

자동차용 수성도료

박 종 명 · 김 양 배

1. 서 론

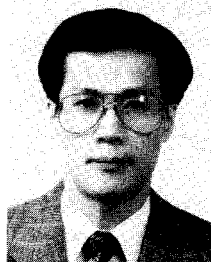
자동차의 도장은 미려한 외관(Decoration)과 외부환경으로부터 차체보호(Protection)를 극대화 하기 위해 다층계 도장(Multi-Coating)으로 이루어지고 있다. 자동차용 도료는 도료의 2대 기능을 만족시키기 위해서 전착도장, 아미노 알키드계 중도도료, 아크릴/멜라민 경화의 상도도료가 개발되어 도료의 고기능화 및 도장기의 개량에 의한 도착효율의 극대화 방향으로 진행되어 왔다. 최근 세계적으로 관심이 고조되고 있는 지구환경 보전문제는 국제 사회에서 주요 안전으로 다루어지고 있고 이미 나라별로 그 규제법이 연이어 제정되고 있으며 최근 Green Round의 대두는 그 심각성을 대변하고 있다. 도료는 소재보호라는 측면에서 환경보존에 한 역할을 담당하고 있지만, 반면 도장시에 용제(VOC)비산 및 소부(Cross-linking)시의 연료 소비나 휘발물의 발생이라는 측면에서 환경문제의 대상이 되어 왔다. 연간 전세계에서 산업용 도료의 휘발성 유기용제(VOC) 방출량이 약 35만톤에 이른다고 보고되고 있으며 이는 전체 VOC 발생가운데 10%를 상회하는 수치이다.¹ 따라서 선진국은 도료기술 개발방향으로 유기용제 삭감에 대해 많은 노력을 기울여 왔다. 예를 들면 하이솔리드화, 분체화 그리고 수성화 등이 바로 그것으로, 그 중에서도 수성화는 기술적 정합성이 높고, 또한 주목도도 높아 다방면으로 연구적용이 진행되고 있다. 유럽에서는 1985년 수용성 Metallic Basecoat를 실 Line에 적용된 이래 그 비율이 급속히 증가하고 있으며 그 추세가 미국, 일본 등으로 확산되어 가고 있어서 우리나라의 경우에도 머지않아 수용성 도료의 적용이 불가피할 것으로 판단된다. 다층계 도장 시스템인 자동차용 도료의 제조에서 도장설비 및 도장공정까지의 과정은 복잡하기 때문에 이 모든 내용을 일관되게 설명하기는 어렵다. 따라서 본 고에서는 이 가운데 안료

의 수계분산과 도장설비에 관한 내용은 제외되었으며, 도료 시스템에 대한 간략한 소개와 함께 자동차 도료시스템의 수계화로의 전환 현황과 그에 따른 기술적 내용을 중심으로 소개하였다.

2. 자동차 도장시스템과 수성화

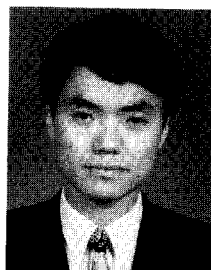
2.1 자동차 도장시스템

자동차의 도장은 소형자동차나 일부트럭의 경우 2-Coat계로 이루어지나 대부분의 승용차의 경우 3 혹은 4-Coat계로 이루어지고 있다. 자동차의 도막 구성을 그림 1에 개괄적으로 나타내었다. 이들 도막들은 제각기 고유 역할을 담당하고 있으며 전체적으로 최대의 성능이 발휘하도록 설계되어 있는데 이중 화성처리를 제외한 전착도



박종명

1979 서울대 공업화학학과 졸업
1981 한국과학기술원 화학과(M.S.)
1985~ 미국 Lehigh University 고분자
1989 전공(Ph. D)
1990~ Emulsion Polymers Institute
1991 (Lehigh Univ.)(Post Doc)
1981~ 고려화학(주) 중앙연구소
현재 연구위원



김양배

1986 한양대 공업화학학과 졸업
1987~ 한국과학기술원 화학과 고분자
1992 전공(Ph. D)
1992~ 미국 Cornell University 화학과
1993 (Post Doc)
1992~ 고려화학(주) 중앙연구소
현재 선임연구원

Automotive Water-borne Paint

고려화학(주) 중앙연구소(Jong Myung Park and Yang Bae Kim, Central Research Institute, Korea Chemical Co., San 1-9, Mabook-Ri, Kuseong-Myun, Yongin-Kun, Kyunggi-Do, Korea)

상도도장 ↑	-Base coat와 Clear coat의 Wet on Wet 도장 -우수한 외관(광택, 육지감, 평활성)과 착색감 -우수한 내후성, 내 Scratch성, 내화학적 특성 효과 -膜厚는 Base:15-20 μ m, Clear:35-45 μ m
중도도장 ↑	-Polyester 또는 Urethane 변성계가 주종 ← S.G.C -내 Chipping성, 부착성 향상효과 ← Sealants -상도 외관 향상 ← U/Coating -방청성 향상 -평균 膜厚는 30-40 μ m
전착도장 ↑	-Epoxy계 Polyamine/Isocyanate 수지계 -방청성, 내 Chipping성 효과 -막후:18-20 μ m/막막형 25-35 μ m/후막형
화성처리	-인산아연 Crystal 형성 -Cathodic Protection 효과(방청성) -Coating Wt. 2-3 g/cm ²

그림 1. Multi-Coat System of Automotive.

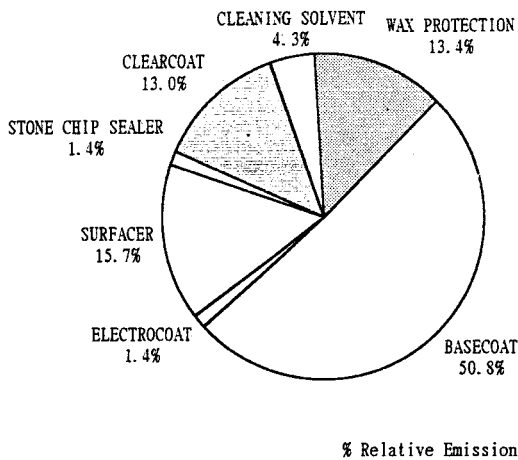


그림 2. VOC Emissions from automotive coating lines.

장, 중도도장, 상도도장은 고분자가 도장되게 된다. 전착 도장은 방청성 및 내치핑성의 효과에 적합한 Epoxy계의 블록이소시아네이트(Blocked Isocyanate) 경화시스템이 채용되고 있다. 전착 도장 다음으로 도장되는 중도(Surfacer 혹은 Middle Coat)는 폴리에스터 및 Urethane 변성계가 주종을 이루며 내치핑성의 향상과 상도와의 부착성을 증진시킨다. 한편 상도(Top Coat)는 자동차의 색상을 결정하며, 미관 증진기능의 우수한 외관과 내구성을 가지면서 상품의 질과 가치를 향상시키는 역할을 담당하고 있다. 상도는 안료의 분류에 따라 Solid Color Basecoat와 알루미늄 Flake입자를 포함하는 Metallic Basecoat로 분류된다. 일반적으로 Solid Basecoat의 경

우는 1-Coat 도장시스템이지만 Metallic Basecoat의 경우 Base coat와 Clearcoat의 Wet on Wet 시스템의 2-Coat 시스템이 채용되고 있다.

