(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09D 17/00

(45) 공고일자 2005년01월31일
(11) 등록번호 10-0348370
(24) 등록일자 2002년07월29일

(21) 출원번호 10-1995-0053034
(22) 출원일자 1995년12월20일

(65) 공개번호 10-1996-0022892
(43) 공개일자 1996년07월18일

(30) 우선권주장 08/360502 1994년12월21일 미국(US)

(73) 특허권자 바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07828-1234 마운트 올리브 노스 콘티넨탈 드라이브 3000

(72) 발명자 클린트 더블유. 카펜터
미합중국, 미시간, 로얄 오크, 매그놀리아 애비뉴 616

티모시 에스. 디셈버
미합중국, 미시간, 로체스터 힐즈, 파크랜드 546

윌리엄 하디간
미합중국, 미시간, 윌리엄스톤, 사우스 세다 316

(74) 대리인 나영환
이상섭

심사관 : 김성수

(54) 음극전기코트조성물에사용하기에적합한1차아민작용성기를함유한안료분산제

요약

본 발명은 수계 코팅 조성물, 구체적으로 음극계 전기코트 조성물에서 안료용 분산제로서 유용한 화합물에 관한 것이다. 상기 화합물은 안료-상호 작용성 치환체와 안정화 치환체를 갖는 아크릴계 주쇄를 포함한다. 상기 안료-상호작용성 치환체는 하나이상의 일차 아미노기를 가진다. 상기 안정화 치환체는 알콕시-말단화 폴리알킬렌 옥사이드 구조물을 가진다. 상기 분산제는 전기코트 코팅 조성물을 제조하는데 유용하다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1차 아민 작용성 안료 분산제에 관한 것으로, 구체적으로는 전기코트(electrocoat) 코팅 조성물에 상기 분산제를 사용하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 전기코트 코팅 조성물에서 분산 안료로 유용한 화합물에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 분산제 화합물은 전기코트 코팅 조성물에 유기 또는 무기 안료를 분산시키기 위해 사용할 수 있다. 또한, 본 발명은 본발명의 전기코트 조성물을 사용하여 기재를 코팅하는 방법 및 이렇게 형성된 코팅된 물품을 제공한다.

전기코팅, 또는 전착 코팅법은 전기적으로 전도성인 기재에 중합성 코팅을 도포하기 위한 분야에서 널리 사용되어 왔다. 전기코트법에서, 코팅하고자 하는 기재를 전기 전지에서 하나의 전극으로 사용하여 전류를 수성욕에 통과시키므로써 기재상에 코팅이 부착되도록 하였다. 전기코트 조성물 및 이 방법의 장점중 하나는 코팅 조성물이 균일하게 도포되고, 기재의 형상 또는 구조에 무관하게 각종 금속계 기재상에 연속층을 형성한다는 것이다. 상기 코팅은 자동차 차체 같이 불규칙한 표면을 갖는 기재상에 방청 코팅으로 도포된다는 점에서 특히 유리하다. 금속계 기재 의 모든 부분에 대하여 평탄하고, 연속적인 코팅층은 최대의 방청 효과를 제공한다.

전기코트욕은 통상 이온성 안정화제를 갖는 아크릴 또는 에폭시 수지와 같은 주 필름 형성 수지의 수성 분산제를 포함한다. 견고한 전기코트 코팅이 필요한 자동차 또는 산업 용도에 있어서, 전기코트 코팅 조성물은 경화성 조성물로 제제화된다. 일반적으로, 상기 경화성 조성물은 적당한 조건 하에서(예컨대 열을 가하는 조건) 주성분 수지상의 작용기와 반응할 수 있는 가교제를 전기코트욕에 포함시킴으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 주성분 수지는 적당한 경화 조건하에서 동일한 수지상에서 서로에 대해 반응성이 있는 1종 이상의 기를 갖는 자기 가교성 수지일 것이다.

안료는 장식 효과를 위해, 또한 전기코트가 하도로서 사용되는 일반적인 상황하에서, 조성물에 포함되어 코팅의 부식 보호 성능을 강화시킨다. 다른 경우로서, 안료는 전기코트욕의 안정성을 향상시킬 뿐만 아니라, 부착되고 경화된 코팅중에서 안료의 적당하고도 균일한 분산제를 얻기 위하여 안료가 전기코트욕에 잘 분산되는 것이 필수적 사항이다. 안료 분산제 분자를 필름에 경화시켜 경화된 코팅에서 최적 성능을 개발하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에, 분산제 분자는 주성분 수지 또는, 가교제가 존재하는 경우에는 가교제와 반응하는 1종 이상의 기를 보유하여야만 한다. 분산제 분자가 경화된 필름에 반응하는 경우에 필름의 결착성을 향상시킬뿐만 아니라, 분산제가 경화된 필름에서 감수성(water-sensitive) 가소제로서 작용하는 것을 방지한다.

본 발명의 분산제 화합물은 안료 상호 작용성 치환체 및 안정화 치환체를 갖는 중합성 아크릴계 주쇄를 갖는다. 안정화 치환체는 전기코트 조성물에 비이온성 안정화를 제공한다. 이제까지 분산제는 일반적으로 단지 이온적으로만 안정화되었다. 게다가, 이러한 분산제는 일반적으로 단량체성 화합물 또는 에폭시계 화합물을 가진다. 이러한 분산제의 예가 미국 특허 제3,947,339 호 (스테아릴 글리시딜 에테르와 N-메틸 에탄올아민의 반응 생성물인 양이온성 안료 분산제; 에폭시 당량이 500인 비스페놀 A의 폴리글리시딜 에테르와 디에틸아민의 반응 생성물인 안료 분산용 양이온성 수지; 및 안료 분산제로서 알킬 이미다졸린이 기재되어 있음); 미국 특허 제5,281,316호(에폭시 당량이 약 200인 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A, 2-에틸헥산올-반 캡핑된 톨루엔 디이소시아네이트로 제조된 안료 분쇄 전색제, 및 디메틸에탄올아민과 2-에틸 헥산올-반-캡핑된 톨루엔 디이소시아네이트를 반응시킴으로서 제조한 4차화제 (quaternizing agent)가 기재되어 있음), 미국 특허 제4,443,569호(안료를 분산하는데 사용한 에폭시-아크릴계 그래프트 공중합체가 기재되어 있음); 및 미국 특허 제4,769,400호(에폭시 당량이 약 890인 비스페놀 A를 주성분으로 하는 에폭시 수지와 디에탄올아민의 반응에 의해 제조된 분쇄 수지가 기재되어 있음)에 기술되어 있다.

이러한 방법은 종종 긴 작업 시간을 필요로 하며, 특히 전기코트욕에서 유기안료의 분산에 영향을 미치지 않는다. 본 발명의 조성물에 비해, 종래 기술의 분산제는 비교적 불량한 발색 및 안정성을 나타낸다. 또한, 안료 고형분:수지 고형분의 중량비(종종 안료:결합제 비율로 언급됨)는 종래 기술의 안료 페이스트 분산제 보 다 비교적 낮은 경향이 있다. 안료:결합제 비율이 높은 것이 제조 효율을 향상시키기 때문에 바람직하다. 게다가, 본 발명의 화합물은 분쇄 시간을 감소시키고, 안료 페이스트 분산제를 페인트 조성물에 혼입시 조성 범위가 더 커지는 중요하고도 놀라운 장점을 제공한다.

카펜터등의 미국 특허 제5,231,134호에는 음극 전기코팅 조성물용 안료 분산제를 개시하는 바, 상기 안료 분산제는 이소시아네이트기를 함유한 에틸렌계 불포화 단량체와 다른 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시키고, 이소시아네이트기를 폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르 및/또는 아미노 말단 폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르, 및 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 1개의 작용기와 하나 이상의 3차 아민기를 함유한 화합물과 단계적으로 또는 동시에 반응시키므로써 제조된다. 상기 특허의 발명은 본 발명과 마찬가지로 전기코트욕에 사용시 안료 침전물이 적고 안료 및 휘발성 유기물의 사용량을 감소시킬 수 있는 우수한 안료 페이스트 또는 안료 분산제를 제공한다.

