

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09D 5/44

(45) 공고일자 1994년05월 17일
(11) 공고번호 특1994-0004197

(21) 출원번호	특1987-0011510	(65) 공개번호	특1988-0005226
(22) 출원일자	1987년10월 16일	(43) 공개일자	1988년06월 28일
(30) 우선권주장	특원소 61-246770 1986년10월 16일 일본(JP) 특원소 61-246771 1986년10월 16일 일본(JP)		
(71) 출원인	닛뽀 페인트 가부시끼가이샤 사사끼 가즈오 일본국 오오사까후 오오사까시 오오요도꾸 오오요도기다 2쨍오메 1반 2고오		
(72) 발명자	쓰지야 야스유키 일본국 오오사까후 히라가따시 구즈하 아사히 3-8-23 니시까와 시게오 일본국 나라겐 기따가쓰라기군 다이마쨍오 오오다 384-2 도비나가 겐시토오 일본국 효오고겐 가와니시시 유야마다이 2-32-5 무마모도 히사이찌 일본국 오오사까후 히라가따시 고오리 가오까 2-에이 6-304		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 장성균 (책자공보 제3627호)

(54) 전착 피복조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

전착 피복조성물

[발명의 상세한 설명]

전착 피복공정은 이 공정이 형상과 구조에 관계없이 각종 기판에 적용될 수 있고 또한 참여작업자 및 주위에 무해하기 때문에 자동차 차체와 같은 각종 금속 기판에 방식성 상도 피복을 적용하는데 널리 사용되어왔다. 전착 공정에 사용되는 피복 조성물은 하전된 성막성 수지의 수용액 또는 분산물의 형태로 되어 있다.

전착 피복에 사용될 수 있는 한종류의 그러한 성막성 수지로서는, 산화-중합을 통해 경화하는 수지 예컨대 천연 또는 합성의 건성유 기체의-또는 액상 폴리부타디엔 기체의 수지가 알려져 있다. 음이온성이거나 양이온성이거나, 이들 수지는 비교적 낮은 소부 온도에서 중합반응을 촉진시키기 위해 경화 촉매의 사용을 필요로 한다. 그런 목적에 사용될 수 있는 촉매는 통상적 기름기체의 페인트에 있어 금속 건조제와 비슷한 작용을 하는 여러 금속 화합물이다. 여태까지는, 이들 금속 화합물은 수용성 또는 유용성 염 또는 산화물의 형태로 통상적으로 사용되어 왔다. 그러나, 친수성 성막성 수지를 수용한 피복액내에 이들 금속화합물을 균일히 분산하여 전착막이 되게 하는데 가끔 약간의 어려움이 있었다. 그 결과 피복막은 비교적 낮은 소부온도에서 만족하게 경화하지 않는다. 더우기, 아세트산염이나 수용성염과 같은 전해질 금속염은 금속이온이 피복될 기판으로 부터 멀리 반대 전극쪽으로 이입하기 때문에 양이온성 전착 피복 조성물에 사용될 수 없다.

경화 촉매의 존재는 막이 완전 경화한뒤의 완성 피복막에 대해서는 무관계한 것이다. 따라서 경화막에 분리 가능한 형태로 남아있는 촉매는 이입 또는 블리딩으로 인해 막특성을 가끔 손상시킨다.

유사한 문제가 활성 수소원자와 불록화 폴리이소시아네이트 화합물을 함유하는 친수성 기초 수지로 되어 있는 음극형 전착 피복 조성물에서도 일어난다. 그런 피복계는 기초수지의 불록화 폴리이소시아네이트와의 우레탄화 반응을 촉진하기 위해 가해지는 3급 아민 또는 유기주석 화합물과 같은 경화 촉매를 필요로 한다. 이 촉매는 가끔 피복계내에 균일하게 분산되기 어려운 안료 또는 액체의 형태로 통상 사용된다. 이 형의 촉매는 충분히 도막내부에 함유되지 않아 경화후 막에 약 영향을 미친다.

따라서 안정한 상태로 조성물내에 균일하게 분산될 수 있고 도막내부에 확실하게 함입되어 막이 촉매 작용에 의해 경화된 뒤 막특성에 아무 악영향을 주지 않는 경화 촉매를 함유하는 전착 피복 조성물을 제공하는 것이 본 발명의 주 목적이다.

본 발명의 기타 목적 및 이점은 설명이 진행함에 따라 이 분야의 능숙자에게는 분명해질 것이다.

본 발명에 의하면, (a) 산화-중합성수지와, 활성수소-함유수지와 불록화 폴리이소시아네이트 화합물의 조합물로 구성된 군에서 선택된 전착 가능한 성막성 기초수지의 수분산물; 및 (b) 상기 성막성수지의 상기 수 분산물에 균일하게 분산되어 있고, 상기 수지의 경화반응을 촉진시킬 수 있는 촉매적 유효량의 금속 화합물 또는 3급 아민을 그 표면에 갖고 있는 중합체 미소입자로 되어 있는 전착 피복 조성물이 제공된다.

산화-중합성 수지의 경화반응을 촉진시킬 수 있는 금속에는 Mn, Co, Cu, Fe, Pb, Zn, Li, Mg, Al, Ba, Sr, Ni, Ca, Na, K 및 Sn이 있다. 활성수소-함유수지와 불록화 폴리이소시아네이트 화합물의 우레탄화 반응을 촉진할 수 있는 금속에는 Sn, Bi, Ti 또는 Ca이 있다. 3급 아민도 우레탄화 반응을 촉진시키는데 사용될 수 있다.

이들 촉매는 중합체 미소입자의 표면에 물리적 또는 화학적으로 결합된다.

중합체 미소입자 자체는 결국 성막 성분의 일부를 구성한다. 이런 이유 때문에 촉매성분이 안정한 식으로 기초 성막 수지내에 안정되게 분산될 수 있고, 기초 수지의 전착막내에 확실히 수용될 수 있다. 촉매는 이런형으로 그의 촉매작용을 할 수 있고 종국적으로 경화막내에 부동화되기 때문에 기초수지의 경화반응은 완성피막의 질에 악영향을 미치지 않고 크게 촉진될 수 있다.

본 발명은 산화 중합성 기초수지를 함유하는 양극성 및 음극형 전착 피복 조성물의 양자에 적용될 수 있다. 전착 피복공정에 사용될수 있는 기초수지는 대체로 전하와 친수성을 기초수지에 줄 수 있는 작용기를 갖고 있다. 그들의 분산 상태에 따라, 이들은 용액형, 분산형, 에멀전형 및 현탁형으로 분류된다. 이들형의 수지는 여기서 모아서 "수분산성 수지"로 지칭될 것이다.

