



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0095427
 (43) 공개일자 2009년09월09일

(51) Int. Cl.
C09D 163/00 (2006.01) *C09D 5/03* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0045459
 (22) 출원일자 2008년05월16일
 심사청구일자 2008년05월16일
 (30) 우선권주장
 61/068,037 2008년03월04일 미국(US)

(71) 출원인
롭 앤드 하이스 컴패니
 미국 펜실베이니아 19106-2399 필라델피아 인디펜던스 몰 웨스트 100
 (72) 발명자
델리 앤드류 티.
 미국 펜실베이니아주 19608 싱킹 스프링 고다드 에비뉴 2505
물리터-린버그 자비네
 독일 에슬로헤 59889 주 덴 아이헨 11
 (74) 대리인
이운선, 최규팔

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 에폭시 관능성 아크릴 코팅 분말 및 그로부터 제조된향상된 내사상부식성을 갖는 분말 코팅

(57) 요약

본 발명은 40℃ 내지 90℃의 Tg를 가지며, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 i) 10 내지 40 중량%의 하나 이상의 에폭시 관능성 불포화된 모노머, 예로 글리시딜 (메트)아크릴레이트 ii) 3.5 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖고, 자체가 50℃ 내지 175℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 단일중합체를 형성하는, 2.0 중량% 내지 13 중량%, 바람직하게는 12 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 6 중량% 이하의 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머, 예로 바이시클로알킬 (메트)아크릴레이트 및 iii) 잔량의 소수성 아크릴 모노머 ii)와는 다른 하나 이상의 비이온성 코모노머, 예로 메틸 메타크릴레이트; 열경화성 아크릴 공중합체를 위한 하나 이상의 가교제; 및 선택적으로, 하나 이상의 접착 촉진제, 예로 에폭시 레진, 광 안정제, 자외선(UV) 흡수제 및/또는 소수성 서브마이크론 입자를 포함하는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분을 포함하고, 투명 또는 착색된 투명 코팅에서 향상된 내사상부식성을 가능하게 하는 코팅 분말을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 또는 둘 이상의 공중합체의 혼합물이고, 40℃ 내지 90℃의 Tg를 가지며, 공중합 모노머로써 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 i) 10 내지 40 중량%의 하나 이상의 에폭시 관능성 불포화된 모노머, ii) 3.5 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖고, 자체가 50℃ 내지 175℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 단일중합체를 형성하는 2.0 중량% 내지 13 중량%의 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머, 및 iii) 잔량의 소수성 아크릴 모노머 ii)와는 다른 하나 이상의 비이온성 코모노머를 포함하는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분; 및

아크릴 공중합체를 위한 하나 이상의 가교제를 포함하고;

에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 하나의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체를 포함하는 경우, 소수성 서브마이크론(submicron) 입자, 접착 촉진제, 광 안정제, 및 자외선(UV) 흡수제로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함하는;

투명 코트(coat) 또는 착색된 투명 코트 분말 코팅을 제공하는 코팅 분말 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머 ii)가 바이시클로알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 가교제가 유기 디카르복실산 또는 무수물, 또는 이들의 폴리에스테르 또는 폴리소시아네이트와의 어덕트(adduct)인 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 4

제1항에 있어서, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 12 중량% 이하의 비닐 방향족 모노머 iv)를 갖는 공중합체 또는 공중합체 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 5

제1항에 있어서, 하나 이상의 접착 촉진제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 6

제1항에 있어서, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체와 공중합 소수성 아크릴 모노머 ii)가 실질적으로 없는 하나 이상의 제2 공중합체와의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 7

제6항에 있어서, 제2 공중합체와 혼합된 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체가 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)가 실질적으로 없는 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 8

제7항에 있어서, 제2 공중합체가 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최고 30 중량%로, 공중합 형태인 하나 이상의 비닐 방향족 모노머 iv)를 추가로 포함하는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체인 것을 특징으로 하는 코팅 분말.

청구항 9

하나의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 또는 둘 이상의 공중합체의 혼합물이고, 40℃ 내지 90℃의 Tg를 가지며, 공중합 모노머로써 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 i) 10 내지 40

중량%의 하나 이상의 에폭시 관능성 불포화된 모노머, 예로 글리시딜 (메트)아크릴레이트, ii) 3.5 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖고, 자체가 50℃ 내지 175℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 단일중합체를 형성하는 2.0 중량% 내지 13 중량%의 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머, 및 iii) 잔량의 소수성 아크릴 모노머 ii)와는 다른 하나 이상의 비이온성 코모노머를 포함하는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분; 및

열경화성 아크릴 공중합체를 위한 하나 이상의 가교제를 포함하고;

에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 하나의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체를 포함하는 경우, 소수성 서브마이크론(submicron) 입자, 접착 촉진제, 광 안정제, 및 자외선(UV) 흡수제로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함하는;

코팅 분말로부터 제조된 금속 기재 상의 코팅.

청구항 10

제9항에 있어서, 금속이 알루미늄 또는 단조된(forged) 합금인 것을 특징으로 하는 코팅.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머 및 하나 이상의 에폭시의 공중합 생산물을 포함하는 열경화성 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 코팅 분말 및 이로부터 제조된 내사상부식성(filiform corrosion resistant) 코팅에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 또는 이러한 공중합체와 하나 이상의 제2 공중합체와의 혼합물인 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 및 이로부터 제조된 내사상부식성 코팅, 예로 코팅된 알루미늄 또는 단조된 합금 휠(wheel)에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 달리는 차에서 금속 휠(wheel)의 노출된 부분은 보호 코팅을 마찰하는 격렬한 잔모래, 자갈 등을 겪게 되기 때문에 단단하고 튼튼한 필름을 필요로 한다. 상기 필름은 이상적으로는 비-다공성(non-porous) 및 필름과 휠의 경계면에서 부식의 확산을 막기 위하여 금속에 대한 우수한 접착력을 가져야 한다. 그러나, 사상 부식의 출현은 예로, 유기 코팅의 금속 표면에 도달하는 코팅의 눈에 띄는 공식(pitting) 같은 어떠한 분해의 증거보다 선행하기에 사상 부식의 성장에 필요로 하는 것은 아니다. 예를 들면, 본 발명의 전에 보호 아크릴 및 폴리에스테르 투명 코트(coat) 분말 코팅이 알루미늄 휠 상에 필적할 만한 필름 두께로 사용되어 왔다. 이러한 코팅은 코팅 자체는 시각적으로 받아들이기 어려운 분해를 겪지 않더라도 시간이 흐르면서 사상 부식은 막지 못한다는 것이 관찰되었다.

<3> 최근에, 알루미늄 휠 상에 적용되는 투명 코트는 단위자층(single atom monolayer, SAM) 전처리 같은 비-크롬 전처리가 적용되는데, 이것은 알루미늄 휠의 브라이트 컬러(bright color)를 유지한다. 이러한 전처리는 매우 유독한 6가 크롬 전처리를 피하는데; 그러나, 에폭시 관능성 아크릴 투명 코트 분말 코팅은 6가 크롬이 없이 전처리된 알루미늄 휠 및 트림(trim)에 충분한 내사상부식성을 제공하지 못하여서, 받아들일 수 없는 코팅 불합격율(rejection rate)의 결과를 가져온다. 이러한 코팅은 원하는 내화학적, 내스크래치성 및 내후성은 제공한다.

<4> 6가 크롬이 없는 전처리된 알루미늄 휠 및 트림 상의 폴리에스테르 투명 코트 분말 코팅은 적절한 내사상부식성을 제공한다. 그러나, 폴리에스테르 분말 코팅은 적절한 내화학적, 내스크래치성 및 내후성을 제공하기 위하여는 액체로써 발라야만 된다.