2.2 자동차 도료의 수성화

수용성 도료의 자동차 차체 도장은 1963년 미국 Ford 사에 의해 음이온 전착이 차체 하도도장으로 채용되면서 부터이다. 그러나 아이러니컬 하게도 전착도장의 채용은 탈공해형 도료의 관점에서 개발된 것이 아니라 전착도장의 우수한 방청성 및 착회성(구석진 부분의 도장성: Throwpower) 때문이었다. 전착도장이 채용된지 30여년이 경과된 현재에 있어서는 환경문제 관점에서 장래를 내다보는 획기적인 도장방법이라고 볼 수 있다. 그러나 수성 전착도장의 채용에도 불구하고 중·상도의 도장시 많은 용제가 휘발 되기 때문에 산업용 도료중에서도 자동차 도장 공정으로 부터 배출되는 VOC가 가장 많다고 평가되고 있다. 자동차 도장 공정에서 배출되는 VOC는 NOx존재하에 태양광에 의해 반응하여 오존등 광화학적 화물 발생의 원인이 되고 있다. 특히 자동차 차체 도장은 고정된 지역에서 많은 유기용제를 발생하므로 구미 선진국에서는 엄격히 규제하고 있다. 예를 들면 미국의 EPA 규제, 구 서독의 TA-LUFT 등은 자동차 도장공장으로 부터 발생하는 VOC를 규제하고 있다. 참고로 자동차 도료의 부위별 용제배출 현황을 그림 2에 나타내었다. 수성 전착도료에 비하여 용제형 중,상도 도료에서 배출되는 용제가 얼마나 많은지 알 수 있다. 이 가운데 베이스코트가 유기용제의 사용량이 가장 많은데 특히 Metallic의 경우 그위에 클리어를 도장하기 때문에 유기용제의 휘발은 더욱 더 증가하고 있다. 이러한 사실은 베이스코트 부분의 수성화가 가장 활발히 개발되게 하는 원인이 되었으며 현재 가장 많은 비율이 적용되고 있다. 표 1에 수용성 자동차 도료의 적용현황이 간략히 설명되어 있다.[전착도료 제외] 수성 베이스코트의 개발상황을 서술하자면, 1986년 Cannada의 GM Oshawa 플랜트에서 채용한 것을 시작으로 유럽이 가장 활발하게 적용되고 있다. 특히 독일의 경우 Metallic Basecoat의 경우 1996년에는 80%에 이를 것으로 판단되고 있다(그림 3).

3. 전착 도료^{3,4,5}

3.1 전착도장과 역사

전착(Electro-deposition)은 물의 매질하에서 금속표면에 고분자를 코팅하는 방법이다. 전착 반응기구는 직류 전류 작용하에 전하를 갖는 고분자가 반대 전하의 전극으로 이동하며 이때 전극에서는 물의 전기분해에 의한 pH의 변화가 고분자의 석출을 유발시켜 도막을 형성한다. 이러한 전착은 전착되는 대극에 따라 양이온형 전착과 음

표 1. Application History of Automotive Water-borne Paints

Car Maker/위치	Country	적용년도	도료공급업체
GM Oshawa	Canada	1986	Basecoat:ICI P/Sur.:Hemmelrath
Opel Bochum	Germany	1988	B/coat:BASF, Herberts C/coat:TSA(50%)
M.Benz Bremen	Germany	1988	B/coat:BASF, Herberts C/coat:2P PUR
Honda Sayama	Japan	1988	Kansai B/coat:BASF, Herberts C/coat:TSA(45%)
Ford Cologne	Germany	1989	Basecoat:BASF B/coat:DuPont, Kansai
GM Ste, Therese	Canada	1989	Basecoat:BASF B/coat:IDAC
Honda East Liberty	USA	1989	C/coat:TSA(50%)
Volvo Goeteburg	Sweden	1990	P/Sur.:Hemmelrath B/coat:BASF, Herberts C/coat:2P PUR
BMW Regensburg	Germany	1990	BASF
Volkswagen Emden	Germany	1990	BASF
GM Wentzville	USA	1990	BASF
Saturn Springhill	USA	1990	BASF
PSA	France	1991	PPG
GM Buick City	USA	1991	PPG
Opel Eisenach	Germany	1992	

기타 신설 또는 개조 Line

- Germany : Opel Ruesselsheim/M.Benz Sindelfingen/Audi Neckarsulm
- England : Toyota/Nissan
- USA : Ford Kentucky
- Canada : Chrisler

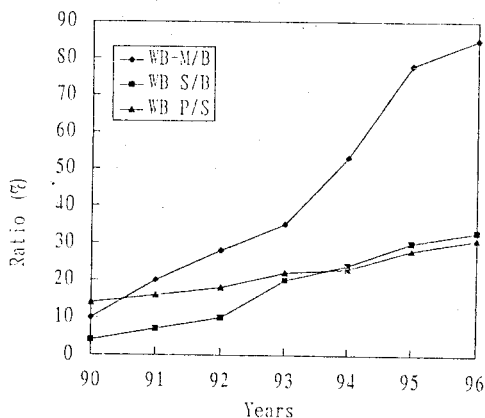


그림 3. Development of water-borne paint in German automotive coating.

이온형 전착으로 구분된다. 그림 4는 양이온형 전착과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 양이온형 전착에서는 안료(Pigment)와 수지의 수분산 용액중에 피도물이 음극(Cathode) 상태로 침적되고 피도물과 그 대극사이에 직류전류를 통하여 피도물 표면에 도막이 석출되게 된다.

Colloid 입자의 전기영동 및 전착은 19세기에 들어 와서 실험실적으로 진행되어 오늘날에는 전세계적으로 널

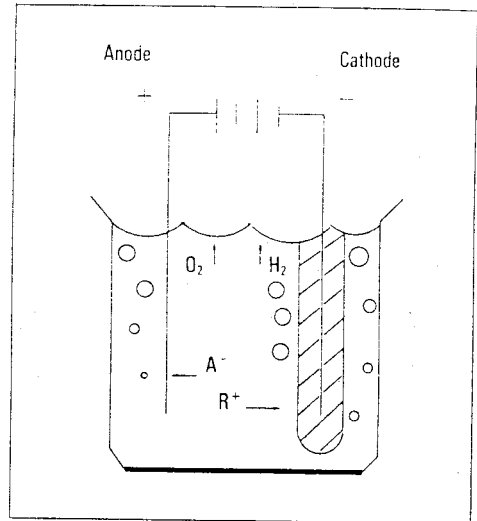


그림 4. Schematic diagram of the cathodic electro-deposition process.

리 적용되고 있다. 1920년대에는 Rubber Latex의 전착이 시도되었으며 1930년대에는 Crosse와 Blackwell이 식료품 Can내부에 Lacquer Emulsion을 전착시켰다. 그러나 현대적 의미의 전착은 1959년 미국의 Ford사에 의해 자동차 차체도장에 음이온 전착에 대한 연구가 시작되어 1963년에는 처음으로 전착도장 Plant가 출현되었다. 그 이후 이 분야에 대한 비약적 발전이 이루어졌으며 1971년에 미국 PPG사의 Wismer와 Bosso는 양이온전착을 개발하여 부품 도장에 도입하였다. 1976년에는 High Throwpower의 양이온 전착이 자동차 차체도장에 적용되었으며 오늘날에는 양이온형 전착이 거의 모든 자동차 차체의 하도로서 적용되고 있다.

기존의 도장방법과 비교하여 전착은 다음과 같은 장점이 있다.