그러나, 본 발명의 분산제는 코팅이 기재 상에 부착되고 경화되는 경우에 필름에 반응할 수 있기 때문에 종래 기술인 카펜터등의 분산제보다 더 장점을 가진다. 안료 분산제가 필름이 되는 반응은 최적의 필름 결착성, 물성, 및 내구성을 제공하기 때문에 바람직하다. 더욱이, 유기 안료는 종종 음이온성기를 보유하도록 표면-처리 된다. 본 발명은 전기코트욕에서 안료와 이온적으로 회합할 뿐만 아니라, 음이온 처리된 안료 입자와 결합되어 경화 도중 필름이 되는 성능을 가진다.

본 발명의 제1목적은 전기코트 코팅 조성물에서 안료용 분산제로서 유용한 화합물을 제공하는 것이다. 분산제 화합물은 아크릴계 주쇄와 아크릴계 주쇄상에 존재하는 안료 상호작용성 치환체 및 안정화 치환체를 가진다. 안료 상호작용성 치환체는 하나 이상의 1차 아미노기를 가진다. 안정화 치환체는 알콕시-말단화 폴리알킬렌 옥사이드 구조, $-D(CHR_1CH_2O-)_nR_2$를 가진다. D는 -O- 또는 $-NR_3-$에서 선택된 2가 라디칼이고, 식중 R_3는 수소 또는 탄소수 1 내지 12개의 알킬이다. R_1은 수소 또는 수소와 탄소수 1 내지 8개의 알킬의 혼합물이다. 따라서 안정화 치환체는 중합도 n이 정수 1 내지 1000인 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드/폴리알킬렌 옥사이드 공중합체를 포함한다. R_2는 탄소수 1 내지 30개의 알킬이다.

본 발명의 제2목적은 분산제 화합물로 안료를 분산시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 제 3 목적은 수 분산성, 전기적 부착성의 수성 분산제, 적어도 부분적으로 중화된 양이온성 수지와, 본 발명의 분산제 화합물 및 이 분산제 화합물에 분산되는 1종 이상의 안료를 포함하는 전기코트 코팅 조성물을 제공하는 것

이다.
본 발명의 제4목적은 본 발명의 전기코트 코팅 조성물로 기재를 코팅하는 방법과 부착된 코팅 조성물을 경화시켜 코팅된 물품을 제공하는 것이다.
본 발명의 화합물은 안료를 분산시키는 유효한 수단을 제공한다. 그 결과 예기치 못한 안정성을 얻을 수 있다. 본 발명의 화합물을 사용하는 이들 안료의 분산 용이성은 가공 시간을 감소시키고, 안료 페이스트를 형성하는 안료 농도를 증가시 킨다. 본 발명에 따라 형성된 안료 페이스트는 종래에 사용된 안료 페이스트에 비해 매우 저농도의 유기 용매 또는 공용매를 필요로 한다. 안료 페이스트내에서의 증가된 안료 농도 및 감소된 공용매의 배합은 코팅 조성물, 특히 저 함량의 휘발성 유기 화합물을 가진 코팅 조성물의 조성 범위를 더 크게 할 수 있다. 또한, 안료 페이스트내의 증가된 농도의 안료와 감소된 분쇄 시간은 제조 효율을 향상시키고, 안료 페이스트 분산제의 제조와 관련된 원가를 절감시킨다.
본 발명의 화합물은 유기 안료의 분산에 유리하게 작용한다. 이러한 장점은 전기코팅된 물품이 다른 코팅으로 오버코팅되지 않는 경우에 특히 중요하다. 이러한 경우에, 필름 결착성 및 내구성, 및 색상 스타일링은 크게 향상되었다.
본 발명의 코팅 조성물을 전기코팅법에 사용시, 함몰부 및 말단부를 비롯한 각종 부분의 금속 기재상에 매끈하고 연속성이 있는 코팅을 제공한다. 분산제가 필름에 반응하여 최적의 필름 결착성 및 물성을 가질 수 있다. 따라서, 코팅 조성물은 금속 기재, 특히 자동차 차체에 대하여 방청 하도 코팅으로서 매우 효과적이다. 또한, 분산제는 전기코트 조성물에 분산되기 어려운 대다수의 유기 안료를 분산시키는 데 효과적이다. 따라서, 본 발명의 코팅 조성물은 고 내구성의 착색 코팅에 특히 적합하다.
전기코팅 조성물에 유용한 안료 분산제 화합물은 1차 아미노 작용기를 가진 1종 이상의 안료 상호작용성 치환체 및 1종 이상의 폴리알킬렌 옥사이드계 안정화 치환체를 가진 아크릴계 주쇄를 포함한다. 분산제는 다른 방법으로도 형성될 수 있다. 바람직한 방법에 따라, 아크릴계 주쇄는 먼저 1종 이상의 단량체를 포함한 에 틸렌계 불포화 단량체 (i)를 아크릴계 주쇄상에 안료-상호작용성 치환체 및 안정화 치환체를 부가하기 위하여 중합반응후 사용되는 작용기와 반응시킴으로서 제조한다. 본 발명의 제2 방법은 안료-상호작용성 치환체 및/또는 안정화 치환체를 에틸렌계 불포화 단량체(i)와 예비 반응시켜 치환체-부가된 에틸렌계 불포화 단량체를 형성하는 것이다. 이어서, 치환체-부가된 단량체는 아크릴계 중합 반응물에 포함시켜 분산제 분자를 형성한다. 다른 반응도식에서, 안료-상호작용성 치환체 및/ 또는 안정화 치환체는 중합반응 도중 아크릴계 주쇄상에 반응할 수 있다.
치환체의 혼입 순서 또는 각각의 치환체를 혼입하는 방법은 중요하지 않다. 이들 치환체들은 동일한 작용기 또는 동일한 단량체(i)와 반응할 필요는 없다.
안료 상호작용성 치환체 및 안정화 치환체에 대하여 반응성이 있는 작용기를 지닌 단량체(i)는 산, 무수물, 에폭시, 또는 이소시아네이트 작용기를 가진다. 보다 바람직하게는, 단량체(i)는 무수물, 에폭시, 또는 이소시아네이트 작용기를 가진다. 하기의 특정한 바람직한 실시 태양에서, 단량체(i)는 이소시아네이트 작용기를 가진다.
단량체(i)가 산 또는 무수물 작용기를 갖는 경우에, 치환체 분자상의 히드록실과의 반응(중합 반응 전, 도중, 또는 후)은 아크릴계 주쇄와 치환체에 에스테르 결합을 생성한다. 유사하게, 치환체 분자상의 아민과의 반응은 아미드 결합을 생성한다. 적절한 산 및 무수물은 탄소수 3 내지 5개를 함유한 에틸렌계 불포화 모노카르복실산과 탄소수 4 내지 6개를 함유한 에틸렌계 불포화 디카르복실산 및 이들의 무수물이다. 대표적인 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 및 크로톤산: 푸마르산, 말레 산, 숙신산, 테트라히드로프탈산, 클로렌드산(chlorendic acid), 시트라콘산 및 이타콘산 및 무수물이 있다.
단량체(i)가 에폭시 작용기를 갖는 경우에, 치환체 분자상의 산과 반응하여 β-히드록시 에스테르 결합을 형성하거나, 또는 치환체 분자상의 아민과 반응하여 β-히드록시 아민 결합을 형성할 것이다. 치환체 분자가 히드록실 작용기를 갖는 경우에, 히드록실기는 먼저, 디카르복실산의 무수물과 반응하여 산-작용성 치환체를 형성한 다음, 아크릴계 주쇄상의 에폭시기와 반응하여 β-히드록실 에스테르 결합을 형성할 수 있다. 에폭시 작용기를 가진 대표적인 단량체(i)는 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 및 알릴 글리시딜 에테르 같은 불포화 산의 에폭시 글리시딜 에스테르이다.
단량체(i)가 이소시아네이트 작용기를 갖는 경우에, 치환체 분자상의 히드록실과 반응하여 우레탄 결합을 형성하거나, 또는 치환체 분자상의 아민과 반응하여 우레아 결합을 형성할 것이다. 적당한 에틸렌계 불포화 이소시아네이트 화합물의 예로는 이소시아나토에틸 메타크릴레이트, 이소시아나토에틸 아크릴레이트, 비닐 이소시아네이트, 이소프로펜일 이소시아네이트, 및 메타-이소프로펜일 -α,α-디메틸벤질 이소시아네이트가 있다. 메타-이소프로펜일-α,α-디메틸벤질 이소시아네이트는 미국, 뉴저지, 웨인에 소재한 아메리칸 시안아미드 컴패니에서 상표명 'TMI (메타) 불포화 지방족 이소시아네이트'로 시판되고 있으며, 아메리칸 시안아미드 컴패니의 공보 (공보 번호 제2-849 1/88) 에는 'TMI (메타) 불포화 지방족 이소시아네이트'라고 기술되어 있다.
아크릴계 중합체상에 남아있는 단량체(i)에서 임의의 미반응된 작용기는 가교 반응에 사용될 수 있거나, 또는 임의로, 화합물과 반응하여 잔류 작용기를 소비할 수 있다. 이러한 화합물의 예로는 모노- 또는 디아민 또는 모노- 또는 폴리올이 있다. 특정 화합물의 대표적인 예로는 이소프로필 아민, t-부틸 아민, 에틸렌 디아민, 부탄올, 이소프로판올, 및 1,6-헥산디올을 들수있다.
아크릴계 주쇄는 단량체(i)와 다른 에틸렌계 불포화 단량체의 반응에 의해 형성된다. 치환체 단량체(들)과 공중합체를 형성할 수 있는 적당한 기타 에틸렌계 불포화 단량체로는 탄소수 3 내지 5개를 함유한 α,β-에틸렌계 불포화 모노카르복실산의 에스테르 또는 니트릴 또는 아미드; 탄소수 4 내지 6개를 함유한 α,β-에틸렌계 불포화 디카르복실산의 에스테르; 방향족 및 복소환식의 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 비닐 아미드, 및 비닐 화합물을 들수있다. 대표적인 예로는 아크릴산 및 메타크릴산 아미드와 아미노알킬 아미드; 아크릴로 니트릴 및 메타크릴로니트릴; 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 구체적으로, 탄소수 1 내지 20개를 함유한 포화 지방족 알콜 및 지환족 알콜, 예컨대,