<5> 미국 공개특허 제2007/0078235 A1호(Lu 등)는 향상된 상용성, 재코팅성, 유연성 및 분말 코팅 내에서 안료 분산을 제공하는 글리시딜 (메트)아크릴레이트와 카프로락톤 (메트)아크릴레이트의 공중합체를 포함하는 코팅 분말을 개시한다. 그러나, Lu 등의 문헌은 종래의 에폭시 관능성 아크릴 투명 코트 분말 코팅보다 좋은 내사상부식성을 갖는 코팅을 제공하는 코팅 분말은 개시하지 않는다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 따라서, 본 발명은 분말 코팅의 평활도, 투명성 또는 코팅 분말 안정성의 해함이 없이 알루미늄, 단조된 합금 또는 금속 기재용, 특히 6가 크롬이 없이 전처리된 알루미늄 또는 단조된 합금 휠 및 자동차 트림용 내사상부식성 분말 코팅을 제조하기 위한 아크릴 코팅 분말을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결수단

<7> 본 발명에 따르면, 하나의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 또는 둘 이상의 공중합체의 혼합물이고, 40℃ 내지 90℃의 Tg를 가지며, 공중합 모노머로써 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 i) 10 내지 40 중량%의 하나 이상의 에폭시 관능성 불포화된 모노머, 예로 글리시딜 (메트)아크릴레이트 ii) 3.5 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖고, 자체가 50℃ 내지 175℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 단일중합체를 형성하는, 2.0 중량% 내지 13 중량%, 또는 12 중량% 이하, 또는 바람직하게는 8 중량% 이하, 또는 더욱 바람직하게는 6 중량% 이하의 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머, 및 iii) 바람직하게는 비이온성 코모노머가 30 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖는, 잔량의 소수성 아크릴 모노머 ii)와는 다른 하나 이상의 비이온성 코모노머를 포함하는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분; 및 하나 이상의 아크릴 공중합체를 위한 가교제를 포함하는 투명 코트 또는 착색된 투명 코트 분말 코팅 내에서 향상된 내사상부식성을 제공하는 코팅 분말을 제공한다. 선택적으로, 코팅 분말은 소수성 서브마이크론(submicron) 입자, 접착 촉진제, 광 안정제, 및 자외선 흡수제로부터 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 12 중량% 이하, 또는 바람직하게는 8.5 중량% 이하인 비닐 방향족 모노머 iv)를 포함한다.

<8> 바람직하게는, 소수성 아크릴 모노머 ii)는 이소보닐 (메트)아크릴레이트 또는 디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트 같은 바이시클로알킬 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

<9> 다른 구체예에서, 코팅 분말은 둘 이상의 공중합체의 혼합물인 에폭시 관능성 아크릴 공중합체, 및 하나 이상의 가교제를 포함한다. 공중합체 혼합물은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 및 제2 에폭시 관능성 아크릴 공중합체, 하나 이상의 카르복실산 관능성 모노머 및 하나 이상의 비이온성 코모노머의 공중합 생성물, 하나 이상의 아인산 관능성 모노머 및 하나 이상의 비이온성 코모노머의 공중합 생성물, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 제2 공중합체를 포함할 수 있다.

<10> 코팅 분말은 에폭시 레진 같은 하나 이상의 접착 촉진제를 추가로 포함할 수 있다.

<11> 바람직하게는, 제2 공중합체는 실질적으로 공중합 소수성 아크릴 모노머 ii)가 없어서; 즉, 소수성 아크릴 모노머 ii)가 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 2.0 중량% 이하로 포함된다.

<12> 바람직하게는, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 실질적으로 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)가 없는 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체, 및 하나 이상의 비닐 방향족 코모노머 iv), 예로 스티렌 또는 비닐 톨루엔, 제2 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 30 중량% 이하의 공중합 생성물을 포함하는 하나 이상의 제2 공중합체를 포함한다.

<13> 다른 바람직한 구체예에서, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 및 실질적으로 공중합 소수성 아크릴 모노머 ii)가 없는 하나 이상의 제2 에폭시 관능성 아크릴 공중합체를 포함하고, 여기에서 공중합 소수성 아크릴 모노머 ii)의 총량은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 2.0 중량% 내지 13 중량%의 범위 이내이다. 더욱 바람직하게는, 제2 에폭시 관능성 아크릴 공중합체가 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 내의 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최고 30 중량%로, 공중합 형태인 하나 이상의 비닐 방향족 모노머 iv)를 추가로 포함한다.

<14> 바람직하게는, 하나 이상의 가교제가 유기 디카르복실산 또는 무수물, 또는 이들의 폴리에스테르와의 어덕트 (adduct)이다.

<15> 게다가, 본 발명에 따르면, 분말 코팅된 금속(예로, 알루미늄 또는 단조된 합금 기재)이 본 발명의 코팅 분말로부터 제조된 코팅을 포함한다. 바람직하게는, 알루미늄 또는 단조된 합금 기재가 세척되고 전처리되는데, 예를 들면 아연 포스페이트(zinc phosphate) 또는 철 포스페이트(iron phosphate) 전처리이다. 기재는, 예를 들면 알루미늄 휠 및 자동차 트림을 포함할 수 있다.

<16> 괄호를 포함하는 모든 문구는 괄호 내의 것을 포함하거나 괄호 내의 것은 제외한 것의 둘 중의 하나 또는 양자

모두를 나타낸다. 예를 들면, 문구 "(공)중합체"는 택일적으로 중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

