르산, 말레산, 및 이타콘산의 에스테르, 유사 말레산 디메틸 에스테르 및 말레산 모노헥실 에스테르; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 에틸 에테르, 및 비닐 에틸 케톤; 스티렌, α -메틸 스티렌, 비닐 톨루엔 및 2-비닐 피롤리돈을 포함한다.
- <42> 아크릴 코폴리머는 예를 들어, 배치, 세미-배치, 또는 연속 공급 공정에서 통상적인 기술, 예를 들어 자유 라디칼 중합, 양이온 중합, 또는 음이온 중합을 이용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, 중합은 배치 또는 연속 공급 반응기에서, 자유 라디칼 소스, 예를 들어, 유기 과산화물 또는 아조 화합물, 및 임의적으로 사슬 전달제의 존재하에 벌크 또는 용액 중에서 에틸렌성 불포화 모노머를 가열시킴으로써 수행될 수 있다. 대안적으로는, 모노머 및 개시제(들)는 세미-배치 공정에서 조절된 속도로 가열된 반응기에 공급될 수 있다. 반응이 용액 중합 공정으로 수행되는 경우, 용매는 바람직하게는 중합이 완료된 후에 제거되어야 한다. 바람직하게는, 중합은 임의의 용매의 부재하에 수행된다.
- <43> 통상적인 자유 라디칼 소스는 유기 과산화물, 예를 들어 디알킬 과산화물, 퍼옥시에스테르, 퍼옥시디카르보네이트, 디아실 과산화물, 히드록과산화물, 및 퍼옥시케탈; 및 아조 화합물, 예를 들어, 2,2'-아조비스(2-메틸부탄 니트릴) 및 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴)이다. 통상적인 사슬 연장제는 메르캅탄, 예를 들어 옥틸 메르캅탄, n- 또는 3차-도데실 메르캅탄, 티오살리실산, 메르캅토아세트산, 및 메르캅토에탄올; 할로겐화된 화합물, 및 다이머 알파-메틸 스티렌이다. 자유 라디칼 중합은 대개 20°C 내지 약 250°C, 바람직하게는 90°C 내지 170°C의 온도에서 수행된다. 반응은 고체 아크릴 코폴리머를 제조하기 위한 통상적인 방법에 따라 수행된다.
- <44> 아크릴 수지는 20 내지 120, 바람직하게는 50 내지 100의 히드록실가(hydroxyl value), 및 3,000 내지 35,000, 바람직하게는 10,000 내지 20,000의 수평균분자량을 가질 수 있다. 통상적인 아크릴 폴리머는 히드록시 작용성 아크릴 폴리올이다. 일부 구체예에서, 아크릴 수지는 전기코팅 조성물을 형성시키기 위해 사용될 수 있다. 캐소드 전기코팅 조성물은 아민-작용성 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시킴으로써 형성될 수 있다. 아민은 염화되고 물에 분산된다.
- <45> 일부 구체예에서, 수지는 폴리에스테르 수지이다. 다작용성 산 및 무수물 화합물은 폴리에스테르를 형성하기 위해 다작용성 알코올과 반응될 수 있고, 알킬, 알킬렌, 아르알킬렌 및 방향족 화합물을 포함한다. 통상적인 화합물은 디카르복실산 및 무수물을 포함한다; 그러나, 보다 높은 작용성을 갖는 산과 무수물이 또한 사용될 수 있다. 3작용성 화합물 또는 보다 높은 작용성의 화합물이 사용되는 경우, 이들은 1-작용성 카르복실산 또는 모노카르복실산의 무수물, 예를 들어 베르사트산, 지방산, 또는 네오데칸산과의 혼합물로 사용될 수 있다. 이러한 화합물의 폴리에스테르 기 또는 무수물을 형성시키기 위해 적합한 산 또는 무수물 작용성 화합물의 예시되는 예는 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라클로로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 숙신산, 아젤르산, 아디프산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 시트르산, 및 트리멜리트산 무수물을 포함한다.
- <46> 폴리에스테르 수지를 제조하기 위해 사용되는 폴리올 성분은 적어도 2개의 히드록실 작용기를 갖는다. 폴리올 성분은 모노-, 디-, 및 트리-작용성 알코올, 및 보다 높은 작용성을 갖는 알코올을 함유할 수 있다. 디올은 통상적인 폴리올 성분이다. 보다 높은 작용성을 갖는 알코올은, 폴리에스테르의 일부 분기가 요망되는 경우에 사용될 수 있으며, 디올 및 트리올의 혼합물은 폴리올 성분으로서 사용될 수 있다. 그러나, 일부 경우에서, 고도의 분지된 폴리에스테르는 유동 감소와 같은 코팅 상에서의 영향, 및 감소된 칩 내성 및 평탄화와 같은 경화된 막 상에서의 요망되지 않는 영향으로 인해 요망되지 않는다.
- <47> 유용한 폴리올의 예는 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 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

- <48> 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법은 널리 알려져 있다. 폴리에스테르는 반응을 완전하게 진행시키기 위하여 물의 부산물을 제거하는 동안, 통상적으로 폴리올 및 다작용성 산 성분을 촉매 작용과 함께 또는 이러한 작용 없이 가열시킴으로써 형성된다. 소량의 용매, 예를 들어 톨루엔은 물을 공비적으로 제거하기 위해 첨가될 수 있다. 첨가되는 경우, 이러한 용매는 통상적으로 코팅 포물레이션이 개시되기 전에 폴리에스테르 생성물로부터 제거된다.
- <49> 일부 구체예에서, 수지는 폴리우레탄 수지일 수 있다. 폴리우레탄은 두개의 성분들로부터 형성될 수 있으며, 여기서 제 1 성분은 이소시아네이트-반응성 기, 바람직하게는 히드록실기를 함유한 화합물을 포함하며, 이는 이소시아네이트-첨가 반응을 위하여 적어도 2작용성이다. 제 2 성분은 하나 이상의 폴리이소시아네이트 화합물을 포함한다.
- <50> 폴리올 성분은 중합 반응을 위하여 적어도 2작용성이어야 한다. 이러한 화합물들은 일반적으로 약 2개 내지 8개, 바람직하게는 약 2개 내지 4개의 평균 작용성을 갖는다. 이러한 화합물들은 일반적으로 약 60 내지 약 10,000, 바람직하게는 400 내지 약 8,000의 분자량을 갖는다. 그러나, 또한 400 미만의 분자량을 갖는 저분자량 화합물을 사용할 수 있다. 단 하나의 요구사항은 임의의 경우, 조성물을 경화시키기 위해 사용되는 가열 조건 하에서 사용된 화합물은 휘발성화되지 않아야 된다는 것이다.
- <51> 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 함유한 바람직한 마크로모노머 화합물은 공지된 폴리에스테르 폴리올, 폴리 에테르 폴리올, 폴리히드록시 폴리아크릴레이트, 및 히드록실기를 함유한 폴리카르보네이트이다. 이러한 폴리 히드록실 화합물 이외에, 또한 폴리히드록시 폴리아세탈, 폴리히드록시 폴리에스테르 아미드, 말단 히드록실 또는 설프히드릴 기를 함유한 폴리티오에테르, 또는 아미노기, 티올기 또는 카르복실기를 함유한 적어도 2작용성 화합물을 사용할 수 있다. 이소시아네이트-반응성 수소 원자를 함유한 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 다른 대표적인 히드록실 함유 화합물은 1984년 3월 27일 발행된 미국특허번호 4,439,593호에서 확인될 수 있으며, 이는 본원에 참고문헌으로 포함된다.
- <52> 제 1 구체예에 따른 막형성 물질은 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한다. 비이온성 금속 배위 구조물은 방향족 및/또는 알킬기를 포함할 수 있고, 전자가 풍부하지만 전체 전기적 전하가 존재하지 않는(즉, 비이온성인) 원자 또는 원자의 기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 비이온성 금속 배위 구조물은 높은 전자 밀도를 갖는 하나 이상의 원자 또는 원자의 기를 포함할 수 있고, 전자-풍부 작용기를 포함한다. 대표적인 전자-풍부 작용기는 하나 이상의 하기 기를 포함할 수 있다: 질소 원자, 산소 원자, 인 원자, 황 원자, 규소 원자, 및 불포화 결합을 갖는 탄소 원자; 에스테르; 케톤; 에테르; 히드록실; 카르복실레이트; 알코올 케톤; 및 환형 에스테르. 다른 대표적인 비이온성 금속 배위 구조물은 두개의 전자-풍부 작용기를 포함할 수 있으며, 다른 하나에 대해 알파- 또는 베타-위치에 존재하는 하나는 히드록실, 카르보닐, 에스테르, 에테르 및 이의 조합으로부터 선택된다. 두개의 전자-풍부 작용기를 갖는 대표적인 비이온성 금속 배위 구조물은 베타-히드록시 에스테르를 포함한다.
- <53> 일부 구체예에서, 막형성 물질은 추가로 비이온성 금속 배위 구조물에 의해 배워진 하나 이상의 금속 또는 금속 함유 화합물을 포함한다. 이에 따라 막형성 물질은 코팅 조성물에 사용될 때 막형성 물질의 경화 반응을 개선시키는 금속 촉매를 포함하는, 하나 이상의 금속을 배워시킬 수 있다. 금속 물질은 M, MO, M₂O₃, M(OH)_n, R_xMO, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함할 수 있으며; 여기서 n은 M의 원자를 충족시키는 정수이며; R은 알킬 또는 방향족 기이며; x는 1 내지 6의 정수이다. 일부 바람직한 구체예에서, M은 Al, Bi, Ce, Cu, Fe, Pb, Sn, Sb, Ti, Y, Zn, 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된다. 대표적인 금속 촉매는 디부틸 주석 산화물, 디부틸 주석 디라우레이트, 아연 산화물, 비스무트 산화물, 주석 산화물, 이트륨 산화물, 구리 산화물, 및 이의 조합을 포함할 수 있다.
- <54> 본 발명의 구체예는 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 가교제 (즉, 경화제) 화합물을 포함한다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 막형성 물질을 위한 가교제는 막형성 수지와 반응성인 두개 이상의 작용기, 및 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 하나 이상의 펜던트 기를 포함하는 알킬 또는 방향족 화합물을 포함한다. 막형성 수지와 반응성인 작용기는 이소시아네이트, 블로킹된 이소시아네이트, 우레트디온, 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 알데히드, 아미드, 및 아민기를 포함한다. 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 가교제는 금속 또는 금속 화합물, 예를 들어 금속 촉매를 배워시킬 수 있다. 더욱이, 이러한 가교제는 본 발명의 막형성 물질과 및/또는 기판을 코팅하기 위해 사용될 수 있는 코팅 조성물을 형성시키기 위한 다른 수지와 혼합될 수 있다. 예를 들어, 코팅된 기판을 제조하는 방법은 가교제 및 막형성 물질을 포함하는 코팅 조성물을 제조하고 (여기서 가교제와 막형성 물질 중 하나는 비비온성 금속 배위 구조물을 포함함); 코팅 조성물을 기판에 도포함을 포함한다.