양극형 전착 피복에 사용되는 수분산성 산화중합성 수지는 카르복실기와 같은 음하전 친수지와 또한 복수개의 산화중합성 탄소대 탄소 2중결합을 갖고 있다. 그런 수지의 대표적예에는 말레인화 천연 또는 합성 건성유, 말레인화 폴리부타디엔 및 물, 알코올, 암모니아 및 1급 또는 2급 아민과의 개환반응에 의해 말레인유와 폴리부타디엔으로 부터 유도된 디카르복시산, 반 에스테르 및 반 아미드가 있다.

음극형 전착 피복에 사용되는 수분산성 산화중합성 수지는 아미노기와 같은 양하전성 친수기와 또한 복수개의 산화중합성 탄소대 탄소 2중 결합을 가져야 한다. 특히 이들 수지는 에폭시화 액상 부타디엔을 1급 또는 2급 아민과 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 이형의 기초수지를 함유하는 음극형 전착 피복조성물은 일본공개 특허공보 소 60-90273호, 소 60-90274호, 소 60-219271호, 소 60-219272호, 소 60-229967호 및 소 60-229968호에 기재되어 있다(모두 본 출원인에게 양도된 것).

여러 막성질을 개선하기 위해, 수분산성 산화 중합성수지는 아크릴산 에폭시 수지와 같은 하전성 친수지가 없는 수지와 조합하여 에멀전의 형으로 사용된다. 또한 이들 기초 수지는 가끔 불록화 폴리이소시아네이트 화합물, 멜라민수지 또는 폴리에스테르수지와 같은 보조적 가교결합체와 함께 사용된다. "산화 중합성수지"란 용어는 여기서 그런 비-친수성수지 및/또는 보조 가교결합체와의 혼합물로 포함한다. 수분산성, 산화중합성 수지의 보다 상세한 내용은 이 분야에 주지되어 있어 설명의 필요가 없는 것 같다.

음극형 전착에 사용될 수 있는 수분산성 우레탄 수지는 아미노기와 같은 양하전성 친수기와 복수개의 활성수소 원자를 갖고 있는 성막성 중합체 또는 올리고머이다. 올리고머의 중합체는 아크릴/비닐 공중합체, 폴리에스테르, 폴리아미드, 에폭시 중합체 또는 이들 중합체의 혼합물이다. 양이온성 아미노기와 활성 수소원자는 활성수소-함유 단량체와 아미노기-함유 단량체를 공중합시킴에 의해서 또는 카르복시, 아미노, 히드록시 또는 에폭시기를 적절히 변형시킴에 의해 중합체 골격내에 도입될 수 있다.

기초 수지를 가교 결합하는데 사용되는 유기 폴리이소시아네이트 화합물은 이것이 피복조성물에 존재하는 물 또는 유기용제와 반응하지 않도록 완전 불록화(차단)되어야 한다. 그러나, 그 화합물은 전착막이 경화될 때 고온에서 유리 이소시아네이트기를 발생할 수 있어야 한다. 다수의 이형의 피복제가 알려져 있고, 본 발명은 어떤 공지의 계에나 적용될 수 있다. 보다 상세한 것은 이 기술분야에서 주지되어 있어 설명을 요하지 않는다. 중합체 미립자를 제조하는 방법에는 몇가지가 공지되어 있다. 하나의 방법은 에틸렌계 불포화 단량체 혼합물을 수성 매질에 중합화하고, 용매치환, 공비중류, 원심분리, 건조 등에 의하여 에멀전으로부터 물을 제거하는 에멀전 또는 현탁액의 공정을 포함한다. 비수성 분산(NAD)법 또는 침전 중합법으로서 통상 일컫는 다른 방법은 단량체 혼합물은 용해성이지만 중합체는 불용성이므로 중합체 미립자의 비수성 분산액을 형성하는 저용해도 매개변수를 갖는 지방산 탄화수소 또는 고용해도 매개변수를 갖는 그와 같은 용매와 같은 비수성 유기액에 에틸렌계 불포화 단량체 혼합물을 중합화하는 것으로 구성된다.

본 발명에서 사용된 중합체 미립자는 이들 공지 방법중 임의의 것으로 제조될 수 있다.

개시 단량체 혼합물은 적어도 그의 부분으로서 분자당 적어도 두 중합 가능한 위치를 갖는 단량체 또는 상호 반응성기를 갖는 두 단량체의 조합물을 포함하므로 내부적으로 가교결합된 미립자를 부여한다.

미립자 제조에 사용된 에틸렌계 불포화 공단량체의 실예로는(메타)크릴산 메틸, (메타)크릴산 에틸, (메타)크릴산 n-부틸, (메타)크릴산 이소부틸, (메타)크릴산 2-에틸헥실, 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산비닐, 프로피온산 비닐, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, (메타)아크릴산 디메틸 아미노 에틸등이 있다. 물 또는 그 이상의 공단량체를 결합

할 수 있다.

가교 결합 공단량체로는 분자량 적어도 두 에틸렌계 불포화 결합을 갖는 단량체와 상호 반응성기를 갖는 두개의 상이한 단량체의 조합등이 있다.

적어도 두 중합위치를 갖는 단량체는 다가 알코올과 에틸렌계 불포화 모노카르복실산과의 에스테르, 에틸렌계 불포화 모노알코올과 폴리카르복실산 및 적어도 두 비닐치환물을 갖는 방향족 화합물과의 에스테르에 의해 전형적으로 나타날 수 있다. 그의 특징의 예로는 디아크릴산 에틸렌글리콜, 디메타크릴산 에틸렌글리콜, 디메타크릴산 트리에틸렌 글리콜, 디메타크릴산 테트라에틸렌글리콜, 디메타크릴산 1,3-부틸렌 글리콜, 트리아크릴산 트리에틸올프로판, 트리에타크릴산 트리에틸올 프로판, 디아크릴산 1,4-부탄디올, 디아크릴산 네오펜틸 글리콜, 디아크릴산 1,6-헥산디올, 디아크릴산 펜타에리트리톨, 트리아크릴산 펜타에리트리톨, 테트라크릴산 펜타에리트리톨, 디메타크릴산 펜타에리트리톨, 트리에타크릴산 펜타에리트리톨, 테트라에타크릴산 펜타에리트리톨, 디아크릴산 글리세롤, 디메타크릴산 글리세롤 알릴옥시, 디아크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 트리아크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 디메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 트리에타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)에탄, 디아크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 트리아크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 디메타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 트리에타크릴산 1,1,1-트리스(히드록시메틸)프로판, 시아누르산 트리알킬, 이소시아누르산 트리알킬, 트리메리트산 트리알킬, 프탈산 디알킬, 테레프탈산 디알킬 및 디비닐 벤젠 등이 있다.