- <17> 다르게 표시되지 않는 이상, 언급되는 모든 공정 및 모든 실시예는 표준 온도 및 압력(STP)에서 수행된다.
- <18> 본원에서 언급되는 모든 범위는 포괄적이고 조합가능하다. 예를 들면, 만약 어떤 성분이 0.05 중량% 이상 내지 1.0 중량%, 및 최고 0.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다면, 상기 성분은 0.05 내지 1.0 중량%, 0.5 내지 1.0 중량% 또는 0.05 내지 0.5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- <19> 본원에서 사용되는 용어 "평균 입자 크기(particle size)"는 다르게 지시되지 않는 이상, 제작자의 추천 방법에 따라 Malvern Mastersizer™ 2000 instrument(Malvern Instruments Inc., Southboro, MA)를 이용하여 레이저 광 산란(laser light scattering)에 의해 결정된 입자 분포 내의 입자 직경 또는 입자의 가장 큰 치수(dimension)이다.
- <20> 본원에서 사용되는 용어 "코팅 분말"은 분말 코팅 조성물을 언급하고, "분말 코팅"은 분말 코팅 조성물로부터 형성된 코팅을 언급한다.
- <21> 본원에서 사용되는 용어 "공중합체"는 둘 이상의 모노머로부터 제조된 중합체를 의미한다.
- <22> 본원에서 사용되는 용어 레진 또는 (공)중합체의 "유리전이온도" 또는 "Tg"는 다르게 지시되지 않는 이상, 시차 주사열량계(DSC)(분당 20°C의 가열 속도)를 사용하여 측정되고, Tg는 변곡(inflexion)의 중간점에서 취해진다. Tg는 다르게는 Fox가 Bull. Amer. Physics. Soc., 1, 3, 123 페이지 (1956)에서 기술한 방법으로 계산될 수도 있다.
- <23> 본원에서 사용된 용어 (공)중합체 또는 레진의 "하이브리드(hybrid)"는 어덕트, 그래프트 또는 블록 공중합체 및 에폭시 폴리에스테르 하이브리드 같은 이러한 (공)중합체 또는 레진의 상용가능한 또는 상용화된 브랜드(blend)이다.
- <24> 본원에서 사용되는 용어 "질량 용해도"는 Advanced Chemistry Development(ACD/Labs) Software V9.04(© 1994-2007 ACD/Labs)를 사용하여 측정된 주어진 물질의 물에서의 계산된 용해도를 말하고, Chemical Abstracts' Registry에서 이용가능하다.
- <25> 본원에서 사용되는 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트나 메타크릴레이트를 말하고, 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴이나 메타크릴을 말한다.
- <26> 본원에서 사용되는 용어 "분자량"은 다르게 지시되지 않는 이상, 폴리스티렌 표준으로 조정된 겔 투과 크로마토 그래피(GPC)로 측정된 폴리머의 중량 평균 분자량을 말한다.
- <27> 본원에서 사용되는 용어 "비이온성 공중합체"는 산성기 또는 염, 염기성기 또는 염, 폴리알기(예: OH, SH, NH), 또는 축합 가교기를 갖지 않는 모노머를 말한다.
- <28> 본원에서 사용되는 용어 "올리고유기실리콘"은 2 내지 20의 임의의 수의 실리콘 유닛을 포함하고 접두어 "폴리유기실리콘"은 20 이상의 실리콘 유닛을 포함한다.
- <29> 본원에서 사용되는 용어 "아인산기"는 수소 원자가 이산화될 수 있는 POH 부분을 갖는 인 옥소산(phosphorous oxo acid)을 말한다. 또한, 용어 "아인산기"에는 인 옥소산의 염, 즉, 적어도 하나의 산성 양성자를 교체하는 금속 이온 또는 암모늄 이온과 같은 양이온을 갖는 것이 포함된다. 아인산기의 예는 포스핀산, 포스폰산, 인산, 피로포스핀산, 피로인산, 이들의 부분 에스테르, 및 이들의 염으로부터 형성된 그룹을 포함한다.
- <30> 본원에서 사용되는 용어 "phr"은 레진계의 100 중량부 당 성분의 양을 의미한다. 레진계는 레진 또는 중합체 및 가교 또는 경화제를 포함한다.
- <31> 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 랜덤, 블록, 분절(segmented) 및 그래프트 공중합체, 및 이들의 임의의 혼합물 또는 이들의 조합을 포함한다.
- <32> 본원에서 사용되는 용어 "레진" 및 "중합체"는 호환가능하다.
- <33> 본원에서 사용되는 용어 "레진계"는 교차결합된 구조의 필수적인 부분(integral part)이 되는 에폭시 레진, 강화 레진(toughening resin) 및 임의의 가교제, 경화제 또는 하드너(hardener)(촉매는 아님)의 전체를 말한다.
- <34> 본원에서 사용되는 용어 "(특정) 공중합 모노머가 실질적으로 없는"것은 아크릴 공중합체가 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 2 중량% 이하의 특정 공중합 모노머를 포함하는 것을 의미한다.

- <35> 본원에서 사용되는 용어 "wt.%"는 중량%를 언급한다.
- <36> 본원에서, 달리 언급하지 않는 한, 모든 퍼센트는 중량 퍼센트이다.
- <37> 본 발명의 코팅 분말은 종래의 코팅 적용 기술 및 받아들일 수 없을 정도로 큰 사상 부식 불합격율로 지금까지도 생산되는 분말 코팅인 종래의 아크릴 공중합체를 사용하면서도 자동차 휠 기재 같은 알루미늄 또는 단조된 합금 기재 상에 훌륭한 내사상부식성을 나타내는 투명 또는 착색된 분말 코팅을 제공한다. 코팅 분말은 접촉 촉진제가 없는 코팅에서조차 뛰어난 내사상부식성을 부여할 수 있다. 따라서, 본 발명의 코팅 분말은 코팅 분말 또는 이것의 사용의 단가를 실질적으로 증가시키지 않으면서도 사상 부식 때문에 구매자로부터 거부되는 휠 및 트림의 비율을 상당히 감소시킬 수 있다. 게다가, 본 발명의 코팅 분말은 철, 강철, 마그네슘 합금 및 황동 기재 상에 내부식성 코팅을 제공한다.
- <38> 본 발명의 코팅 분말은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내의 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 i) 하나 이상의 에폭시 관능성 불포화된 모노머, 예로 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 10 내지 40 중량%; ii) 3.5 g/L의 수 질량 용해도를 갖고, 자체가 50°C 내지 175°C의 유리전이온도(Tg)를 갖는 단일중합체를 형성하는 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머의 2.0 내지 13 중량%, 또는 12 중량% 이하, 또는 바람직하게는 8.0 중량% 이하, 또는 더욱 바람직하게는 6.0 중량% 이하 및 iii) 소수성 아크릴 모노머 ii)와는 다른 하나 이상의 비이온성 코모노머의 잔량을 포함하는 공중합체 또는 공중합체 혼합물인 에폭시 관능성 아크릴 공중합체를 포함한다. 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 3 중량% 이상, 또는 12 중량% 이하 또는 바람직하게는 8.5 중량% 이하의 양으로 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)를 포함할 수 있다.
- <39> 혼합물을 포함하는 공중합체 성분을 제조하기 위하여, 예를 들면, 중합 후 임의의 시간에 공중합체가 혼합되거나, 이미 형성된 공중합체의 존재하에서 하나의 공중합체가 공중합될 수 있다.
- <40> 에폭시 관능성 아크릴 공중합체와의 혼합물(admixture)을 위한 제2 공중합체는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체, 에폭시 관능성 비닐 공중합체, 카르복실산 관능성 아크릴 공중합체, 카르복실산 관능성 비닐 공중합체, 아인산 관능성 아크릴 공중합체, 아인산 관능성 비닐 공중합체, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 하나 이상의 제2 아크릴 공중합체의 양은 혼합물 내의 아크릴 공중합체의 총 중량에 대하여 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 50 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 40 중량% 이하이다.
- <41> 제2 아크릴 공중합체가 하나 이상의 카르복실산 관능성 모노머 및 하나 이상의 코모노머의 공중합 생성물인 구체예에서, 카르복실산 관능성 모노머는 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최고 10 중량%, 또는 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이하의 양으로 사용된다.
- <42> 제2 아크릴 공중합체가 하나 이상의 아인산 관능성 모노머 및 하나 이상의 코모노머의 공중합 생성물인 구체예에서, 아인산 관능성 모노머는 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최고 5 중량%, 또는 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 3 중량% 이하의 양으로 사용된다.
- <43> 일 구체예에서, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분이 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체와 실질적으로 공중합 소수성 아크릴 모노머 ii)가 없는 하나 이상의 제2 공중합체의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 제2 공중합체는 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 5 내지 80 중량%의 하나 이상의 에폭시 관능성 불포화 모노머 및 하나 이상의 비이온성 코모노머 iii)의 공중합 생성물을 포함한다.
- <44> 다른 구체예에서, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분은 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)가 실질적으로 없는 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 및 하나 이상의 제2 공중합체를 포함한다. 바람직하게는, 제2 공중합체가 제2 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 2 내지 30 중량%, 또는 25 중량% 이하의 공중합 비닐 방향족 모노머를 포함한다.
- <45> 다른 적절한 중합체 혼합물은, 예를 들면 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체와 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)가 실질적으로 없는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체, 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)가 실질적으로 없는 카르복실산 관능성 아크릴 공중합체, 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)가 실질적으로 없는 아인산 관능성 아크릴 공중합체, 및 이의 혼합물로부터 선택된 제2 공중합체와의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <46> 이하에서 아크릴 공중합체를 더욱 상세하게 기술한다.
- <47> 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 또는 공중합체 혼합물은 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 10 내지 40 중량%의 에폭시 관능성 불포화 모노머의 공중합 생성물을 포함한다. 만약 에폭

시 관능성 불포화 모노머가 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 10 중량% 미만의 양으로 사용되면, 용매 저항 및 기계적 강도의 향상에 대하여 기여하는 효과가 미비해질 수 있다. 만약 40 중량%를 초과하여 사용되면, 부식 내성의 향상에 기여하는 더 이상의 효과를 기대할 수 없다.