1. 모서리 부위를 포함한 피도물에 일정한 도막두께의 도장이 가능하다.
2. 부분적으로 폐쇄된 부분의 도장이 가능하다.
3. 매우 높은 고형분의 상태로 도장되어 Sagging등의 문제점을 해결할 수 있다.
4. 최소의 유기 용제가 포함된 상태에서 도장이 가능하다. 이것은 작업안정성 및 환경문제의 관점에서 중요하다.
5. 도료의 재이용률이 90%이상으로 높다.
6. 자동화가 가능하다.
7. 기존의 수성 도료와 다르게 수분산의 Counterion이 부착된 도막에 잔류하지 않아 내수성과 같은 문제를 야기시키지 않는다.

반대로 전착의 단점을 요약하면 다음과 같다.

1. 전기화학적으로 도장되기 때문에 도료배합상의 많

은 제약이 있다. 즉 높은 안료비율, 수용성 방청안료, 혹은 수용성 이온 함유물은 포함되기 어렵다.

2. 도막 두께가 한계가 있어서 50 μ m을 초과하기 힘들다.
3. 전도성 피도물만 도장될 수 있다.
4. 다양한 Color도장이 어렵다.
5. 설비비가 높고 많은 공간을 차지한다.

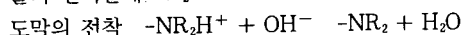
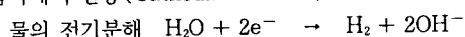
3.2 양이온형 전착 시스템

양이온형 전해질은 유기산에 의해서 중화된 1차, 2차, 3차 아민 및 4차 암모늄, 설포늄 혹은 포스포늄 그룹을 포함한 염기성의 고분자이다. 그들은 양이온적으로 대전되어 있어 수계에서 마이셀(Micelle)을 형성한다. 이들 고분자는 수분산 되어 있고 직류 전류하에 전도성의 전극을 적용할 때에 다음의 물리적 현상과 화학반응이 일어난다.

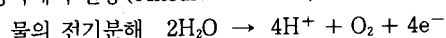
전기영동(Electrophoresis)

전기장의 작용하에 양이온으로 대전된 입자나 마이셀이 음극(Cathode)로 이동한다.

음극에서 반응(Cathodic reaction)



양극에서 반응(Anodic Reaction)



전기 삼투압(Electroosmosis)

전착된 Film은 접착성이며 높은 도막저항을 가진다. 형성된 도막에 따라 적용되고 있는 고전압으로 인해 전기 삼투압(Electroosmosis)이라는 현상이 나타난다. 물과 음이온이 양극(Anode)로 이동하여 도막을 압착하는데 이것은 매우 농축된 도막을 형성하게 하여 형성된 도막은

통상 10% 이하의 물을 함유한다.

양이온형 전착의 장점은 다음과 같다.

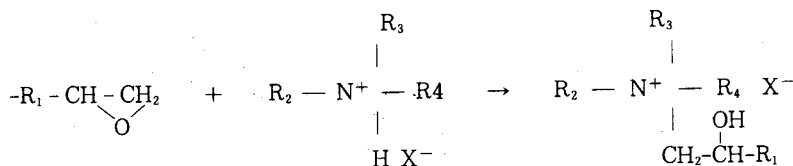
1. 전도성 금속피도물의 도막으로의 용해를 최소화 할 수 있다.
2. 도막이 염기성이어서 비누화 할 수 있는 부분이 없이 쉽게 제조할 수 있다.
3. 전착이 환원 분위기하에서 일어나므로 화학적인 복잡성을 피할 수 있다.
4. 우수한 색상 제어를 할 수 있다.

3.3 양이온형 고분자

양이온형 고분자의 개발은 몇몇 기술적 문제때문에 음이온의 그것보다도 늦었다. 즉 산에 의해 수분산화 할수 있는 고분자제로, 염기성 분위기 하에서 경화시스템, 산성 Bath에서의 방청 설비등의 개발이 해결되어야 할 문제였다. 몇몇 방법에 의해서 수분산화를 위한 고분자에 양이온 그룹을 도입할 수 있었다. 수분산화 그룹으로는 1차, 2차, 3차 아민의 산에 의한 중화와 암모늄 에시드 염, 포스포늄 에시드염, 3차황 에시드염을 들 수 있다. 다음 예들은 양이온형으로 전착 가능한 고분자의 대표적인 것이다.

에폭시 수지

음이온형과 같이 우수한 방청성을 갖는 양이온형 전착 수지에도 에폭시수지의 주골격이 바람직하다. 전형적으로 에피크로로하이드린-비스페놀A 의 디에폭시드가 염기와 반응하여 요구되는 관능기를 형성한다. 예를 들면 3차아민-산염이 에폭시 그룹과 반응하여 4차 암모늄염 그룹을 형성한다.



2차 아민, 3차 아민, 4차 암모늄 하이드록사이드, 4차 포스포늄 염, 3차 설포늄 염들을 형성하기 위해서는 디에폭시드가 각각 1차 아민, 2차 아민, 3차 아민, 3차 아민과 물, 3차 포스포늄 염, 유기설파이드와 산과의 반응에 의해서 가능하다. 에폭시 수지에 1차 아민의 도입에는 다른 화학적 합성방법이 필요하다. 디에폭시드와 함물과 과량의 디아민의 반응 또는 반응전에 1차아민그룹을 케톤으로서 블록킹한 다음 에폭시그룹과 반응하는 것이 유용한 방법이다. 상업화된 전착도료는 4차 암모늄염 혹은 아민염이 도입된 것이 대부분이다. 우수한 도막의 내구성능은 전착조의 높은 pH와 낮은 방청성의 설비로부터 얻어진다. 극도로 높은 도막의 염기성 때문에 음

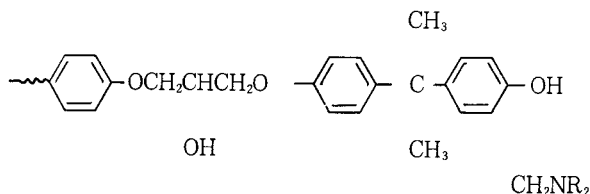
이온형에 적용된 아미노수지 혹은 페놀수지 경화 시스템은 적절하지 못하다. 하나의 효과적인 수단은 전착욕조 온도에서는 안정하나 소부온도에서 분해되는 블록이소시아네이트(Blocked Isocyanate) 경화시스템이다.

부가중합 고분자(Addition Polymer)

양이온형 아크릴릭 혹은 비닐 공중합체는 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트와 같은 아민함유 단량체의 도입에 의해서 제조될 수 있다. 혹은 글리시딜 메타크릴레이트를 먼저 중합하고 후에 아민과의 반응에 의해서 합성할 수 있다. 이들 수지는 우수한 내구성을 갖는 1-Coat 시스템에 적절하다. 카복실그룹과 이민의 반응에 의해서 아민함유 고분자의 합성도 또한 가능하다.