메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 2-에틸헥실 이소부틸, 이소프로필, 시클로헥실, 테트라히드로 푸르푸릴, 및 이소보르닐 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 뿐만 아니라, 히드록시 및 아민 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대, 히드록시에틸, 히드록실프로필, 및 히드록시부틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 및 N,N- 디메틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트 및 t-부틸아미노 에틸 (메타)아크릴레이트 같은 메타크릴산 또는 아크릴산의 아미노알킬 에스테르; 말레산 디메틸 에스테르 및 말레산 모노헥실 에 스테르 같은 푸마르산, 말레산, 및 아타콘산의 에스테르; 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 에틸 에테르, 및 비닐 에틸 케톤; 스티렌, α-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 및 2-비닐 피롤리돈을 들수있다.

공중합체는 자유 라디칼 중합반응, 양이온성 중합반응, 음이온성 중합반응과 같은 통상의 기술을 사용하여 회분식 또는 반-회분식 공정으로 제조할 수 있다. 예를들면, 중합반응은 자유 라디칼 공급원(예컨대 유기 과산화물 또는 아조 화합물)의 존재하에서, 회분식 공정의 경우에는 임의로 사슬 연장제의 존재하에서 괴상 또는 유기 용액에서 에틸렌계 불포화 단량체를 가열함으로써 제조할 수 있거나; 또는 단량체와 개시제(들)을 반 회분식 공정에서 제어된 속도로 가열된 반응기에 공급할 수 있다.

중합반응, 예컨대, 자유 라디칼 중합반응은 케톤, 에스테르, 글리콜 에테르, 방향족 탄화수소, 알칸, 시클릭 알칸, 또는 이들 용매의 혼합물과 같은 용매를 사용하는 용액에서 수행한다. 케톤의 예시적인 예로는 아세톤, 메틸 이소부틸케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 아밀 케톤을 들수있고, 에스테르의 예로는 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 펜틸 프로피오네이트를 들수있고; 글리콜 에테르의 예로는 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트를 들수있고; 방향족 탄화수소의 예로는 톨루엔, 크실렌, 나프타, 및 미네랄 스피리트를 들수있고; 알칸 및 시클릭 알칸의 예로는 시클로헥산, 헥산, 및 헵탄을 들수있다. 바람직한 용매는 케톤이다.

통상의 자유 라디칼 공급원은 유기 과산화물, 예컨대 디알킬 퍼옥시드, 퍼옥 시에스테르, 퍼옥시디카르보네이트, 디아실 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 및 퍼옥시케탈; 및 아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴) 및 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴)을 들수있다. 통상적인 사슬 연장제는 옥틸 메르캅탄, n-또는 t-도데실 메캅탄 같은 메르캅탄, 티오살리실산, 메르캅토 아세트산 및 메르캅토에탄올; 할로겐화 화합물 및 이량체 알파-메틸 스티렌이있다.

자유 라디칼 중합 반응은 통상적으로 약 20℃ 내지 약 200℃의 온도, 바람직하게는 90℃ 내지 170℃에서 수행한다. 반응은 용매 또는 용매 혼합물의 환류 온도(반응에 환류가 필요한것은 아님)에서 수행하는것이 용이하다. 반응 온도는 반응시 환류 온도 이하일 수 있으나, 온도는 반응 전 과정 동안 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 개시제는 반응이 수행되는 온도에 맞는 것을 선택하여 반응 온도에서의 반감기가 30분 이하로 되어야 한다.

구체적인 바람직한 실시 양태에서, 에틸렌계 불포화 단량체(i)는 메타- 이소프로펜일-α,α-디메틸벤질 이소시아네이트이다. 이 메타-이소프로페닐-α,α- 디메틸벤질 이소시아네이트와의 자유 라디칼 중합 반응은 일반적으로, 약 20℃ 내지 약 200℃, 바람직하게는 90℃ 내지 170℃, 더욱 바람직하게는 120℃ 내지 160℃의 온도에서 반응을 수행한다. 일반적으로, 자유 라디칼 중합 반응에 의해 부가 중합체에 혼입될 수 있는 메타-이소프로펜일-α,α-디메틸벤질 이소시아네이트의 양은 반응 온도가 증가함에 따라 증가한다.

용매 또는 용매 혼합물은 일반적으로 반응 온도로 가열하고, 단량체 및 개시제(들)은 통상 1 내지 8시간에 걸쳐서 일정 속도로 첨가한다. 사슬 연장제 또는 부 가의 용매는 단량체 및 개시제(들)와 동시에 첨가할 수 있다. 일정시간동안 첨가한 후, 이 반응 혼합물은 이 혼합물을 첨가후 반응시간에 대하여 반응 온도로 유지하여 반응을 완결하였다. 완전한 전환을 보장하기 위하여, 임의로 부가 개시제를 첨가의 마지막 단계 또는 첨가 단계후에 첨가할 수 있다. 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 1,000 이상, 바람직하게는 2,000 내지 50,000이고, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 20,000이다. 중량 평균 분자량은 폴리스티렌을 기준으로 하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정할 수 있다.

안료 상호작용성 치환체 및 안정화 치환체가 아크릴계 주쇄에서 반응하는 순서는 중요하지 않으며, 일반적으로, 두개의 치환체가 동시에 첨가되거나, 또는 선택된 특정 작용기에 따라 순차적으로 첨가할 수 있다. 안료 상호작용성 치환체 및 안정화 치환체와 중합성 주쇄와의 반응은 니트(neat) 또는 용액중에서 일어날 수 있다. 반응물에 대하여 불활성인 용매의 첨가는 점도가 너무 커서 적당한 혼합을 이루기 어려운 경우에 바람직하다. 히드록실기 및 다른 활성 수소를 함유한 용매는 바람직하지 않다. 유용한 용매로는 방향족 및 지방족 탄화수소, 에스테르, 에테르 및 케톤을 들수있다. 이러한 용매로는 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 아밀 케톤, 미네랄 스피리트, 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 에테르 아세테이트 및 기타 적당한 용매를 사용할 수있다.

안료 상호작용성 치환체 화합물은 하나이상의 1차 아미노기와, 단량체(i)의 작용기와 반응할 수 있는 하나이상의 기를 가진다. 바람직하게는, 단량체(i)와 반 응할 수 있는 작용기는 아미노, 히드록실, 또는 산 작용기이고, 더욱 바람직하게는 2차 아민 또는 히드록실기이다. 1차 아미노기를 가진 화합물의 예로는 6-아미노-1-헥산올, 에탄올아민, 1-아미노-2-프로판올, 2-아미노-1- 프로판올, N-메틸에틸렌디아민, 아미노부티르산, 1-(2-아미노에틸)피페라진, 및 2-아미노-1-부탄올을 들수있다. 두개의 일차 아미노기를 가진 화합물의 예로는 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 비스헥사메틸렌 트리아민, 디아미노벤조산, 디아미노부티르산, 1,3-디아미노-2-프로판올, 2,5-디아미노펜탄산, 2,4-디아미노부티르산, 및 디프로필렌 트리아민이 있다. 2개 이상의 일차 아미노기를 가진 화합물도 사용할 수 있다. 바람직한 화합물은 에탄올아민, 디에틸렌 트리아민, 및 아미노부티르산이다. 구체적으로 바람직한 실시 태양에서, 안료 상호작용성 치환체 화합물은 디에틸렌 트리아민이다.