<55> 여러 구체예에서, 막형성 물질의 비이온성 금속 배위 구조물은 수지 합성 동안에 인시튜(in situ)로 형성될 수 있다. 이러한 구체예는 폴리머 골격을 따라 위치된 (즉, 폴리머의 반복 단위와 함께 산재됨) 및/또는 수지 분자의 말단 단부에 금속 배위 사이트를 갖는, 막형성 물질, 및 다양한 막형성 물질의 집단을 포함한다. 본 발명의 막형성 물질은 수지 골격 합성의 공정 동안에 비이온성 금속 배위 구조물을 수지에 도입하기 위한 여러 반응식에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어, 여러 구체예는 친핵성 반응식을 포함하며, 다른 여러 구체예는 친전자성 반응식을 포함한다.

<56> 수지 또는 가교체는 비이온성 금속 배위 구조물을 포함할 수 있는 리간드를 이용하여 작용화된다. 예를 들어, 다양한 친핵성 리간드는 친핵체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지와 반응할 수 있거나, 다양한 친전자성 리간드는 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는 수지와 반응할 수 있다. 비이온성 금속 배위 구조물을 함유한 리간드는 방향족 또는 비방향족일 수 있고, 반응 부위(친핵성 또는 친전자성) 및 하나 이상의 전자-풍부 부위(즉, 비이온성 금속 배위 구조물)를 가질 수 있다.

<57> 다른 여러 구체예에서, 막형성 물질은 다작용성 에폭시드와 친핵성 리간드의 반응 생성물을 포함한다. 이러한 구체예는 비스페놀 A 및 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르의 생성물을 기초로 한 에폭시 수지를 이용한 하기 대표적인 반응식의 생성물을 포함한다.



<58>

<59> 여러 구체예에서, 막형성 물질은 수지의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 수지는 친핵체와 반응성인 하나 이상의 기, 및 친핵성 리간드를 가지며, 친핵성 리간드는 하기 화학식을 갖는다:

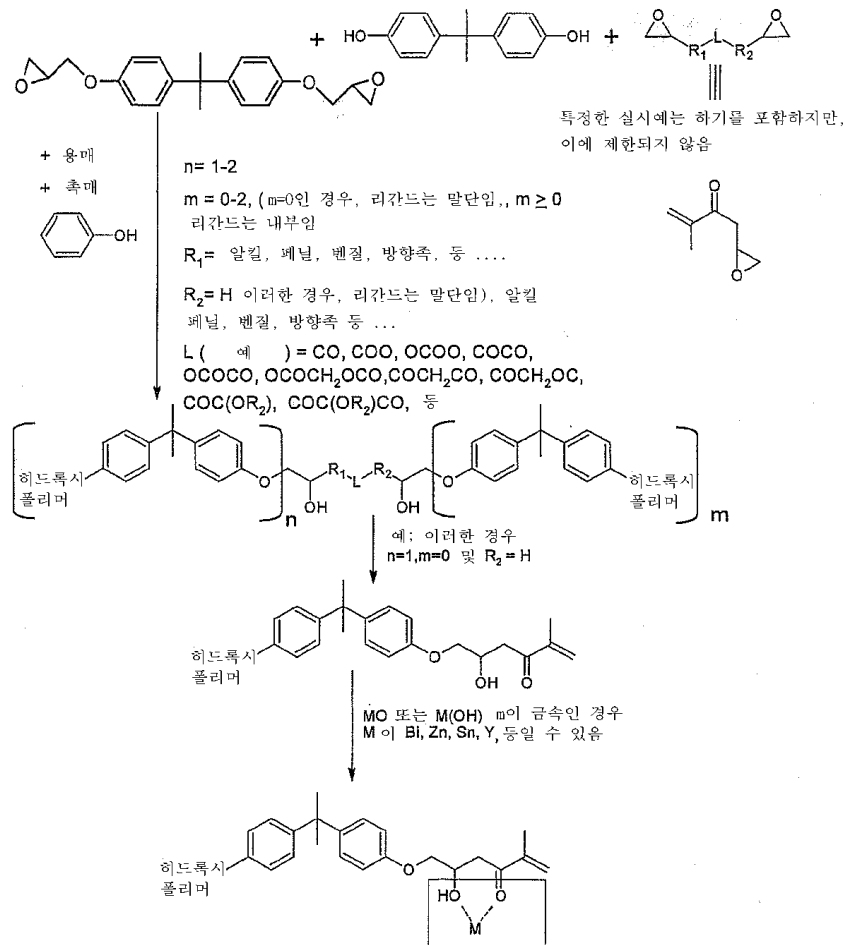


<61> 상기 식에서 구체적으로 X³ 및 X⁴ 중 적어도 하나는 수지와 반응성이며, X³는 히드록실 또는 카르복실 1가 라디칼이며; R⁴는 약 90 g/mol 내지 약 5000 g/mol의 분자량 및 비이온성 금속배위 구조물을 갖는 알킬 또는 방향족

2가 라디칼이며; X^4 는 수소, 히드록실, 또는 카르복실 1가 라디칼이다.

- <62> 따라서, 친핵성 리간드는 하나 또는 두개의 친핵성 반응 사이트를 가질 수 있다. 예를 들어, X^3 는 히드록실 또는 카르복실기 형태의 제 1 친핵성 반응 사이트를 제공할 수 있으며, X^4 는 수소일 수 있거나 히드록실 또는 카르복실기 형태의 제 2 친핵성 반응 사이트를 제공할 수 있다. 이와 같이, 친핵성 리간드의 구체에는 단지 말단 부가(terminal addition)를 위해 사용될 수 있거나(즉, X^4 가 수소인 경우), 다른 기(즉, X^4 가 히드록실 또는 카르복실기인 경우), 예를 들어 다른 에폭시드기, 이소시아네이트기, 히드록실기, 언히드ريد, 및 히드록실 또는 카르복실기와 반응성인 다른 기와의 말단 부가 및/또는 반응을 위해 사용될 수 있다. 따라서, 반응으로부터 형성된 막형성 물질은 수지내에 말단 및/또는 펜던트 비이온성 금속 배위 구조물을 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 친핵성 리간드는 에틸 살리실레이트, 에틸파라벤, 4-히드록시-1-(4-히드록시페닐)펜탄-2-온, 1-(2-히드록시-6-메톡시페닐)에타논, 1,5-디히드록시안트라퀴논; 아피게닌; 바이칼레인; 2,2'-비피리딘-3,3'-디올; N,N'-비스(살리실리덴)에틸렌디아민; 4-(3차-부틸디메틸실록시)페놀; 2-카르브에톡시-5,7-디히드록시-4'-메톡시이소플라본; 1,8-디히드록시안트라퀴논; 6,7-디히드록시플라본; 크리소판산(chrysophanic acid); 5,7-디히드록시페닐 코우마린; 엘라그산(ellagic acid); 에모딘(emodin); 2,3-디니트로페놀; 2,4-디니트로페놀; 피세틴(fisetin); 7-히드록시-4-메틸-8-니트로코우마린(nitrocoumarin); 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- <63> 반응의 구체에는 다른 친핵체, 캡핑제, 정지제(terminating agent), 금속 촉매, 및 이의 조합을 포함한 다른 반응물을 추가로 포함할 수 있다. 대표적인 분자는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 디올, 아민, 페놀, 및 금속 및 금속 촉매를 포함한다. 일부 구체예에서, 수지는 다작용성 에폭시드, 예를 들어, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르일 수 있다. 다른 구체예에서, 수지는 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트, 또는 폴리에스테르 수지일 수 있다. 또한 상이한 수지의 혼합물이 포함된다.
- <64> 일부 구체예에서, 또다른 친핵체가 친핵성 리간드 이외에 반응에 포함될 수 있다. 이는 막형성 물질의 여러 혼합물을 형성시키기 위해 친핵성 리간드 및 다른 친핵체를 수지와 반응시킬 수 있다. 예를 들어, 이러한 반응은 막형성 물질의 혼합된 집단을 초래할 수 있다. 예시를 위하여, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A, 및 친핵성 리간드는 여러 막형성 물질을 형성시키기 위해 반응시킬 수 있으며, 여기서 리간드는 얻어진 폴리머에서 다양한 위치에 도입되며, 막형성 물질은 여러 폴리머 길이의 집단을 함유할 수 있다.
- <65> 또한, 일부 구체예에서, 반응은 다단계로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 여기서 먼저 수지(예를 들어, 비스페놀 A의 글리시딜 에테르) 및 다른 친핵체(예를 들어, 비스페놀 A)가 반응되고, 이후 친핵성 리간드가 첨가되며, 반대로 수행된다. 따라서, 이러한 구체예는 상이한 영역의 길이, 비율, 및 막형성 물질에 도입된 리간드의 범위를 조절할 수 있게 한다.
- <66> 다른 여러 구체예에서, 막형성 물질은 수지의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 수지는 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기, 및 친전자성 리간드를 갖는다. 이러한 구체예는 하기 대표적인 반응식의 생성물을 포함한다:

친전자성 방법



<67>

<68> 일부 구체예에서, 막형성 물질은 수지의 반응 생성물을 포함하며, 여기서 수지는 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기, 및 친전자성 리간드를 가지며, 친전자성 리간드는 하기 화학식을 갖는다:



<70> 상기 식에서, X^5 는 에폭시드 또는 할라이드 1가 라디칼이며; R^5 는 바람직하게는 약 90 g/mol 내지 약 5000 g/mol의 분자량 및 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 알킬렌 또는 아릴렌 2가 라디칼이며; X^6 는 수소, 에폭시드, 또는 할라이드 1가 라디칼이다.