- <48> 바람직한 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 또는 공중합체 혼합물은 하나 이상의 에폭시 관능성 모노머; 및 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 2.0 중량% 내지 13 중량%, 또는 12 중량% 이하, 또는 바람직하게는 8.0 중량% 이하, 또는 더욱 바람직하게는 6.0 중량% 이하의 3.5 g/L 이하, 바람직하게는 2.5 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖고, 그 자체가 50℃ 내지 175℃, 바람직하게는 65℃ 이상의 유리전이 온도(Tg)를 갖는 단일중합체를 형성하고, 바람직하게는 바이시클로알킬 (메트)아크릴레이트인 하나 이상의 소수성 아크릴 모노머의 공중합 반응 생성물을 포함한다. 적절한 아크릴 공중합체 Tg를 유지하는 것이 적절한 흐름 및 필름-형성 특성을 유지하면서 적절한 내블로킹성(blocking resistance) 또는 패키지 안정성(package stability)을 확보하게 한다.
- <49> 적절한 내사상부식성을 확실하게 하기 위하여, 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 내의, 예를 들면 스티렌, 비닐 톨루엔, α-메틸 스티렌 및 다른 α-알킬 치환된 스티렌 같은 공중합 비닐 방향족 코모노머 iv)의 양이 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내 공중합 모노머에 대하여 0 내지 12 중량%, 바람직하게는 10 중량% 이하, 또는 더욱 바람직하게는 8.5 중량% 이하의 범위이어야 한다. 따라서, 두 아크릴 공중합체의 50/50 w/w 혼합물은 0 중량% 공중합 스티렌을 갖는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 및 제2 공중합체 내 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최고 24 중량% 스티렌을 갖는 제2 공중합체를 포함할 수 있다.
- <50> 에폭시 관능성 아크릴 공중합체를 제조하는데 사용하기 위한 적절한 에폭시 관능성 불포화 모노머 i)는 예를 들면, (메트)아크릴산, 말레산 또는 이타콘산 같은 α-β 에틸렌 불포화된 카르복실산의 글리시딜 에스테르 및 알릴 글리시딜 에테르 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 에폭시 관능성 모노머가 화학식 (I) $H_2C=C(R^8)C(O)OR^9$ 의 글리시딜 (메트)아크릴레이트 모노머로부터 선택될 수 있고, 상기 식에서 R^8 은 H 또는 저급 알킬기이고, R^9 은 글리시딜 말단, 1 내지 4의 탄소 원자를 포함하는 분지 또는 미분지된 알킬렌 잔기로, 즉 글리시딜 환이 불포화에서 먼(distal) 말단에 있다. 화학식 (I)의 예시적인 화합물은 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트, 및 1,2-에폭시부틸아크릴레이트, 바람직하게는 글리시딜 (메트)아크릴레이트로, 화학식 (I)에서 R^8 이 메틸이고 R^9 이 글리시딜 메틸렌기이다. 글리시딜 (메트)아크릴레이트 모노머는 화학식 (I)의 모노머의 혼합물을 포함할 수 있다. 글리시딜 (메트)아크릴레이트는 Eastman Chemical Co.(Calvert City, Ky.)로부터 구매할 수 있거나, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 모노머는 당업자에게 관용적인 반응 조건하에서 제조할 수 있다.
- <51> 적절한 소수성 아크릴 모노머 ii)는 예를 들면, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 디히드로시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 및 t-부틸 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 하나 이상의 모노머를 포함할 수 있다. 이러한 모노머는 알루미늄 휠 같은 알루미늄 상의 내후성 코팅의 내사상부식성을 향상시킨다. 바람직하게는, 소수성 아크릴 모노머는 디시클로펜타디에닐 (메트)아크릴레이트 및 이소보닐 (메트)아크릴레이트 같은 바이시클릭 시클로알킬 (메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 본 발명의 아크릴 공중합체에서 사용되는 양에서조차, 이러한 바이시클릭 모노머는 아크릴 공중합체의 흐름 및 이들을 포함하는 아크릴 공중합체와 다른 중합체 및 레진과의 상용성을 향상시킨다.
- <52> 적절한 비이온성 코모노머 iii)는 예를 들면 알킬 (메트)아크릴레이트, 시클로알킬 (메트)아크릴레이트, 알킬아릴 (메트)아크릴레이트 비닐 에스테르, 알킬 비닐 에테르, (메트)아크릴로니트릴, (메트)아크릴아미드, 불포화된 이염기산(dibasic acid)의 디알킬 에스테르, 1 내지 20 알콕시기를 갖는 폴리알콕시레이트드 알킬 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 모노머 같은 비이온성 아크릴, 비닐 또는 알릴 모노머의 하나 이상을 포함할 수 있다. 다르게 지시되지 않는 이상, 비이온성 코모노머는 소수성 코모노머 ii) 및 비닐 방향족 모노머 iv)를 포함한다. 바람직하게는, 비이온성 모노머는 30 g/L 이하, 또는 바람직하게는 25 g/L 이하의 수 질량 용해도를 갖는다. 코모노머의 적절한 예로는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 에이코실 (메트)아크릴레이트, 세틸 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물 같은 (메트)아크릴산의 C₁ 내지 C₂₀ (시클로)알킬 에스테르로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 코모노머는 부틸 (메트)아크릴레이트 및 메틸 메타크릴

레이트 같은 하나 이상의 (메트)아크릴산의 C₁ 내지 C₈ (시클로)알킬 에스테르를 포함한다. 추가의 예로, 비닐 모노머는 스티렌, α-메틸 스티렌, α-에틸스티렌, 비닐 툴루엔, 디비닐 벤젠, 비닐 에스테르 예로, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 알릴 에테르, 알릴 알코올, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

