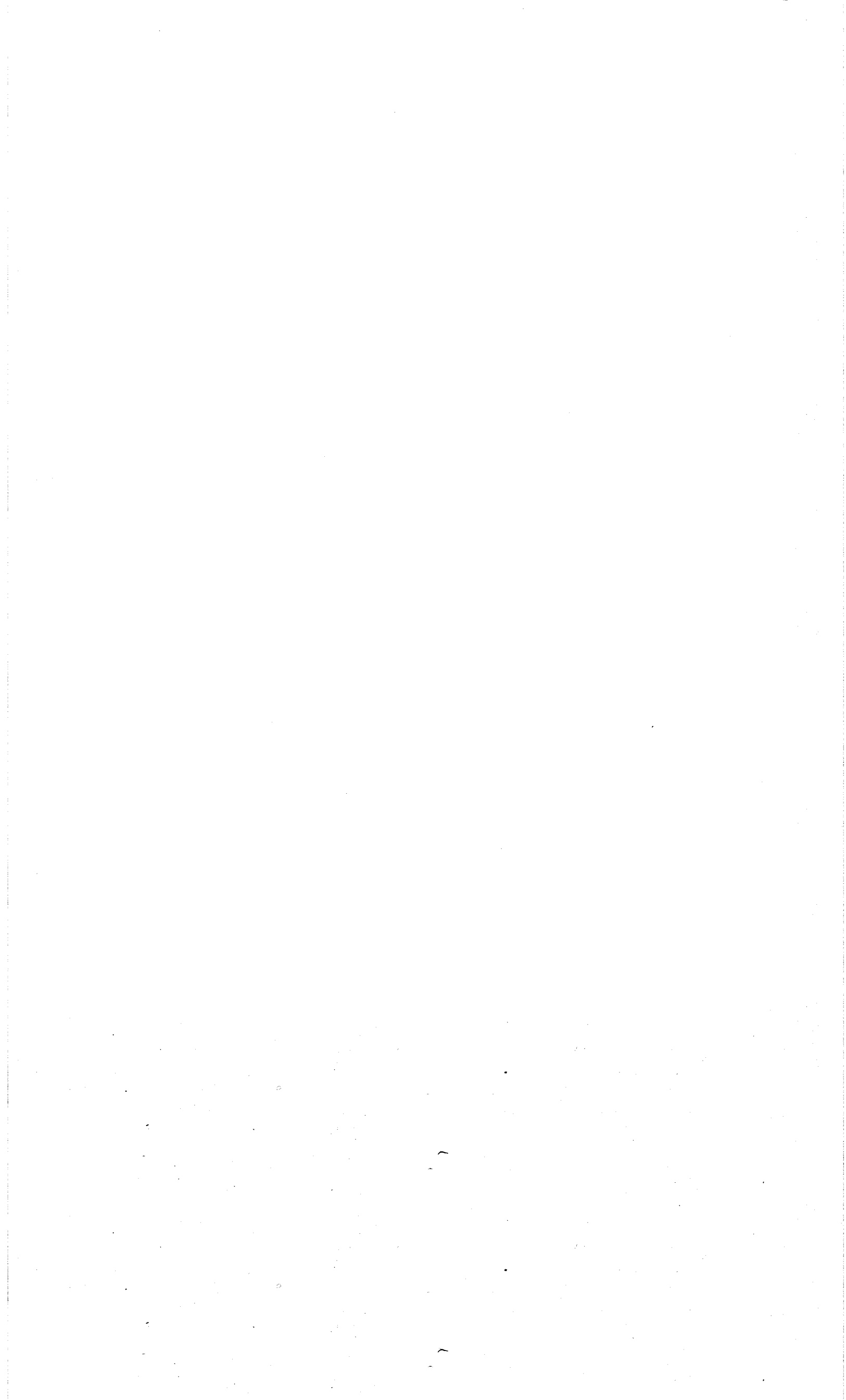


- 전착도료 개요
- 전착도장 개요
- 전착도료 기술동향



전착도료의 실용화

- 1963년 음이온전착 최초로 공업화 (미국 Ford사)
- 1965년 일본에서 기술도입에 의해 공업화
- 1970년 자동차 차체 line 100% 음이온 전착화

UF (Ultra-Filtration) 적용

- 1965년 전착공정에 UF 최초 적용 (미국 PPG사)
- 1970년 UF의 급속한 보급

양이온 전착 도장의 등장

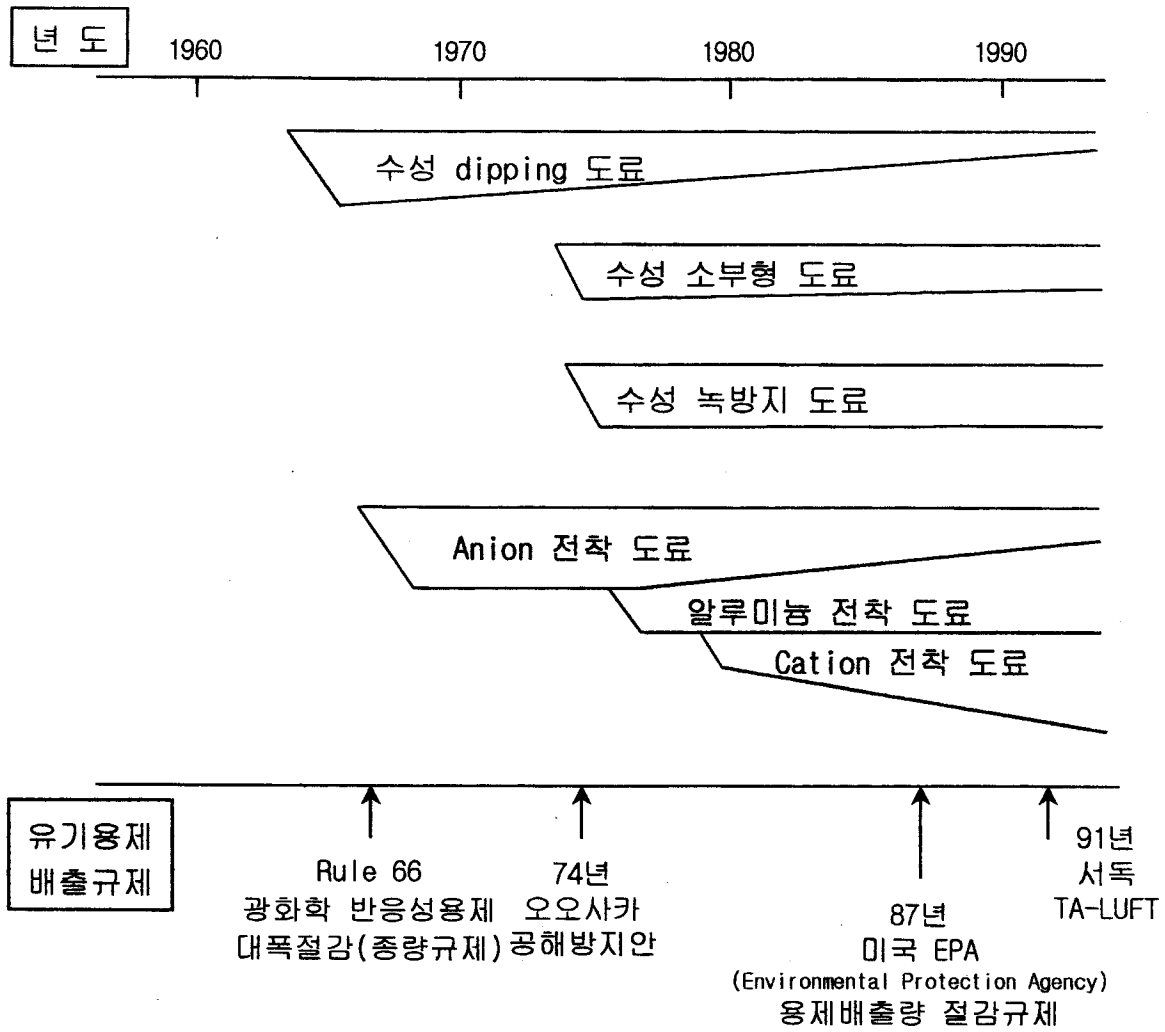
- 1977년 자동차 차체 line의 하도로 채용 (미국 PPG사)
- 1986년 세계 자동차 차체 line의 100%가 양이온 전착화