<71> 따라서, 친전자성 리간드는 하나 또는 두개의 친전자성 반응 사이트를 가질 수 있다. 예를 들어, X^5 는 에폭시드 또는 할라이드 기 형태의 제 1 친전자성 반응 사이트를 제공할 수 있으며, X^6 는 수소일 수 있거나, X^6 는 에폭시드 또는 할라이드 기 형태의 제 2 친전자성 반응 사이트를 제공할 수 있다. 이와 같이, 친전자성 리간드의 구체예는 단지 말단 부가를 위해 사용될 수 있거나(즉, X^6 가 수소인 경우), 말단 부가 및/또는 다른 기와의 반응을 위해 사용될 수 있다. 수지 또는 수지의 형성시에 반응물일 수 있는 리간드의 에폭시드 또는 할라이드와 반응성인 기는 1차 및 2차 아민기 및 카르복실 및 히드록실기를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 따라서, 반응으로부터 형성된 막형성 물질은 수지내에 말단 및/또는 펜던트 비이온성 금속 배위 구조물을 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 친전자성 리간드는 3-메틸-1-(옥시란-2-일)부트-3-엔-2-온, 에틸 페닐글리시데이트, 3차-부틸 디메틸실릴 글리시딜 에테르; 디에톡시(3-글리시딜옥시프로필)메틸실란; 디글리시딜-1,2-시클로hex산디카르복실레이트; 3,4-에폭시시클로hex실메틸-3,4-에폭시시클로hex산 카르복실레이트; 3,4-에폭시테트라히드로티오펜-1,1-디산화물; 에틸-2,3-에폭시프로파네이트; 3-글리시도프로필디메톡시메틸실란; 글리시딜 메타크릴레이트; 글리시딜-3-니트로벤젠설포네이트; 글리시딜 4-니트로벤조에이트; (3-글리옥시프로필)트리메톡시실란; 글리시딜 토실레이트; 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- <72> 반응의 구체에는 다른 친전자체, 캡핑제, 정지제, 금속 촉매, 및 이의 조합을 포함한 다른 반응물을 추가로 포함할 수 있다. 대표적인 분자는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 폴리올, 폴리아민, 폴리카르복실산, 페놀, 및 본원에 기술된 금속 및 금속 촉매를 포함한다. 일부 구체예에서, 수지는 다작용성 알코올, 예를 들어 비스페놀 A일 수 있다. 다른 구체예에서, 수지는 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 폴리비닐, 폴리에테르, 아미노플라스트, 또는 폴리에스테르 수지일 수 있다. 또한 상이한 수지의 혼합물이 포함된다.
- <73> 일부 구체예에서, 친전자성 리간드 이외에, 또다른 친전자체가 반응에서 포함될 수 있다. 이는 막형성 물질의 여러 혼합물을 형성시키기 위하여 친전자성 리간드 및 다른 친전자체를 수지와 반응하게 할 수 있다. 예를 들어, 이러한 반응은 막형성 물질의 혼합된 집단을 형성시킬 수 있다. 예시를 위하여, 에폭시를 형성시키는 경우에, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A, 및 친전자성 리간드는 여러 막형성 물질을 형성시키기 위해 반응할 수 있으며, 여기서 리간드는 얻어진 폴리머에서 여러 위치에서 도입되며, 막형성 물질은 여러 폴리머 길이의 집단을 함유할 수 있다.
- <74> 더욱이, 반응은 다단계로 수행될 수 있으며, 예를 들어 수지 (예를 들어, 비스페놀 A) 및 다른 친전자체 (예를 들어, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르)가 먼저 반응되는 경우, 친전자성 리간드가 첨가되고, 그 반대로도 수행된다. 따라서, 이러한 구체예는 상이한 작용성을 갖는 모노머의 길이, 비율, 및 막형성 물질에서 리간드를 지닌 모노머 유닛의 수를 조정할 수 있다.
- <75> 친핵성 및 친전자성 첨가 기술 이외에, 본 발명은 친핵성 또는 친전자성 리간드가 중합 반응에서 사슬 종결제 (terminator) 또는 사슬 전달제(propagator) 또는 이의 조합일 수 있는 여러 구체예를 포함한다. 이는 일작용성 분자 (사슬 종결을 위해) 및/또는 다작용성 분자(사슬 전달을 위해)를 사용함으로써 달성될 수 있다.
- <76> 반응에서 친핵성 또는 친전자성 리간드의 양은 또한 특정한 성능 특징을 위해 최적화될 수 있다. 일부 구체예에서, 막형성 물질의 골격 전체에 리간드를 도입할 필요가 없다. 실제로, 일부 구체예에서, 폴리머 골격에서의 대부분의 단위는 도입된 리간드를 함유하지 않는다. 도입된 리간드의 양은 금속 및/또는 금속 촉매와 배위시키기 위해 비이온성 배위 구조물을 갖는 리간드를 충분히 제공하도록 조정될 수 있어, 충분한 경화 결과 및/또는 접착성 특징을 실현시킬 수 있도록 한다.
- <77> 일부 구체예에서, 막형성 물질을 형성시키기 위해 사용된 반응에서의 여러 성분들은 수지 폴리머에서 도입된 리간드의 양 및/또는 반복 단위의 수를 변경시키기 위해 조정된다. 구체예로는 필수적으로 모든 말단 반응물 (즉, 폴리머 사슬 말단 반응물) 또는 캡핑기, 또는 전달기(propagation group)(즉, 폴리머 사슬 전달 반응물)를 리간드로 치환하기 위해 약 1 당량% 이하를 치환함을 포함한다. 일부 구체예는 약 1 당량% 내지 약 50 당량%의 말단 반응물 또는 전달기를 리간드로 치환함을 포함하며, 다른 구체예에서, 약 5 당량% 내지 약 15 당량%가 사용된다.
- <78> 반응에서 사용되는 리간드의 양은 말단 부가 생성물이 요망되는 지의 여부 또는 폴리머 사슬 전달 리간드가 반응 생성물 전체에 광범위하게 도입되는 지에 의존적일 수 있다. 반응에서 소량 (예를 들어, 약 5 당량%)의 말단 반응물 또는 전달기를 치환하는 것은 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드 (예를 들어, 친핵성 또는 친전자성 리간드)의 충분한 도입을 초래하며, 이에 의해 금속 촉매를 충분히 배위시킬 수 있는 막형성 물질을 형성시킨다. 예를 들어, 대표적인 친핵성 반응식에 도시된 바와 같이, 일부 캡핑 페놀은 중합화된 수지의 전체 조성의 약 5 당량%를 차지하는 친핵성 리간드로 치환될 수 있으며, 여기서, 나머지 반응은 페놀, 다작용성 에폭시드, 및 비스페놀 A를 포함할 수 있다. 여러 다른 구체예에서, 15 당량% 이상의 말단 또는 전달기의 치환은 금속 기관에 대한 코팅의 접착성 및/또는 금속 촉매의 배위를 증가시키는 보다 큰 수의 비이온성 금속 배위 구조물을 도입하는 막형성 물질을 초래할 수 있다.
- <79> 일부 반응 구체예에서, 리간드는, 얻어진 막형성 물질의 모든, 또는 실질적으로 모든 리간드 반응기, 예를 들어 말단기가 리간드 분자를 포함할 수 있도록 과량으로 사용될 수 있다. 다른 경우에, 리간드는 막형성 물질의 골격 전체에 도입될 수 있다. 이러한 막형성 물질은 많은 비이온성 금속 배위 구조물을 함유하고, 금속 촉매를 배위시키고/거나 금속 기관에 대한 수지의 접착성을 개선시킬 수 있다.
- <80> 일부 구체예에서, 본원에 기술된 반응 생성물을 포함한 막형성 물질은 수지 분자의 혼합된 집단을 포함할 수 있다. 예를 들어 이러한 반응은 n, m 및 p에 대해 상이한 수치를 갖는 일부의 여러 막형성 물질로 이루어진 막형성 물질 생성물을 형성시킬 수 있다. 이러한 막형성 물질은 반응에서 및/또는 단계적으로 여러 반응물을 첨가함으로써 전달 및 종결 사건의 속도를 변경시킬 수 있다.
- <81> 본원에 기술된 여러 반응 생성물을 포함한 막형성 물질은 2006년 3월 30일에 출원된 미국특허출원번호

11/278,030호에 기술된, 다른 수지, 및 이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드가 무수물의 첨가에 의해 중합 공정 후 수지 골격 상에 그래프팅되는 방법과 상이한 것으로 인식될 것이다. 첫째로, 본 발명은 단일 합성 단계로 수행될 수 있고, 2-단계 그래프팅 반응을 요구하지 않는다. 둘째로, 본 발명의 비이온성 금속 배위 구조물은 이온성 금속 배위기와는 달리 전체 전기 전하를 가지고 있지 않다.

<82> 본 발명의 막형성 물질은 친핵체와 반응성인 하나 이상의 기, 및 친핵성 리간드를 가지는 수지를 포함하고 가교제와 막형성 물질을 조합하는 반응 혼합물에 의해, 또는 친전자체와 반응성인 하나 이상의 기 및 친전자성 리간드를 가지는 수지를 포함하고 가교제와 막형성 물질을 조합하는 반응 혼합물에 의해 형성된 막형성 물질을 포함하는 코팅 조성물을 제조하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 구체예들은 에폭시-계열 수지에 대해 기술된 바와 같이 여러 다작용성 에폭시드, 친핵성 리간드, 다작용성 알코올, 및 친전자성 리간드를 포함할 수 있다. 예를 들어, 친핵성 및 친전자성 리간드 및 막형성 물질은 본원에 기술된 바와 같이 여러 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한다.

<83> 코팅 조성물은 또한 아크릴, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트, 폴리실록산, 아미노플라스트, 및/또는 폴리에스테르 수지를 이용하여 제조될 수 있다. 이러한 여러 수지는 수지 결합 연결을 형성시키기 위하여 당해 분야에 공지된 바와 같이 적절한 작용기의 반응에 의해 형성될 수 있다. 이러한 반응으로는 하기 반응들을 포함한다: 에폭시드는 산과 반응하여 에스테르 연결을 형성시킴; 에폭시드는 아민과 반응하여 아민 연결을 형성시킴; 히드록실은 이소시아네이트와 반응하여 우레탄 연결을 형성시킴; 히드록실은 무수물과 반응하여 에스테르 연결을 형성시킴; 에폭시드는 히드록실과 반응하여 에테르 연결을 형성시킴; 및 대개 코팅 수지의 형성시에 사용되는 또다른 유형의 연결. 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드는 이러한 반응성 작용기 쌍을 이용하여 이러한 수지에 도입된다. 얻어진 막형성 수지는 가교가능한 작용성을 함유하며, 이는 가교제와 반응성인 기, 자체-축합기, 및/또는 화학선으로 경화가능한 기일 수 있다. 막형성 수지와 반응성인 대표적인 작용기는 이소시아네이트, 블로킹된 이소시아네이트, 우레티드온, 에폭시드, 히드록실, 카르복실, 카르바메이트, 알데히드, 아미드, 및 아민기를 포함한다.

<84> 일부 구체예에서, 막형성 물질은 비닐 또는 아크릴 수지를 포함할 수 있으며, 여기서 비닐 수지는 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 하나 이상의 펜던트 기, 및 가교제와 반응성인 하나 이상의 기를 갖는다. 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 비닐 수지는 수지 합성에서 불포화된 탄소 결합 및 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 화합물을 포함함으로써 형성될 수 있다. 첨가 중합 동안 도입시키기 위한 적합한 화합물은 하기 화합물들을 포함할 수 있다: 4-알릴-1,2-디메톡시벤젠; 2-알릴-2-메틸-1,3-시클로펜탄디온; 2-알릴옥시테트라히드로피란; 알릴페닐 카르보네이트; 3-알릴로다닌; 알릴트리메톡시실란; 이타콘산 무수물; 및 이의 조합.

<85> 코팅 조성물을 제조하는 여러 구체예에서, 본 발명의 막형성 물질은 단독의 막형성 수지일 수 있거나, 수지의 집단을 형성할 수 있거나, 추가 수지와 조합될 수 있다. 언급된 바와 같이, 막형성 물질은 그라인드 수지 (grind resin) 및/또는 주요 수지(principal resin) 및/또는 가교제로서 사용될 수 있다. 동일한 수지는 안료 분산액 및 주요 수지를 제조하는데 사용될 수 있거나, 여러 수지의 혼합물은 코팅 조성물을 형성시키는데 사용될 수 있다. 착색된 조성물에서, 그라인드 수지 및 주요 수지는 본 발명에 따라 막형성 물질(들)을 함유한 코팅 조성물의 형성시에 조합될 수 있다.