안료와 함께 사용할 수 있는 안료 상호작용성 치환체 화합물의 일차 아민은 치환체 화합물과 아크릴계 주쇄의 반응 전에 블록화되는 것이 바람직하다. 일차 아민은 케톤과의 반응에 의해 블록화되어 케트이민을 형성하는 것이 바람직하다. 일차 아민은 물을 첨가시 케트이민으로부터 재생된다. 케트이민 반응은 공지 반응이다. 일반적으로, 반응은 사

용된 케톤의 환류 온도에서 수행할 수 있고, 부산물인 물을 제거함으로서 진행된다. 케트이민 또한 미국, 펜실베니아, 앨린타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드에서 시판된다.

안료 상호작용성 치환체는 아크릴계 주쇄와 반응하기 위해 선택된 화합물에 따라 1, 2, 또는 그 이상의 일차 아민기를 가진다. 바람직한 실시태양에서, 안료- 상호작용성 치환체는 하나의 일차 아민기를 가진다. 안료 상호작용성 치환체는 $-OCH_2CH_2NH_2$를 포함하는 것이 바람직하다. 또다른 바람직한 실시태양은 안료 상호작용성 치환체가 두개의 일차 아민기를 갖는 것이다. 특히 바람직한 것은 안료 상호작용성 치환체가 $-N(CH_2CH_2NH_2)_2$를 포함하는 것이다.

안료 상호작용성 치환체는 분산제 화합물에 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 함량으로 존재한다. 충분량의 안료 상호작용성 치환체가 포함되어 안료의 표면에 중합체를 견고하게 고착시킨다. 이 함량은 안료 입자의 크기 및 성질과 같은 인자에 따라 달라지며, 이는 당업계의 숙련자라면 쉽게 결정할 수 있을 것이다.

안정화 치환체는 $-D(CH(R_1)CH_2O-)_nR_2$로 표시되는 말단 친수성부를 가진다. D는 -O- 또는 $-NR_3$에서 선택되는 2가 라디칼이고, 식중 R3는 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이다. D는 -O- 또는 -NH-가 바람직하다. 안정화 치환체는 알콕시 폴리(옥시알킬렌) 알콜 또는 알콕시 폴리(옥시알킬렌) 아민과 아크릴계 주쇄상의 반응성기 또는 차례로 아크릴계 주쇄에 반응성인 작용기를 가진 화합물의 반응에 의해 형성될 수 있다. 사용된 알콕시 폴리(옥시알킬렌) 알콜 또는 알콕시 폴리(옥시알킬렌) 아민은 에틸렌 옥사이드와 일가 알콜의 알콕실화 반응 또는 에틸렌 옥사이드와 탄소수 10개 이하의 다른 알킬렌 옥사이드, 예컨대, 프로필렌 옥사이드와의 혼합물의 알콕실화 반응에 의해 형성될 수 있다. R_1은 따라서 수소 또는 탄소수 1 내지 8개의 알킬과 수소의 혼합물이다. R_1이 수소이거나 또는 탄소수 1 내지 3개의 알킬과 수소의 혼합물인 것이 특히 유리하다.

알콕시 폴리(옥시알킬렌) 알콜 또는 알콕시 폴리(옥시알킬렌) 아민은 중합도가 n이고, n은 1 내지 1000의 정수이다. 바람직하게는, n은 정수 20 내지 200; 보다 바람직하게는 30 내지 70이다. R_2는 탄소수 1 내지 30개의 알킬이다. 구체적으로 바람직한 실시태양에서, R_1은 수소이고, R_2는 메틸이다. 안정화 치환체는 분산제 화합물에 20 내지 60 중량%, 바람직하게는, 25 내지 45 중량%의 양으로 존재한다.

안료는 본 발명의 화합물(들)과 안료(들)를 함유한 수성 농축물에 먼저 분산시키는 것이 바람직하고, 상기 농축물은 통상 안료 그라인드 또는 안료 페이스트이다. 이 안료 페이스트는 중합체, 가교제, 및 부가 용매(부가의 물을 포함)와 같은 성분들과 혼합되어 수성 코팅 조성물을 형성한다.

안료는 코팅 조성물 중의 총 고형분 중량을 기준으로 0 내지 35 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 코팅 조성물 중의 총 고형분 중량을 기준으로 15 내지 25 중량%의 양으로 사용된다. 사용된 안료는 금속 산화물, 크로메이트, 몰리브데이트, 포스페이트, 및 실리케이트를 비롯한 무기 안료일 수 있다. 사용될 수 있는 무기 안료의 예로는 이산화티탄, 황산 바륨, 카본 블랙, 황토, 시에나토, 엄버, 헤마타이트, 리모나이트, 적산화철, 투명한 적산화철, 흑산화철, 갈색 산화철, 산화 크롬 그린, 크롬산 스트론튬, 인산 아연, 발연 실리카와 같은 실리카류, 활석, 바라이트, 페릭 페로시아 나이드(프러시안 블루), 울트라마린, 크롬산납, 몰리 브덴산 납, 및 규산 납을 들수있다. 유기 안료 또한 사용할 수 있다. 유용한 유기 안료의 예로는 금속화 및 비 금속화 아조 레드, 퀴나크리돈 레드 및 바이올렛, 페릴렌 레드, 구리 프탈로시안 블루 및 그린, 카르바졸 바이올렛, 모노아릴리드 및 디아릴리드 옐로우, 벤즈이미다졸론 옐로우, 톨릴 오렌지, 나프톨 오렌지 등을 들수있다.

바람직한 안료는 원하는 색상의 코팅에 따라 달라진다. 도포된 코팅이 하도인 경우에, 통상 카본 블랙, 이산화티탄, 점토와 같은 증량 안료, 및 방청 안료가 포함된다.

일반적으로 분산제 화합물의 존재하에서 안료를 분쇄할 필요가 있다. 이러한 분쇄는 당 분야에서 공지된 방법 및 장치를 사용하여 수행할 수 있다. 기초 설명이 본원에서 참고로 인용한 문헌[Federation Series On Coatings Technology, Unit Sixteen: 분산 및 분쇄 (미국 펜실베니아, 필라델피아 소재의 페더레이션 오브 소사이어티스 포 페인트 테크놀로지사의 1970년 공보)에 기술되어 있다.

바람직하게는, 먼저 분쇄하고자 하는 안료, 분산제 화합물, 및 용매를 함께 교반하여 예비 혼합물을 제조한다. 안료를 분산제, 물, 및 공용매의 혼합물에 교반하면서 첨가하여 예비 혼합물을 제조할 수 있다. 바람직하게는, 용매는 물 또는 물 상용성 용매이다. 용매는 예컨대, 글리콜 에테르, 글리콜 에테르 아세테이트, 에스테르, 물, 또는 이들의 배합물일 수 있다. 용매는 물과 글리콜 에테르 또는 글리콜 에테르 아세테이트같은 공용매의 혼합물인 것이 바람직하다. 특히 바람직한 혼합물은 50-98% 물과 나머지가 글리콜 에테르인 혼합물이다. 충분량의 용매를 사용하여 작업 가능한 점도를 가진 최종 페이스트를 생성한다. 적당한 함량은 분쇄되는 안료의 유형에 따라 달라지고, 이는 당 분야의 숙련자가 쉽게 결정할 수 있다. 지침으로서, 표면적이 큰 안료에 대하여 더 많은 용매가 필요하다. 표면적이 큰 안료의 안료 페이스트는 10-25% 고형물 함량을 가지는 반면, 표면적이 작은 안료는 60% 이상의 고형물 함량을 갖는 페이스트를 제조할 수 있다.