- <53> 에폭시 관능기 아크릴 공중합체 성분 내에서 사용하기 위한 적절한 카르복실산 관능성 아크릴 공중합체는 약 1,000 내지 약 30,000의 중량평균분자량을 갖고, 약 300 내지 1,000, 바람직하게는 적어도 약 500의 카르복실산 당량을 갖는 공중합체를 포함하며, 이는 하나 이상의 α-β 에틸렌 불포화된 카르복실산 및 하나 이상의 비이온성 코모노머의 공중합 생성물로, 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 2.5 내지 25 중량%이다. 적절한 카르복실산 관능성 아크릴 공중합체의 예는 BASF Corporation(Wyandotte, MI.)에서 시판하는 Joncryl 819 및 Joncryl 821 이다.
- <54> 카르복실산 관능성 아크릴 공중합체를 제조하기 위한 적절한 α-β 에틸렌 불포화된 카르복실산 모노머는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴옥시프로피온산, 크로톤산, 푸마르산, 푸마르산의 모노알킬 에스테르, 말레산, 말레산의 모노알킬 에스테르, 이타코산, 이타콘산의 모노알킬 에스테르 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <55> 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분 내에서 사용하기에 적절한 아인산 관능성 아크릴 공중합체는 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%인, 하나 이상의 아인산 모노머 및 하나 이상의 비이온성 코모노머의 공중합 생성물이다. 아인산 관능성 아크릴 공중합체는 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 최고 10 중량%, 바람직하게는 1 내지 5 중량%인, 하나 이상의 α-β 에틸렌 불포화된 카르복실산의 공중합 생성물을 추가로 포함할 수 있다. 아크릴 공중합체는 하나 이상의 아인산 관능성 아크릴 공중합체 및 하나 이상의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체의 혼합물을 포함할 수 있다.
- <56> 아인산 관능성 아크릴 공중합체를 제조하기 위한 적절한 아인산 모노머는 아인산기를 갖는 임의의 α-β 에틸렌 불포화된 모노머일 수 있고, 산 형태 또는 아인산기의 염일 수도 있다. 아인산기는, 예를 들면 포스포에틸 (메트)아크릴레이트, 포스포프로필 (메트)아크릴레이트, 및 포스포부틸 (메트)아크릴레이트 같은 포스포알킬 (메트)아크릴레이트; 포스포알킬 크로토네이트, 포스포알킬 말레에이트, 포스포알킬 푸마에이트, 포스포디알킬 (메트)아크릴레이트, 포스포디알킬 크로토네이트, 비닐 포스페이트, 및 (메트)알릴 포스페이트를 포함할 수 있다. 바람직하게는 포스포알킬 메타크릴레이트이다. 다른 적절한 아인산 모노머는 알릴 포스페이트, 비스(히드록시-메틸) 푸마에이트 또는 이타코네이트의 모노- 또는 디포스페이트 같은 디하이드로젠 포스페이트-관능성 모노머; 예를 들면, 비닐 포스포산, 알릴 포스포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스포산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판포스포산을 포함하는 포스포네이트 관능성 모노머; 1,2-에틸렌 불포화된 (히드록시)포스포닐알킬 (메트)아크릴레이트 모노머; 및 디포스포모노알킬 (메트)아크릴레이트, 즉 (메트)아크릴로일옥시알킬 디포스페이트, 트리포스포모노알킬 (메트)아크릴레이트, 및 메타포스포모노알킬 (메트)아크릴레이트 및 폴리포스포모노알킬 (메트)아크릴레이트 같은 올리고머 아인산 모노머를 포함할 수 있다.
- <57> 적절한 아인산 관능성 아크릴 공중합체는 일차로 제2 공-반응성(co-reactive) 기 및 아인산기를 포함하는 화합물과 반응할 수 있는 펜던트(pendant) 제1 공-반응성 에폭시기를 포함하는 전구체 중합체를 제조함으로써 제조될 수 있다. 예를 들면, 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 사용하여 전구체 중합체를 제조할 수 있다. 제2 공-반응성 기 및 아인산기를 포함하는 화합물 상의 적절한 제2 공-반응성 기는 아민, 히드록실, 및 아인산 무수물이다. 에폭시 관능성 전구체 중합체는 아인산 또는 글리포세이트와 반응하여 내부 펜던트 아인산기를 갖는 아인산 관능성 아크릴 공중합체를 발생시킨다.
- <58> 적절한 아크릴 공중합체는 열 또는 레독스(redox) 개시제의 존재하에 종래의 중합 방법에 의해 형성될 수 있다. 유기 용매 중합이 에폭시 관능성 아크릴 공중합체의 경우에 수행될 수 있다. 다른 경우, 수성 에멀전 중합이 수행될 수 있다.
- <59> 본 발명에 따른 공중합체 코팅 분말은 또한 하나 이상의 가교제, 바람직하게는 유연하게 하는 가교제(flexibilizing crosslinker)를 포함한다. 가교제는 아크릴 중합체 내의 산 대 에폭시의 화학량론비가 0.7 내지 1.3:1, 바람직하게는 0.95 내지 1.05:1로 첨가되고; 적절한 가교제의 양은 코팅 분말의 총 중량에 대하여 5 내지 35 중량%이다. 적절한 가교제는 생산품 코팅에 황변현상을 일으키지 않고, 에폭시기와 반응할 수 있는 임의의 것, 예로 디-, 또는 폴리산, 무수물, 이무수물(dianhydride)을 포함한다. 바람직한 가교제는 세바신산 및 도데카네디오산 같은 유기 디카르복실산 및 이의 무수물, 및 유기 디카르복실산 또는 무수물과 폴리에스테르 또는 폴리올과의 에스테르화로부터 제조된 어덕트를 포함한다. 가교제는 코팅 분말로부터 제조된 코팅의 내칩성(chip

resistance)을 향상시키는데 도움을 준다.

- <60> 코팅 분말은 추가로, 예를 들면 에폭시 레진, 에폭시-페놀 노보락 레진, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)의 이량체 또는 삼량체, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HMDI) 또는 톨루엔 디이소시아네이트, 카프로락탐 블록된 IPDI 같은 블록된 이소시아네이트, 및 이소시아네이트 종결된 디이소시아네이트의 예비중합체(prepolymer) 또는 이들의 폴리올 또는 글리콜과의 이량체 또는 삼량체 같은 40℃ 이상의 Tg를 갖는 에폭시 레진 또는 이소시아네이트 화합물 또는 예비중합체를 포함하는 하나 이상의 접착 촉진제를 포함할 수 있다. 바람직한 접착 촉진제는 비스페놀 에폭시 레진이고, 더욱 바람직하게는 비스페놀 A 또는 비스페놀 F 에폭시 레진이다. 접착 촉진제의 적절한 양은 코팅 분말의 총 중량에 대하여 최고 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%, 또는 더욱 바람직하게는 최고 1 중량%의 범위이다. 3 중량%를 초과하는 양은 내후성 문제에 기여할 수 있다.
- <61> 내사상부식성에 도움을 주기 위하여, 코팅 분말이 코팅 분말의 총 중량에 대하여 최고 1.5 중량%의 하나 이상의 소수성 서브마이크론 입자, 예컨대 무기 옥사이드(예로, 메탈 옥사이드 또는 실리카), 및 유기실리콘 화합물(예로, 폴리디메틸 실록산(PDMS) 처리된 흡 실리카(fume silica))를 추가로 포함할 수 있다.
- <62> 가수분해성 실란(예로, 알콕시실란)은 충전제 및 무기 옥사이드 안료를 코팅 매트릭스 내로 결합시키기 위하여 코팅 분말의 총 중량에 대하여 0.01 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.3 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 적절한 실란의 예는 글리시딜 트리메톡시 실란 같은 글리시딜 알콕시 실란 및 아미노 알콕시 실란을 포함한다.
- <63> 코팅 분말 조성물은 내후성을 향상시키기 위해 하나 이상의 광 안정제 또는 자외선(UV) 흡수제를 추가로 포함한다. 이러한 광 안정제 또는 UV 광 흡수제는 0.1 내지 15 phr, 바람직하게는 최고 5phr의 양으로 사용될 수 있다. 적절한 광 안정제는, 예를 들면 폴리(알카노일 피페리딘 알코올)(예로, 디메틸 숙시네이트와 4-히드록시 테트라메틸 피페리딘 에탄올과의 올리고머) 같은 힌더리드(hindered) 아민, 힌더리드 페놀, 또는 이들의 조합; 적절한 UV 광 흡수제는, 예를 들면 벤조트리아졸, 옥살산 디아릴아미드, 및 2-히드록시 벤조페논을 포함한다.
- <64> 적은 양, 예로 코팅 분말의 총 중량에 대하여 최고 0.10 중량%, 바람직하게는 최고 0.05 중량%의 프탈로-시아닌 같은 유기 안료가 황변현상을 조절하기 위하여 포함될 수도 있다. 코팅 분말은 코팅 분말의 총 중량에 대하여 0.001 내지 1.0 중량%의 형광 발광제(optical brightener) 및/또는 레벨링제(leveling agent); 코팅 분말의 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 phr의 알킬 (메트)아크릴레이트 공중합체 같은 하나 이상의 소광제(flatting agent), 최고 6 phr의 하나 이상의 왁스; 코팅 분말의 총 중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%의 실리카 및 흡 알루미늄 등의 건조 흐름 보조제(dry flow aid) 같은 브랜드 후 첨가제(post blend additive)를 추가로 포함할 수 있다.
- <65> 본 발명의 코팅 분말은 관용적인 방법에 따라 생산된다. 성분이 브렌딩된 다음, 예로 멜트 콤파운딩(melt compounding) 같이 긴밀하게(intimately) 혼합하기에 상당한 경화는 일어나지 않는다. 용융된 화합물은 압출될 수 있고, 압출 후 빠르게 냉각된 후 분쇄되고, 필요하다면 크기에 따라 미립자가 분류될 수 있다. 다르게는, 코팅 분말이 아크릴 공중합체를 포함하는 입자를 소수성 서브마이크론 입자와 결합하여 집적된 입자를 형성하여 생산할 수도 있다.
- <66> 코팅 분말은 관용적인 수단을 통하여 도포될 수 있다. 정전도장(electrostatic coating)에서는, 입자의 평균 크기가 5 내지 200 μ m, 바람직하게는 25 μ m 이상, 또는 75 μ m 이하의 범위일 수 있다.
- <67> 코팅이 도포가 된 다음에는 열적으로 경화되는데, 예를 들면 90 내지 250℃의 온도에서 30초 내지 90분 동안 경화된다. 열 경화를 위한 열은 대류, 적외선 (IR) 또는 근적외선으로부터 올 수 있다.
- <68> 적절한 기재는, 예를 들면 알루미늄, 단조된 합금, 철, 강철, 전자제품 같은 마그네슘 합금 및 자물쇠 및 문 하드웨어 같은 황동을 포함한다. 알루미늄 기재는, 예를 들면 알루미늄 실리콘 합금, 알루미늄 리튬 합금, 알루미늄 마그네슘, 알루미늄 아연, 알루미늄 망간, 알루미늄 청동 같은 알루미늄 구리 베이스 합금 등을 포함할 수 있다. 합금은 단일, 이원, 또는 둘 이상의 금속을 가질 수 있다.
- <69> 바람직하게는, 기재가 전처리된다. 알루미늄 및 단조된 합금 기재는, 예를 들면 인 유기 물질의 자기조립단분자막(self assembled monolayer); 지르코늄 티타네이트 또는 아크릴 변형 지르코늄 티타네이트로 전처리될 수 있다. 강철 및 철 기재는 아연 포스페이트 또는 철 포스페이트 같은 부동태화제(passivating agent)로 전처리될 수 있다.