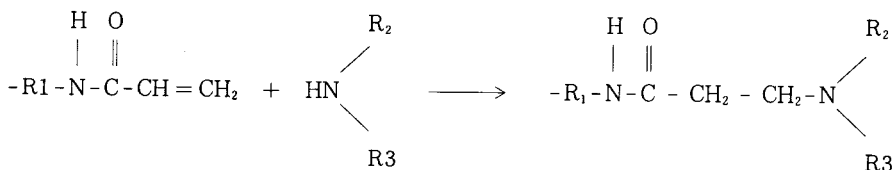
만니히 염기(Mannich Base)

내부 가교형의 양이온형 수지는 말단 페놀그룹이 포름알데히드와 2차아민의 반응에 의해서 합성된 에폭시 페



마이클 반응물(Michael Adduct)

3차 아민을 도입하는 또다른 방법은 아미노 혹은 에스터 아크릴레이트로부터 유도된 아크릴릭 2중결합에 2차



3.4 양이온형 전착의 응용

양이온형 전착도장의 응용은 하도로서 자동차의 차체, 부품 그리고 1-Coat 도장시스템의 공업 도장에 응용되고 있다. 자동차 차체 및 부품에 대한 원동력은 전착이 얻을 수 있는 높은 착화성(Throwpower)과 우수한 방청성 때문이다. 소부온도는 비록 저온 소부가 일부 개발되어 있지만 통상 170℃ 내외에서 이루어지고 있다. 우수한 방청성 및 내세제성 때문에 양이온형 전착이 이전의 음이온형을 급속도로 교체하여 현재에는 거의 모든 차체도장에 적용되고 있다. 음이온형 전착에서 양이온형으로의 전환은 미국 및 일본에서 훨씬 빠르게 이루어 졌으며 서유럽 및 기타 지역에서는 1980년대 초부터 도입되기 시작하여 오늘날에는 95%이상 양이온으로 전환되고 있다.

1-Coat 양이온 전착시스템은 우수한 방청성을 부여할 수 있지만 외부 도장용으로 적용될 때에는 색상 및 광택 유지라는 관점에서 부족하다. 이것은 주로 내후성이 열악한 에폭시 수지가 블록킹된 아로마틱 이소시아네이트(Blocked Aromatic Isocyanate)에 의해서 경화되기 때문이다. 만약 소부시스템 및 육조 관리에 주의깊은 선택을 한다면 위의 단점에도 불구하고 베이지 및 회색 상에서는 만족할 만한 결과를 얻을 수 있다. 양이온 전착시스템이 잘맞는 특수한 피도물 혹은 방청성이 중요한 일반 공업용 도장에 적용된 예는 많이 있다. 그러나 기존의 음이온형 시스템에 비해 양이온형이 고가이므로 넓은 의미의 공업도장으로 적용은 이루어 지고 있지 않다. 음이온형 아크릴릭 보다 우수한 내구성 및 방청성이 요구되는 곳에 블록킹된 알리페틱 이소시아네이트(Blocked Aliphatic

Isocyanate)에 의해서 경화된 아크릴릭 양이온형 시스템의 도입은 비교적 최근의 일이다. 이것의 한 적용 예는 농기구의 1-Coat 적용을 들 수 있다. 향후 이 분야에 대한 응용범위의 확대를 기대하여 본다.

3.5 전착도장 공정

전착공정은 완전 자동화가 가능하여 생산성이 높은 장점을 가지고 있다. 전착공정은 크게 전착탱크, 수세장치, UF장치, 양극액 순환장치 등으로 구성된다. 그림 5는 전착설비 공정을 나타낸 것이며 이러한 전착 설비의 형태 및 관리방법에 따라 도막의 제반 물성에 영향을 크게 줄 수 있다. 전착 설비중 가장 큰 특징은 한외여과(Ultrafiltration)를 들 수 있다. UF장치 적용 이전의 도료 이용률은 70-80% 정도였으나 UF장치의 적용에 의해서 도

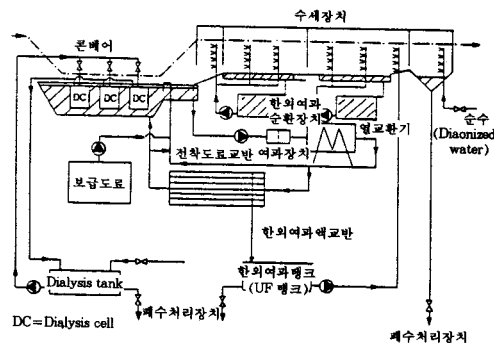


그림 5. Basic functions and units for electrocoat equipment.

료 이용률을 98-99% 정도로 증가시킬 수 있었다. 이 장치의 효율성은 또한 유기용제의 방출을 제거할 수 있다. 또한 UF는 점착로 문제시 되고 있는 폐수처리 문제를 해결할 수 있는데 이는 옥액관리의 한 방법으로 사용될 수 있다. 만약 옥액의 오염이나 바람직하지 않은 물질의 축적이 있다면 이러한 불순물의 제거하는데 한 방법으로 사용될 수 있다. UF의 또다른 장점은 실험실적으로 전착 옥조내에 존재할 수 있는 문제점들을 해결할 수 있다는 것이다. UF에 의해서 수지의 수분산, 안료 등으로부터 문제를 일으키는 소량의 성분을 분리하여 분석할 수 있고, 적절한 조치도 취할 수 있다.

3.6 양이온 전착의 전개방향

지금까지 양이온 전착도료는 다음과 같은 해결해야 될 문제점 때문에 그 적용 범위가 제한되고 있다.

- 1) 소부 경화시의 황변의 현저함과 내후성의 열세 때문에 하도(Primer coating)로 주로 적용된다.
- 2) 160-180℃의 경화온도가 필요하기 때문에 주물이나 후판부품의 도장이 곤란하다.
- 3) 모서리 부분의 도장성 혹은 내Chipping성 향상이 요구된다.

최근에 이와 같은 결점을 보완한 전착도료가 개발되고 있어 소개하고자 한다.

에폭시-아크릴릭 복층 전착수지

지금까지 CED 도료의 결점인 황변성과 내후성 감소를 개량하여 복층막을 형성하는 에폭시 전착수지를 일본의 관서페인트에서 개발하였다. 이 도료는 종래의 CED도료와 유사한 에폭시-이소시아네이트 경화방식에 제3의 아크릴릭 수지를 배합한 것이다. 그 원리는 **그림 6**에 나타난 바와 같이 피도물과 접한 하층은 에폭시 수지층으로 되어 있고 상층은 아크릴릭 수지가 많기 때문에 내후성, 황변의 개선, 방청성을 보완할 수 있다. 이들 수지는 전착 액중 통전에 의해 석출된 Wet도막 상태에서는 균일하게 혼합되어 있지만 소부경화시 표면장력의 차이에 의해 에폭시 수지와 아크릴릭 수지가 분리된다. 표면장력이 낮은 아크릴릭 수지는 도막 표면으로 이동하며 표면장력이 큰 에폭시 수지는 하층이 된다.

후막형 CED도료

종래의 20μm 내외의 박막형 CED도료는 내부응력이 커서 아연판과의 부착성이 떨어지거나, Flexibility가 부족하여 anti-chip성이 취약한 문제점을 안고 있었다. 그러나 후막형 도료는 유리 전이온도가 다른 수지복합물로 구성되어 있기 때문에 전착도장시 석출과정 및 소부과정에서 점성을 제어하여 도막두께를 두껍게 조정할 수 있다. 후막도료는 anti-chip성은 물론 도장외관, 이음부의 방청성 그리고 아연도금 강판에서 도장성의 향상이 기대되고 있다.

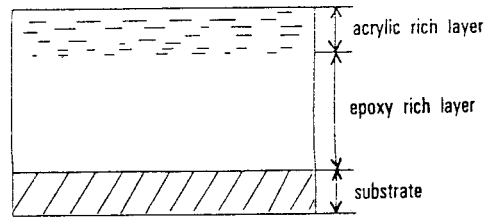


그림 6. Film model of epoxy-acrylic ED resin.