상호 반응성기를 갖는 두 단량체 혼합물을 물 또는 그 이상의 중합 위치를 갖는 단량체 대신에 또는 부가하여 사용될 수 있다. 예컨대, 아크릴산 글리시딜 또는 메타크릴레이트와 같은 글리시딜기를 갖는 단량체는 아크릴, 메타크릴 또는 크로톤산과 같은 카르복실기함유 단량체와 결합될 수 있다. 또한 (메타)크릴산 2-히드록시메틸, (메타)크릴산 2-히드록시프로필, (메타)크릴산 히드록시부틸, 알릴알코올 또는 메탈릴 알코올과 같은 히드록시기 함유 단량체는 이소시아니안산 비닐 또는 이소시아니안산 이소프로페닐과 같은 이소시아노기함유 단량체와 결합될 수 있다.

상호 반응성기를 갖는 두단량체의 조합으로부터 제조된 중합체 미립자는 여과, 분무 건조 또는 동결 건조와 같은 종래의 수단에 의해 회수된 다음에 촉매존재하에서 선택적으로 그들을 가열하여 내부적으로 가교결합된다.

수성 또는 비수성 매질중에 단일기능과 다기능 단량체 혼합물로부터 제조된 중합체 미립자는 유사한 방법으로 고립되어 직접 가열하지 않거나 적절한 입도로 분쇄한후에 사용될 수 있다. 선택적으로 중합체 미립자를 함유하는 분산액은 용매 치환될 수 있으며 새로운 매질중의 얻어진 현탁액은 본 발명의 조성물중에 함유될 수 있다.

중합체 미립자의 평균 크기 또는 직경은 적절한 중합법을 선택하여 조절될 수 있다. 에멀전 중합 및 NAD법은 0.01 내지 0.6 미크론 범위에 알맞는 한편 침전 중합법은 0.2 내지 20 미크론 범위에 알맞다.

본 발명에 사용된 중합체 미소입자는 조합될 기초 수지와 같은 극성을 가진 이온기 즉, 양극 전착을 위한 카르복실산 또는 술폰산기와 같은 음이온기 및 음극형 전착을 위한 아미노기와 같은 양이온기를 그의 표면에 가지는 것이 바람직하다. 이것은 아크릴산이나 메타크릴산과 같이 에틸렌성 불포화와 카르복실기 양자를 가진 단량체, 또는 디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 비닐피리딘과 같이 에틸렌성 불포화와 염기성기의 양자를 가진 단량체를 중합체 미소입자를 구성하는 단량체 중합체에 배합시킴으로써 이루어진다. 또는 음이온성 또는 양이온성기는 단량체 혼합물을 중합시킬때 산 또는 염기 말단을 주는 중합 개시제를 사용함으로써 중합체 미소입자에 부여될 수 있다.

이온성기를 가진 중합체 입자는 또한 이온성기, 특히 올리고비누, 폴리비누와 같은 양쪽 이온성기를 가진 유화제 또는 일본공개특허공보 소 56-24461호, 소 57-21927호 및 소 57-50522호에 개시되어 있는 반응성 유화제의 존재하에 이온성기가 없는 단량체 혼합물을 유화 중합시킴에 의해서도 제조될 수 있다.

또한 중합체 미소입자는 용해-또는 괴상 중합법을 사용하여 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시키고 얻어진 중합체 물질을 미소입자로 분쇄하고 그 미소입자를 분급하거나 사별함으로써도 제조될 수 있다.

에폭시, 멜라민 또는 알키드 수지와 같은 열경화성 수지의 중합체 미소입자는 상기 수지의 액체를 수성매질내에서 유탁화하고 그런다음 분무건조함으로써 제조될 수 있다. 또는 상기 수지의 고체물질은 분쇄되고 적당한 입자크기 범위의 미소입자로 사별될 수 있다.

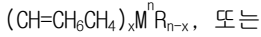
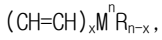
중합체 미소입자의 표면에 촉매를 결합시키는 한 방법은 촉매를 중합체 미소입자에 물리적으로 흡수 또는 흡착하는 것이다. 이것은 촉매의 용액중에서 미소입자를 촉매의 용액으로 함침시킴으로써 행해질 수 있다. 또는 촉매용액은 제조된 중합체 미소입자의 현탁액에 가해지고 그다음 앞에 설명된 것과 같은 과정에 의해 미소입자가 분리된다.

두번째는, 촉매는 출발단량체 혼합물내에 함유시키고, 그런뒤 단량체 혼합물을 촉매의 존재하에 중합시킴으로써 중합체 미소입자에 결합될 수 있다. 촉매를 가진 에폭시, 멜라민 또는 알키드 수지의 중합체 미소입자는 촉매를 상기 수지의 액체중에 함입시키고 그 액체수지를 유화시키고 본문 건조시킴에 의해 제조될 수 있다.

첫째 및 둘째 방법은 적당한 기초 수지의 어떤 통상적 경화촉매에도 적용될 수 있다.

또다른 방법은 출발 단량체 혼합물의 일부로서 적당한 촉매 활성을 가진 단량체를 사용하고 그 혼합물을 공중합시키는 것이다. 예컨대 아민 촉매 보유 미소입자는 3급 아미노알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 공중합시켜 제조될 수 있다. 금속촉매보유 미소입자는 금속함유 공단량체를 공중합시켜 제조될 수 있다. 유용한 금속함유-공단량체에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 또는 말레

산과 같은 에틸렌성 불포화 카르복실산의 금속 에스테르와 금속염이 있다. 베닐 또는 스티릴 금속도 사용될 수 있다. 이들 금속 에스테르 및 금속염은 금속원자에 부착된 히드록시, 아실옥시 또는 치환되거나 되지않은 탄화수소를 포함할 수 있다. 특정 화합물의 예에는 모노(메타)아크릴산 아연, 디(메타)아크릴산 아연, (메타)아크릴산 트리부틸 주석, 디(메타)아크릴산 디부틸 주석, (메타)아크릴산 디히드록시알루미늄, 디(메타)아크릴산 히드록시알루미늄, 옥탄(메타)아크릴옥실지르코늄, 라우르산(메타)아크릴옥실지르코늄, 티탄산 이소프로필(메타)아크릴로일디이소스테아로일, 티탄산 이소프로필디(메타)아크릴로일 이소스테아로일, 디(메타)아크릴산 디페닐납 및 스티릴트리에틸납이 있다. 이들 금속함유 단량체는 다음식들 중의 하나로 표시될 수 있다.



상기 식에서, M은 금속원소이며; R은 탄화수소, 아실 또는 히드록실기이며; R'는 H 또는 메틸이며; n은 금속원소의 가이며; 또한 x는 n보다 작은 정수이다.

또다른 방법은 그 표면상에 유리 또는 에스테르화 카르복실기를 가진 중합체 미소입자를 금속화합물과 반응시키는 것이다.

상기 에스테르화 또는 트랜스 에스테르화 반응에 사용될 수 있는 금속화합물의 예에는 산화칼슘과 산화아연과 같은 산화물; 수산화 트리부틸주석, 2 수산화 디부틸주석 및 수산화 알루미늄과 같은 수산화물; 및 염화마그네슘, 염화트리에틸주석 및 염화트리벤질주석과 같은 할로겐화물이 있다.