<86> 추가 수지는 본 발명의 막형성 물질과 함께 포함될 수 있다. 예를 들어, 적합한 추가 수지에는 에폭시 올리고머 및 폴리머, 예를 들어 비스페놀 A와 같은 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르의 폴리머 및 올리고머를 포함한다. 이는 알칼리 존재하에 에피클로로히드린 또는 디클로로히드린과 같은 에피할로히드린 또는 디할로히드린을 폴리페놀과 에테르화시킴으로써 제조될 수 있다. 적합한 다가 페놀에는 비스-2,2-(4-히드록시페닐)프로판, 비스-1,1-(4-히드록시페닐)에탄, 비스(2-히드록시나프틸)메탄 등을 포함한다. 폴리글리시딜 에테르 및 다가 페놀은 올리고머 또는 폴리머를 형성시키기 위해 함께 축합될 수 있다. 다른 유용한 다작용성 에폭시드 화합물은 노블락 수지 또는 유사한 폴리-히드록시페놀 수지로 제조된 화합물이다. 또한, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜과 같은 다가 알코올의 폴리글리시딜 에테르가 적합하다. 또한, 에피클로로히드린 또는 유사한 에폭시 화합물을 숙신산 또는 테레프탈산과 같은 지방족 또는 방향족 폴리카르복실산과 반응시킴으로써 제조되는 폴리카르복실산의 폴리글리시딜 에스테르가 유용하다.

<87> 일부 구체예에서, 이러한 추가 수지는 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 및 비스페놀 A의 반응 생성물인 액체 에폭시일 수 있다. 예로는 대략 100 내지 1200 또는 그 이상의 에폭시 당량을 갖는 개질된 업그레이드된 에폭시 수지를 포함한다. 적합한 액체 에폭시는 Huntsman으로부터 상업적으로 입수가능한 GY2600, Hexion Specialty Chemicals, Inc.로부터 상업적으로 입수가능한 Epon® 828이다. 예를 들어, 에폭시-함유 화합물은 히드록실-함

유 화합물, 예를 들어 비스페놀 A, 에톡실화된 비스페놀 A, 페놀, 폴리올, 또는 치환된 폴리올과 반응될 수 있다.

- <88> 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 여러 막형성 물질을 포함한, 이러한 추가 수지는 캐소드 전기코팅에서 사용하기 위한 수지 상에 염화 사이트(salting site)를 제공하기 위하여, 아민 함유 화합물, 예를 들어 메틸아미노에탄올, 디에탄올 아민, 또는 디에틸렌트리아민의 디케타민 유도체와 추가로 반응될 수 있다. 대안적으로는, 4차 암모늄, 설펜, 또는 포스포늄 사이트가 도입될 수 있다. 또한, 반응 생성물은 애노드 전기코팅 조성물을 제조하기 위하여 반응되어 산 작용성을 제공할 수 있다.
- <89> 여러 구체예에서, 코팅 조성물은 또한 경화제와 반응성인기를 갖는 수지 화합물들의 혼합물을 포함할 수 있다. 화합물의 혼합물은 하나 이상의 타입의 경화제와 반응성인기를 갖는 수지, 하나 이상의 코모노머(comonomer)를 갖는 수지 혼합물, 및 적어도 하나의 코모노머를 갖는 하나를 초과하는 수지를 포함할 수 있다.
- <90> 일부 구체예에서, 본 발명은 또한 금속, 또는 금속 원자를 갖는 화합물을 막형성 물질과 함께 도입하여 금속을 수지와 착물화시킴을 포함한다. 금속은 이미 언급된 여러 금속 및 금속 촉매를 포함한다. 금속은 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 친핵성 또는 친전자성 리간드와 함께 반응 혼합물에 첨가될 수 있거나, 금속은 막형성 물질 반응 전에 이미 리간드와 배위될 수 있다. 이러한 구체예에서, 금속 촉매는 수지와 가교제를 경화시키고 경화된 코팅을 형성시키기 전에 리간드와 함께 도입될 수 있다. 대안적으로는, 금속 촉매는 코팅 조성물의 서브파트(subpart)로서 막형성 물질과 함께 도입될 수 있으며; 예를 들어 금속 촉매는 그라인드 수지로서 사용되는 막형성 물질에 첨가될 수 있다.
- <91> 금속 촉매는 또한 막형성 물질의 제조시에 다른 여러 단계에서 도입될 수 있다. 일부 구체예에서, 금속 촉매는 막형성 물질의 형성 단계와 동시에, 즉 막형성 물질이 본원에 기술된 여러 반응 혼합물에 의해 형성될 때 친핵성 또는 친전자성 리간드와 함께 도입된다. 대안적으로는, 금속 촉매는 경화된 코팅을 형성시키기 위하여 수지가 형성된 후 및 수지와 가교제의 반응 전에 막형성 물질과 함께 도입될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 안료-함유 조성물은 수지와 가교제의 반응(즉, 경화) 단계 이전에 도입될 수 있다. 코팅 조성물은 대개 이러한 안료-함유 조성물을 도입시킨다. 금속 촉매는 금속 촉매를 막형성 물질과 착물화시키기 위하여 안료-함유 조성물에 도입될 수 있다.
- <92> 구체예로는 하나의 금속 촉매를 포함할 수 있거나, 일부 구체예에서, 금속 촉매의 조합이 사용될 수 있다. 금속 촉매, 예를 들어 여러 금속 산화물은 막형성 물질 또는 리간드와 함께 금속 촉매를 효과적으로 도입하기 위해 금속 촉매의 입자 크기를 감소시키기 위해 추가 분쇄가 필요치 않게 하기 위해 작은 입자 크기(예를 들어, 20 마이크로 이하, 통상적으로 10 마이크로 이하)를 갖는 분쇄된 형태로 공급될 수 있다.
- <93> 코팅 조성물을 제조하는 방법의 여러 구체예는 막형성 물질과 반응할 수 있는 폴리이소시아네이트 가교제(즉, 경화제)를 포함한다. 폴리이소시아네이트 가교제는 지방족, 지환족, 아르지방족 및/또는 방향족 구조에 결합된 자유 이소시아네이트기를 갖는 임의의 요망되는 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 폴리이소시아네이트는 분자당 2개 내지 5개의 이소시아네이트를 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, 및 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'-디이소시아네이트디프로필 에테르, 시클로부탄 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3- 및 1,4-디이소시아네이트, 2,2- 및 2,6-디이소시아네이트-1-메틸시클로헥산, 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실 이소시아네이트 ("이소포론 디이소시아네이트"), 2,5- 및 3,5-비스(이소시아네이트메틸)-8-메틸-1,4-메타노-데카히드로나프탈렌, 1,5-, 2,5-, 1,6- 및 2,6-비스(이소시아네이트메틸)-4,7-메타노헥사히드로인단, 1,5-, 2,5-, 1,6- 및 2,6-비스(이소시아네이트)-4,7-메틸헥사히드로인단, 디시클로헥실,2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트, 2,4- 및 2,6-헥사히드로톨릴렌 디이소시아네이트, 퍼히드로 2,4'- 및 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 오메가,오메가'-디이소시아네이트-1,4-디에틸벤젠, 1,3- 및 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트비페닐, 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디클로로비페닐, 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디메틸비페닐, 4,4'-디이소시아네이트-3,3'-디페닐비페닐, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, 나프틸렌-1,5-디이소시아네이트, 톨릴렌 디이소시아네이트, 예를 들어, 2,4- 및 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, N,N'-(4,4'-디메틸-3,3'-디이소시아네이트디페닐)우레트디온, m-크실릴렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌 디

이소시아네이트, 및 트리아이소시아네이트, 예를 들어, 2,4,4'-트리아이소시아네이토디페닐 에테르, 4,4',4"-트리아이소시아네이토트리페닐 메탄을 포함한다. 폴리이소시아네이트는 또한 이소시아누레이트기 및/또는 뷰렛 기 및/또는 알로파네이트 기 및/또는 우레탄 기 및/또는 우레아 기를 함유할 수 있다. 우레탄 기를 함유한 폴리이소시아네이트는 일부 이소시아네이트기를 폴리올, 예를 들어 트리메틸올 프로판 및 글리세롤과 반응시킴으로써 얻어진다. 적합한 가교제의 예는 비블로킹되고 블로킹된 폴리이소시아네이트 화합물, 예를 들어, 자체-블로킹 우레트디온 화합물; 카프로락탐- 및 옥심-블로킹된 폴리이소시아네이트; 다이이소시아네이트의 이소시아누레이트; 폴리올로 절반 블로킹된 다이이소시아네이트; 및 이의 조합을 포함한다.

<94> 폴리이소시아네이트 가교제는 폴리머 MDI, 4,4'-디페닐메탄 다이이소시아네이트의 올리고머, 또는 에틸렌 글리콜 에테르 또는 프로필렌 글리콜 에테르로 블로킹된 다른 폴리이소시아네이트를 추가로 포함할 수 있다. 우레탄 기를 함유한 이러한 가교제는 예를 들어 Lupranate® M20S로부터 제조될 수 있거나 다른 유사한 상업적으로 입수가능한 물질일 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물은 특히 BASF AG, Degussa AG, 및 Bayer Polymers, LLC로부터 상업적으로 입수가능하다.

<95> 일부 구체예에서, 말단 경화는 이소시아네이트 (자유 또는 블로킹된)와 활성 수소 작용기, 예를 들어 히드록실 또는 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; 환형 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 물질간의 반응을 포함할 수 있으며, 활성 수소 물질이 Si-OH, 및 이러한 가교쌍의 혼합물일 때를 포함한다.

<96> 본 발명은 또한 가교제 또는 경화제가 비이온성 금속 배위 구조물을 포함하는 여러 구체예를 포함하며, 여기서 비이온성 금속 배위 구조물은 본원에 기술된 여러 구체예를 포함한다. 일부 구체예에서, 코팅 조성물을 제조하는 방법은 본원에 기술된 여러 반응 혼합물에 의해 막형성 물질을 형성하고, 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 가교제와 막형성 물질을 조합함을 포함한다. 예를 들어, 이러한 코팅 조성물을 경화시에, 얻어진 경화된 막은 막형성 물질로부터 도입된 비이온성 금속 배위 구조물, 및/또는 가교제로부터 도입된 비이온성 금속 배위 구조물을 포함할 수 있다. 비이온성 금속 배위기는 조성물로부터 형성된 코팅의 금속에 대한 개선된 접착성을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한 가교제는 코팅 조성물을 형성시키기 전에 하나 이상의 촉매와 착물화될 수 있거나, 금속 촉매는 가교제가 막형성 물질과 조합된 후에 첨가될 수 있다.

<97> 일부 구체예에서, 코팅 조성물의 제조하는 방법은 막형성 물질 상에 염화 사이트를 형성시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 막형성 물질은 캐소드 전기코팅에서 이용하기 위해 수지 상에 염화 사이트를 제공하기 위하여, 아민 함유 화합물, 예를 들어 메틸아미노에탄올, 디에탄올 아민, 또는 디에틸렌트리아민의 디케타민 유도체와 추가로 반응될 수 있다. 대안적으로는, 4차 암모늄, 설펜 또는 포스포늄 사이트가 도입될 수 있다. 또는, 반응 생성물은 애노드 전기코팅 조성물 또는 애노드 수성 코팅 조성물을 제조하기 위하여 산 작용성과 반응될 수 있다.