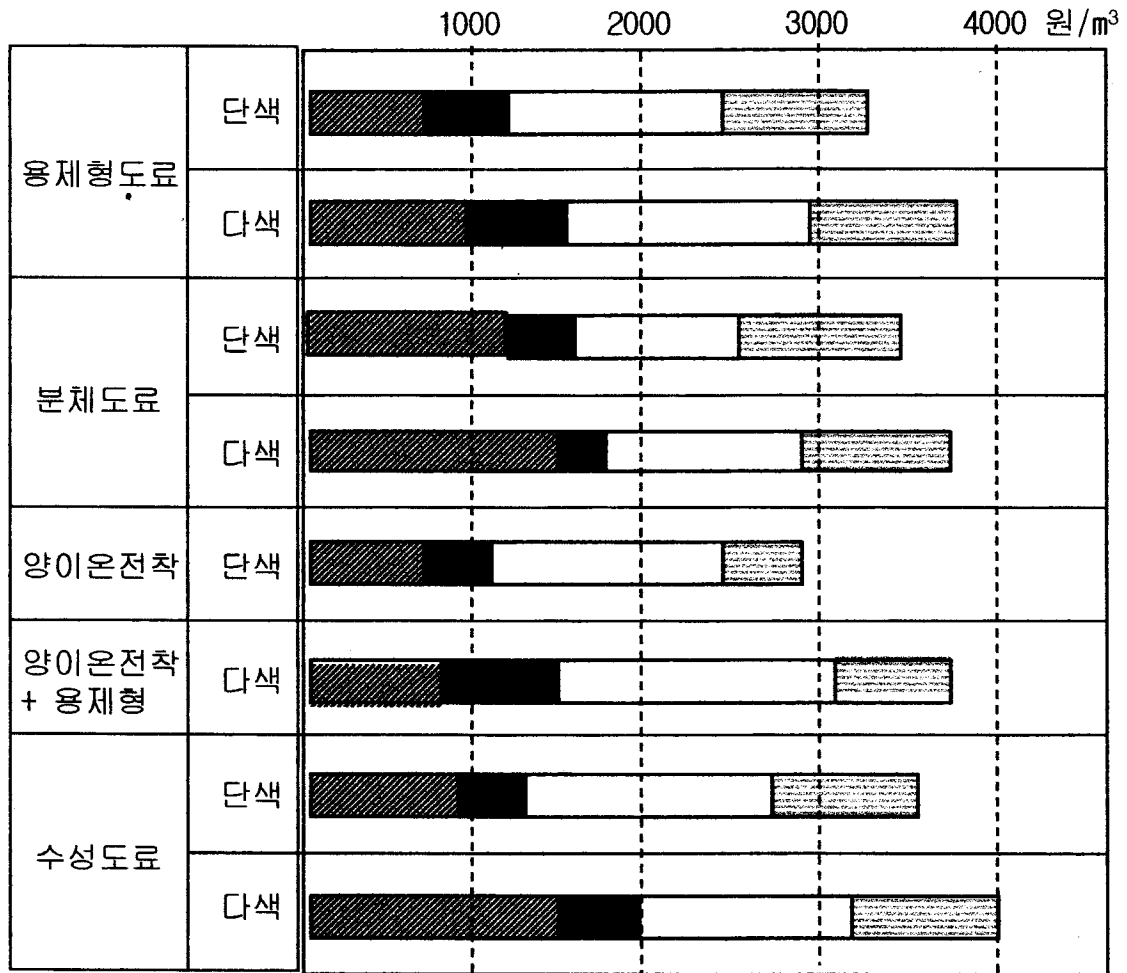
전착도료 고기능화 (환경보호, 자원절약)

- 1995년 Pb-free 전착도료 개발 (미국 PPG사)
- 1999년 한국 HMC 아산공장 Pb-free 전착 적용(KCC, ED-2100)

- 복잡한 모양의 소재에 도장 가능
- 유기용제 함량이 적어 도장 및 소부시 대기오염 최소화
- Closed system이기 때문에 수질오염에서 유리
- 높은 도착효율 (>95%)
- 도료손실 최소화 (순환 시스템)
- 대량 연속생산 가능
- 높은 안정성 (ex. 화재 위험)

- 고온의 소부온도 → 저온소부형 전착도료 개발 필요
- 방청성 및 경화 성능을 발휘하기 위해 중금속(pb, Sn) 사용
- 열악한 내후성 → Acrylic CED 적용
- Color 다변화가 곤란





- 도료, 전처리 비용
- 운전 비용
- 설비 상각비
- ▨ 인건비

자동차도료 시장 (OEM)

Liter, M

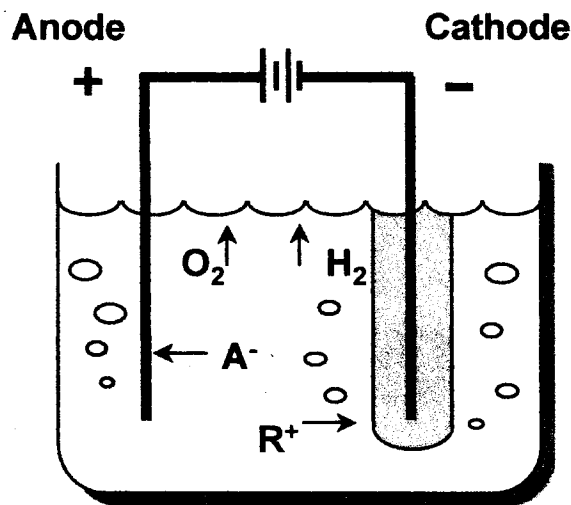
구분	Vehicles	E-coat	Primer surfacor	Base coat	Clear coat	Total
North America	14.1M	66.7	14.9 max.	66.7	33.4	181.7
EMEA	19.9M	94.1	39.8 max.	94.1	47.1	275.1
Asia Pacific	17.5M	82.8	35.0 max.	82.8	41.4	242.0
Latin America	3.6M	17.0	2.7 max.	17.0	8.5	45.2
Total	55.4M	260.6	92.4 max.	260.6	13.4	744.0