나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨 또는 스트론튬과 같은 알칼리 및 알칼리토금속은 적당한 금속 수산화물을 중합체 미소입자와 반응시킴으로써 이온 결합을 통해 카르복실기 함유 중합체 미소입자에 결합될 수 있다.

본 발명의 전착 피복조성물은 필수성분으로서 상기한 전착성 기초수지와 중합체 미소입자를 포함한다.

중합체 미소입자의 비율은 조성물의 총 고체함량의 1 내지 50중량%의 범위이다.

이 비율이 너무 낮으면, 중합체 미소입자의 촉매효과는 기대될 수 없다.

반대로 미소입자의 과잉 첨가는 본 발명의 조성물의 저장 안정성과 가공성을 악화시킨다.

본 발명의 피복 조성물은 멜라민수지, 벤조구아나민수지, 페놀수지 또는 폴리에스테르수지 화합물을 보조경화제로 함유할 수 있다.

이들 성분들은 양극형 전착의 경우는 염기 또는 음극형 전착의 경우는 산을 함유하는 수성 매질중에 기초수지의 적어도 20%를 중화하기에 충분한 양으로 균일하게 분산된다.

염기의 예에는 암모니아, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 메틸에탄올아민, 디에틸아민, 모르폴린 및 수산화칼륨이 있다.

산의 예에는 인산, 아세트산, 프로피온산 및 락트산이 있다.

수성매질은 물 또는 물과 에틸셀로솔브, 프로필셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 이아세톤 알코올, 4-메톡시-4-메틸펜타논-2 또는 메틸 에틸 케톤과 같은 수혼화성 유기용제와의 혼합물이다.

크실렌, 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤 또는 2-에틸 헥사놀과 같은 소량의 수혼화성 유기용제가 물과 수혼화성 유기 용제와의 혼합물에 가해질 수 있다.

본 발명의 전착 피복조성물은 2산화티탄, 산화 제2철, 카아본 블랙, 규산 알루미늄, 침강 황산바륨, 인몰리브덴산 알루미늄, 크롬산 스트론튬, 염기성 규산 납 또는 크롬산 납과 같은 통상적 안료를 다량 함유할 수 있다.

본 발명의 전착 피복조성물은 비휘발분 함량 10 내지 20중량%로 건조막두께 15 내지 30마이크론으로 전착 피복공정에 의해 도전성 기판상에 도포될 수 있다.

도포후, 얻어진 피복막은 100°C 내지 180°C 의 상승된 온도에서 경화될 수 있다.

본 발명을 다음 실시예로 더욱 설명하겠는데 거기에는 모든 부와 퍼센트는 별기가 없는 중량기준이다.

[제조실시예 1]

교반기, 환류응축기, 온도제어장치, 질소가스도입관 및 데칸터가 있는 2ℓ 플라스크에 134부의 N,N-비스(히드록시에틸)타우린, 130부의 네오펜틸 글리콜, 236부의 아젤라산, 186부의 무수프탈산 및 27부의 크실렌을 가하였다.

그 혼합물을 환류시키고 크실렌과의 공비 혼합물로서 물을 제거했다.

온도를 2시간에 걸쳐 190°C에 상승시키고 반응을 산가 145에 이르도록 교반시키면서 계속했다.

상기 양쪽 이온성기 함유 폴리에스테르수지 16부를, 1.6부의 디메틸에탄올아민을 함유한 104부의 탈이온수에 용해했다.

이 용액에 14부의 메타크릴산메틸, 28부의 아크릴산 n-부틸, 18부의 메타크릴산 알릴 및 60부의 디메타크릴산, 1,6-헥산디올로된 단량체 혼합물을 교반하에 적가하고 예비유화 단량체 혼합물을 얻었다.

80℃에서 예열된 330부의 탈이온화수를 수용한 플라스크에, 1.6부의 아조비스시아노발레르산 및 1.1부의 디메틸에탄올아민이 40부의 탈이온수에 든 용액을 50분에 걸쳐 적가했다.

이 용액의 첨가 개시후 5분에 상기 예비유화 혼합물의 첨가를 시작하여 35분간 계속했다.

얻어진 반응 혼합물을 같은 온도에서 30분간 방치했다.

그런뒤 30부의 탈이온수중의 1부의 아조비스시아노발레르산과 0.7부의 디메틸에탄올아민의 용액을 45분에 걸쳐 적가했다.

이 용액 첨가개시 5분뒤, 28부의 스티렌, 16부의 메타크릴산메틸, 33부의 메타크릴산 n-부틸, 3부의 메타크릴산 및 3.2부의 디메틸에탄올아민의 단량체 혼합물을 가하기 시작하여 30분간 계속했다. 그런뒤 반응 혼합물을 같은 온도에서 60분간 방치하여 반응을 완결했다.

얻어진 중합체 현탁물을 동결 건조했다. 그런뒤 60부의 중합체 입자를 라운드 플라스크에 넣고 180부의 크실렌을 70℃에서 거기에 가하여 그안의 중합체 입자를 분산시켰다.

4.3부의 산화 디부틸주석을 분산물에 가하고 약 20분간 잔류하는 물을 증류 제거하면서 교반을 계속했다.

진공하에 크실렌을 제거한뒤 잔사를 평균 입자크기 10미크론으로 분쇄했다.

얻어진 분말의 주석 함량을 X선 형광시험법으로 측정한 결과 8500ppm 이었다.

[제조실시예 2]

제조실시예 1에서 사용한 것과 같은 플라스크에 100부의 에틸렌글리콜 모노메틸에테르를 가했다. 플라스크 2구 깔대기를 장착했다.소량의 디메틸에탄올아민을 포함한 100부의 에틸렌글리콜 모노메틸에테르중의 75부의 N-메틸-N-(비닐벤질)타우린의 용액을 한 깔대기에 넣었다.

50부의 아크릴산 2-히드록시에틸, 10부의 아크릴산, 110부의 메타크릴산메틸, 110부의 스티렌 및 145부의 아크릴산 n-부틸로된 단량체 혼합물을 다른 깔대기에 넣었다.

10부의 라우릴 메르캅탄 및 10부의 아조비스부틸로니트릴의 혼합물을 단량체 혼합물에 용해했다.

두 깔대기의 내용물을, 그런 뒤, 120분에 걸쳐 100℃에서 플라스크에 적가했다.

첨가후, 혼합물을 100℃에서 60분간 교반하고 회전 증발기내에서 증발시켜 용제를 제거했다. 고체함량 96%이고 수평균 분자량 4500의 아크릴수지를 얻었다.

상기 아크릴수지 40부를 4부의 디메틸에탄올아민을 함유한 160부의 탈이온수중에 용해했다.

이 용액에 30부의 메타크릴산메틸, 아크릴산 n-부틸, 14부의 말레산 모노부틸/메타크릴산 글리시딜 부가물 및 56부의 디메타크릴산 에틸렌글리콜로 되어 있는 단량체 혼합물을 적가하여 예비유화 단량체 혼합물을 만들었다.