<98> 이러한 염화 사이트는 이후 전착가능하거나 또다른 수성 코팅 조성물의 형성시에 수성 분산액 중에서 반응되거나 염화된다. 막형성 물질은 캐소드 전기코팅 조성물에서 사용하기 위한 산으로 염화된 염기성 기를 가질 수 있다. 이러한 반응은 일명 중화 또는 산-염화된으로 일컬어질 수 있고, 상세하게는 펜던트 아미노 또는 4차기와 산성 화합물을 수지에 대한 수분산성을 부여하기 위해 충분한 염기성 아미노기를 중화시키기에 충분한 양으로 반응시키는 것으로 일컬어질 수 있다. 예시되는 산 화합물은 인산, 프로피온산, 아세트산, 락트산, 포름산, 설펜산, 알킬설펜산, 및 시트르산을 포함할 수 있다. 또는, 산성 수지는 애노드 전기코팅 조성물을 제조하기 위해 염기성으로 염화될 수 있다. 예를 들어, 암모니아 또는 아민, 예를 들어 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 아미노메틸프로판올, 메틸에탄올아민, 및 디에탄올아민은 애노드 전기코팅 조성물을 형성시키기 위해 사용될 수 있다.

<99> 일부 구체예에서, 코팅 조성물은 또한 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 수많은 첨가제의 타입은 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 염색제를 포함할 수 있다. 추가 첨가제는 방해된 아민 광안정화제, 자외선 광흡수제, 항산화제, 안정화제, 습윤제, 유동조절제, 접착 증진제, 및 가스제를 추가로 포함한다. 이러한 첨가제는 널리 알려진 것으로서, 코팅 조성물에 대해 통상적으로 사용되는 양으로 포함될 수 있다.

- <100> 일부 구체예에서, 막형성 물질은 수성 코팅 조성물을 제조하는 방법에서 사용될 수 있다. 코팅 조성물의 수성 매질은 대개 물이 제외되지만, 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.
- <101> 적합한 계면활성제의 예로는 도데실벤젠 설푼산의 디메틸에탄올아민 염, 나트륨 디옥틸설포숙시네이트, 에톡실화된 노닐페놀, 나트륨 도데실벤젠 설포네이트, 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 캐소드 또는 애노드 인지의 여부에 따라 구체적인 전기코팅 조성물과 양립가능할 것이다.
- <102> 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 40 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 사용된 안료는 무기 안료, 예를 들어, 금속 산화물, 크로메이트, 몰리브데이트, 포스페이트, 및 실리케이트일 수 있다. 사용될 수 있는 무기 안료 및 충전제의 예에는 티탄 디산화물, 바륨 설페이트, 카본 블랙, 오커(ocher), 시에나토(sienna), 엄버(umber), 헤마타이트(hematite), 리모나이트(limonite), 적색 철 산화물, 투명한 적색철 산화물, 흑색 철 산화물, 갈색 철 산화물, 크롬 산화물 그린, 스트론튬 크로메이트, 아연 포스페이트, 실리카, 예를 들어 발연 실리카, 칼슘 카르보네이트, 탈크, 바리트(barytes), 철 암모늄 페로시아나이드(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, 모노아크릴리드 및 디아릴리드 엘로우, 벤즈이미다졸론 엘로우, 톨릴 오렌지, 나프톨 오렌지 등이 있다.
- <103> 본원에 기술된 방법에 따라 형성된 코팅 조성물은 당해 분야에 널리 공지된 임의의 여러 기술들에 의해 기관 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 전착가능할 수 있고, 전착에 의해 기관 상에 코팅될 수 있다. 전착되거나 도포된 코팅층은 수지와 가교제의 반응에 의해 기관 상에서 경화될 수 있다.
- <104> 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 열적 경화, 예를 들어 베이킹시킴을 포함한다.
- <105> 본 발명의 코팅 조성물은 또한 코일 코팅으로서 유용하다. 코일 코팅은 코일링된 시트 금속 원료, 예를 들어 스틸 또는 알루미늄에 경제적이고 고속의 공정으로 도포된다. 코일 코팅 공정은 다른 코팅 방법, 예를 들어 코팅 조성물의 분무 도포와 비교하여 매우 적은 코팅 폐기물 및 매우 적은 유기 배출물의 발생과 함께 높은 품질의 균질한 코팅을 형성시킨다.
- <106> 폴리에스테르 수지는 코일 코팅 조성물로서 사용될 수 있고, 분지된 폴리에스테르 및/또는 필수적으로 선형의 에스테르 및 가교제를 포함할 수 있다. 비이온성 금속 배위 구조물을 갖는 리간드는 폴리에스테르 및/또는 가교제에 도입될 수 있다. 분지된 폴리에스테르는 폴리올 성분과 폴리산 성분의 축합에 의해 제조될 수 있으며, 이들 중 하나는 리간드를 추가로 포함할 수 있거나, 리간드와 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 주석 산화물, 주석 클로라이드, 부틸 클로로주석 디히드록사이드, 또는 테트라부틸옥시티타네이트)의 존재 또는 부재하에 약 150°C 내지 약 250°C의 온도에서 수행될 수 있다. 가교제는 폴리에스테르의 히드록실 작용성과 반응성인 기를 가질 수 있다. 적합한 가교제는 아미노플라스트 및 이소시아네이트 가교제를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 코일 코팅 조성물은 통상적으로 안료를 추가로 포함하고, 다른 첨가제 및 충전제를 함유할 수 있다.
- <107> 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 있도록 한다. 예를 들어, 코일 전진은 새로운 물을 개시하기 위해 지연될 수 있거나, 스틸을 감기 위해, 예를 들어 스틸을 절단하여 하나의 물을 마치고 새로운 물을 개시하기 위해 지연될 수 있다. 코일은 일반적으로 오일 또는 파편을 제거하기 위해 세척되고, 사전 처리되고, 양면 상에 프라이머로 프라이머처리하고, 베이킹시켜 프라이머를 경화시키고, 케칭하여 금속을 냉각시키고, 적어도 한쪽 면 상에 톱코트로 코팅된다. 별도의 베이커 또는 상이한 톱코트는 다른 한쪽면 상에 도포될 수 있다. 톱코트는 베이킹되고 케칭되고, 이후 배출 어큐물레이터 타워로 공급되고, 재롤링된다.

<108> 코팅 조성물은 금속 기관, 예를 들어 베어 스틸, 포스페이트 처리된 스틸, 아연처리된 스틸, 금 또는 알루미늄; 및 비금속성 기관, 예를 들어 플라스틱, 및 전기전도성 유기층을 포함하는 복합체를 포함하는, 수많은 상이한 기관 상에 도포될 수 있다. 전기코팅 (예를 들어, 전착) 또는 전기분무에서, 단지 전기전도성 기관이 사용된다. 기관은 또한 경화되거나 비경화된 다른 코팅의 층, 예를 들어 전착된 프라이머, 프라이머 서페이스, 및/또는 베이스코트의 층을 이미 갖는 임의의 이러한 물질일 수 있다. 기관이 금속성일 때, 리간드(들)를 갖는 막형성 물질은 기관에 막 접착성을 개선시키도록 작용할 수 있다.

<109> 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 시간의 길이 동안 가열함으로써 달성된다. 경화 온도는 전기코팅 조성물을 위해 약 150°C 내지 약 200°C일 수 있으며, 경화 길이는 약 15분 내지 약 60분일 수 있다. 경화 온도는 예를 들어, 더욱 낮을 수 있으며, 일부 구체예에서, 막형성 물질에서 비이온성 금속 배위 구조물에 착물화된 금속 촉매로 인하여 160°C 이하로 낮아질 수 있다. 그러므로, 보다 낮은 베이킹 온도가 일부 예에서 사용될 수 있다. 가열은 적외선 및/또는 대류 오븐에서 이루어질 수 있다.

<110> 코일 코팅 조성물은 제공된 최대 금속 온도에서 경화시킨다. 최대 금속 온도는 오븐 온도가 높은 경우 더욱 빠르게 도달될 수 있다. 코일 코팅을 위한 오븐 온도는 일반적으로 180°C 내지 약 250°C의 최대 금속 온도를 얻기 위하여 약 220°C 내지 약 500°C의 범위이며, 체류 시간은 일반적으로 약 15초 내지 약 80초의 범위이다. 오븐 온도, 최대 금속 온도 및 체류 시간은 코팅 조성물, 기관 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.

<111> 본 발명의 막형성 물질, 코팅 조성물, 및 방법은 여러 장점을 제공한다. 예를 들어, 금속 표면의 사전처리, 예를 들어 포스페이트처리는 본 발명에 따라 제조된 코팅 조성물의 접착성 및 부식 성능의 증가로 인해 생략될 수 있다. 접착성의 증가는 막형성 물질에 도입된 비이온성 금속 배위 사이트와 금속 기관 사이에 형성된 착물에 기인한 것일 수 있다. 코팅에서 스틸 기관을 포스페이트처리하는 단계의 생략은 시간 및 비용을 절감할 수 있다. 더욱이, 금속 촉매와 막형성 물질 (또는 수지를 형성시키기 위해 사용되는 리간드)의 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.

<112> 본 기술은 하기 실시예에서 추가로 기술된다. 본 실시예는 주로 예시를 위한 것으로서 기술되고 청구된 기술 범위를 임의의 방식으로 제한하지 않는다. 제공된 모든 부는 달리 명시하지 않는 한 중량부이다. 적용가능한 경우, 본 기술의 구체예를 실행하기 위해 적합한 상표명 화합물이 포함될 수 있다.

<113> 실시예 1A 내지 1D

<114> 실시예 1A 내지 1D를 개개의 표에서 기술되고 지시된 바와 같이 제조하였다. 실시예 1A에서는 사슬 종결 리간드로서 페놀을 사용하고, 리간드를 폴리머의 전체 조성의 5 중량% 미만으로 첨가하였다. 실시예 1B에서는 동일한 리간드 분자를 사용하였고, 이러한 경우에 말단기를 에틸페닐글리시데이트로 치환하고, 비스페놀 A의 양을 폴리머 업그라이드 반응이 완료된 이후 아민 캡핑 단계 이전에 동일한 당량의 미반응된 에폭시가 잔류하도록 증가시켰다. 실시예 1C에서, 캡핑기의 절반을 에틸페닐글리시데이트로 치환하고, 나머지 절반을 에틸-4-히드록시벤조에이트로 치환하였다. 다시 폴리머 업그라이드 반응이 완료된 후에 동일한 당량의 미반응된 에폭시를 잔류시키기 위해 비스페놀 A와 액체 에폭시를 조정하였다. 실시예 1D에서, 캡핑기를 에틸 4-히드록시벤조에이트로 치환하였다.

<115> 반응 생성물을 에멀전 1A 내지 1D로서 수중에 에멀전화시켰다. 추가적으로, 안료 페이스트로서 공지된 안료-함

유 조성물을 사용하였다. 이러한 실시예에서, 금속 촉매를 안료 페이스트에 도입시키고, 금속 촉매를 함유한 안료 페이스트를 에멀전에 도입하여 전기코트 욕(electrocoat bath)을 제조하고, 여기서 금속 촉매를 히드록시-작용성 막형성 물질과 착물화시킨다.