자동차도료 국내·외 선두업체 매출액 현황 ('95년)

회사명	국 내					세 계	
	점유율 (%)		매출액 (억원)			회사명	매출액 (억원)
전 착	OEM	전 착	OEM	계			
고려화학	44.7	53.2	277	708	985	PPG	6,194
대한페인트	24.8	15.0	185	200	385	Kansai Paint	5,015

전착도장(Electrodeposition Coating)이란

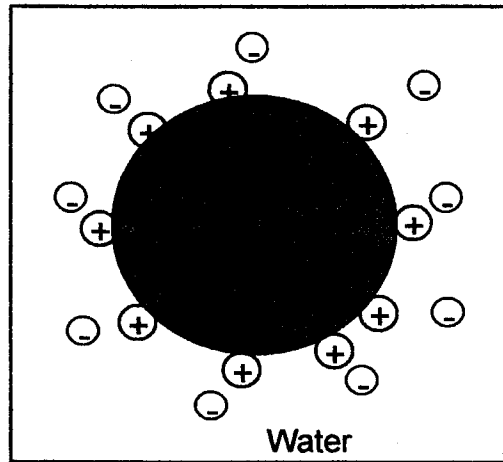
외부전류 작용하에 전하를 갖는 고분자가 반대전하의 용액으로 이동하고 이 전극에서 용액 전기분해에 의한 pH의 변화로 고분자 침출이 일어나 비전도성 용액을 형성하는 방법



응용 : 자동차 Car Body 도장
 LCD용 Color Filter 제조
 PCB제조

Colloid란

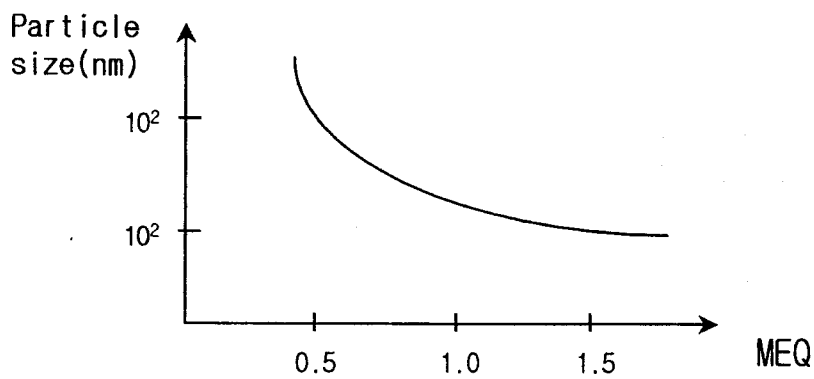
30-50개의 고분자가 응집되어 core를 형성하고 salt group이 shell에 분포되는 이중층 구조의 구형의 입자



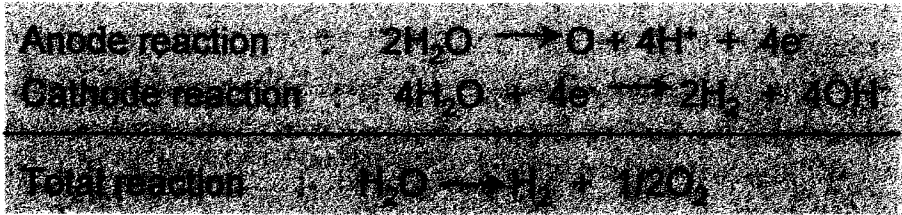
* Salt group : 산에 의해 중화되는 1,2,3급 아민, quaternizing ammonium salt, sulfonium salt, etc

Particle size control

수지에 salt group의 농도가 증가함에 따라 organic phase 분산능력이 증가하여 particle의 입자크기는 감소한다



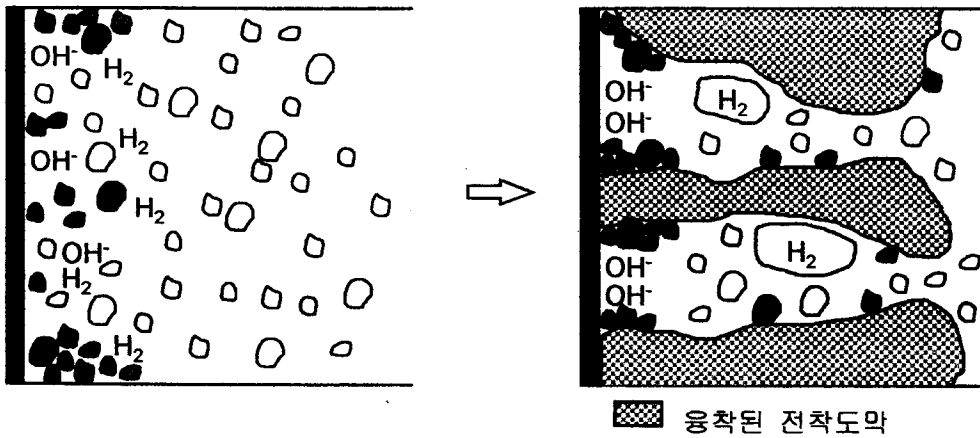
음극 (cathode) 에서의 용액 전기분해



전착 메커니즘



(-) 피도물

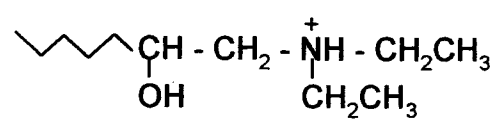
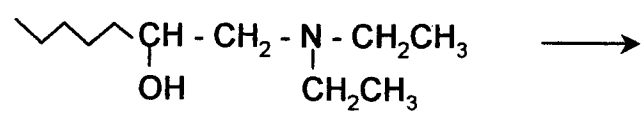


양극 (anode) 에서의 용액 전기분해

이 과정에서는 수지의 석출 및 재용해의 평형상태 도달

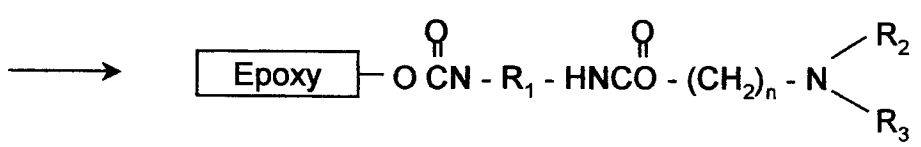
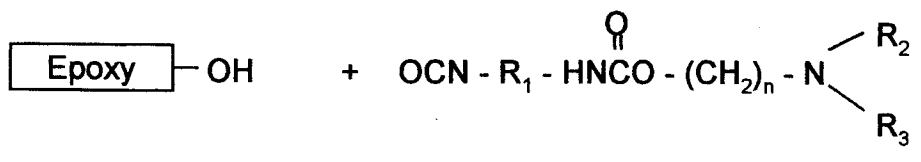
수분산(water dispersion)형