80℃에서 예열된 탈이온수 330부를 함유한 플라스크에 40부의 탈이온수중의 2부의 아조비스시아노발레르산과 1.3부의 디메틸에탄올아민의 용액을 65분간 적가했다.

적가개시 10분후 위의 예비 유화 단량체 혼합물을 45분간에 걸쳐 적가했다.

아조비스시아노발레르산의 적가완료후, 반응 혼합물을 같은 온도에서 20분동안 방치했다.

그뒤 0.8부의 아조비스시아노발레르산과 0.6부의 디메틸에탄올아민이 20부의 탈이온수에 든 용액을 40분에 걸쳐 적가했다.

동시에, 18부의 스티렌, 8부의 메타크릴산메틸, 23부의 메타크릴산 n-부틸, 10부의 메타크릴산 2-히드록시에틸 및 1부의 옥트산 메타크릴옥시지트코늄으로된 단량체 혼합물을 아조비스시아노발레르산의 첨가개시 10분후 가하기 시작했다.

이 혼합물의 첨가를 20분간 계속했다.

같은 온도에서 반응 혼합물을 90분간 방치하여 반응을 완결했다.

입자크기 120nm의 중합체 미소입자의 분산물을 얻었다.

[제조실시예 3]

제조실시예 1에서 제조된 양쪽성 폴리에스테르수지 12부를 1.2부의 디메틸에탄올아민을 함유한 104부의 탈이온수에 용해했다.

그 용액에 66부의 메타크릴산메틸, 60부의 아크릴산 n-부틸, 14부의 메타크릴산알릴 및 40부의 디메타크릴산 에틸렌글리콜로 구성된 단량체 혼합물을 교반하에 적가하여 예비유화 단량체 혼합물을 얻었다.

80℃에서 예열된 330부의 탈이온수를 함유한 플라스크에 2부의 아조비스시아노발레르산과 1.3부의 디메틸에탄올아민이 40부의 탈이온수에 든 용액을 80분간 적가했다.

첨가개시후 10분에 상기 예비유화 단량체 혼합물을 60분에 걸쳐 가하기 시작했다.

아조비스시아노발레르산 첨가 완료후 반응 혼합물을 같은 온도에서 30분간 방치했다.

그뒤 12부의 스티렌, 2부의 메타크릴산메틸, 4부의 메타크릴산 n-부틸 및 2부의 모노메타크릴산 아 연으로 구성된 단량체 혼합물을 20분에 걸쳐 적가했다. 동시에 0.6부의 디메틸에탄올아민을 함유한 20부의 탈이온수중의 0.8부의 아조비스시아노발레르산의 용액을 적가했다.

첨가후 혼합물을 1시간동안 방치하여 반응을 완결했다.

입자크기 150nm의 중합체 미소입자의 분산물을 얻었다.

[제조실시에 4]

4.2부의 염화 디에틸알루미늄을 4.3부의 산화디부틸 주석대신 사용한 것을 제외하고는 제조실시에 1의 과정을 반복했다.

얻어진 수지분말을 X선 형광시험법으로 측정했을때 농도 3800ppm으로 알루미늄을 함유했다.

[제조실시에 5]

교반장치, 환류응축기, 온도제어장치, 질소가스도입관 및 데칸터가 장착된 2ℓ 플라스크에 73.5부의 타우린산 나트륨 100부의 에틸렌글리콜, 및 200부의 에틸렌글리콜 모노메틸에테르를 가했다. 교반하면서 온도 120℃까지 가열하여 균일한 용액을 얻었다.

이 용액에 400부의 에틸렌글리콜 모노메틸에테르중의 470부의 에피코테 1001(Shell Chemical Company, 에폭시 당량 470부의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 에폭시 수지)의 용액을 교반하면서 2시간에 걸쳐 가했다.

혼합물을 추가적 20시간동안 같은 온도에서 교반하여 518부의 변성 에폭시수지를 얻었다. 수지는 49.4의 산가(KOH 적정)와 황함량 2.8%(X선 형광시험)을 가졌다.

교반장치, 냉각장치 및 온도제어장치가 장착된 1ℓ 플라스크에 380부의 탈이온수, 50부의 위에서 제조된 변성 에폭시수지 및 7부의 디메틸에탄올아민을 가하였다.

혼합물을 80℃에서 교반하여 용액을 만들었다. 이 용액에 1.6부의 디메틸에탄올아민을 함유한 50부의 탈이온수중의 2.5부의 아조비스시아노발레르산의 용액을 가하였다.

그런뒤 200부의 스티렌, 50부의 디메타크릴산 에틸렌글리콜 및 12.5부의 나프텐산 코발트의 용액(크실렌 중, 20% 비휘발분)으로 구성된 혼합물을 90분간에 적가했다.

혼합물을 추가 90분간 교반하여 비휘발분 40.8%이고 pH 9.8인 중합체 미소입자의 수분산물을 얻었다.

분산물을 건조하여 평균 입자크기 3미크론의 중합체 분말을 얻었다.

[제조실시에 6]

제조실시에 5에서 제조된 변성 에폭시수지 15부와 탈이온수 230부를 플라스크에 넣고 70℃에서 가열했다.

여기에 30부의 탈이온수중의 1부의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)-2-아세트산의 용액을 가했다.

그런뒤 28부의 스티렌, 20부의 메타크릴산메틸, 20부의 아크릴산 n-부틸, 10부의 디메타크릴산 에틸렌 글리콜, 15부의 메타크릴산 트리부틸주석 및 5부의 디메틸에탄올아민으로 구성되어 있는 단량체 혼합물을 60분에 걸쳐 적가했다.

첨가후, 10부의 탈이온수중의 0.5부의 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)-2-아세트산의 용액을 가하였다.

혼합물을 추가 120분간 교반하여 비휘발분 30%의 에멀전을 얻었다.

중합체 미소입자의 입자크기는 54nm이었다.

[실시에 1]

양극형 전착 피복 조성물

부분 1

닛세끼 폴리부타디엔 B-1500 ¹⁾	1000g
안티겐 6C ²⁾	10g
무수말레산	250g
디에틸아민	0.5g
탈이온수	20g
프로필렌글리콜	100g
에틸렌셀로솔브	340g

1) 닛벤 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤, 1,2-비닐=65%, 트랜스=14%, 시스=16%, Mn =1500.

2) 스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤, N-메틸-N'-(1,3-디메틸부틸)-P-페닐렌디아민.

환류응축기가 장착된 2ℓ 플라스크에 액체 폴리부타디엔, 무수말레산 및 안티겐 6C를 충전했다. 혼합물을 190 내지 200℃에서 약 5시간동안 반응시켰다.

반응 완결은 디메틸아닐린으로서의 색반응에 의해 표시되었다.