효 과

<70> 본 발명은 종래의 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 분말 코팅의 외관 특성을 그대로 보유하면서 향상된 내사상 부식성을 나타내는 분말 코팅을 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<71> 이하에서 본 발명을 실시예로써 예시한다.

<72> **실시예: 실험 방법**

<73> 필름 두께

<74> 건조 필름 두께를 DeFelsko Corporation(Ogdensburg, NY)의 POSITECTOR™ Model 6000-FN1 Coating Thickness Gauge를 사용하여 측정하고, 필름 두께를 ASTM D 1400-00 "Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonconductive Coatings Applied to a Nonferrous Metal Base", 2000 에 따라 측정하였다. 필름 두께는 패널의 중앙부에서 측정한 3개의 판독결과의 범위(낮은 것에서 높은 것)로 기록하였다.

<75> 메틸 에틸 케톤(MEK) 마찰 내성(Rub Resistance)

<76> 코튼이 달린(cotton-tipped) 어플리케이터를 MEK로 가득 채우고, 대략 2.6 cm 스트로크 및 2-2.5 Kg의 적용 압력을 사용하여 시험 코팅의 표면을 가로질러 앞뒤로 총 50번 왕복 운동(double rub)을 하여 문질렀다. 한번 앞뒤로 움직이는 것은 한번 왕복 운동과 같다. 50번의 왕복 운동을 하는 동안 어플리케이터를 MEK로 채운 채로 두었다. 4-5의 MEK 내성 평점을 나타내는 코팅이 허용가능한 경화, 물리적 특성 및 용매 내성을 가질 것으로 생각되었다. 시험 패널을 하기 표 1에 따라 평점을 정하였다.

표 1

<77> MEK 평점 차트

| MEK 마찰 내성 평점 | 마모 정도 (Rub-Off) | 화학적 내성의 등급 | 설명 |
|--------------|-----------------|------------|---|
| 5 | 없음 | 가장 우수 | 코팅 염색이 전혀 마모되지 않음; 코팅 표면의 연화 또는 무덤(dulling)이 전혀없음 |
| 4 | 약간 | 매우 양호 | 코팅 또는 염색이 약간 마모됨 |
| 3 | 보통 | 보통-양호 | 코팅 또는 염색이 적당히 마모됨 |
| 2 | 심함 | 불량-보통 | 코팅 또는 염색이 심하게 마모됨 |
| 1 | 매우 심함 | 매우 불량-없음 | 코팅 또는 염색이 매우 심하게 마모되거나, 기재상의 코팅이 완전히 마모됨 |

<78> 크랙 크레이징(Crack Crazing) 내성

<79> 이소프로필 알코올에 노출된 경우 투명 분말 코팅의 크레이징에 대한 상대적 내성을 측정하기 위해, 분말 코팅된 기재를 165도 맨드릴(mandrel)로 구부렸다. 생성된 패널은 수평면으로부터 30 내지 45도 구부러져 있었고, 최대 곡률점에서 코팅에 이소프로필 알코올을 적용하였다. 그 후 즉시, 처리된 부분의 크랙 형성을 관찰하였다. 크랙이 관찰된 관련 점은 축에 대해 수직이었다. 이소프로필 알코올을 적용하고 1분 후, 크래킹의 정도를 육안으로 관찰하고 기록하였다.

<80> 크로스해치 부착력(Crosshatch adhesion)

<81> 코팅을 D3359-02, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test", Test Method B--Cross-Cut Tape Test(2002) 방법을 사용하여, American Society For Testing And Materials(ASTM)에 개시된 부착력 시험 방법에 따라 시험하였다. 본 방법은 정해진 공간의 크로스해치 패턴에서 필름을 통해 자르고, 자른 영역을 Permacel #99 테이프로 테이핑한 후, 빨리 테이프를 제거하는 것을 제공한다. 그 후 자른 영역을 관찰하여 페인트가 벗겨지거나 제거되었는지를 결정하고, 상기 영역에 평점을 주었다.

<82> 5B의 평점은 코팅이 전혀 제거되지 않는 것을 요구하는 완벽한 평점이다. 0B의 평점은 코팅의 65% 이상이 제거되고, 그에 의해서 기재에 대한 코팅의 부착력이 불량함을 나타낸다. 최소의 허용가능한 부착력 평점은 3B이다.