Epoxy group과 amine 유도제의 반응

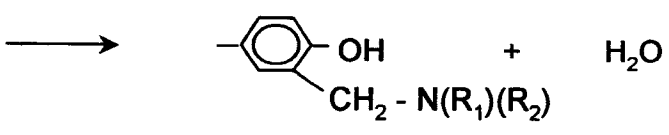
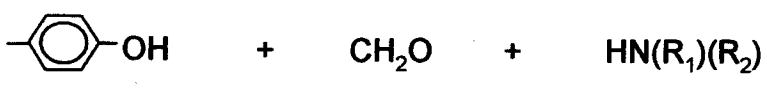


Amine : 1, 2, 3급 amine, Ketimine, Oxazolidine, Imidazoline

[Redacted Section Header]

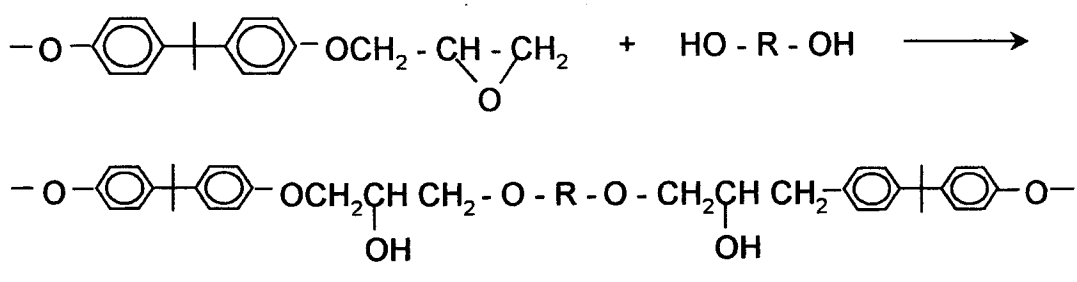


[Redacted Section Header]

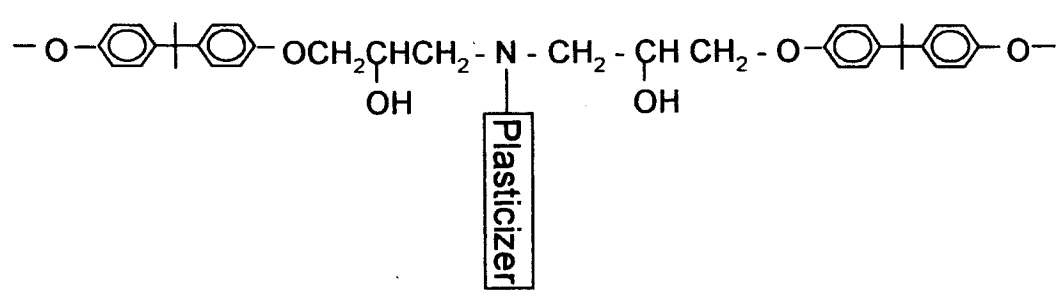


비동적성과 같은 물리적 성질 뿐만 아니라, 수분의 영향에 의해
 신축거동, 도막두께, Throu power, 도막의 평활성에 영향을 미친다

α, ω bihydroxy group을 함유한 분자량 100~1500의
 aliphatic 화합물의 도입



Monofunctional aliphatic 화합물의 도입



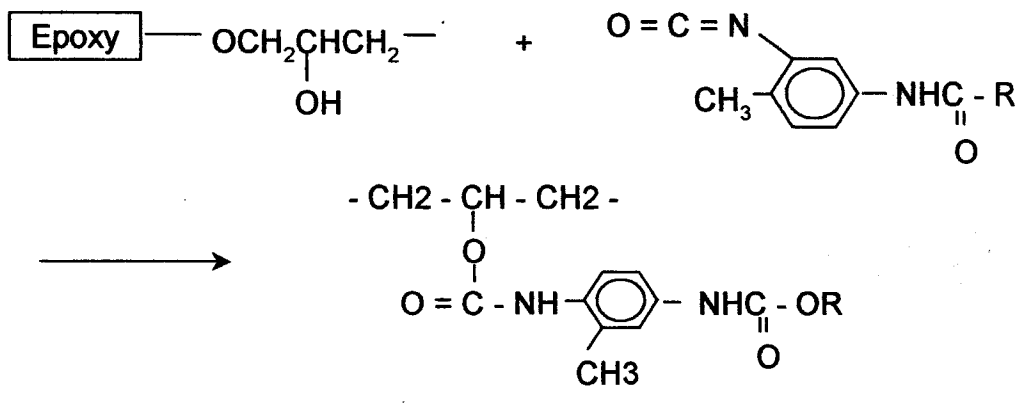
hydroxy group (hydroxy containing acrylic or polyester)을 함유한
 화합물의 도입

ex) Texanol, 2-ethylhexanol, Paraplex WP1

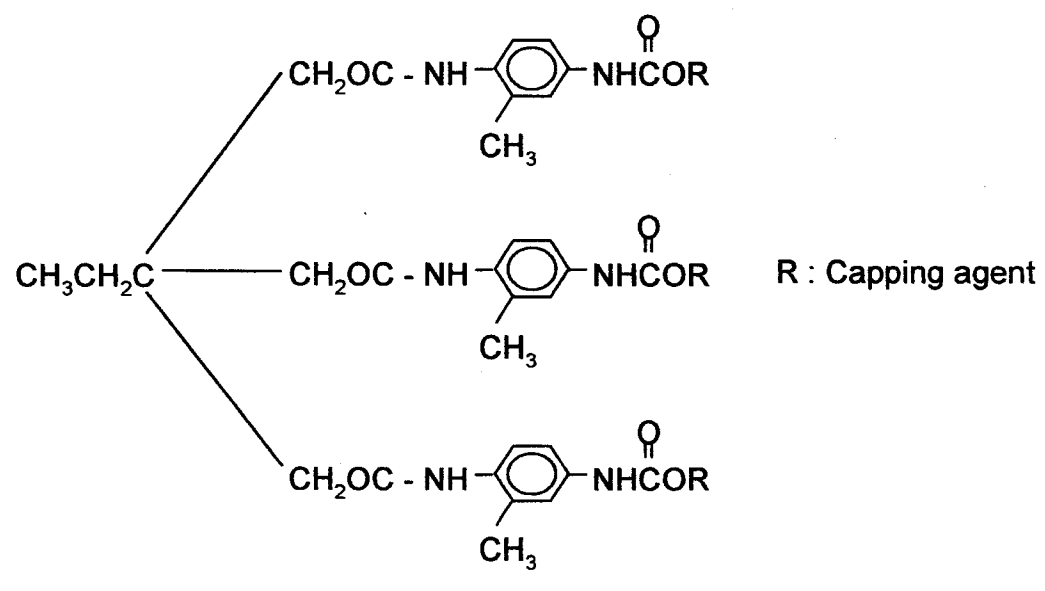
Blocked isocyanate의 히리 반응에 의해 전차포막의 crosslinking 유도