안료 페이스트를 제조하는데 사용된 안료:결합제의 비율은 안료에 따라달라질 수 있고, 이 비율은 당 분야의 숙련자라면 용이하게 결정할 수 있을 것이다. 예를 들면, 안료:결합제의 비율이 너무 큰 경우에는 분쇄 공정시 작업이 불가능한 점도가 산출된다. 표면적이 큰 안료는 안료 1 중량부당 2 중량부 이상의 분산제 화합물(안료: 결합제 비율은 0.5임)을 필요로 한다. 표면적이 작은 안료는 안료 50-100 중량부당 단지 1 중량부의 분산제 화합물(안료: 결합제 비율은 50-100)을 필요로한다. 일반적으로, 본 발명의 실행에서 안료:결합제의 비율은 2 내지 40이다.

예비 혼합물을 제조한후, 분쇄하여 안료를 소정 입자 크기로 감소시켰다. 분쇄는 안료를 분쇄 밀, 예컨대, 수평 밀, 롤러 밀, 볼 밀 또는 페블 밀, 샌드 밀, 또는 마모기에 투입하여 수행할 수 있다. 일리노이, 벤센빌 소재의 이거 머시너리, 인코오포레이티드에서 제조한 수평 밀이 본 발명의 안료 페이스트를 제조하는데 매우 유용하다. 분쇄 밀에서 소정의 최대 크기의 입자가 수득될 때까지 분쇄를 계속하였다. 최대 입자 크기는 바람직하게는, 0.1 내지 10 미크론이고, 더욱 바람직하게는 6 미크론 미만이다.

안료 페이스트를 주성분 필름 형성 수지의 수성 분산제에 첨가하여 본 발명 의 전기코트 코팅 조성물을 제조한다. 상기 수지로는 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 및 폴리부타디엔을 들수있다. 바람직하게는, 주 수지는 음극, 즉, 염기성기를 갖는 것이고, 이는 산과 반응하여 염이 된다. 음극 전기코팅 공정에서, 코팅하고자 하는 물품은 음극이다. 음극 전착 코팅법에 사용된 수-분산성 수지는 양이온적 으로 하전가능한 친수성기로서 일차, 이차 및/또는 삼차 아민부 같은 양이온성 작용기를 갖는다.

바람직한 실시태양에서, 수지는 일차 아민으로 작용화된 에폭시 수지이다. 바람직하게는, 에폭시 수지는 폴리글리시딜 에테르에서 제조된다. 바람직하게는, 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A 또는 유사한 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르이다. 필름의 성능을 향상시키기 위하여, 과량의 에폭시기 등가물과 개질물질, 예컨대 폴리올 또는 폴리카르복실산을 반응시켜 에폭시 수지를 중량하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 폴리글리시딜 에테르는 비스페놀 A와 연결된다. 이러한 부류의 유용한 에폭시 수지는 GPC로 측정시 중량 평균 분자량이 3,000 내지 6,000을 갖는 것이다. 에폭시 당량은 200 내지 2,500일 수 있으며, 바람직하게는, 870 내지 1,900이다.

아미노기는 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르와 폴리아민의 반응에 의해 혼입될 수 있다. 바람직한 실시 태양에서, 에폭시 수지상의 에폭사이드기는 이차 아민기와 하나이상의 잠재 일차 아민을 포함하는 화합물과 반응한다. 잠재일차 아민기는 케트이민기가 바람직하다. 에폭시와 반응후, 일차 아민은 재생되어 아민-캡핑된 에폭시 수지를 산출한다. 본 발명에 따라 사용된 수지는 바람직하게는 일차 아민 당량이 300 내지 3,000이고, 보다 바람직하게는 850 내지 1,300이다.

에폭시 개질된 노볼락은 본 발명에서 수지로 사용될 수 있다. 에폭시-노볼락 수지는 에폭시 수지에서 전술한 바와 같이 동일한 방식으로 캡핑될 수 있다.

아크릴 중합체는 아미노-함유 단량체, 예컨대 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트 또는 t-부틸 아미노 에틸 메타크릴레이트의 혼입에 의해 음극이 될 수 있다. 선택적으로, 에폭시기는 중합반응에서 에폭시- 작용성 단량체를 포함함으로서 혼입될 수 있다. 이러한 에폭시 작용성 아크릴계 중합체는 에폭시 수지에 대하여 전술한 방법으로 에폭시기와 폴리아민을 반응시킴으로서 음극으로 만들 수 있다. 통상적인 아크릴계 수지의 분자량은 일반적으로 2,000 내지 50,000이고, 바람직하게는, 3,000 내지 15,000이다.

양이온성 폴리우레탄 및 폴리에스테르 또한 사용할 수 있다. 이들 물질은 예들 들어 아미노알콜로 말단 캡핑함으로서 제조될 수 있고, 폴리우레탄의 경우에 전술한 이차 아민기와 하나이상의 잠재 일차 아민을 함유한 동일 화합물 또한 유용하다.

폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 또는 기타 에폭시 개질된 고무 주성분 중합체가 본 발명의 수지로 사용될 수 있다. 에폭시 고무는 이차 아민기와 하나이상의 잠재 일차 아민기를 함유한 화합물로 캡핑될 수 있다.

양이온성 수지의 아미노 당량은 150 내지 5,000, 바람직하게는 500 내지 2,000 일 수 있다. 이들이 OH기를 갖는 경우에 이 수지의 히드록실 당량은, 일반적으로 150 내지 2,000, 바람직하게는 200 내지 800이다. 바람직한 실시태양에서, 일 차 아민기는 산, 예컨대 인산, 프로피온산, 아세트산, 락트산, 또는 시트르산과 반응하여 염을 생성한다.

수지는 코팅 조성물에 포함된 가교제와 가교될 수 있는 것이 바람직하다. 가교제는 기재상에 코팅이 부착된후, 양이온계 수지와 반응할 수 있는 화합물이다. 수지와 가교제는 반응하여 기재상에 가교제 필름을 형성한다. 가교화 필름은 견고하고 내구성이 있는 필름을 원할 경우에 효과적이다. 임의의 수의 가교제 또는 경화제가 사용될 수 있고, 수지의 반응성 작용기에 따라 달라질 수 있다. 널리 사용되는 가교제로는 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트(예, 헥사메틸렌디이소시아네이트)를 비롯한 블록화 폴리이소시아네이트, 및 에테르화 멜라민 가교제를 들수있다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 가교제는 폴리이소시아네이트이다. 유용한 폴리이소시아네이트로는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 메틸렌 디페닐디이소시아 네이트(MDI), 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 이들 이소시아네이트의 이소시아누레이트 및 뷰렛을 들수있다. 다른 바람직한 실시태양에서, 폴리이소시아네이트는 디이소시아 네이트와 탄소수가 20 미만인 폴리올의 반응 생성물이다. 폴리이소시아네이트는 옥심, 알콜, 락탐, 또는 아민과 같은 블록화제와 예비-반응하는 것이 바람직하고, 상기 블록화제는 이소시아네이트 가교 작용기를 블록화시킨다. 가열시, 블록화제는 분리되고 가교가 일어난다.

본 발명의 다른 바람직한 실시 태양에서, 가교제는 다수의 시클릭 카르보네 이트기를 가진다. 시클릭 카르보네이트기는 5-원 고리이다. 가교제는 바람직 하게는 2 내지 8개의 시클릭 카르보네이트 고리, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 시클릭 카르보네이트 고리, 및 가장 바람직하게는 3 내지 5개의 시클릭 카르보네이트 고리를 가진다. 다수의 시클릭 카르보네이트기를 갖는 가교제는 폴리에폭사이드 같은 폴리시클릭 에테르와 이산화탄소의 반응에 의해 시클릭 에테르기가 시클릭 카르보네이트기로 전환됨으로써 용이하게 제조될 수 있다. 폴리에폭사이드는 당 분야에서 공지되어 있으며, 입수가 용이하다. 선택적으로, 폴리에테르는 폴리올을 이용하는 에피할로히드린의 유도화 반응에 의해 제조될 수 있다. 이러한 목적으로 유용한 폴리에폭사이드로는 폴리올, 바람직하게는 트리올의 에폭시 에테르(예:트리메틸올 프로판 에폭시 에테르), 고 작용성 폴리에폭사이드(예: 테트라키스(4-글리시딜옥시-페닐) 에탄), 및 에폭시 노볼락을 들수있다. 다른 유용한 에폭시 화합물은 비스페놀 A-주성분 에폭시 수지 및 α,β-불포화 글리시딜 작용성 단량체, 예컨대 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합체이다. 시클릭 카르보네이트기는 디올과 포스겐의 반응에 의해 형성된다. 예를들면, 1,2-디올과 포스겐의 반응으로 5-원 시클릭 카르보네이트 고리가 형성되는 반면, 1,3- 디올과의 반응으로는 6-원 시클릭 카르보네이트 고리가 형성된다. 5- 또는 6-원 시클릭 고리를 갖는 폴리시클릭 카르보네이트가 바람직하다. 5-원 시클릭 고리를 갖는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 전착 코팅 조성물은 수성이다. 수지 분산제는 일반적으로 15 내지 45% 비휘발성물, 바람직하게는 30 내지 40%의 비휘발성물로 제조된다. 수지 분산제와 안료 분산제는 함께 혼합하고, 종종 탈이온수로 희석하여 전기코트욕을 형 성한다. 전기코트욕은 일반적으로 15 내지 40% 비휘발성물, 바람직하게는 15 내지 25%의 비휘발성물로 제조된다. 수지상의 평균 입자 직경은 약 0.1 내지 10 미크론, 바람직하게는 5미크론 미만이다.