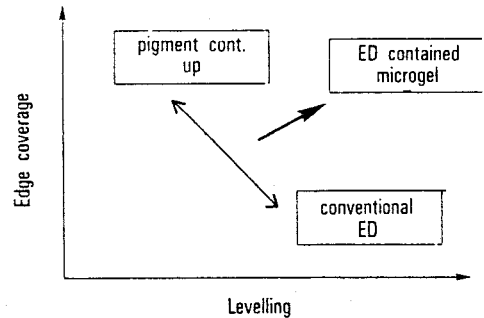


그림 7. Analysis results of edge coverage and levelling.

저온 경화형 CED 도료

통상 CED 도료의 경화온도는 160~180℃이다. 그러나 후판부품, 주조부품 등의 열용량이 큰 피도물과 고무, 플라스틱과 같은 고온경화에 곤란한 피도물에는 경화온도가 낮은(120 ~ 140℃) 용제형 도료와 상온건조형 도료가 요구되고 있다. 저온 경화형 CED 도료의 설계상 과제로는 도료의 안정성과 도막의 levelling의 제어를 들 수 있다. 저온에서 도막이 경화되기 위해서는 경화반응성이 높을 필요가 있지만 이렇게 되면 상온에서도 고분자 반응이 진행되어 장기저장시 도료의 안정성이 문제가 된다. 최근 일본페인트에서는 저온경화형 블록 이소시아네이트(Block Isocyanate)를 코아로, 수용성 기본수지를 셀로 한 [셀/코아] 이중구조의 수지를 개발하였는데 이것은 특수한 Blocking group과 해리촉매를 사용하여 저온에서의 열의 흐름과 경화성을 양립시켰다.

모서리부위의 방청성 향상

종래의 CED에는 예리한 모서리부위의 방청력이 떨어진다. 그 이유는 전착도막이 석출시에는 충분히 Coating 되어 있지만 소부과정에서 도막의 열흐름에 의한 점도저하로 인한 체적 수축때문에 모서리 부위가 노출된다. 안료에 의해서 용융점성을 조정할 수 있지만 과도하게 안료에 의존하면 도막의 평활성이 떨어진다. 최근에 마이크로겔(Microgel)의 전착도료에의 적용이 검토되고 있는데 마이크로겔은 100nm 전후의 초미립자 수지로서 점성거동 제어와 평활성의 양립이 가능하다.(그림 7)

4. 수성 중도 도료

4.1 자동차용 중도

중도란 전착도장 다음공정으로서 전착도막의 거친면을 Smooth하게 하여 상도 외관을 증진시키고 접착을 높여 하도-상도를 결속시켜 주는 도막층이다. 중도의 가장 중요한 역할은 자동차가 주행중 Field에서 발생하는 도막손상(Chipping)과 이로 말미암아 생성되는 부식과 도막의 열화를 억제하는데 있다.

중도도료는 합성수지, 방청 또는 착색안료, 체질안료 및 용제와 첨가제로 구성되어 있다. 중도는 앞에서 언급된 요구 품질을 만족시키려면 설계상 고려되어야 할 부분이 많다. 즉 수지와 안료의 비율(Pigment/Binder), 수지의 선택, 경화제 및 안료와 첨가제의 선택등인데 이들은 접착, 상도외관, Chipping성, 기타 약품성 등에 많은 영향을 미치는 요인들이다. 합성고분자의 종류로는 종래의 Epoxyester, Acrylic등을 사용하기도 하였으나 전착도장 이후 가장 널리 사용된것은 Polyester 또는 이의 변성 타입에 멜라민 수지와 Epoxy수지를 혼합하여 가교시킨 것이다. 이는 우수한 접착력과 신장률때문에 내 Chipping성이 뛰어나며 상도외관이 좋고 작업성 면에서 많은 이점이 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 자동차 산업이 팽창하여 수출지역이 다양해짐에 따라 습지, 혹한지역으로 부터 Chipping 손상에 대한 문제가 발생하여 기존 중도의 Chipping에 대한 방청성의 의문점을 갖게 되었다. 이를 보완하기 위해서 Chipping시 충격 Energy를 잘 흡수하여 확산시킬 수 있는 새로운 고분자를 도입하게 되었다. 즉 특수 Polyester수지의 일부 Hydroxyl 그룹을 HMDI등의 이소시아네이트로 반응시켜 고분자 Urethane결합을 도입한 뒤 잔류 반응기를 Melamine이나 Blocked Isocyanate로 경화 시키는 방법, 또는 Polyisocyanate의 일부에 Flexible한 고분자를 미리 반응시켜 자기가교(Self Crosslinking)형으로 만들고 여기에 Polyester수지 또는 변성수지를 혼합한뒤 Melamine 또는 Blocked Isocyanate를 도입하여 열적 가교반응을 얻는 방법이다. 이러한 구성으로 된 중도를 우레탄 변성 Polyester 중도 또는 우레탄 중도로 불리는데 이들은 도막의 전반적인 내구성이 우수하며 특히 내Chipping성의 관점에서는 더욱 그렇다.

4.2 중도 도료의 수성화

중도도료는 자동차도료 라인으로부터의 용제발생원 가운데 메탈릭 베이스코트 다음으로 유기용제 배출량이 많기 때문에 이에 대한 수성화가 활발히 진행되고 있다. 구미 선진국에서는 현행 하이 솔리드 중도도료를 수계화 하는 방향으로 진행하고 있다. 그 결과 자동차용 수용성 중도는 독일의 OPEL이 오래전 부터 Line에 적용해 왔고 이에 자극받은 VW, VOLVO, GM등이 뒤이어 적용함으

로써 성공적인 확대적용이 이루어지고 있다.

수성 중도도료의 개발에 있어서 용제형 중도와 동등한 내구성을 갖기 위해 Polyester계가 일반적으로 적용되고 있다. 최근에는 내Chipping성을 개선하기 위하여 Polyester수지내에 Urethane결합에 의한 변성이 시도되고 있으며 수지중의 Carboxyl 그룹을 아민에 의해서 중화하여 수분산화 한다. 그리고 경화제로는 멜라민 경화제가 사용되나 도료의 저장 안정성 때문에 수지와의 반응성을 충분히 고려하여야 할 필요가 있다. 보다 최근에는 폴리에폭시에스터를 코아로, 아크릴릭 고분자를 셀로하는 혼성(Hybrid)형의 수분산을 중도로 개발되어 우수한 내Chipping성과 배합성을 보여주는 결과도 발표되고 있다.^{6,7} 이와 같이 설계된 수지의 사용으로 수성중도가 기존의 용제형 도료 수준의 물성을 보여 준다고 평가되고 있다. 그러나 수성도료가 갖고 있는 다음의 숙명적인 결함을 해결하는 것이 중요하다. 물의 증발은 습도 의존성이 크므로 **그림 8**에 표시된 바와 같이 도장시 온도변화에 의한 Levelling문제와 Sagging(수직면 흐름성) 현상이 나타날 수 있고 소부시에 물의 돌비에 의한 Popping현상이 나타날 수 있다. 또한 수성도료의 표면장력이 크기 때문에 도장시 이물질의 첨가에 의한 Cratering(분화구 모양의 도막 결함)이 야기될 수 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 도료제조 및 도장설비면에서 동시에 접근이 필요한데 지금까지의 각종 검토 방안을 요약하면 다음과 같다.