Internary crosslinking

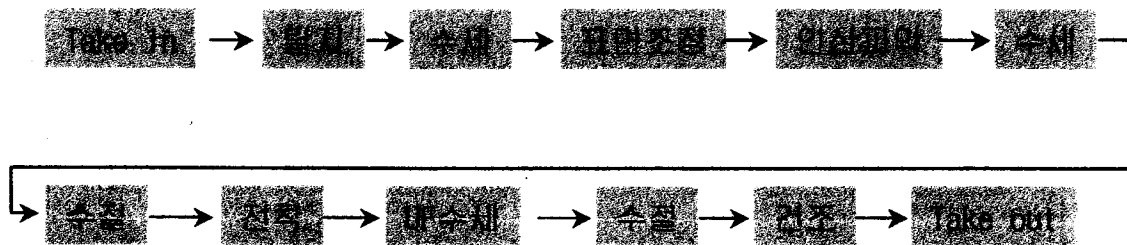
Internal crosslinking reaction



Externary crosslinking



전착도장 공정 순서



전착도장 point

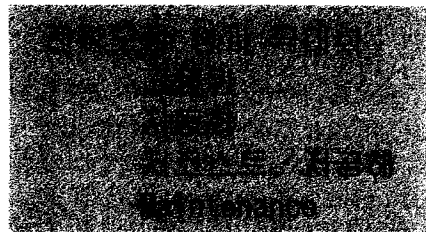
전착

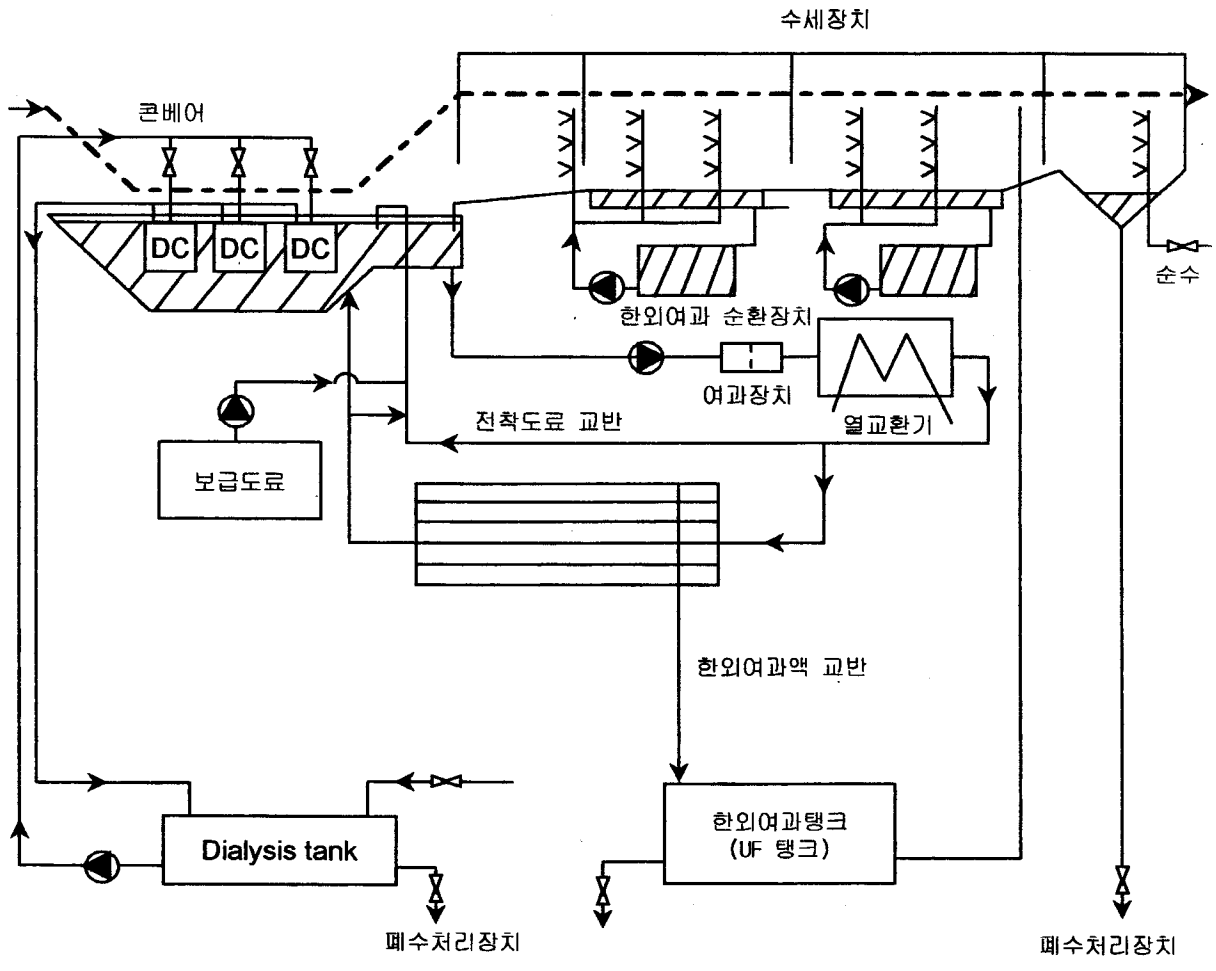
수세

수세

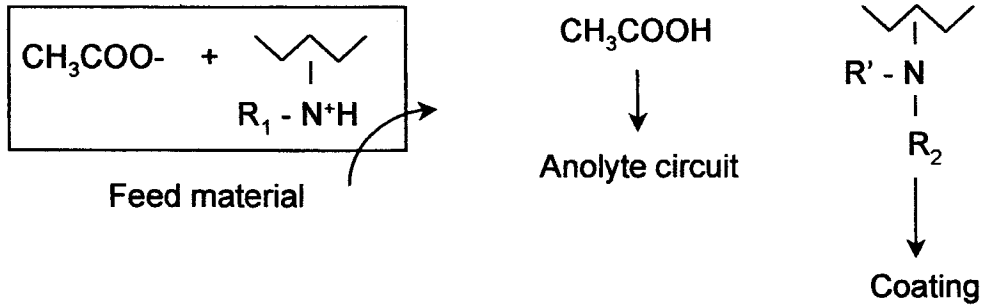
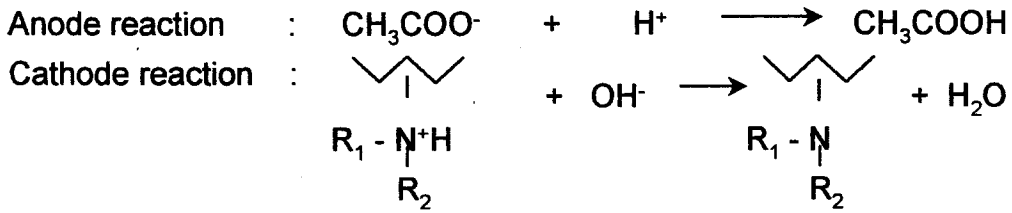
표면처리