안료:수지의 비율은 사용된 안료 및 마무리 가공된 필름의 소정 성능에 따라달라질 수 있다. 예를들면, 블랙 필름은 99.5부의 수지에 대하여 0.5부의 카본 블랙을 사용하여 부착시킬 수 있는 반면. 백색 필름은 50부의 수지에 대하여 50부의 이산화티탄을 사용하여 도금될 수 있다. 일반적으로, 안료는 액중에 비휘발성 물질의 10 내지 40%이다. 바람직하게는, 안료가 액중에서 비휘발성 물질의 15 내지 30%이다.

상기 성분들은 이온성기들을 중화시키기에 충분한 함량으로 산을 함유하는 수성 매체에 균일하게 분산되어 수지에 수 분산성을 부여한다. 이온성기를 중화시키기 위해 사용될 수 있는 산의 예로는 인산, 아세트산, 프로피온산 및 락트산을 들수있다. 양이온성 수지는 적어도 부분적으로 중화된다. 양이온성 수지는 완전히 중화될 수도 있으나; 통상 부분 중화는 필요한 수 분산성을 부여하기에 충분하다. '부분 중화'는 수지상의 적어도 하나의 염기성 기와 중화되지만, 염기성 기전체가 중화되는 것은 아님을 뜻한다. 양이온성 수지가 적어도 부분적으로 중화되는 것은 수지상의 염기기의 적어도 하나가 중화되는 것을 말하며, 이들 기 전체가 중화될 수도 있다. 특정 수지에 대하여 수-분산성을 부여하는데 필요한 중화도는 이것의 화학적 조성, 분자량, 및 기타 요인들에 따라 달라지며, 후술하는 실시예를 통해 당 분야의 숙련자는 용이하게 결정할 수 있을 것이다. 사용된 가교제가 다수의 시 클릭 카르보네이트기를 가지는 경우에, 양이온성 수지는 아미노기와 가교제의 시클릭 카르보네이트기의 조기 반응을 방지하기에 충분한 정도로 중화되어야 한다. 통상적으로, 아미노기는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90-100% 중화된다.

전기코트욕은 수 혼화성 또는 수 가용성 공용매를 포함할 수 있다. 공용매는 수지의 분산을 조력할 뿐아니라, 필름 응집을 돕고 및/또는 경화시 유동성을 향상시켜 매끈한 코팅이 형성되는데 조력한다. 유용한 응집 용매로는 알콜, 에스테르, 에테르 및 케톤을 들수있다. 바람직한 응집 용매로는 알콜, 에스테르 및 케톤을 들수있다. 특정 응집 용매로는 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜의 모노프로필, 모노부틸 및 모노헥실 에테르, 에틸렌 또는 프로필렌의 디에틸, 디메틸, 및 디프로필 에테르, 글리콜, 또는 디아세톤 알콜을 들수있다. 소량의 수-비혼화성 유기 용매, 예컨대 크실렌, 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤 또는 2-에틸헥산올이 존재할 수도 있다. 응집 용매의 함량은 수지 고형물의 총 중량을 기준으로 약 0 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%이다.

본 발명에 사용된 전착 코팅 조성물은 염료, 유동 조절제, 촉매, 습윤제, 계면활성제, UV 흡수제, HALS 화합물. 산화방지제, 소포제등과 같은 임의의 성분을 포함할 수 있다. 계면활성제 및 습윤제의 예로는 시바-게이지 인더스트리얼 케미칼스에서 시판되는 Amine C? 같은 알킬 이미다졸린, 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스에서 상표명 Surfynol?으로 시판되는 아세틸렌계 알콜을 들수있다. 계면활성제와 습윤제가 존재하는 경우에 통상 2 중량% 이하의 수지 고형물 함량으로 존재한다. 유동을 촉진시키기 위하여 가소제가 임의로 포함될 수 있다. 예를들면 노닐 페놀 또 는 비스페놀 A의 에틸렌 또는 프로필렌 산화 부가물 같은 고 비등의 수 비혼화성 물질이 있다. 가소제는 수지 고형물의 15 중량% 이하의 농도로 사용될 수 있다. 주석 촉매 같은 경화 촉매가 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 이들의 예로는 디부틸틴 디라우레이트와 디부틸틴 옥사이드가 있다. 이들을 사용시, 총 수지 고형물의 중량을 기준으로 약 0.05 내지 2 중량%의 함량으로 주석이 존재할 수 있다.

전기코트욕은 800 micromhos 내지 3000 micromhos의 전기전도성을 가져야 한다. 전도성이 너무 낮은 경우에, 소정 두께 및 소정 성질을 가진 필름을 수득하기 어렵다. 환언하면, 조성물의 전도성이 너무 큰 경우에, 기재 또는 액의 반대 이온의 분해, 고루지 못한 필름 두께, 필름의 파열, 또는 부식에 대한 필름의 불량한 내성 또는 수 스폿팅등의 문제가 발생할 수 있다.

본 발명에 따른 코팅 조성물은 기재상에 전착된 다음, 경화되어 코팅된 물품을 제조한다. 본 발명에 따른 코팅 제제물의 전착은 당 분야에서 공지된 임의의 다수의 공정에 의해 수행될 수 있다. 전착 코팅 조성물은 강철, 구리, 알루미늄, 또는 기타 금속 또는 합금 같은 임의의 전도성 기재상에 10 내지 35㎛의 필름 두께로 도포할 수 있다. 본 발명의 조성물로 코팅된 물품은 금속계 자동차부품 또는 차체일 수 있다. 도포후, 코팅된 물품을 액으로부터 제거하고 탈이온수로 세척한다. 코팅은 사용된 경화 기계에 대해 적당한 조건하에서 경화될 수 있다.

전착후, 도포된 코팅은 통상적으로 다른 코팅이 사용되는 경우에는 그 코팅을 경화시킨 다음 도포한다. 자동차 분야에서, 전기코트층이 하도로서 사용되는 경우에, 하나이상의 부가층, 예컨대 하도-서어페이서(surfacer), 착색 코트, 및 임의 로, 투명코트층이 전기코트층 위에 도포될 수 있다. 착색 코트가 상부코트 에나멜일 수 있다. 그러나, 자동차 분야에서 착색 코트는 종종 투명코트층으로 오버코팅되는 베이스코트이다. 하도 서어페이서, 상부코트 에나멜, 베이스코트 또는 투명코트는 수계(waterborne) 또는 용매계(solventborne)일 수 있다. 코팅은 당 분야에서 공지된 다수의 상이한 방법으로 제제화 및 도포될 수 있다. 예를들면, 사용된 수지는 아크릴, 폴리우레탄, 또는 폴리에스테르일 수 있다. 통상의 상부코트 조성은 미합중국 특허 제4,791,168호, 제4,414,357호, 및 제4,546,046호에 기재되어 있다. 이들 코팅은 임의의 공지의 기계 및 멜라민 또는 블록화 이소시아네이트 같은 경화제로 경화될 수 있다.

본 발명을 하기 실시예에 의거하여 설명하고자 한다. 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로하며, 이들로 본 발명의 범위가 제한되서는 안된다.