Sagging의 경우 수지의 수분산화에 의한 척소성 부여, 각종 증점제 첨가에 의한 점도 증가에 의해서 문제점을 해결 할수 있으며 도장기 수를 증가시켜 도료입자를 미립화 하면 훨씬 건조된 조건으로 도장 할수 있고 따라서 비교적 높은 상대습도와 후도막두께의 도장에서도 위의 문제점을 어느정도 해결 수 있다. 파핑(Popping)경우 도료내에 수용성의 고비점 용제, 예를 들면 벤조인 유도체와 같은 조용제의 첨가에 의해 물의 증발속도를 제어하기

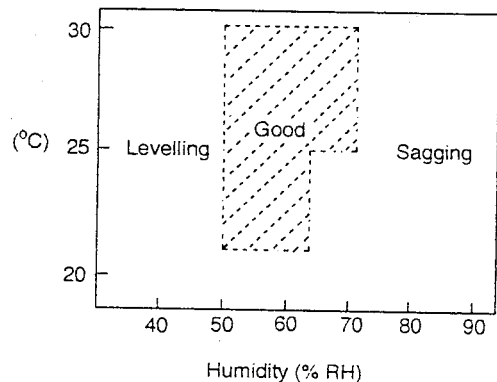


그림 8. Appearance of film as a spray conditions.

나 도장후 소부전에 40-60℃의 Freash-off Zone을 적용하므로써 비교적 두꺼운 도막 두께에서도 Popping을 막을 수 있다.

5. 수성 상도 도료⁸

5.1 자동차용 상도(Topcoat)

자동차용 상도는 2-Coat 시스템의 메탈릭 베이스코트와 클리어 코트 또는 1-Coat 시스템의 솔리드 칼라시스템으로 구성되며 이러한 상도 자동차 도장라인으로 부터 많은 양의 유기 휘발성분이 방출되고 있음은 이미 앞에서 언급하였다. 유럽에서는 전제도장 라인으로 부터 방출되는 유기 휘발성 물질중에 솔리드 칼라의 1-Coat 시스템의 경우 대략 50%를 점유하고 있고 메탈릭 베이스코트와 클리어 코트의 2-Coat 시스템의 경우에는 65%가 넘게 휘발성분 방출한다고 평가되고 있다. 따라서 자동차의 중상도의 도료중 가장 활발히 수제화로 전환되고 있는 부분이다. 메탈릭 베이스코트와 클리어 시스템의 경우에는 보다 밝은 메탈릭감과 최대의 칼라 플롭(color flop)을 위해서 15%의 저고형분의 도료가 채용되고 있기 때문에 많은 유기용제가 휘발되고 있다. 부가적으로 용제형 클리어 코트 역시 50-60% 고형분 도료이기 때문에 VOC가 많이 방출되고 있다. 만약 정부에 의해서 자동차 도료에 대한 유기용제 방출이 규제된다면 Paint Chemistry는 유기용제 방출량을 줄이기 위해서 두가지 방법으로 대응할 수 있는데 즉, 도료의 고형분이 높은 하이솔리드 도료의 적용 혹은 물에 의한 유기용매의 대체를 생각할 수 있다. 메탈릭 베이스코트의 경우 위의 두가지방법 모두 밝은 메탈릭감과 기존의 용제형(Low Solid)와 같은 플롭 거동(Flop Behaviour)을 보여 주어야 함은 물론이다.

5.2 Rheology Control

종래의 용제형 도료에서는 유기용제의 양에 의하여 점도를 조절하고 점도 변화의 속도는 용제혼합물의 증발 속도에 의해서 조절한다. Spray Gun이나 Bell에서 최적의 미립화(Automization) 거동을 갖도록 하기 위해서 High Shear Viscosity를 최대로 낮추어야 하지만 도료가 소재에 뿌려진 후에는 Sagging이나 Mottling현상을 방지 하기 위해 점도가 신속히 증가하여야 한다. 속건성(Fast Evaporating)과 지건성(Slow Evaporating) 용제를 적절히 조합하여 최적 작업조건을 설정하는 것이 용제형 도료계의 통용화된 방법이다.

요약하면 위에서 언급한 도료의 점도 거동은 Non-Newtonian이며 보다 구체적으로는 Pseudoplastic과 Non-thixotropic의 특징을 갖는다. 저고형분(15-20% 고형분)의 수용성 도료에서 위와 같은 Pseudoplastic 점도 거동을 얻기 위해서는 두가지의 다른 주수지 합성에

의해서 접근할 수 있다.

a) Sol-Type의 주수지 시스템

수성 음이온형 수지(즉 Polyester, Acrylic, Polyurethane)는 물에 의해서 희석됨에 따라 점도가 불규칙적으로 변하여 최종적으로 30-35% 고형분 도료에서 Spray 조건에 맞는 점도를 얻는다. 그이상 희석되게 되면 Newtonian 성질을 갖게 되어 Spray조건에 맞지 않으며 너무 낮은 점도를 보여준다.

Sol-Type의 이러한 점도거동은 외부 증점제(Thickeners)와 수지의 상호작용에 의해서 최적 점도 조건을 찾아야 할 필요성이 있다. 위의 기능을 갖는 증점제 가운데 Acrylic 혹은 Urethane계의 유기 Thickeners들은 수성 주수지 시스템의 점도를 증가 시키지만 메탈릭 Base-Coat의 우수한 메탈감을 얻기 위한 Pseudoplastic 점도 거동에는 불충분한 감이 있다. 게다가 친수성 Thickeners가 많이 포함된 수성도료 시스템은 도장된 Film의 내수성에 영향을 줄 수 있다. Bentonites와 같은 무기 증점제들은 물론 점도를 증가 시키지만 Pseudoplasticity 보다는 Thixotropy에 더 많은 기여를 한다.

b) Gel-Type 주수지 시스템

20% 이하의 고형분을 함유한 최종 메탈릭 Base Coat 도료에서 충분한 Pseudoplastic 점도 거동은 Core-Shell의 구조로 이루어진 Gel-type의 주수지 시스템에 의해서 성취될 수 있다. 입자 내부는 가교된 Hard polymer이며 입자 외부는 Amine에 의해서 중화된 친수성의 Carboxylic group들에 의해서 입자 안정화가 이루어진다. 이들은 인접한 입자의 친수성 Shell과 상호 작용을 통해 느슨한 Network구조를 가지며 Low Shear에서 저항성이 있어서 점도가 증가하게 된다. Shell의 친수성 그룹간의 Network구조는 가역적이어서 High Shear에서 쉽게 파괴되고 Shear가 정지된 상태에서는 구조가 다시 생성된다(그림 9).

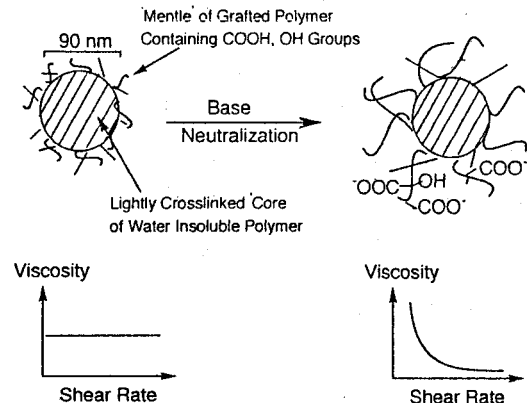


그림 9. Structures of aqueous core-shell and viscosity profile.