4요소 확보

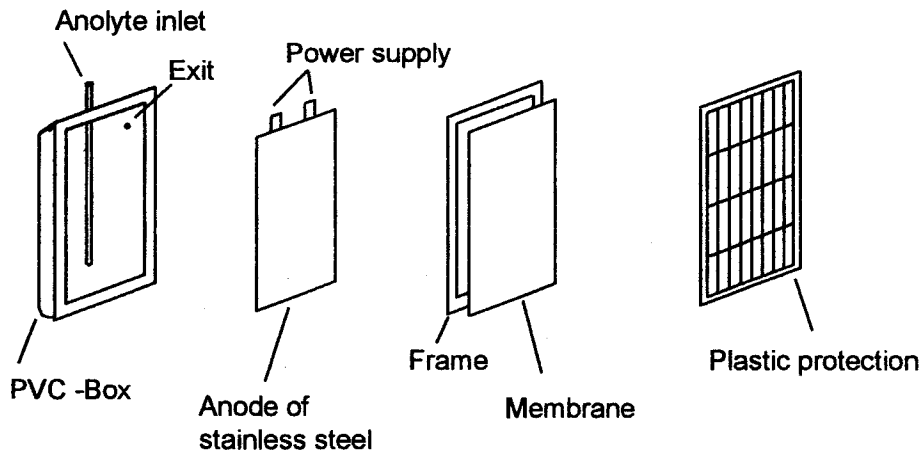




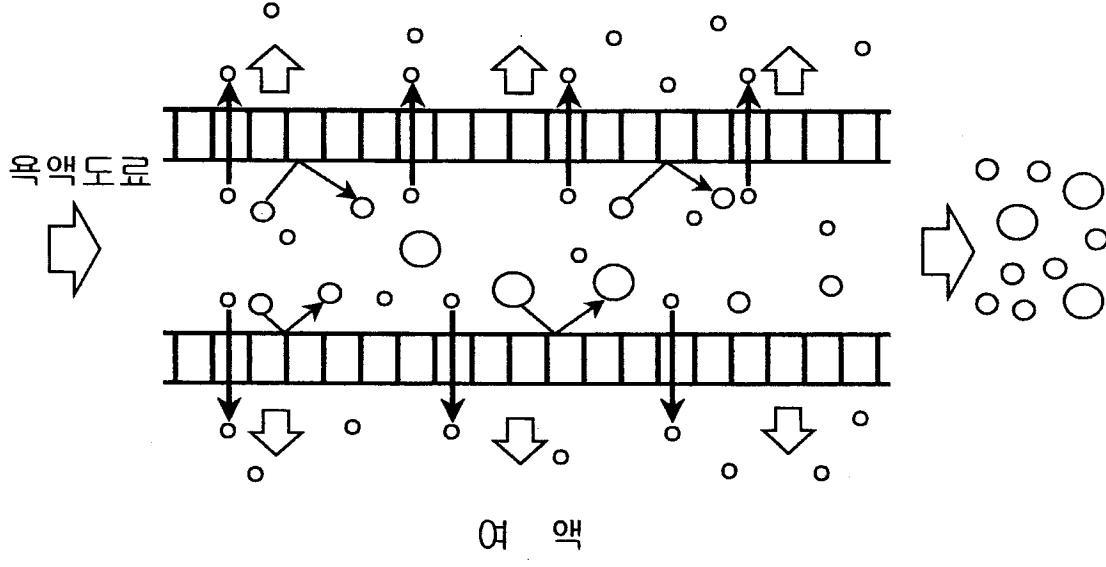
전극이 전압원에 의해 음극판 용리산의 농도를 일정하게 조절하여 전해액의 안정성을 일정하게 유지시킴



Typical construction of an anolyte box



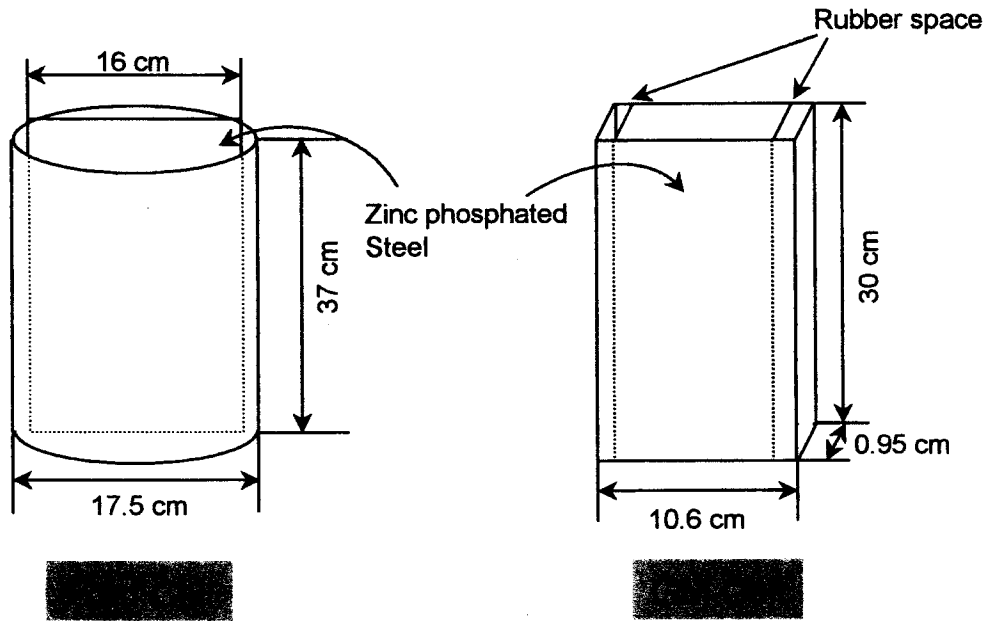
전착도료의 침투를 위한 전압을 인가함으로써 용액 내의 이온 성분은 양극으로 이동하여 양극에 흡착되며, 이 과정에서 용액 내의 고형분, 미수분은 제거된다.



	Solid (%)	pH	Specific Conductivity (mS/cm at 20 °C)	Solvent(%)
전착도료	20	6.2	1.2	3.0
여액	0.4	5.9	0.8	1.2

피착색의 구성성 부분, 무인 용의 복잡한 구조의 일부를 나타내 수 있는 그림

도면 번호



$$\text{Throw power} = \left[\frac{2AP}{\sigma_p} \right]^{1/2} \left[\frac{\sigma_p V}{\sigma_c} \right]^{1/2}$$

$$= \left[\frac{2AP}{\sigma_p} \right]^{1/2} \left[\frac{\sigma_p}{\sigma_c} \right]^{1/2}$$

Throw power는 전착욕액의 전도도에 비례하고 부착된 도막의 전도도에 반비례한다.