- <83> 화학적 시험: 대조 연료 B 및 와셔 액체(Reference Fuel B and Washer Fluid)
- <84> 실온에서 코팅된 패널 상에, 각 용액의 코튼 패드(cotton pad)를 증발률을 막기 위해 상부에 도가니(crucible)을 갖고 정해진 시간 동안 표면에 놓아두었다. 대조 연료 B(70% 이소옥탄 및 30% 톨루엔)에 있어서, 코튼 패드를 기재상에 1시간 동안 놓아 두고, DI수로 세척하고, 페이퍼 타월로 건조하였다. 와셔 액체 시험(part. No.8710320, Volvo original)에 있어서, 코튼 패드 상에 50% 메틸 아세테이트 및 50% 에탄올의 혼합물을 기재상에 2시간 동안 놓아 두고, DI수로 세척하고, 페이퍼 타월로 건조하였다. 평가는 시험 종료 24시간 후에 이루어졌다. 코팅 필름의 표면을 팽창에 대하여 0 내지 3의 평점으로 평가하고("0"은 팽창이 없음을 나타내고, "3"은 심한 팽창을 나타냄), 탈색에 대하여 0 내지 3의 평점("0"은 탈색이 전혀 없음을 나타내고, "3"은 페인트 필름의 심한 탈색을 나타냄)으로 평가하였다. "합격"은 표면에 변화가 없거나 연화가 일어나지 않았음을 의미한다. 그 후 코팅을 부착력 시험에 제출하였다. 시험에 합격하기 위해서는, 시험 하의 표면 코팅이 손톱으로 긁어서 제거될 수 없어야 했다.
- <85> 구리 촉진 아세트산 염 분무(CASS) DIN ISO EN 9227(10/2006)
- <86> 기재 상에 하기 표 3 및 4에서 보여주는 두께로 도포가 된 분말 코팅의 부식 내성 시험을, 휠 섹션(wheel section)에서, 섹션 당 두 개의 흠집(scribe)으로, 서로 최소 20 mm의 간격으로, 최소 100 mm 흠집 길이 및 1 mm 흠집 폭으로, Sikkens/Erichsen 모델 463 메뉴얼 흠집 톨을 사용하여, 금속 기재(Erichsen, Hemer, Germany) 아래의 코팅을 통해 자르고, 최대 20 휠 섹션을, 아크릴 글라스 노즐과 탈이온수 포화 타워를 지닌 여과된 공기 가압 분사기가 장착되고, 휠 섹션 기재의 각 80 cm² 영역 당, 1.5 ml/h±0.5 ml/h의, pH 3.1 내지 3.3의 탈이온수 내 50±5 g/l의 염화 나트륨(NaCl) 및 0.26±0.02 g/l의 구리(II) 클로라이드 디하이드레이트(CuCl₂·2H₂O) 용액(VIN 50021 CASS 용액)을 수집하기 위해 조정된, 촉진 염 분무 챔버(Type SC 1000 염 분무 시험기, Weiss Umwelttechnik GmbH, Reiskirchen, DE)에, 24시간 동안 50℃±2℃의 온도에서 놓아두어 실행하였다. 각 표본 상의 모든 필라멘트 길이를 미터자(metric ruler)를 이용하여 측정하고 평균 크리페이지(creepage)(필라멘트의 길이) 및 최대 크리페이지(가장 긴 필라멘트 길이)를 하기 표 3 및 4에 기록하였다.
- <87> 다임러 DC 내사상부식성 PPA3002(TA762) 방법
- <88> 코팅된 휠 섹션에서 내사상부식성을 측정하기 위해, DIN ISO EN 9227 CASS 방법을 행균 없이 수행하였다. 그 후, 생성된 표본을 60℃에서 672시간 동안 직접 82% RH에 놓아두었다. 각 표본 상의 모든 필라멘트의 길이를 미터자로 측정하고, 평균 크리페이지(필라멘트의 길이) 및 최대 크리페이지(가장 긴 필라멘트 길이)를 하기 표 3에 기록하였다.
- <89> CASS 전/후 내칩성(DIN 55996-1B, 2001년 4월)
- <90> CASS 시험 전, 후에 코팅된 기재를 Erichsen Model 508 stone chip tester (Erichsen, Hemer, Germany) 내에서 4-5mm steel grit acc. DIN EN ISO 11124-2(2002)로 쏘았다. 기록된 K 값은 0.5 내지 5의 범위이고, 0.5 단위로 증가하며, K 값은 칩핑(chipping) 및 손상된 지역의 %를 나타내는데, DIN 55996-1 문헌의 10 "K" 대조 사진과 비교하여 결정되었다. K 값은 손상된 표면 지역의 비율에 관한 것이다. K 값이 낮을수록 좋다: 2.0 이하의 K 값이면 시험에 합격한다.
- <91> 외관/평활도
- <92> 코팅을 Powder Coatings Institute(PCI) 표준 패널과 비교하여 이를 평가하고, 1점을 심한 오렌지 필(orange peel)로, 10을 가장 매끄러운 평점으로 평가하였다.
- <93> QUV-B
- <94> 각 코팅된 패널의 초기 광택 및 색채(색채계)를 측정한 후, 패널을 Pausch Messtechnik GmbH(Haan, Germany)에서 제조된 UV-B 시험기에서 3000시간 동안 평균 파장 313 nm의 복사선에 노출시키고, 최종 광택 및 색채 변화(Δe)를 결정하였다.
- <95> 실시예 1 내지 5: 제제 및 적용
- <96> 코팅 분말을 하기 표 1에 나타난 실시예 2의 성분들로부터, 원 성분(raw ingredient)을 Prism 혼합기에서 30초 동안 2100 RPM 으로 혼합한 후, 배럴 온도를 90-130℃로 세팅하여 ZSK30(Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Germany)에서 400 rpm, 15-30% 토크로 압출하는 방법에 따라 생성하였다. 생성된 용융 압출 혼합물을 냉각된 칠롤(chill-roll)을 통해 공급하여, 후에 칩 형태로 입제화되는 고체 시트를 생성하였다. 건조 흐름

첨가제를 칩과 백에서 0.25-0.5분 동안 흔들어서 혼합하였다. 그 후, 블렌드 처리된 후의(post blend treated) 칩을 0.5 mm의 스크린 크기의 스크린을 사용하여 ZM 100 랩 밀(Retsch, Wuppertal-Haan, DE)에서 18,000 rpm으로 미세 분말로 분쇄하였다. 생성된 분말을 125 μ m 메쉬 크기의 체를 통해 체질하고, 지시된 기재에 Nordson Versa-spray™ Amherst Ohio 정전기 분무 건을 사용하여 지시된 두께로 적용한 후, 전기 가열 랩 오븐에서 20분 동안 175℃로 경화하여 분말 코팅을 생성하였다.

<97> 실시예 1, 3, 4 및 5의 코팅 분말을 ZSK25(Coperion Werner & Pfleiderer, Stuttgart, Germany)에 기록된 성분들을, 배럴 온도를 90-130℃로 세팅하여, 500 rpm, 15-30% 토크로, 단순히 용융 혼합하여 생성하였다. 생성된 용융 압출 혼합물을 냉각된 칠물을 통해 공급하여, 후에 칩 형태로 입제화되는 고체 시트를 생성하였다. 블렌드 후(건조 흐름) 첨가제를 칩과 백에서 0.25-0.5분 동안 흔들어서 혼합하였다. 그 후, 블렌드 처리된 후의 칩을 0.5 mm의 스크린 크기의 스크린을 사용하여 ZM 100 랩 밀(Retsch, Wuppertal-Haan, DE)에서 18,000 rpm으로 미세 분말로 분쇄하였다. 생성된 분쇄된 분말을, 코팅을 생성하는 후속 적용을 위해 125 μ m 메쉬 크기의 체를 통해 체질하고, 지시된 기재에 GEMA Optiflex-Optistar CG07(St.Gallen, Switzerland) 정전기 분무 건을 사용하여 지시된 두께로 적용한 후, 전기 가열 랩 오븐 Heraeus UT60-6120(Hanau, Germany)에서 20분 동안 175℃로 경화하였다.