실시예

실시예 1. 분산제 화합물의 제조방법

파트 A. 중합성 주쇄의 합성법

환류 응축기가 구비된 반응기에 180.5 g의 메틸 아밀 케톤을 투입하고 교반하면서 환류 온도(150℃)에서 가열하였다. 202.6 g의 TMI? (뉴저지, 웨인 소재의 아메리칸 시안아미드 컴패니), 364.6 g의 스티렌, 71.1 g의 부틸 메타크릴레이트, 및 64.0 g의 t-부틸 퍼아세테이트 용액(방향족 용매에 용해된 50 중량% 용액)의 혼합물을 약 3시간에 걸쳐 첨가하고, 환류 온도로 반응기의 내용물을 유지하였다. 환류를 또다시 35분간 수행하였다. 유지 시간 말기의 환류온도는 153℃였다. 47.5 g 의 메틸 아밀 케톤과 31.9 g의 t-부틸퍼아세테이트 용액(방향족 용매에 용해된 50 중량% 용액)의 혼합물을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 이 반응을 환류 온도로 1시간 30분간 유지한 다음 최종 첨가하였다. 생성물의 고형물 함량은 85.1%이었고, 측정된 이소시아네이트 함량은 0.705 밀리당량/g(meq/g)이었다.

파트 B. 케트이민-작용성 분산제의 합성법
환류 응축기가 구비된 반응기에 파트 A의 중합성 주쇄 190.5 g, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (M_n은 2000임) 40.5 g, 및 디부틸틴 디라우레이트 0.05 g을 투입하였다. 이론적 출발 이소시아네이트 함량은 0.581 meq/g이었다. 이 혼합물을 교반하고 이소시아네이트 함량이 0.441 meq/g이 될때까지 약 145℃로 유지하였다. 이어서, 반응 혼합물을 74℃로 냉각시키고, 38.8 g의 디에틸렌 트리아민의 디케트이민을 첨가했다. 발열반응이 일어나서 온도가 81℃로 증가하였다. 20분 후에 131.5 g의 n-프로폭시프로판올과 131.5 g의 탈이온수를 첨가했다. 이 반응 혼합물을 45℃로 냉각시키고, 21.3 g의 86% 락트산을 첨가했다. 비휘발성물이 40.4%로 측정되었다.
실시예 2-4. 안료 분산제의 제조방법
실시예 2. 블랙 안료 분산제
247.7 g의 탈이온수, 27.5 g의 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 및 실시예 1에서 제조된 분산제 화합물 24.8 g을 용기에 투입하고 잘 교반하였다. 100 g의 카본 블랙 (콜롬비안 케미칼스에서 Raven 410으로 시판함)을 상기 분산 혼합물에 교반하여 예비 혼합물을 형성하였다. 이 예비 혼합물을 카우리스 블레이드를 사용 하여 15분간 혼합하였다. 이 예비 혼합물을 분쇄기에 담고 2시간 동안 분쇄하여 4미크론 미만으로 세분하였다.
실시예 3. 증량제 안료 분산제
270.2 g의 탈이온수, 30.0 g의 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 및 실시예 1에서 제조된 분산제 화합물 19.8 g을 용기에 투입하고 잘 교반하였다. 80.0 g의 알루미늄 실리케이트 점토 안료를 상기 분산 혼합물에 교반하여 예비 혼합물을 형성하였다. 이 예비 혼합물을 카우레스 블레이드를 사용하여 15분간 혼합하였다. 이 예비 혼합물을 분쇄기에 담고 2시간 동안 분쇄하여 6미크론 미만으로 세분하였다.
실시예 4. 백색 안료 분산제
380.3 g의 탈이온수, 42.2 g의 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 및 실시예 1에서 제조된 분산제 화합물 64.9 g을 용기에 투입하고 잘 교반하였다. 262.5 g의 이산화티탄 (듀폰에서 R-900으로 시판함)을 상기 분산 혼합물에 교반하여 예비 혼합물을 형성하였다. 이 예비 혼합물을 카우리스 블레이드를 사용하여 15분간 혼합하였다. 이 예비 혼합물을 이거 수평 밀에 담고 1시간 동안 분쇄하여 6미크론 미만으로 세분하였다.
실시예 5. 전기코트 코팅 조성물의 제조 방법
파트 A. 일차 아민-작용성 수지의 제조방법
(i) 베이스 에폭시 블록
환류 응축기가 구비된 반응기에 1312.4 g의 비스페놀 A의 디글리시딜 에테 르, 53.1 g의 크실렌, 및 408.4 g의 비스페놀 A를 투입하였다. 이들 내용물을 125℃로 가열하였다. 이 온도에서, 0.33 g의 트리페닐포스핀을 첨가했다. 이 반응 혼합물은 163℃로 발열을 일으켰다. 이 온도를 1시간 동안 유지하였다. 상기 시간 동안 유지시킨후, 474.1 g의 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 첨가했다.
(ii) 수지의 제조방법
환류 응축기가 구비된 반응기에 파트 A(i)의 에폭시 블록 985.1 g과 비스페놀 A 114 5 g을 투입하였다. 반응기의 내용물을 교반하면서 125℃로 가열하였다. 이 온도에서, 1.2 g의 트리페닐포스핀을 첨가했다. 이 반응 혼합물은 140℃로 발열반응을 일으켰다. 온도를 2.5시간 동안 145℃로 유지하고, 39.4 g의 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르와 100 g의 크실렌을 상기 반응 혼합물에 첨가했다. 이어서, 이 반응 혼합물을 100℃로 냉각시켰다. 에폭시 당량은 1795 g 비휘발성물/ eq 에폭시로 측정되었다. 100℃에서, 187.5 g의 70% 용액의 디에틸렌 트리아민의 디케트이민(에어 프로덕츠에서 KT-22로 시판함)을 첨가했다. 온도를 2시간 동안 95℃로 유지하였다. 수득한 수지의 비휘발성물의 함량은 71%이고, 50% SE0313에서의 최종 점도는 7,200 센티포이즈이며, GPC에 의한 중량평균 분자량은 8,792 이고, 비휘발성물 1 g 당 밀리당량 염기 (MeqB)는 0.92이었다.
파트 B. 시클릭 카르보네이트 가교제의 제조 방법
에폭시노볼락 수지(미합중국, 뉴욕, 아드슬레이에 소재한 시바-게이지 사의 GY1180, 에폭시 당량 176-181 g/eq) 1000 g 및 테트라부틸 암모늄 브로마이드 1 g을 스텐레스 강철 압력 반응기에 넣었다. 그 반응기를 이산화탄소를 사용하여 5 atm 으로 가압하였다. 필요에 따라 이산화 탄소를 더 첨가하여 상기 압력을 8 시간동안 유지하였다. 이 시간의 말기에, 적외선 분석을 하여 반응이 종료한 것을 알아내었다.
파트 C. 블록화된 이소시아네이트 가교제의 제조 방법
헥사메틸렌 디이소시아네이트(미합중국, 펜실베니아, 페츠버그에 소재한 마일스 인코오포레이트드의 Desmodur N3300)483.7 g 및 메틸이소부틸 케톤 193.7 g을 반응기에 넣었다. 상기 반응기의 내용물을 혼합하고 반응 온도를 80℃ 이하로 유지하는 속도로 디부틸아민 288.6 g을 첨가하였다. 이소시아네이트 내용물이 (적정에 의해) 반응의 98% 이상이 완료되었음을 나타내면, n-부탄올 14.3 g을 첨가하여 남아 있는 이소시아네이트의 반응을 정지시켰다. 상기 생성물은 80% 비휘발성물이었다.
파트 D. 수지 에멀션의 제조 방법
파트 A의 1 차 아민 작용성 수지(60℃로 가열)525 g, 파트 B의 시클릭 카르보네이트 가교제 140.6 g, 파트 C의 블록화된 이소시아네이트 가교제 65.6 g 및 크레이터링 방지제 1 g을 반응기에 넣었다. 상기 반응기의 내용물을 균일한 혼합물이 수득될 때 까지 혼합하고 그 후, 86% 락트산 33.1 g을 첨가하였다. 이후, 탈이온수 241.2 g을 15 분에 걸쳐 첨가하고 그 내용물을 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 상기 탈이온수 575.2 g을 첨가하여 상기 수지를 에멀션화 하였다. 탈이온수를 추가로 895.4 g을 첨가하여 점도를 감소시켰다. 입자들의 크기는 광 산란(말베른 인스투르먼트의 말베른 오토사이저 2C를 사용)에 의해 127 nm로 측정되었다. 상기 에멀션의 pH는 7.48 이었으며 비휘발성 성분은 20.5% 이고, 그 전도성은 2200 micromhoms 이었으며, 밀리당량 산(MeqA)은 0.86 이었고, MeqB는 0.66 이었다.
파트 E. 전기코트 코팅 조성물의 제조 방법