- 물성개량
 - Crater Resistance / T. P 성 향상
 - Long Term Bath Stability
 - Low Solvent - Ovenloss

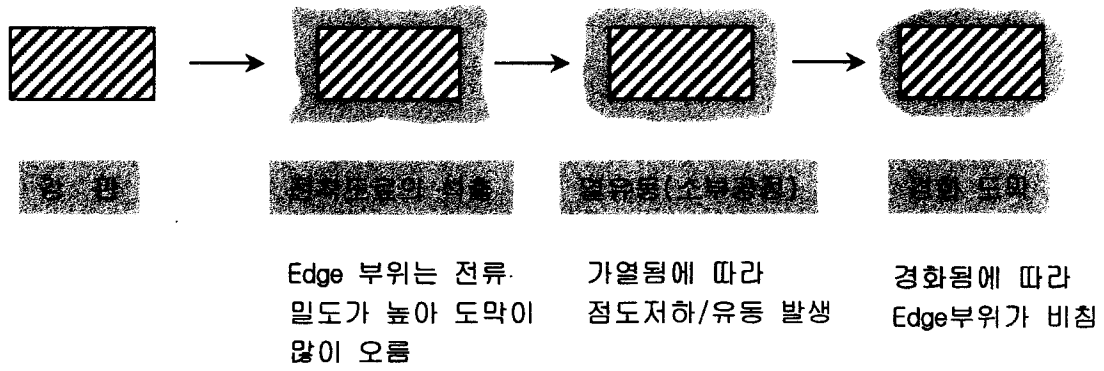
- Edge Cover CED

- 저온 소부 CED

- Full Substrate Range CED
(방청강판, Al etc)

- Pb(Sn) Free CED

- Autodeposition Coating Technology



Edge coverage 개선

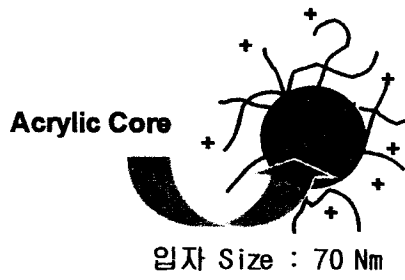
100um 전후의 microgel을 적용하여 침착 거동 및 평활성 향상

		고분자 microgel	
		미 침 가	침 가
전착표면	모서리 피복율(육안)	◎	◎ - △
	표면 조도 Ra(mm)	0.2	0.4 - 0.6
내식성 (화성처리)	일반평면부 (SST, 480hr)	○	○
	모서리부 (절단면) (SST, 168hr)	×	○

Epoxy-Acrylic Microgel

Acrylic Core와 Epoxy-Amine Shell구조
입자 Size의 용이한 제어

KP-97080932



Microgel 적용 전착의 Edge 피복



Edge 피복율 = 0.45-0.55

경화 촉매 기능, 도막의 부식억제 기능, pb의 기능 및 대체 대책

Pb 화합물의 기능	대체 대책
경화 촉매 기능	고 Tg의 binder 적용 신규 우레탄 경화 촉매의 적용
도막의 부식억제 기능	무독성 방청안료 적용

세계시장 Pb 규제 동향

미국 : RoHS (Restriction of Hazardous Substances Act)
 유럽 : RoHS (Restriction of Hazardous Substances Directive)
 중국 : RoHS (Restriction of Hazardous Substances Regulation)

유럽 : Pb-free의 전착도료 2008년 7월 1일 이전에 정식 상용
 (자동차, 가전, 자동차, 공업용 등)

중국 : Pb-free의 전착도료 2008년 7월 1일 이전에 정식 상용
 (자동차, 가전, 자동차, 공업용 등)
 2006년 7월 1일부터 1/2, 2008년 7월 1일부터 1/3

Pb-free 전착도료 개발 동향

미국 : PF6사 6세대 전착도료 Enviroprime 개발
 Nissan 자동차 Sunny car line에 Pb-free CED 적용 (Kassa paint 기술)

EDION ED-2100

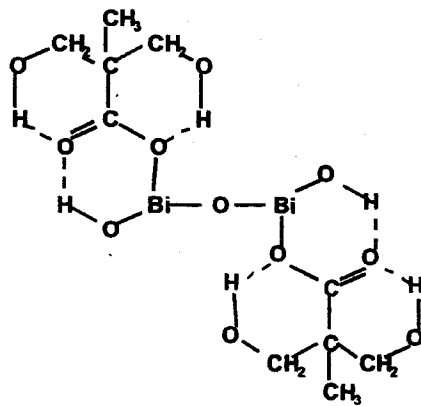
- † Pb-free 및 저온 소부 기능의 환경 친화형 전착도료
- † 1999. 10 HMC 아산 공장에 국내 최초 적용
- † Sn-free 전환 가능

- † Epoxy-Amine수지의 2-Pack 전착도료
- † 특수 Block제 HEMA/MDI 경화제: 저온 소부 및 비 황변
- † 다양한 소지 전착(CR.GR,유기피복 강판 등)

Pb-free 방청제 기납

• New patented catalyst is used (Bi)

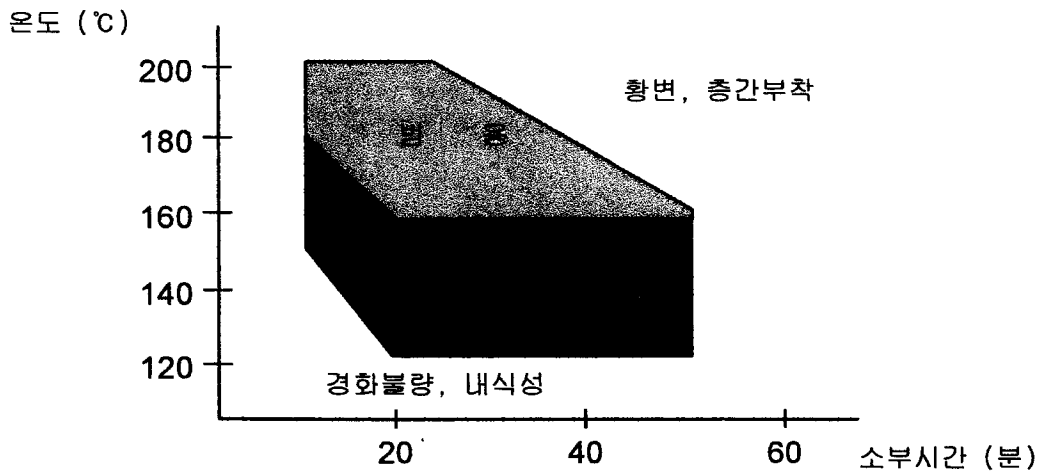
저 전압(10V)에서 인산 피막 결정사이의 微細孔으로 Bi 전착되어 내식성 부여



BISMUTH DIMETHYLOL PROPIONATE
USP 5,702,581

전착도료 경화제용 polyisocyanate 및 blocking agent

Polyisocyanate		Blocking agent	
Yellowing Type	TDI	정상 소부	Alcohols
Non-yellowing Type	MDI	저온 소부	MEK Oxime Caprolactam HEMA