표 2

<98> 제제

| 실시예 | 1 비교예 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| 원재료 | 양(중량부) | | | | |
| 제2 공중합체 24 wt.% GMA; 40 wt.% MMA; 23 wt.% BMA; 13 wt.% 스티렌 | 2250 | 825 | 825 | - | - |
| 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 28 wt.% GMA; 12 wt.% IBOMA; 34 wt.% MMA; 22 wt.% nBMA; 4 wt.% 스티렌 | - | - | 825 | 1625 | 1625 |
| 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 28 wt.% GMA; 47 wt.% MMA; 8 wt.% nBMA; 6 wt.% IBOMA; 11 wt.% 스티렌 | - | 800 | - | - | - |
| 제2 공중합체 23 wt.% GMA; 38 wt.% MMA; 11 wt.% nBA; 28 wt.% 스티렌 | 750 | - | - | - | - |
| 세바신산 | 552.5 | 310 | 552.5 | 552.5 | 552.5 |
| ³ 아크릴레이트 공중합체 흐름 조정제 | 30 | 18 | 30 | 30 | 30 |
| ¹ 벤조인 | 15 | 10 | 15 | 15 | 15 |
| 디옥사진 바이올렛 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0018 | 0.0018 |
| ⁴ 벤조트리아졸 | 15 | 14 | 15 | 15 | 15 |
| 4-히드록시 테트라메틸 피페리딘 에 탄올을 갖는 디메틸 숙시네이트의 폴 리에스테르 | 15 | 14 | 15 | 15 | 15 |
| ² Aerosil™R-972 | - | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ⁵ 비스페놀 A 에폭시 | - | - | - | - | 30 |
| 글리시딜 트리메톡시 실란 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| 흡 알루미늄 옥사이드-건조 흐름 | 0.20% | 0.20% | 0.20% | 0.20% | 0.20% |

<99> 1.Mi Won 벤조인, GCA Chemical Corp., Bradenton, FL

- <100> 2.Aerosil™ R-972, 디메틸 디클로로실란 처리되고, 표면 히드록실의 약 70%가 메틸화된 흡 실리카, Degussa Corp., Parsippany, NJ.
- <101> 3.Resiflow™ PL 200(실시에 2에서는 Resiflow™ PW 155), Estron Chemical, Calvert City Kentucky.
- <102> 4.Tinuvin™ 928(실시에 2에서는 Tinuvin™ 900), Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY.
- <103> 5.Epikote™ GT 1003, Hexion Specialty Chemicals, Columbus, OH.
- <104> 적용:
- <105> 실시예 1 내지 2에서의 코팅 분말이 다음에 적용되었다:
- <106> 실시예 1 내지 5에서의 휠 섹션: 6.5 내지 7.5% 실리콘, 0.25 내지 0.45 wt.% Mg, 0.10 wt.% 미만의 Fe, 0.03 wt.% 미만의 Cu; 0.06 내지 0.07 wt.% Zn, 0.14 wt.% Ti, 및 0.02 wt.% Mn으로 도핑된 알루미늄을 포함하고, 비크롬 자기조립단분자막(Gardobond™ X-4707 X-4661, Chemetall, Frankfurt a.M., DE) 전처리되며, 기계가공된 알루미늄 합금(Ford spoke 7M2J-1007-AA(AlSi7Mgwa)) 휠 섹션. Ford Motor Company, Dearborn, MI.
- <107> 실시예 1 내지 5에서의 패널: Gardobond™ X-4707 X-4661 전처리된, Chemetall, Frankfurt a.M., DE로부터 시판되고 있는 10.16 cm X 15.24 cm (4" X 6")AA6016 알루미늄 패널. 코팅을 15분 동안 경화시켜 기재 표면 온도를 190.6°C(375°F)하여, 50-75µm 두께의 코팅을 얻었다.

표 3

<108> 결과

| 시험 | 실시에 | | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| | 1 비교예 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 필름 두께 (휠 섹션) | 70-120µm | 70-120µm | 70-110µm | 70-120µm | 70-120 µm |
| MEK (50 dbr)(패널) | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 크레이지 크래킹 (패널) | 합격 | 합격 | 합격 | 합격 | 합격 |
| 크로스헤치 ASTM (패널) | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B |
| 4-5밀로 재코팅 후의 크로스헤치 (패널) | 5B | 5B | 5B | 5B | 5B |
| 화학적 시험- 대조 연료 B (패널) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) |
| 화학적 시험- 와서 액체 (패널) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) | 0(효과 없음) |
| 사상(휠 섹션): 최대 크리페이지 (mm) | 5.75 | 2.95 | 2.8 | 2.2 | 2.15 |
| 사상(휠 섹션): 평균 크리페이지 (mm) | 1.0 | 0.12 | 0.6 | 0.4 | 0.3 |
| PCI 평활도 (패널) | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 패널상 QUV-B (광택 유지 %/△e) | 63%/2.1 | 79%/1.4 | | | |

<109> 표 3에서 볼 수 있듯이, 실시예 2, 3, 4 및 5에서의 본 발명의 코팅 분말은 실시예 1의 종래에 시판되고 있는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 분말 코팅의 외관 특성을 유지한다. 게다가, 실시예 2는 12 중량% 비닐 방향족 모노머 iv) 및 단지 2.95 중량%의 소수성 아크릴 모노머 ii) 만을 포함하는 2 에폭시 관능성 아크릴 공중합체의 중합체 혼합물이 실시예 1의 내화학적 특성을 보유하고 약간 향상된 QUV-B 내후성을 가지면서 실시예 1과 비교 시 훨씬 향상된 내사상부식성을 제공한다는 것을 보여준다. 마지막으로, 실시예 4와 비교시, 실시예 5에서 에폭시 부착성 촉진제를 사용하는 것이 12 중량%의 소수성 아크릴 모노머 ii)를 갖는 에폭시 관능성 아크릴 공중합체 성분으로부터 제조된 코팅에 있어 향상된 내사상부식성을 이끌었다.

표 4

활 섹션 상의 CASS 결과

| 실시예 | 필름 두께(μm) | 최대 크리페이지 (mm) | 평균 크리페이지 (mm) | CASS 전/후 칩 (TL239-VW: max. K2.0 before) |
|-----|-----------|---------------|---------------|---|
| 1 | 85-115 | 1.0 | 0.15 | K1.5/K2.0 |
| 2 | 70-105 | 2.0 | 0.35 | K2.0/K2.0 |
| 3 | 80-130 | 1.2 | 0.25 | K2.0/K2.0-2.5 |
| 4 | 95-115 | 2.0 | 0.60 | K2.0/K2.0-2.5 |
| 5 | 80-110 | 1.8 | 0.30 | K2.0/K2.0-2.5 |

<111> 모든 섹션에서 모서리 부식이 관찰되지 않았다. CASS 시험의 결과는 본 발명의 분말 코팅이 종래의 비교실시예1의 코팅의 내칩성을 보유한다는 것을 보여준다. 게다가, 실시예 2 및 3은 혼합물 내의 모든 공중합체의 공중합 모노머의 총 중량에 대하여 각각 2.95 중량% 및 6 중량%의 공중합 소수성 아크릴 모노머 ii) 및, 각각 12 중량% 및 8.5 중량%의 공중합 비닐 방향족 모노머 iv)를 포함하는 공중합체 혼합물이 내칩성 및 내CASS부식성의 최고의 조합을 나타낸다는 것을 보여준다.