용기에 탈이온수 318.9 g, 파트 D에서 제조한 수지 에멀션 2214 g, 실시예 3의 증량제 안료 분산제 280.9 g, 실시예 2의 블랙 안료 분산제 14.8 g 및 실시예 4의 백색 안료 분산제 92.7 g을 넣었다. 상기 성분들을 혼합하여 전기코트 코팅 조성물을 형성하였다.
인산화된 강철 패널을 실시예 5에서 제조한 전기코트 코팅 조성물로 50 V 및 1.0 amp로 2.2 분동안 90°F의 배쓰에서 도금하였다. 상기 패널을 350°F에서 30 분간 소성하였다. 생성된 필름은 12 미크론이었다.
상기 경화된 코팅층을 메틸 에틸 케톤으로 포화시킨 헝겊으로 문질렀다. 100 회 문지른후, 그 코팅을 가볍게 표면 스크래치하여 흠집을 내었다.
상기 2 개의 피복된 패널을 통상의 백색 고형물이 많은 베이스코트 및 고형물이 많은 투명코트를 사용하여 상도피복하였다(BASF, Coating 및 Colorant Division, Troy Michigan에서 제조한 E174WE0018 및 E126CD0014).
상도 피복된 패널의 하나를 1200 ml의 강철 쇼트 블라스트후, 접착손실을 시험하였다. 상기 패널의 하부 반을 0.2 MPa(30psig)에서 200 ml의 강철 쇼트 블라스트 처리하였다(SAE 표준 주조 쇼트 사이즈 S-780). 상기 접착력의 손실은 스코치 브랜드 898 필라멘트 테이프를 사용하여 테이프 인장시험하였다. 120ml의 쇼트 블라스트후 50%의 접착력 손실이 관찰되었다.
상기 상도된 패널의 제2 부분을 크리슬러 모터 코오포레이션 치핑 부식 테스트, 테스트 번호 제463PB52-01에 따라 시험하였다. 상기 테스트는 하기 단계들로 구성된다: 상기 패널의 상부의 반을 15 cm 'X' 줄긋기 칼을 사용하여 선을 그었다. 상기 패널의 하부 반을 0.2 MPa(30 psig)에서 200 ml의 강철 쇼트 블라스트 처리하였다 (SAE 표준 주조 쇼트 사이즈 S-780). 상기 패널을 5 중량%의 염화 나트륨의 수용액 pH 6.5-7.1 중에서 15 분간 함침하는 단계(a) 및 상기 패널을 제거하고 그것을 75 분간 건조하는 단계(b) 및 상기 패널을 60°C에서 22.5 시간동안 85%의 상대 습도중에 놓아두는 단계(c)를 5 회 반복하였다 (상기 패널은 주말동안 습하게 방치하였으며, 5 회 반복하는 것은 1 주 테스트한 것을 의미한다). 5 회 반복후, 습기를 제거한 직후, 상기 패널을 한번 더 200 ml의 강철 쇼트 블라스트 처리하였다. 상기 습도 사이클 및 쇼트 블라스트를 쇼트 블라스트를 6 회 반복할 때까지 반복하였다. 상기 패널을 그후, 물로 씻고 30 분 이상 건조하였다. 상기 피복물을 건조한 후 스코치 브랜드 898 필라멘트 테이프를 사용하여 테이프 인장에 의해 그 접착성을 시험하였다. 실시예 5의 전기코트 조성물로 도금하고 그 후 상도피복한 패널을 본 방법에 의해 시험하였다. 그 결과, 4mm의 줄긋기 크리이프를 얻었으며 25 회의 치핑 부식 테스트후 상도피복물이 64% 손실되었다.
바람직한 실시 태양에 의거하여 본 발명을 상세히 설명하였다. 그러나, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않는한 수정 및 변형이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(a) 수 분산성, 전기적 부착성의 적어도 부분적으로 중화된 양이온성 수지의 수성 분산제;
(b) 하나이상의 일차 아미노기를 가지는 안료 상호작용성 치환체와 하기 식의 알콕시 말단화 폴리알킬렌 옥사이드를 포함하는 안정화 치환체를 지닌 아크릴계 주쇄를 포함하는 분산제 화합물; 및
(c) 상기 분산제 화합물을 사용하여 분산된 1종 이상의 안료를 포함하는 것을 특징으로하는 전기코트 코팅 조성물 :
$D(CHR_1CH_2O-)_nR_2$
상기 식에서, D는 -O- 또는 $-NR_3-$에서 선택된 2원자가 라디칼이고, 이때 R_3는 수소 또는 탄소수 1 내지 12개의 알킬이며,
R_1은 수소 또는 탄소수 1 내지 8개의 알킬과 수소의 혼합물이고,
R_2는 탄소수 1 내지 30개의 알킬이며, 및
n은 정수 1 내지 1000이다.

청구항 2.
제1항에 있어서,
양이온성 수지가 일차 아민으로 작용화된 에폭시 수지인 코팅 조성물.

청구항 3.
제2항에 있어서,
조성물이, 기재상에 코팅이 부착된 후 양이온성 수지와 반응하여 기재상에 가교화 필름을 형성할 수 있는 가교제를 추가로 포함하는 코팅 조성물.

청구항 4.
제3항에 있어서,
가교제가 시클릭 카르보네이트 작용기를 갖는 코팅 조성물.

청구항 5.
제4항에 있어서,
가교제가 블록화된 폴리이소시아네이트 화합물인 코팅 조성물.

청구항 6.
제1항에 있어서,
아크릴계 주쇄의 분자량이 2,000 내지 50,000인 코팅 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서,
안료 상호작용성 치환체와 안정화 치환체가 우레탄 결합 또는 우레아 결합을 통해 아크릴계 주쇄에 연결되는 코팅 조성물.

청구항 8.
제1항에 있어서,
안료 상호작용성 치환체와 안정화 치환체가 β-히드록시 에스테르 결합 또는 β-히드록시 아민 결합을 통해 아크릴계 주쇄에 연결되는 코팅 조성물.

청구항 9.
제1항에 있어서,
안료 상호작용성 치환체가 하나 또는 두개의 일차 아민기, $-OCH_2CH_2NH_2$ 기 또는 $-N(CH_2CH_2NH_2)_2$ 기를 갖는 화합물에서 선택되는 코팅 조성물.

청구항 10.
제1항에 있어서,
D가 -O- 또는 -NH-인 코팅 조성물.

청구항 11.
제1항에 있어서,
R_1 이 수소이고, R_2 가 메틸인 코팅 조성물.

청구항 12.
제1항에 있어서,
n이 30 내지 70인 코팅 조성물.

청구항 13.
제1항에 있어서,
안료를 분산제 화합물을 이용하여 하기 (a) 및 (b) 단계로 분산시키는 방법이 다음 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물:
(a) 분산제, 물, 및 공용매의 혼합물에 안료를 첨가하고, 혼합하여 예비 혼합물을 형성하는 단계, 및
(b) 상기 예비 혼합물을 분쇄하여 최대 입자 크기가 6 미크론 미만인 분산제를 생성하는 단계.

청구항 14.
(a) 기재상에 제1항의 코팅 조성물을 전착시키는 단계; 및
(b) 상기 기재상에 부착된 코팅 조성물을 경화시키는 단계
를 포함하여 기재를 코팅하는 방법에 있어서,
상기 코팅 조성물이 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 조성물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.
제14항의 방법에 따라 코팅된 것을 특징으로하는 코팅된 물품.

청구항 16.
제15항에 있어서,
코팅된 물품이 자동차 부품 또는 차체인 코팅된 물품.

청구항 17.
안료 상호작용성 치환체 및 안정화 치환체를 함유하는 아크릴계 주쇄를 포함하는 분산제 화합물에 있어서,
안료 상호작용성 치환체가 하나이상의 일차 아미노기를 가지며, 안정화 치환체가 하기 식의 알콕시 말단화 폴리알킬렌 옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산제 화합물 :

$$D(CHR_1CH_2O-)_nR_2$$

상기 식에서, D는 -O- 또는 $-NR_3$ -에서 선택된 2원자가 라디칼이고,
이때 R_3 는 수소 또는 탄소수 1 내지 12개의 알킬이며,
R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 8개의 알킬과 수소의 혼합물이고,
R_2 는 탄소수 1 내지 30개의 알킬이며, 및
n은 정수 1 내지 1000이다.