반응 혼합물을 100℃까지 냉각한뒤 탈이온수와 디메틸아민의 혼합물을 30분에 걸쳐 적가했다.

산가 140에 도달하기까지 약 1시간동안 교반을 계속했다.

그런뒤 프로필렌글리콜을 110℃에서 3시간동안 산가 125가 도달하기까지 반응시켰다.

에틸셀로솔브를 가한뒤 혼합물을 80℃에서 약 1시간 교반하여 비휘발분 80%를 얻었다.

부분 2

애포도오도 YD-014 ¹⁾	950g
에틸셀로솔브	240g
히드로퀴논	10g
아크릴산	65g
디메틸 벤질아민	5g

3) 도오도 가세이 가부시끼가이샤, 에폭시수지, 에폭시 당량=950.

환류응축기가 장착된 2ℓ 플라스크에 애포도오도 YD-014와 에틸셀로솔브를 투입했다.

온도를 교반하면서 점차적으로 120℃까지 상승시켜 용액을 만들었다.

이 용액에 히드로퀴논, 아크릴산 및 디메틸벤질아민을 가했다.

혼합물을 1이하의 산가에 도달하기까지 120℃에서 4시간동안 반응되게 하였다.

비휘발분 함량은 80% 였다.

부분 3

125부의 부분 1의 니스, 75부의 부분 2의 니스, 40부의 부틸화 메틸롤멜라민(50% 비휘발분), 40부의 레졸형·페놀수지(50% 비휘발분) 및 2부의 비이온성 표면 활성제를 철저히 혼합했다.

혼합물에 13부의 트리에틸아민과 707부의 탈이온수를 교반하면서 가하였다.

그런뒤 60부의 제조실시에 2의 분산물을 혼합물에 배합했다.

고체함량 약 20%, 중합체 미소입자함량 약 2%의 피복 조성물을 얻었다.

위의 조성물을 양극으로 사용된 인산 아연처리된 강판상에 전기적으로 부착했다.

그런뒤 피복된 판을 물로 세척하고 140℃에서 30분간 소부하여 두께 약 20미크론의 경화막을 얻었다.

얻어진 피막을 그 성질에 대해 시험했다.

결과는 표 1에 표시되어 있다.

[실시에 2]

제조실시에 3에서 제조된 중합체 미소입자 분산물 60부를 제조실시에 2의 중합체 미소입자 분산물에 대치시킨것을 제외하고는 실시예 1의 과정을 반복했다.

[실시에 3]

안료 페이스트

실시에 1의 부분 1의 니스 125부를 트리에틸아민 13부로 중화시키고 그런뒤 탈이온수 250부로 희석시켜 비휘발분 함량 26%가 되게 했다.

그런뒤 150부의 2산화 티탄, 50부의 규산납, 25부의 크롬산 스트론튬, 25부의 카아본 블랙, 125부의 제조실시에 1의 중합체 미소입자분말 및 100부의 탈이온수를 가하였다.

혼합물을 약 1시간동안 디스퍼서내에서 교반했다. 약간량의 유리구슬을 가한뒤, 혼합물을 샌드밀내에서 20미크론 이하의 입자크기로 철저히 분산시키고 여과하여 유리구슬을 제거했다.

비휘발분 함량 55%의 안료 페이스트를 얻었다.

전착 에나멜

실시에 1의 부분 1의 니스 125부, 실시예 1의 부분 2의 니스 75부, 부틸화 메틸롤 멜라민(50% 비휘발분) 40부, 레졸형 페놀수지(50% 비휘발분) 40부 및 비이온성 계면 활성제 2부를 철저히 혼합했다. 이 혼합물에 13부의 트리에틸 아민과 707부의 탈이온수를 교반하여 가하였다. 그런뒤 125부의 위의 안료 페이스트와 296부의 탈이온수를 혼합물에 가했다. 중합체 미소입자 함량 약 2%의 전착 피복 에나멜을 제조했다.

이 조성물을 실시예 1에서와 같이 전착하고 소부했다. 얻어진 피막의 성질은 표 1에 표시되어 있다.

[실시예 4]

부분 1

\overline{Mn}

닛세끼 폴리부타디엔 B-2000(\overline{Mn} =2, 000, 1,2-비닐=65%)을 퍼어아세트산으로 에폭시화하여 옥시란 산소함량 6.4%의 에폭시화 폴리부타디엔을 얻었다.

1, 000g의 에폭시화 폴리부타디엔, 354g의 에틸셀로솔브 및 62.1g의 디메틸아민을 2ℓ 오오토클레이 브내에서 150℃에서 5시간동안 반응시켰다. 미반응 디메틸아민을 증류제거한 뒤 잔사를 120℃까지 냉각했다. 79.3g의 아크릴산, 7.6g의 하이드로퀴논 및 26.4g의 에틸셀로솔브의 혼합물을 잔사에 가 하여 그것과 120℃에서 3 3/4시간 동안 반응시켰다.

아민가 85.2밀리몰/100g, 산가 100밀리몰/100g, 및 고체함량 75.0%를 가진 양이온성 수지 니스(A)를 얻었다.

부분 2

1,000g의 비스페놀 A 에폭시 수지(에피코테 1004, 에폭시 당량=950, 유카 쉘 에폭시 가부시끼가이샤)를 343g의 에틸셀로솔브에 용해했다. 이 용액에 76.3g의 아크릴산, 10g의 히드록퀴논 및 5g의 N,N-디메틸아미노에탄올의 혼합물을 가했다. 혼합물을 100℃에서 5시간 반응시켜 고체함량 75%의 아크릴산 에폭시 수지의 용액(B)을 얻었다.

부분 3

\overline{Mn}

1,000g의 닛세끼 폴리부타디엔 B-1000(\overline{Mn} =1,000, 1,2-비닐=60%), 265.8g의 무수말레산, 1g의 안티겐 6C(스미도모 가가꾸 고오교오 가부시끼가이샤) 및 10g의 크실렌을 환류 응축기가 장착된 2ℓ 분리 플라스크에 가했다. 혼합물을 질소 가스류하에서 190℃에서 5시간동안 반응시켰다. 미반응 무수말레산 및 크실렌을 진공하에서 증류제거하여 산가 214밀리몰/100g의 말레인화 폴리부타디엔을 얻었다.

1,000g의 말레인화 폴리부타디엔을 212.4g의 에틸셀로솔브와 120℃에서 2시간동안 반응시켜 무수산 환을 얻었다. 고형분 함량 98%인 말레인화 폴리부타디엔의 반 에스테르를 얻었다.

양극형 전착 조성물

400부의 양이온성 수지용액(A), 240부의 수지용액(B) 및 19.2부의 수지용액(C)을 철저히 혼합했다. 혼합물을 8.1부의 아세트산으로 중화했다. 그 혼합물에 제조실시예 4의 분말 30부를 가하였다. 혼합물을 잘 분산시키고 그런뒤 점차적으로 1,950부의 탈이온수로 희석했다. 그리하여 고체함량 약 20% 이고 중합체 미소입자 함량 약 2%의 양이온성 전착 피복 조성물을 얻었다.