<116> 에멀전 실시예 1A

<117> 하기 물질들을 가열 맨틀(heating mantle)이 결합된 5L 플라스크에서 조합하였다:

<118> 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르 (DGEBA), (652.05 g, 6.4 eq. 에폭시),

<119> 비스페놀 A (BPA), (148.27g, 2.0 eq. OH),

<120> 페놀,

<121> 에틸 페닐글리시데이트 (34.14 g, 0.3 eq), 및

<122> 부톡시프로판올 (25.16 g)

<123> 교반하면서, 온도를 125℃로 상승시켰다. 이후에, 트리페닐 포스핀 (1.16 g)을 첨가하고, 발열을 기록하였다 (189℃). 혼합물을 이후 132℃로 냉각시키고, 에폭시 당 중량(weight per epoxide; WPE) 측정(타겟 = 525 +/- 25)을 수행하였으며, 이는 550이었다. 82℃로 냉각시키고, 가열 맨틀을 제거한 후에, 92.24 g의 Synfac 8009 (가소제)를 첨가하고, 1.10 eq. N의 2차 아민의 혼합물을 도입하고, 발열을 기록하였다(105℃). 혼합물을 발열에 도달한 후에 추가 30분 동안 교반하였다. 30분 동안 교반한 후에, 3-디메틸아미노프로필아민을 105℃에서 첨가하고(30.46 g, 0.55 eq.), 발열을 기록하였다(142℃). 혼합물을 추가 1시간 동안 교반하였다. 가교제 (491.40 g)를 첨가하였다. 가교제는 폴리머 MDI 및 일작용성 알코올을 기초로 한 블로킹된 이소시아네이트이다.

<124> 균질한 혼합물을 달성한 후에, 수지와 가교제 배합물을 일정한 교반하에서 증류수(1152 g)와 포름산 (88%) (15.57 g)의 산/물 혼합물에 첨가하였다. 모든 성분들을 금속 스패틀라를 이용하여 철저히 혼합한 후에, 물 (1142 g)을 첨가하여 고형물을 추가로 감소시켰다. 흐름-첨가제 패키지 (94 g)를 산 혼합물에 첨가하였다. 상기 사용된 여러 용매를 포함한 모든 원료 물질은 산업 등급이며, 추가로 정제하지 않았다.

<125> 에멀전 실시예 1B

<126> 하기 물질을 가열 맨틀이 결합된 5L 플라스크에서 조합하였다:

<127> 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, DGEBA, (619.45 g, 6.4 eq. 에폭시),

<128> 비스페놀 A, BPA, (258.24 g, 2.2 eq. OH),

<129> 에틸 페닐글리시데이트 (108.12 g, 1.0 eq), 및

<130> 부톡시프로판올 (23.90 g)

<131> 교반하면서, 온도를 125℃로 상승시켰다. 이후에, 트리페닐 포스핀 (1.16 g)을 첨가하고, 발열을 기록하였다 (189℃). 혼합물을 이후 132℃로 냉각시키고, WPE 측정 (타겟 = 620 +/- 25)을 수행하였으며, 이는 605였다. 82℃로 냉각시키고, 가열 맨틀을 제거한 후에, 87.63 g의 Synfac 8009 (가소제)를 첨가하고, 1.10 eq. N의 2차 아민의 혼합물을 도입하고, 발열을 기록하였다 (105℃). 혼합물을 발열에 도달한 후에 추가 30분 동안 교반하였다. 30분 동안 교반한 후에, 3-디메틸아미노프로필아민을 107℃에서 첨가하고 (28.93 g, 0.55 eq.), 발열을 기록하였다 (145℃). 혼합물을 추가 1시간 동안 교반하였다. 가교제 (466.83 g)를 첨가하였다. 가교제는 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르와 같은 일작용성 알코올 및 폴리머 MDI를 기초로 한 블로킹된 이소시아네이트이다. 균질한 혼합물을 달성한 후에, 수지와 가교제의 배합물을 일정한 교반하에서 증류수 (1152 g) 및 포름산 (88%) (28.93 g)의 산/물 혼합물에 첨가하였다. 금속 스패틀라를 이용하여 모든 성분들을 철저히 혼합한 후에, 물 (1085 g)을 첨가하여 고형물을 추가로 감소시켰다. 흐름-첨가제 패키지 (89.3 g)를 산 혼합물에 첨가하였다. 상기 사용된 여러 용매를 포함한 모든 원료 물질은 산업 등급이었으며, 추가로 정제하지 않았다.

<132> 에멀전 실시예 1C

<133> 하기 물질을 가열 맨틀이 결합된 5L 플라스크에서 조합하였다:

<134> 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, DGEBA, (619.45 g, 6.4 eq. 에폭시),

- <135> 비스페놀 A1 BPA, (258.24 g, 2.2 eq. OH),
- <136> 에틸 페닐글리시데이트 (54.06 g, 0.5 eq),
- <137> 에틸 4-히드록시벤조에이트 (42.73 g, 0.5 eq.) 및
- <138> 부톡시프로판올 (23.90 g)
- <139> 교반하면서, 온도를 125℃로 상승시켰다. 이후, 트리페닐 포스핀 (1.16 g)을 첨가하고, 발열을 기록하였다 (183℃). 혼합물을 이후 132℃로 냉각시키고, WPE 측정 (타겟 = 600 +/- 25)을 수행하였으며, 이는 605이었다. 82℃로 냉각시키고, 가열 멘틀을 제거한 후에, 87.63 g의 Synfac 8009 (가소제)를 첨가하고, 1.10 eq. N의 2차 아민의 혼합물을 도입하고, 발열을 기록하였다 (105℃). 혼합물을 발열에 도달한 후에 추가 30분 동안 교반하였다. 30분 동안 교반한 후에, 3-디메틸아미노프로필아민을 107℃에서 첨가하고 (28.93 g, 0.55 eq.), 발열을 기록하였다 (145℃). 혼합물을 추가 1시간 동안 교반하였다. 가교제 (466.83 g)를 첨가하였다. 가교제는 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르와 같은 일작용성 알코올 및 폴리머 MDI를 기초로 한 블로킹된 이소시아네이트이다. 균질한 혼합물을 달성한 후에, 수지와 가교제 배합물을 일정한 교반하에서, 증류수 (1152 g) 및 포름산 (88%) (28.93 g)의 산/물 혼합물에 첨가하였다. 금속 스페툴라를 이용하여 모든 성분들을 철저히 혼합한 후에, 물 (1085 g)을 첨가하여 고형물을 추가로 감소시켰다. 흐름-첨가제 패키지 (89.3 g)를 산 혼합물에 첨가하였다. 상기 사용된 여러 용매를 포함한 모든 원료 물질은 산업 등급이며, 추가로 정제하지 않았다.
- <140>

에멀전 실시예 1D
- <141> 하기 물질을 가열 멘틀이 결합된 5L 플라스크에서 조합하였다:
- <142> 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, DGEBA, (619.45 g, 6.4 eq. 에폭시),
- <143> 비스페놀 A, BPA, (140.86 g, 1.2 eq. OH),
- <144> 에틸 4-히드록시벤조에이트 (85.46 g, 0.5 eq.) 및
- <145> 부톡시프로판올 (23.90 g)
- <146> 교반하면서, 온도를 125℃로 상승시켰다. 이후에, 트리페닐 포스핀 (1.10 g)을 첨가하고, 발열을 기록하였다 (185℃). 혼합물을 이후 132℃로 냉각시키고, WPE 측정 (타겟 = 560 +/- 25)을 수행하였으며, 이는 550이었다. 82℃로 냉각시키고, 가열 멘틀을 제거한 후에, 87.63 g의 Synfac 8009 (가소제)를 첨가하고, 발열을 기록하였다 (107℃). 혼합물을 발열이 도달한 후에 추가 30분 동안 교반하였다. 30분 동안 교반한 후에, 3-디메틸아미노프로필아민을 107℃에서 첨가하고 (28.93 g, 0.55 eq.), 발열을 기록하였다 (145℃). 혼합물을 추가 1시간 동안 교반하였다. 가교제 (466.83 g)를 첨가하였다. 가교제는 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르와 같은 일작용성 알코올 및 폴리머 MDI를 기초로 한 블로킹된 이소시아네이트이다. 균질한 혼합물을 달성한 후에, 수지와 가교제 배합물을 일정한 교반하에서, 증류수 (1152 g) 및 포름산 (88%) (28.93 g)의 산/물 혼합물에 첨가하였다. 금속 스페툴라를 이용하여 모든 성분들을 철저히 혼합한 후에, 물(1085 g)을 첨가하여 고형물을 추가로 감소시켰다. 흐름-첨가제 패키지 (89.3 g)를 산 혼합물에 첨가하였다. 상기 사용된 여러 용매를 포함한 모든 원료 물질은 산업 등급이었으며, 추가로 정제하지 않았다.
- <147> 전착 포물레이션(electrodeposition formulation) 실시예 1A 내지 1D에서 사용된 페이스트를 미국특허 6,951,602 (Reuter et al.)에 기재된 바와 같이 제조하였으며, 이는 본원에 참고문헌으로 포함된다.
- <148> 안료 페이스트의 제조
- <149> 3차 암모늄 기를 갖는 그라인딩 수지(grinding resin) 용액의 제조: EP 0 505 445 B1, 실시예 1.3에 따라, 제 1 단계에서, 스테인레스 스틸 반응 용기에서, 4부의 트리페닐포스핀의 존재하에 2598 부의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 (에폭시 당량 (EEW) 188 g/eq), 787부의 비스페놀 A, 603부의 도데실페놀 및 206부의 부틸 글리콜을 130℃에서, 865 g/eq의 EEW에 도달할 때까지 반응시켜 수성 유기 그라인딩 수지 용액을 제조하였다. 냉각 과정에서, 배치를 849부의 부틸 글리콜 및 1534부의 D.E.R.® 732 (폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, DOW Chemical, USA)로 희석시키고, 90℃에서 266부의 2,2'-아미노에톡시에탄올 및 212부의 N,N-디메틸아미노프로필아민과 추가로 반응시켰다. 2시간 후에, 수지 용액의 점도는 일정하였다 (5.3 dPa.s; Solvenon® PM (메톡시프로판올, BASF/Germany) 중 40%; 23℃에서 콘 및 플레이트 점도계). 이를 1512부의 부틸 글리콜로 희석시키고, 염기 기를 201부의 빙초산으로 일부 중화시키고, 생성물을 1228부의 증류수로 추가로 희석시키고, 배출하였다. 이는 60% 강도의 수성-유기 수지 용액을 제공하고, 10% 희석액은 6.0의 pH를 갖는다. 수지 용액을 페이스트 제

조를 위해 직접 이용하였다.