위에서 언급된 Core-Shell Type의 고분자 제조를 위해서 다양한 방법이 시도되었으며 그들 가운데 영국의 Beckhause가 개발한 NAD(Non Aqueous Dispersion: 비수분산)법에 의한 방법과 에멀전 법에 의해서 제조된 것이 가장 적절하다고 평가되고 있다.⁹

1. Polybutadiene에 Acrylic과 Styrene 단량체가 그라프트된 폴리머는 제조한다. 제조된 그라프팅 폴리머를 Stabilizer로 하여 Non-Aqueous상에서 Acrylic Monomer를 Radical 중합한 후 분산 즉, NAD를 제조한다. Amine이 존재하는 물상에서 NAD를 투입하고 유기 용매를 Vacuum에 의해서 제거하여 최종적으로 Gel-Type 주수지를 제조한다.

2. Acrylic과 적당한 단량체들을 에멀전 중합에 의해 Core가 제조되고 여기에 다시 Acrylic Acid가 포함된 모노머들이 2차적으로 에멀전 중합되어 Shell 구조가 부여된다.

수성 Base-Coat의 주수지로서 Gel-type이 사용될 때에 도료는 우수한 Pseudoplasticity의 결과를 보여주는 데, 예를 들면 Spray로부터 Film 형성에 해당하는 10000에서 1 SEC⁻¹ 까지 Shear Rate영역에서 0.025에서 2 Pascal 점도저동을 보여준다.

5.3 수성도료의 안정성

최종 수성 메탈릭 베이스코트의 도료배합에서 강한 Pseudoplasticity는 저장중의 도료 안정성에 많은 기여를 하게 된다. 이것은 근본적으로 도료의 Settling이 일어나는 낮은 Shear Rate에서 높은 점도를 가지기 때문에 Settling과 같은 문제가 방지되는 것이다. 고분자 수분산 및 도료의 개발에 있어서 순환과정중 도료 안정성에 많은 노력을 기울여 왔다. 일반적으로 도료의 순환 공정에서는 장시간 동안 10⁴ Sec⁻¹의 Shear Rate로 높은 스트레스를 도료에 부가한다. 도료의 안정성은 연속적인 High Shear의 스트레스의 적용후에도 점도증가가 영향을 받지 않아야 됨을 말하는데 Core-Shell 형태의 에멀전 고분자에 의해서 제조된 메탈릭 베이스코트의 경우 연속적인 도료 순환 공정에서 High Shear 스트레스를 14일 동안 적용한 후에도 점도-Shear rate 곡선이 변화하지 않는다.

5.4 알루미늄 플레이크의 표면처리¹⁰

수성 베이스코트 도장의 도입기에는 수성도료용 알루미늄 입자를 스테아릭산 혹은 올레인산 등의 포화 혹은 불포화 지방산의 유도체로 표면처리한 후 계면활성제를 첨가하여 수분산을 제조 사용하였다. 그러나 이러한 알루미늄 입자를 포함한 수성도료는 저장중 저장안정성이 현저하게 감소되는 결과를 낳았다. 즉 알루미늄 입자와 물과의 반응 결과 수소 Gas가 발생하여 도료의 성상과 안료의 분산성은 물론 도장후 얻어지는 메탈릭 베이스코트 도막의 외관과 메탈감이 열악하였다. 따라서 알루미늄 입자와 물과의 반응성을 제어하는 부식 방지에 관한 연구가 활발히 진행되었다. 현재까지 부식억제 기술을 응용하여

저장안정성이 우수한 수성 알루미늄을 제조하는 방법이 많이 알려져 있는데 이 가운데 오니움염 혹은 극성기를 함유한 이온 화합물을 표면에 흡착시키는 방법이 대부분을 이루고 있다. 보다 최근에는 Knoll에 의해서 알루미늄 입자의 표면을 인산으로 부동태화 하여 알루미늄 입자와 물과의 반응을 방지한 예도 발표되었다.¹¹

5.5 수성 메탈릭 베이스코트의 도장조건

최근의 고분자 및 도료 화학은 수성도료 시스템에서 기계적물성 혹은 내후성 뿐만 아니라 메탈릭감과 점도저동을 제어할 수 있는 방법을 제공하였다. 메탈릭 베이스코트 건조 및 Spray에 있어서 도장 조건(온도 및 습도 조건)은 도장된 Film의 외관 및 물성에 많은 영향을 주는데 수성 베이스코트 도장시 특별하게 고려되어야 할 도장 조건 및 설비를 간단하게 나열하면 다음과 같다.

1. Spray Dust, 도료의 흐름성, 색깔(Color Shade) 등과 같은 도막 외관상의 문제들을 방지하기 위해서는 Spray 도장시 20-30℃의 온도범위와 50-60% 에서 70-85% 까지 습도 제어가 필요하다. 기준치 보다 낮거나 높은 상대 습도 상태에서는 온도, 도료의 농도 및 점도의 조절에 의해서 가능하다.

2. 수성 메탈릭 베이스코트의 젖은 도막 상에서 물이 증발되는 속도가 느리므로 Clearcoat 도장전에 Pre-drying이 필요하다. Hot Air로 60 -80℃ 에서 Pre-Drying 하거나 중과장의 IR 조사 혹은 이들 2방법의 조합에 의해서 2분 이내에 베이스코트 내의 물 및 유기용매를 85% 이상 증발시킬 수 있다. 이것은 손상 없이 수성 Basecoat 위에 ClearCoat를 도장하는데 필요한 조건이다.

6. 플라스틱용 도료의 수성화

6.1 플라스틱용 도료

자동차의 플라스틱화는 급속히 진행되고 있다. 플라스틱 적용의 확대 요인으로서는 1) 디자인의 자유로움 2) 연료효율화를 위한 차체 경량화 3) 범퍼의 대형화 등이다. 자동차 플라스틱화의 확대에 따라서 도장면적도 증가하고 있는데 일본은 2000년까지 플라스틱 비중을 25.9%, 독일은 50%까지 늘릴 계획이며 2045년에는 플라스틱 비중이 50-75% 까지 증가할 것으로 추정되나 Recycling때문에 50%이상의 사용은 어려울 것으로 전망된다. 도장대상 소재로서는 범퍼인 폴리프로필렌(PP), RIM(Reaction Injection Molding)성형에 의한 폴리우레탄(PU), 프론트그릴이나 미러커버로 이전부터 사용되고 있는 ABS, 스포일러 트렁크리드(Trunk Lid)에 사용되고 있는 SMC(Sheet Molding Compounds) 등이다.

현재 적용되고 있는 플라스틱 도장 공정을 살펴보면 1) 소재의 전처리, 2) 프라이머 서페이서(Primer Sur-

facer) 3) 상도 도장으로 구분된다. 전처리의 경우 소재에 따라 다르나 가장 범용적으로는 용제탈지법이 사용되며 여기에는 오존층 파괴물질로 인식되고 있는 1,1,1-Trichloroethane이 사용된다. 프라이머 서페이스의 경우 자동차의 차체 도장과 유사하게 소지와 상도의 부착성 및 메꿈성을 증가시킨다. 상도는 안료를 포함하고 있어 자동차의 차체와 색일치성의 미려한 외관과 내후성등의 내구성 있어야 한다.

플라스틱의 도장의 향후 전개방향은 다음과 같다.