이 조성물을 음극으로 사용된 인산 아연처리 강판상에 전착했다. 피복판을 물로 씻고 160℃에서 30분간 소부하여 두께 약 20미크론의 경화된 막을 얻었다. 막의 성질은 표 1에 표시되어 있다.

[실시예 5]

4급 암모늄기-함유 수지

에폭시화 폴리부타디엔, E 1800-6.5	1000g
(닛뽀 세끼유 가가꾸 가부시끼가이샤)	
부틸셀로솔브	349g
디메틸아민	46g
50% 락트산	138g
탈이온수	473g
페닐 글리시딜 에테르	117g

오오토클레이브에 에폭시화 폴리부타디엔 E 1800-6.5 부틸셀로솔브 및 디메틸아민을 투입했다. 혼합물을 150℃에서 5시간동안 반응시켰다. 미반응 디메틸아민을 증류제거한 뒤 생성물을 60℃까지 냉각하고 50% 락트산과 탈이온수와 혼합물을 희석하고 그런뒤 80℃에서 30분간 교반했다. 그런뒤 페닐 글리시딜 에테르를 가하고 온도를 110℃로 상승시켰다. 교반하면서 같은 온도에서 반응을 계속시켜 페닐프탈레인 지시약을 사용하여 알코올성 수산화 칼륨으로 적정했을때 반응 생성물의 산가가 0.1 이하가 될때 반응을 중지시켰다. 비휘발분 55%인 양이온성 수지의 용액을 얻었다.

안료 페이스트

4급화 수지용액 231부	
탈이온수 476부	
제조실시예 5의 중합체 미소입자	196부
카아본 블랙	16부

2산화 티탄

92부

고령토

220부

염기성 규산납

58부

4급화 수지용액을 탈이온수에 녹였다. 그 용액에 제조실시에 5의 중합체 미소입자, 안료 및 적량의 유리구슬을 가했다. 그 혼합물을 샌드밀내에서 20미크론 이하의 입자크기로 철저히 분산하고 여과로 유리구슬을 제거했다. 비휘발분 함량 55%의 안료를 제조했다.

음극형 전착 에나멜

실시에 4의 양이온성 수지용액(A) 400부, 실시예 4의 수지용액(B) 240부 및 실시예 4의 수지용액(C) 19.2부를 철저히 혼합했다. 혼합물을 8.1부의 아세트산으로 중화했다. 혼합물에 512부의 상기 안료 페이스트와 896부의 탈이온수를 가했다. 중합체 미소입자 함량 약 2%의 음극형 전착 에나멜을 얻었다.

실시에 4와 같은 방법으로 위의 에나멜을 사용하여 전착 피복을 하였다. 얻어진 피막의 성질은 표 1에 표시되어 있다.

[비교실시예 1]

제조실시에 2의 중합체 미소입자 분산물 60부를 가한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복했다.

[비교실시예 2]

안료 페이스트가 제조실시에 1의 중합체 미소입자 125부와 탈이온수 100부를 함유하지 않은 것을 제외하고는 실시예 3을 반복했다. 에나멜에 가할 안료 페이스트와 탈이온수의 양을 각각 125부와 220부로 감소시켰다.

[비교실시예 3]

제조실시에 4의 중합체 미소입자 30부를 가하지 않고 탈이온수의 양을 1,770부로 감소시킨 것을 제외하고는 실시예 4를 반복했다.

[비교실시예 4]

안료 페이스트가 제조실시에 5의 중합체 미소입자 196부를 함유하지 않고 안료에 가할 탈이온수의 양을 383부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 5를 반복하였다. 에나멜에 가할 안료와 탈이온수의 양을 각각 360부와 630부로 감소시켰다.

[표 1]

	실 시 예					비교실시예			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
연필경도	HB	HB	F	F	H	2B	HB	B	HB
내마모시험 ¹⁾	○	○	○	○	◎	×	△	×	△
염수분무시험 ²⁾									
240시간	○	○	○	-	-	×	△	-	-
480시간	-	-	-	○	○	-	-	×	△

비고

1) 시료막을 MIBK로 함침된 가아제프로 20회 왕복하여 문질렀다. 막 외관변화를 육안 관찰했다.

◎ 무변화; ○ 광택은 소실하나 용해되지 않음; △ 광택소실하고 용해; × 기판 노출

2) 5% 식염수를 분무했다. 굵힌선을 따라 접착테이프를 붙였다가 당겨 떨어뜨릴 때의 박리의 최대폭의 반으로 평가했다.

○ 3mm 이하; △ 3-5mm; × 5mm 이상

[실시예 6]

970부의 EPON 1001(셀화학사 제품 에폭시 수지, 에폭시 당량 485) 및 265부의 폴리카프로락톤 디올(유니온 카바이드사 제품, 상품명 PCP 0200, 분자량 약 543)을 적절한 반응기에 배치하고 질소가스 분위기에서 100℃로 가열하였다. 0.46부의 디메틸벤질아민을 혼합물에 첨가하고 130℃에서 1시간 30분간 반응시켰다. 그리고 반응 혼합물을 110℃로 냉각시켰다. 여기에 110부의 메틸 이소부틸케톤, 메틸 이소부틸케톤에 용해된 디에틸렌트리아민 메틸 이소부틸 케틴의 73% 용액 39.8부 및 100부의 메틸 이소부틸 케톤을 첨가하였다. 그리고 혼합물을 70℃로 냉각시켰다. 53.1부의 디에틸아민을 첨가한 다음에 혼합물을 120℃에서 3시간 가열하여 반응을 완성시켰다. "첫번째 용액"으로 지칭된 결과 용액의 비휘발분은 75%이다.

분리 반응기를 사용하여 외부 냉각을 하는 동안 질소분위기에서 38℃로 교반하면서, 291부의 톨루엔 디이소시아네이트(2,4- 및 2,6-이성체의 비가 80 : 20인 혼합물) 및 218부의 2-에틸헥산올을 30분간 반응시켰다. 반응 혼합물을 60℃로 냉각시켰다. 여기에 75부의 트리메틸로 프로판 및 0.08부의 디라우르산 디부틸주석을 첨가하였다.

IR 분광분석법에 의해 이소시아나토기가 실질적으로 없어질 때까지 혼합물을 121°C에서 1시간 30분간 반응시켰다. 이 반응물을 249부의 에틸렌글리콜 모노메틸에테르로 희석시켜 비휘발분이 70%인 "두번째 용액"으로 지칭되는 용액을 얻었다.