<150> 안료 페이스트의 제조: 이러한 목적을 위하여, 먼저 1897부의 물 및 1750부의 상기 기술된 그라인딩 수지 용액 으로부터 사전혼합물(premix)을 제조하였다. 이후 21부의 Disperbyk® 110 (Byk-Chemie GmbH/Germany), 14부의 Lanco Wax® PE W 1555 (Langer & Co./Germany), 42부의 카본 블랙, 420부의 알루미늄 히드로실리케이트 ASP 200 (Langer & Co./Germany), 2667부의 티탄 디산화물 TI-PURE® R 900 (DuPont, USA) 및 189부의 디-n-부틸주석 산화물을 첨가하였다. 혼합물을 고속 용해 교반기(high-speed dissolver stirrer)에서 30분 동안 사전 분산시켰다. 혼합물을 이후 작은 실험실 밀(small laboratory mill) (Motor Mini Mill, Eiger Engineering Ltd, Great Britain)에서 1 내지 1.5 시간 동안 12µm 이하의 헤그만 분말도(Hegmann fineness)로 분산시키고, 고형물 함량을 추가 물로 조정하였다. 분리-안정성 안료 페이스트 P1를 수득하였다. 고형물 함량: 60.0% (180 °C에서 1/2 h)

<151> 실시예 1A에 대한 전착 포물레이션

<152> 표 1: 실시예 1A 변수

<153> 욱 크기(그램)	2500
욕 % NV	19
욕 P/B	0.16
페이스트 P/B	3.1
페이스트 % NV	67.5
에멀전 % NV	44.1

<154> 페이스트의 그램	에멀전의 그램	물의 그램
128	880	1491

<155> 1-갤론 버킷에서 에멀전과 물을 일정하게 교반하면서 혼합하였다. 페이스트를 교반하면서 첨가하였다.

<156> 실시예 1B에 대한 전착 포물레이션

<157> 표 2: 실시예 1B 변수

<158> 욱 크기(그램)	2500
욕 % NV	19
욕 P/B	0.16
페이스트 P/B	3.1
페이스트 % NV	67.5
에멀전 % NV	27.1

<159> 페이스트의 그램	에멀전의 그램	물의 그램
128	1433	938

<160> 1-갤론 버킷에서 에멀전과 물을 일정하게 교반하면서 혼합하였다. 페이스트를 교반하면서 첨가하였다.

<161> 실시예 1C에 대한 전착 포물레이션

<162> 표 3: 실시예 1C 변수

<163> 욱 크기(그램)	2500
욕 % NV	19
욕 P/B	0.16
페이스트 P/B	3.1
페이스트 % NV	67.5
에멀전 % NV	32.8

<164>

페이스트의 그램	에멀전의 그램	물의 그램
128	1183	1187

<165> 1-갤론 버킷에서 에멀전과 물을 일정하게 교반하면서 혼합하였다. 페이스트를 교반하면서 첨가하였다.

<166> 실시예 1D에 대한 전착 포블레이션

<167> 표 4: 실시예 1D 변수

<168>

욕 크기(그램)	2500
욕 % NV	19
욕 P/B	0.16
페이스트 P/B	3.1
페이스트 % NV	67.5
에멀전 % NV	39.4

<169>

페이스트의 그램	에멀전의 그램	물의 그램
128	985	1385

<170> 1-갤론 버킷에서 에멀전과 물을 일정하게 교반하면서 혼합하였다. 페이스트를 교반하면서 첨가하였다.

<171> 실시예 1A 내지 1D로부터 제조된 코팅의 성질을 확인하기 위하여 형성된 실시예 1A 내지 1D의 수성 코팅 조성물로 시험 판넬을 제조하였다(하기에 상세히 기술됨). 시험은 MEK 더블 러브(Double Rub) 내용매성 시험 및 부식 시험을 포함하며; 이러한 시험들의 상세한 설명은 추가로 하기에 기재되어 있다. 두개의 타입의 판넬 기관을 이용하였다: 포스페이트 처리된 냉연 스틸(CRC) 판넬 및 베어 CRS(bare CRS). 모든 판넬은 4"×6" 치수를 가지고, ACT로부터 구입된 것이다. 판넬을 특정 시험에 따라, 대략 0.40 mil 및 0.80 mil의 막 두께(film build)로 전기코팅하였다.

<172> 전압이 막 두께에 얼마나 영향을 미치는지를 관찰하기 위하여 전압 래더(voltage ladder)를 제조하고, 3개의 상이한 베이킹 온도에서 두개의 상이한 기관에 대해 표로 나타내었다.

<173> 표 5: 실시예 1A, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	90.4	34	0.499	90.0	34	0.470	89.8	34	0.438
125	89.6	34	0.517	89.6	38	0.480	90.2	34	0.482
150	90.4	35	0.679	90.8	35	0.668	90.8	35	0.660
175	90.8	36	0.713	91	36	0.695	91.6	35	0.720
200	90.8	39	0.781	90.8	38	0.755	90.6	39	0.736
225	90.6	40	0.846	90.2	40	0.797	90.6	40	0.798
250	90.6	43	0.942	91	44	0.943	90.8	43	0.884

<174> 표 6: 실시예 1A, 베어 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	89.8	46	0.792	90.0	46	0.766	90.4	47	0.766
125	89.6	48	0.955	90.0	49	0.963	90.2	49	0.963
150	91.2	45	1.018	92.0	45	0.957	92.4	44	0.922
175	91.8	47	1.078	93.0	47	1.002	92.8	47	0.978
200	90.4	47	1.009	90.8	48	1.001	90.6	48	0.986
225	90.2	47	1.025	90.8	48	1.008	90.6	48	0.948
250	91.0	51	1.135	91.4	50	1.073	90.8	50	1.047

<177>

표 7: 실시예 1B, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	90.0	39	0.157	90.0	39	0.167	90.0	39	0.131
125	89.8	41	0.179	89.6	40	0.189	89.6	40	0.151
150	89.6	41	0.235	89.6	42	0.235	89.8	42	0.229
175	90.4	44	0.288	89.8	44	0.302	90.0	44	0.288
200	89	49	0.461	89.6	43	0.321	90.0	44	0.287
225	90.4	46	0.398	90.2	46	0.374	90.8	46	0.379
250	90.1	48	0.453	90.4	48	0.448	90.6	48	0.393

<178>

<179>

표 8: 실시예 1B, 베어 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	90.2	-	0.283	90.4	-	0.277	90.6	-	0.261
125	89.6	50	0.303	89.4	51	0.299	89.6	51	0.244
150	90.2	53	0.342	90.6	53	0.312	90.8	52	0.311
175	-	-	0.407	-	-	0.381	-	-	0.355
200	90.4	54	0.454	91.0	54	0.422	90.2	54	0.381
225	90.2	55	0.474	90.8	55	0.431	90.8	55	0.468
250	90.6	62	0.538	91.0	56	0.501	91.2	57	0.501

<180>

<181>

표 9: 실시예 1C, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	90.6	44	0.179	90.4	46	0.157	90.4	45	0.125
125	89.8	46	0.148	89.6	45	0.136	89.6	44	0.116
150	90.2	44	0.171	90.4	44	0.157	90.2	45	0.171
175	90.2	45	0.228	90.4	45	0.222	90.0	45	0.189
200	90.2	46	0.238	90.0	46	0.267	90.4	46	0.252
225	90.8	52	0.399	90.4	50	0.337	90.0	51	0.361
250	89.8	63	0.742	91.0	63	0.405	92.6	57	0.459

<182>

<183>

표 10: 실시예 1C, 베어 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	90.0	51	0.201	90.0	51	0.174	90.0	51	0.156
125	89.6	53	0.239	90.0	53	0.279	90.0	55	0.181
150	90.4	57	0.345	90.4	57	0.331	90.6	56	0.312
175	89.8	56	0.379	90.4	56	0.363	90.8	58	0.351
200	90.4	60	0.455	90.4	60	0.401	90.4	60	0.387
225	90.4	62	0.487	89.6	68	0.690	90.4	68	0.483
250	90.6	71	0.757	91.8	70	0.757	94.0	68	0.680

<184>

<185>

표 11 : 실시예 1D, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	육 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	89.5	34	0.230	89.5	34	0.201	89.5	34	0.210
125	90.0	38	0.275	90.1	38	0.249	90.3	38	0.270
150	90.3	-	0.313	90.3	-	0.301	90.2	40	0.321
175	90.1	41	0.370	90.3	-	0.298	90.1	43	0.361
200	89.7	43	0.405	90.0	43	0.382	90.2	44	0.423
225	90.1	44	0.462	90.5	44	0.445	90.3	-	0.427
250	89.0	44	0.806	90.0	44	0.463	90.3	44	0.506
300	90.5	50	0.675	90.7	50	0.624	90.3	51	0.638

<186>

<187> 표 12: 실시예 1D, 베어 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)	욕 온도 °F	에너지 소비 (couls)	막 두께 (mils)
100	89.7	39	0.336	89.8	41	0.297	89.9	40	0.302
125	90.4	42	0.403	90.3	41	0.391	90.2	41	0.380
150	90.1	43	0.497	90.2	44	0.455	90.1	43	0.450
175	90.3	45	0.504	90.1	45	0.510	90.3	49	0.502
200	90.3	49	0.511	90.4	47	0.461	90.5	47	0.482
225	90.0	49	0.539	90.3	49	0.519	89.9	50	0.573
250	90.4	54	0.577	90.4	54	0.549	90.7	50	0.635
300	90.3	57	0.716	89.7	56	0.669	90.7	58	0.713

<188>

<189> MEK 더블 러브(Double Rub) 내용매성 시험:

<190> 경화를 평가하기 위한 초기 스크리닝 도구(initial screening tool)로서, 메틸 에틸 케톤(MEK) 더블 러브를 수행하였다. 판넬은 아연 포스페이트 처리되거나 되지 않은 CRS이며, 코팅 조성물이 도포되고 경화된 코팅을 형성시키기 위해 다양한 시간 및 온도에서 경화되었다.

<191> MEK로 적셔지고 검지 손가락 돌레에 둘러싸여진 한 조각의 투명한 무명(cheese cloth)을 이용하여, 총 25 및 50 회의 더블 러브를 약한 압력을 이용하여 수행하였다. 더블 러브 후에, 판넬의 등급을 나누었다: 0 (변화되지 않음), 1 (약간 변화함), 3 (중간정도의 변화), 및 5 (심각한 변화 - 금속 노출, 실패).

<192> 실시예 1A 내지 1D의 MEK 더블 러브 내용매성 시험에 대한 전체 데이터는 표 13 내지 표 20에 나타내었다. 비교를 위한 상업적 코팅 조성물, CathoGuard® 500 (BASF Corp.)에 대한 데이터는 표 21에 나타내었다. MEK 데이터 이외에, 표는 또한 60° 각에서 측정된 광택 데이터를 포함한다.