1. 내구성(내후성 및 내산성)이 보다 더 중요시 된다.
2. 현재에는 많은 플라스틱 소재가 사용되고 있지만 가격이 저렴하고 재활용이 가능한 TPO(Thermoplastic Polyolefin)이 범용적으로 사용될 전망이다.
3. 보다 개선된 물성을 갖는 새로운 도료 개발이 증대될 것이며 Polyisocyanate 경화제의 시장이 확대될 전망이다.
4. 환경오염의 방지 측면에서 1,1,1-Trichloroethane 세정을 대신하는 수계처리의 확립 및 도료용 용제의 삭감 등이다.

6.2 플라스틱용 도료의 수계화

용제형 프라이머는 폴리프로필렌에 대한 부착성과 합

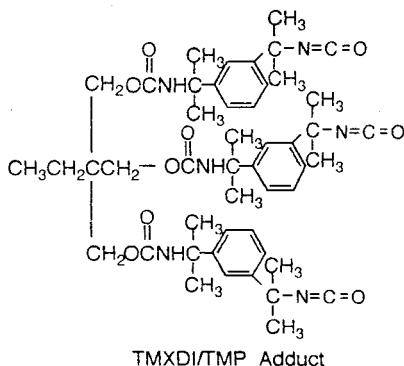
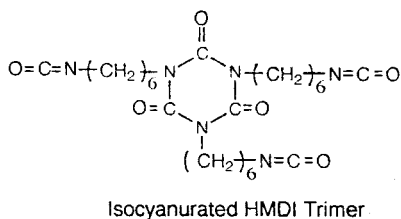
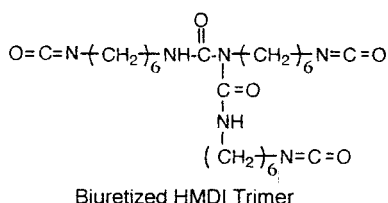


그림 10. Low-viscosity polyisocyanates to be available into the 2K water-based paint.

계 물성면의 기능을 부여하기 위하여 고분자 수지를 사용하고 있기 때문에 스프레이 도장을 할 경우 고형분이 낮다. 따라서 용제를 많이 방출하기 때문에 프라이머의 수성화는 효과가 크다. 프라이머의 수성화는 에멀전화에 의해서 이루어지기 때문에 도료의 저장안정성도 기능상 중요한 목표이다. 수성 프라이머를 구성하는 주요한 수지는 현재 사용되고 있는 용제형과 유사한 변성 Olefin수지이다.

프라스틱용 도료 가운데 프라이머 다음으로 VOC가 큰 것은 Basecoat이다. 베이스코트 수지로서 갖추어야 할 것으로는 저온물성과 저온경화성, 수지바디에서의 요구 기능인 마무리외관, 색일치성과 내구성등이 있는데 이러한 플라스틱용 수계 베이스코트에는 아크릴 폴리올의 수분산에 폴리이소시아네이트를 사용하는 2K형 수지가 채용될 전망이다. 아직 실용화 되지는 않고 있다. 용제형 플라스틱용 도료의 경우에는 폴리이소시아네이트가 상온 혹은 저온(80 °C이하)에서 경화가 가능하기 때문에 범용적으로 적용되고 있다. 1983년에는 물의 존재하에 경화제로서 폴리이소시아네이트를 유화하였을때 상당한 시간 동안 저장안정성을 유지하며 폴리 아크릴릭 폴리올과 도장후 우수한 내용제성, 내화학성 그리고 내마찰성의 도막을 얻을 수 있다는 것이 보고되었다.¹² 이것은 폴리이소시아네이트(Polyisocyanate)가 물과의 반응성을 제어하여 상온 혹은 저온경화형 수성도료의 제조가 가능하다는 것을 의미한다. 또한 에멀전 도료가 도장되는 동안에 유화제 및 점증제가 폴리이소시아네이트(Polyisocyanate)를 유화하는데 충분할뿐 아니라 도료의 Pot life가 수 시간 지속되는 것도 관찰되었다.¹³

폴리이소시아네이트가 물에서 충분히 유화되기 위해서는 다음과 같은 점들이 고려되어야 한다.

1. 친유성의 폴리이소시아네이트가 어려움없이 물에 유화되기 위해서는 폴리하이드록시 수분산이 입자크기가 가능한 한 작아야 한다(15-20nm).

2. 도장후 친수성의 폴리이소시아네이트와 쉽게 반응하기 위해서는 저점도의 폴리이소시아네이트의 도입이 필요하다.

저점도의 폴리이소시아네이트로는 그림 10에 나타난 바와 같이 헥사메틸렌디이소시아네이트의 트라이머가 적절하다. 최근에는 이소시아네이트 그룹과 인접한 탄소에 Methyl 그룹 2개가 치환되어 있어 입체장애 때문에 물과의 반응성이 훨씬 감소한 테트라메틸 자일렌 디이소시아네이트(TMXDI)와 트리메틸올프로판의 반응물도 보고되었다.¹⁴

7. 결 론

고분자 물리 및 화학의 응용은 전착도료는 물론 수성 메탈릭 베이스코트, 솔리드 베이스코트 그리고 중도 개발을

가능하게 하였다. 자동차 도장 라인에서 수계도료의 응용은 공업용 도료부분에서 유기용제 방출억제에 많은 기여를 하게 될 것이다. 실제로 세계에서 VOC 규제가 가장 강한 독일의 Herbert사 같은 경우는 수용성 Clear까지 상품화 하기 시작하여 자동차 도장 공정에서 사용되는 모든 도료는 수계화로 전환 한다는 목표하에 이를 구체화하고 있다. 그 결과 독일의 아이젠하의 Opel 플랜트의 경우 프라스틱 도장을 제외한 모든 도장이 수성 도료에 의해서 이루어지고 있으며 이러한 경향은 점차 확대되고 있다. 수성 플라스틱용 도료도 현재 수계 저온경화시스템이 구축 되었다고 판단되는 바 멀지 않은 장래에 현실화 될 것으로 여겨진다. 이는 유기용제 방출을 최소화한 탈공해형의 자동차 도장이 가능하게 되는 것을 의미하며 앞으로 그 실현을 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. H. Strametz, *Progress in Organic Coatings*, 20, 447-457 (1992).
2. 관서페인트 기술연구소, 수성도료의 기술동향, 95-148 (1994).
3. J.M. Park and Y.B. Kim, *Polymer Science and Technology (Korea)*, 3(6) 506-518 (1992).
4. M. Wismer, P. E. Pierce, J. F. Bosso, R. M. Christenson, R. D. Jerabek, and R. R. Zwack, *Water-Borne & Higher Solids Coatings Symposium*, 9, 110-142 (1982).
5. G. E. F. Brewer, *Electrodeposition of Coatings*, Am. Chem. Soc. (1973).
6. R. Buter and A. Wemmenhove, *Progress in Organic Coatings*, 22, 83-105 (1993).
7. Du Pont, *US Patent* 4,564,648(1986)
8. R. Laible and D. Van Beelen, *Water-Borne & Higher Solids Coatings Symposium*, 16, 247-255 (1989).
9. ICI, *US Patent* 4,403,003 (1983).
10. Kiyoshi IRI, 코팅 時報 181 (1989).
11. ICI, *European Patent* 0170474 (1986).
12. P. B. Jacobs and P. C. Yu, *J. Coating. Technology*, 65(822) 45-50 (1983).
13. W. Kubitz, *JOCCA*, 75, 9, 340-347 (1992).
14. D. E. Fiori and R. W. Dexter, *Water-Borne Higher Solids Coatings Symposium*, 13, 186-199 (1986).