576부의 첫번째 용액, 217부의 두번째 용액 및 12.3부의 아세트산을 완전히 혼합시켰다. 705.5부의 탈이온수로 혼합물을 희석시킨 다음 상기 혼합물에 39부의 에틸렌글리콜 모노헥실 에테르, 1880부의 탈이온수 및 213부의 실시예 6 제조물의 분산액을 첨가하였다. 약 20%의 고형분 및 약 2%의 중합체 미소입자 함량을 가지는 음극형 전착 피복 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 인산아염으로 처리된 강판에 부착시켰다. 이 피복 기판을 물로 세척하고 160°C에서 30분간 소부하여 20미크론 두께의 필름을 만들었다.

필름의 성질은 표 2에 표시된다.

[실시예 7]

부분 1

사급화제(Quarternizing agent)

성분	부	고형분
실시예 6의 두번째 용액	320.0	224.0
디메틸에탄올아민	87.2	87.2
75% 락트산	117.6	88.2
부틸셀로솔브	39.2	-

실시예 6에서 제조된 두번째 용액과 디메틸 에탄올 아민을 적절한 반응기에서 교반하면서 80°C에서 1시간동안 발열적으로 반응시켰다. 상기 혼합물에 75%의 락트산 및 부틸셀로솔브를 첨가하였다. 혼합물을 65°C에서 추가로 30분간 교반하여 사급화제를 만들었다.

부분 2

비히클

성분	부	고형분
EPON 829	710.0	681.2
비스페놀 A	289.6	289.6
실시예 6의 두번째 용액	406.4	386.1
부분 1의 사급화제	49.3	421.9
탈이온수	71.2	-
부틸셀로솔브	56.76	-

분리 반응기를 사용하여 EPON 829(에피클로 로히드린 및 비스페놀의 반응 생성물, 셀화학사 제품, 에폭시 당량 약 193) 및 비스페놀 A를 질소가스분위기에서 150 내지 160°C에서 1시간 동안 발열적으로 반응시켰다. 반응 혼합물을 120°C로 냉각시켰다. 상기 혼합물에 실시예 6의 두번째 용액을 첨가하고 110 내지 120°C에서 약 1시간 동안 반응시켰다. 85 내지 95°C로 냉각시킨후, 부틸셀로솔브 및 71.2부의 탈이온수로 반응 혼합물을 냉각시켰다. 부분 1의 사급화제를 첨가하고 산 번호 1이 될때까지 80 내지 85°C에서 반응시켰다.

부분 3

음극형 전착 에나멜

다음식에 따라 안료 페이스트를 만들었다.

성분	부	고형분
부분 2의 비히클	1024.0	717.5
부틸셀로솔브	241.0	-
탈이온수	1112.0	-
고령토	1666.0	1666.0
규산납	204.4	204.4
실시예 1에서 제조된 중합체 미소입자	1098.0	1098.0
탈이온수	1357.0	-

241부의 부틸셀로솔브 및 1122부의 탈이온수로 1024부의 결과 비히클을 희석하여 고형분이 30%가 되었다. 여기에 1666부의 고령토, 204.4부의 규산납 및 1098부의 중합체 미소입자를 첨가하였다. 분산기에서 1시간동안 혼합한 다음 혼합물에 유리비이드를 첨가하였다. 혼합물을 샌드밀(Sand mill)에서 분쇄하여 입자의 크기를 20미크론 이하로 하고 여과하여 유리구슬을 제거하였다. 55%의 고형분을 가

지는 안료 페이스트를 제조하였다.

실시에 6의 첫번째 용액 576부 및 실시예 6의 두번째 용액 217부를 12.3부의 아세트산으로 중화하고 705.5부의 탈이온수로 희석시켰다. 39부의 에틸렌글리콜 모노헥실 에테르 및 1880부의 탈이온수를 첨가한 다음 512부의 상기 페이스트 및 896부의 탈이온수를 혼합하여 함량 약 2%의 중합체 미소입자를 가지는 음극형 전착 에나멜을 만들었다.

이 조성물을 인산아연으로 처리된 강판에 전착하였다. 피복된 기판을 물로 세척하고 160°C에서 30분간 구웠다. 필름의 성질은 표 2에 표시된다. 필름의 두께는 20미크론이었다.

[비교실시예 5]

실시에 6에서 제조된 중합체 미소입자 213부를 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 6의 방법을 따랐다.

[비교실시예 6]

896부의 탈이온수 및 512부의 안료 페이스트를 630부의 탈이온수 및 360부의 다음의 안료 페이스트를 대치한 것을 제외하고는 실시예 7의 방법을 따랐다.

성분	부	고형분
실시에 7의 부분 2의 비허클	1024.0	717.5
부틸셀로솔브	241.0	-
탈이온수	1112.0	-
고경도	1666.0	1666.0
규산납	204.4	204.4
탈이온수	460.0	-

[표 2]

	실시예		비교실시예	
	6	7	5	6
연필경도	HB	H	3B	B
내마모시험 ¹⁾	○	⊙	×	×
염수분무시험 ²⁾	○	○	×	△

주 : 1) 및 2)는 표 1에서와 같다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 산화 중합성 수지와, 활성 수소-함유 수지와 블록화(차단된) 폴리이소시아네이트 화합물의 조합물로 구성된 군에서 선택된 전착 가능한, 성막성 기초수지의 수분산물; 및 (b) 상기 성막성 수지의 상기 수분산물에 균일하게 분산되어 있고, 상기 수지의 경화반응을 촉진시킬 수 있는 금속 화합물 또는 3급 아민의 촉매적 유효량을 그의 표면에 갖고 있는 중합체 미소입자로 되어 있는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성막성 수지가 산화 중합성 수지인 것, 및 상기 금속 화합물이 Mn, Co, Cu, Fe, Pb, Zn, Zr, Li, Mg, Al, Ba, Sr, Ni, Ca, Na, K 또는 Sn을 함유하는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 성막성 수지가 활성수소-함유 수지와 블록화 폴리이소시아네이트 화합물의 조합물인 것, 및 상기 금속 화합물이 Sn, Bi, Ti 또는 Ca을 함유하는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체 미소입자가 0.01 내지 20미크론의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 중합체 미소입자가 에틸렌성 불포화 단량체들의 혼합물의 내부 가교결합된 중합체로 만들어지는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합체 미소입자가 상기 성막성 수지의 고체함량의 1 내지 50중량%의 율로 존재하는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 금속 화합물 또는 3급 아민이 상기 중합체 미소입자를 그 용액으로 함침시킴에 의해 상기 중합체 미소입자에 결합되는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 금속 화합물 또는 3급 아민이 상기 금속 화합물 또는 상기 3급 아민을 상기 단량체 혼합물에 가하고 그 단량체 혼합물을 중합시킴에 의해 상기 중합체 미소입자에 결합되는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 금속 화합물 또는 3급 아민이 상기 단량체 혼합물과 공중합 할 수 있는 에틸렌성 불포화기를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화기가 비닐, 스티릴, 아크릴로일 또는 메타크릴로일인 것을 특징으로 하는 전착 피복 조성물.