<193> 표 13: 실시예 1A, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	5	5	100.0	1	2	97.2	0	1	94.6
125	5	5	98.3	1	2	91.5	0	0	100.8
150	3	3	99.6	1	1	99.9	0	0	91.3
175	3	3	98.8	1	1	101.7	0	0	98.7
200	3	3	100.3	1	1	101.1	0	1	96.6
225	3	3	99.8	1	1	99.5	0	1	91.5
250	3	3	98.1	1	2	93.5	0	1	83.5

<194>

<195> 표 14: 실시예 1A, 베어 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	2	3	98.7	1	1	99.9	0	1	97.9
125	2	3	97.0	1	1	99.8	0	0	95.2
150	2	3	96.2	1	1	100.5	0	0	95.6
175	2	3	99.7	1	1	98.4	0	0	95.4
200	2	3	101.1	1	1	97.2	0	0	95.2
225	2	3	98.6	1	1	95.0	0	0	88.5
250	2	3	97.8	1	1	92.6	-	-	-

<196>

<197> 표 15: 실시예 1B, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

전압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	5	5	99.6	5	5	94.0	1	1	78.3
125	5	5	97.5	4	4	92.0	0	1	79.7
150	5	5	98.5	4	5	91.5	0	1	80.6
175	5	5	97.1	3	4	91.5	0	1	86.1
200	5	5	98.6	4	5	93.7	0	1	87.2
225	5	5	100.0	3	3	99.1	1	1	87.4
250	5	5	99.5	2	2	99.8	0	1	96.7
300	2	3	90.0	-	-	-	-	-	-

<198>

<199>

표 16: 실시예 1B, 베어 CRS 판넬

진압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	5	5	98.6	2	3	94.7	1	2	90.7
125	5	5	98.5	2	3	94.0	1	1	87.3
150	5	5	98.6	2	3	93.0	1	1	87.1
175	5	5	99.4	2	2	96.2	0	1	88.1
200	5	5	100.0	1	2	96.5	-	-	-
225	4	5	99.4	1	2	93.8	0	0	93.0
250	4	4	94.9	1	2	97.7	0	0	90.2

<200>

<201>

표 17: 실시예 1C, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

진압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	5	5	98.4	4	5	85.1	4	5	81.5
125	5	5	88.6	5	5	86.8	2	3	79.2
150	-	-	-	4	5	91.4	2	3	82.0
175	5	5	97.9	4	4	90.8	1	2	75.4
200	5	5	99.2	3	4	90.7	0	0	74.4
225	4	5	99.4	2	2	85.5	0	0	74.5
250	4	4	98.5	2	2	96.3	0	0	76.7

<202>

<203>

표 18: 실시예 1C, 베어 CRS 판넬

진압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	5	5	96.7	2	3	84.0	2	3	79.9
125	5	5	99.9	2	3	79.8	0	1	80.5
150	5	5	98.6	2	3	96.4	0	1	89.3
175	5	5	100	2	3	96.1	0	0	85.0
200	5	5	95.7	0	1	92.3	0	0	81.5
225	5	5	95.0	0	1	94.0	0	0	96.6
250	5	5	98.8	1	1	95.0	0	0	87.0

<204>

<205>

표 19: 실시예 1D, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

진압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	4	5	80.8	1	2	84.3	0	1	70.5
125	4	4	91.0	0	1	80.4	0	0	66.3
150	4	4	86.1	0	0	72.3	0	0	65.8
175	3	4	89.2	0	1	73	0	0	69.2
200	3	4	94.2	1	2	82.7	0	0	69.7
225	2	3	97.4	0	0	93.5	0	0	81.7
250	2	2	92.9	0	0	52.4	-	-	-
300	-	-	-	0	0	76.1	0	0	71.4

<206>

<207>

표 20: 실시예 1D, 베어 CRS 판넬

진압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
100	4	4	95.9	1	2	86.2	0	0	81.4
125	4	4	99.4	0	1	85.9	0	0	77.5
150	4	4	87.8	0	1	86.9	0	0	77.7
175	1	2	92.5	0	1	85.8	0	0	82.7
200	1	2	96.7	0	1	85.8	0	0	81.8
225	1	2	95.3	0	1	82.5	0	0	71.2
250	1	2	94.8	0	0	83.8	0	0	85.5
300	1	2	93.7	0	0	96.3	0	0	74.8

<208>

<209>

표 21: 대조군 Cathogard 500, 포스페이트 처리된 CRS 판넬

진압 (볼트)	@ 300 °F 베이킹			@ 325 °F 베이킹			@ 350 °F 베이킹		
	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택	MEK 25 러브	MEK 50 러브	광택
150	5	5	92.3	4	5	98.0	0	1	83.4

<210>

- <211> 부식 시험 (더블 스캐프(Double Scab)):
- <212> 베어 CRS 판넬을 실시예 1A 내지 1D의 우레탄 코팅 조성물로 코팅하여 대략 0.4 mil의 우레탄 코팅을 제조하였다; 세개의 판넬을 각 실시예에 대해 및 각 온도에서 코팅하였다. 이러한 판넬들을 대략 300°F, 325°F 및 350°F에서 대략 20분 동안 경화시켰다.
- <213> 코팅 후에, 각 판넬을 "X" 모양을 갖는 스캐프(scab)으로 선을 그었다. 초기 접착성 및 쇼트 블라스트(shot blast)를 부식 시험에서 생략하였다. 시험 중 판넬을 화요일에서 금요일 중 임의의 평일에 배치시킴으로써 일일 시험 순서 및 시험 사이클을 수행하였다. 총 25회의 시험 사이클을 수행하였으며, 각 사이클은 하루와 동일하다. 먼저 각 판넬을 60°C의 오븐 온도로 60분 베이킹시키고, 30분 동안 점진적으로 냉각시킴으로써 사이클을 개시하였다. 먼저 각 판넬을 5 중량% NaCl 수용액에 15분 동안 위치시키고 주변 온도에서 75분 동안 건조시킴으로써 시험의 염 함침 및 습도 분배(humidity portion)를 수행하였다. 이를 1주일에 한번씩 수행하였다. 함침 후에, 판넬을 60°C로 셋팅된 습도 캐비닛 (85% 습도)에 22.5 시간 동안 위치시켰다. 주말에, 판넬을 습도 캐비닛에 위치시켰다. 36일, 25 사이클 후에, 판넬을 시험으로부터 제거하고, 완전히 세정하고, 금속 스펙트럼으로 스캔하여 임의의 벗겨진 페인트를 제거하였다. 이후 캘리퍼를 이용하고 각 스캐프 측면에 따라 무작위 측정을 수행하여 평균 부식 직경을 얻었으며, 이는 동일한 조건하에서 모두 세개의 상이한 판넬에서 수행되었다.
- <214> 부식 시험의 결과는 도 1에 나타내었다.
- <215> 실시예 2
- <216> 비이온성 금속 배위 구조물을 포함한 전착가능한 아크릴 코팅 조성물
- <217> 양이온화된 수지 (성분 A)의 제조: (1) 교반기, 온도계, 질소 유입구 및 환류 콘덴서가 장착된 플라스크에 541부의 부틸 셀로솔브(cellosolve)를 채우고, 교반하면서 120°C로 가열하였다. 온도를 유지시키면서, 하기 화합물들의 혼합물을 3시간에 걸쳐 적가하였다: 스티렌 (484 부); 2-알릴옥시테트라히드로피란 (26 부); 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (340 부); n-부틸 아크릴레이트 (114 부); "FM-3" (113 부) (FM-3는 Daicel Chemical Industries의 제품으로서, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트에 ε-카프로락톤을 첨가함으로써 제조된 히드록실-함유 중합가능한 불포화된 화합물이다); 아크릴산 (57 부); 및 아조이소부티로니트릴 (68 부).
- <218> 적가를 완료한 후에, 얻어진 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 유지시켰다. 11.3부의 아조이소부티로니트릴 및 85부의 부틸 셀로솔브의 얻어진 혼합물을 1시간에 걸쳐 적가하였다. 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 유지시켜, 63%의 고형물 함량을 갖는 카복실- 및 히드록실-함유 아크릴 폴리머 용액을 수득하였다. 폴리머는 약 40 mg KOH/g의 산가, 약 140 KOH/g의 히드록실가, 및 약 13,000의 수평균분자량을 갖는다.
- <219> (2) 교반기, 온도계, 질소 유입구 및 환류 콘덴서가 장착된 플라스크에, 1,000부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트를 위치시키고, 50°C에서 용해시켰다. 동일한 온도에서, 750부의 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르를 첨가하고, 고형물 중 이소시아네이트 함량이 5.76%가 될때까지 반응시켜, 일부 블로킹된 이소시아네이트 화합물을 수득하였다.
- <220> (3) 교반기, 온도계, 질소 유입구 및 환류 콘덴서가 장착된 플라스크에 272부의 비스페놀 A, 815부의 185의 에폭시 당량을 갖는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르-타입 에폭시 수지, 및 0.25부의 테트라에틸암모늄 브로마이드를 채웠다. 반응 생성물의 에폭시 당량이 570이 될 때까지 150°C에서 반응시켰다. 반응 혼합물을 120°C로 냉각시킨 후에, 440부의, (2)에서 얻어진 일부 블로킹된 이소시아네이트 화합물을 첨가하고, 110°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 이후에, 200부의 부틸 셀로솔브, 650부의 63%의 고형물 함량을 갖는 상기 아크릴 폴리머 용액, 및 160부의 디에탄올아민을 첨가하였다. 에폭시기가 잔류하지 않을 때까지 110°C에서 반응시켰다. 혼합물을 375부의 부틸 셀로솔브로 희석시켜, 72%의 고형물 함량을 갖는 히드록실- 및 아미노-함유 아크릴 수지 용액을 수득하였다. 양이온성 기의 도입 전의 수지는 약 700의 에폭시 당량, 약 80 mg KOH/g의 히드록실가, 및 약 2,500의 수평균분자량을 갖는다.
- <221> 아크릴 수지 (성분 B)의 제조: 부틸 셀로솔브 (n-부톡시에탄올) (184 부)를 130°C로 가열하고, 하기 화합물들의 혼합물을 3시간에 걸쳐 적가하였다: 스티렌 (296 부); 2-알릴옥시테트라히드로피란 (16 부); 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 (216 부); "FM-3" (192 부); 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (80 부); 및 아조부티로니트릴 (40 부).
- <222> 반응 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 동안 에이징시키고, 이후 8부의 아조비스디메틸발레로니트릴 및 56부의 메틸 이소부틸 케톤의 혼합된 용액을 동일한 온도에서 1시간 동안 적가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서

1시간 동안 추가로 에이징시키고, 부틸 셀로솔브로 희석시켜, 70%의 고형물 함량을 갖는 히드록실- 및 아미노-함유 아크릴 수지를 수득하였다. 얻어진 수지는 약 15,000의 수평균분자량, 약 145 mg KOH/g의 히드록실가, 및 약 36 mg KOH/g의 아민가를 갖는다.

- <223> 이소시아네이트 가교제 (성분 C)의 제조: 268부의 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르를 50℃에서 250부의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트에 적가하고, 자유 이소시아네이트 기가 잔류하지 않을 때까지 80℃에서 반응시켰다. 이에 따라 전부 블로킹된 폴리이소시아네이트 화합물을 수득하였다.
- <224> 양이온성 수지 (성분 A) (88 부); 아크릴 수지 (성분 B) (12 부); 및 이소시아네이트 가교제 (성분 C) (7 부)를 혼합하여 양이온성 전착 코팅 조성물을 제조하였다. 혼합물을 0.3 당량의 아세트산으로 중화시키고, 물로 희석시켜 20%의 고형물 함량을 갖는 양이온성 전착 코팅 조성물을 수득하였다.
- <225> 양이온성 전착 코팅이 조성물을 28℃의 욕 온도에서 아연 포스페이트 냉연 스틸 판넬 상에 코팅하여 경화시에 약 20 내지 25 μm 의 두께를 갖는 전착 코팅 막을 형성시켰다. 코팅 막을 160℃에서 10분 동안 가열하여 경화시켰다.
- <226> 기술의 설명은 주로 본래 예시적인 것으로서, 이에 따라 본 발명의 요점으로부터 벗어나지 않는 변형은 본 발명의 범위내에 존재하는 것으로 의도되지 않는다. 이러한 변형은 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않는 것으로 여겨진다.

도면

도면1