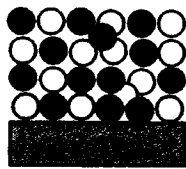


정상 전착도료 소부온도 : 160 ~ 180°C
 저온 전착도료 소부온도 : 150°C 이하

방청성이 우수한 epoxy-amine 전착수지와 내후성이 우수한 acryl 수지를 혼합사용하여 내후성 및 내식성이 우수한 도막을 형성하는 방법

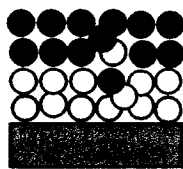
아크릴 수지 병용에 의한 증분리 모델

전착석출막



소부
→
표면장력차이

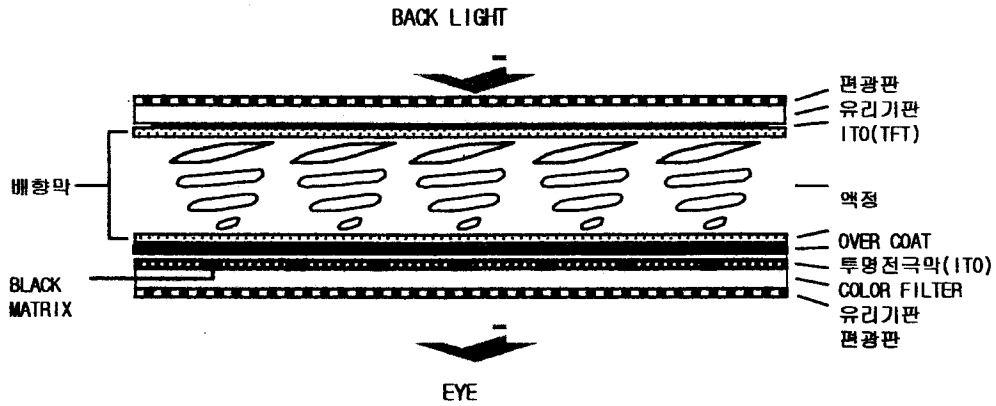
경화도막



내후성이좋은
아크릴수지

방청성이좋은
에폭시수지

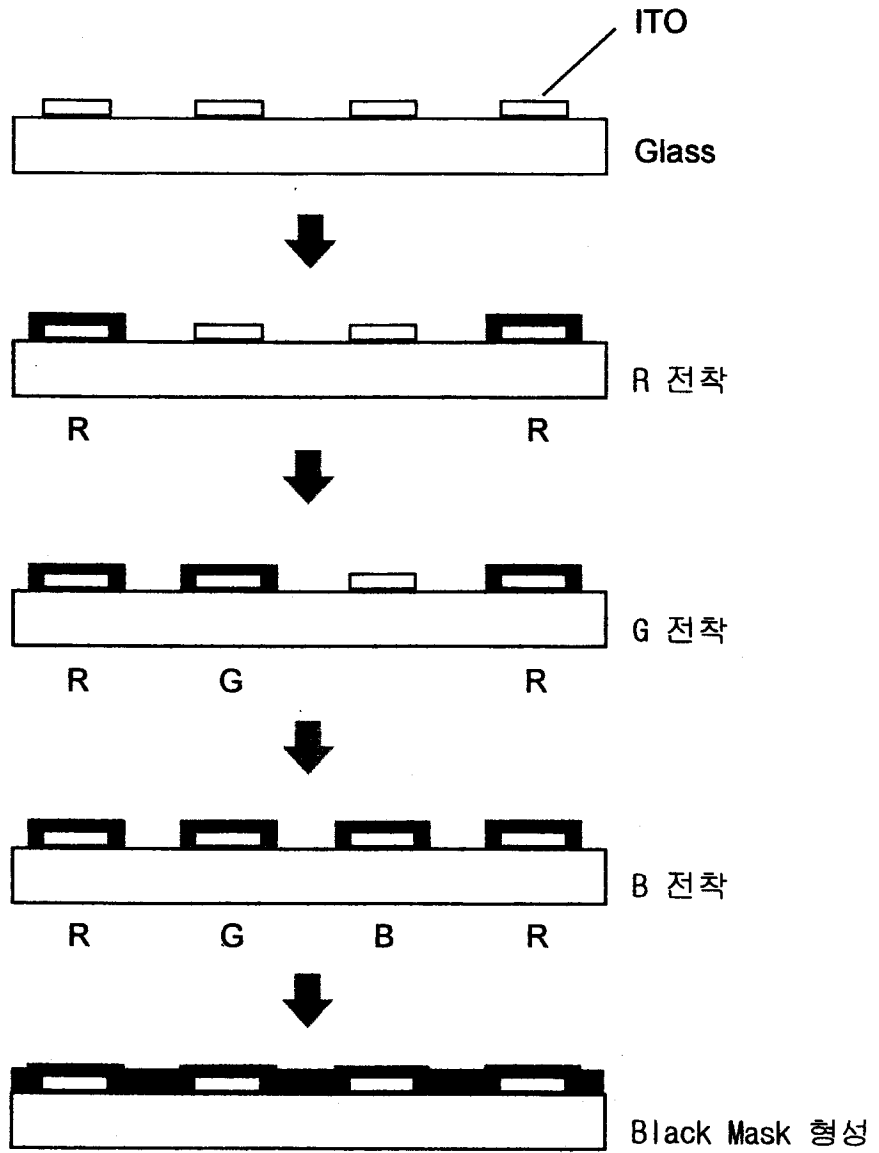
LCD의 구조



Color Filter

가. 전착 : 전착을 통하여 배색막에서, G, B 색화성 물질을
 배색막에 전착한다. 전착액, 전착법, 인공광선, 전착장치
 배색막은 color filter 제조방법으로, 전착물상면이
 평면이 되도록, 전착한 전극막이 평면이 되도록
 전착액에 새로운 제조법 개발한다

세공 공정



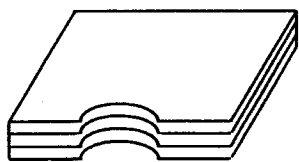
Color Filter 제조법 비교

	잉여법	인쇄법	전착법	광유연성법
재 료	제라틴/아크릴 영료	에폭시 안료	아크릴/에폭시 안료	아크릴 안료
Film Thickness	1.0 - 2.5 mm	1.0 - 3.0 mm	1.5 - 2.5 mm	1.0 - 2.5 mm
Contrast	2000	800 - 1000	300 - 400	400 - 500
색특성	◎	○	△	○
내열성	180℃, 1hr	250℃, 1hr	250℃, 1hr	250℃, 1hr
내광성	△	◎	◎	◎
내약품성	△	○	○	○
Resol	10u- 20 mm	50 - 70 mm	10 - 20 mm	10 - 20 mm
공정수	×	◎	○	△
대형화가능성	○	×	○	○
설비투자비	△	○	△	△

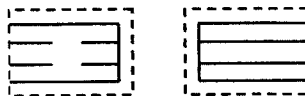
(◎ : 매우우수, ○ : 우수, △ : 보통, × : 나쁨)

- 뛰어난 성질물로서의 우수한 부착성 및 건조성, 열안정성
- Multi-layer PCB 로의 적용 확대

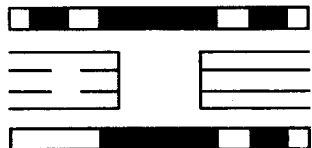
표지형 간장 레지스트의 화상형성 방식



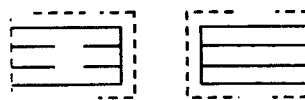
(1) Through hole 동도금 기판



(2) 전 착



(3) 마스크 패턴 노광



(4) 현 상



(5) 산 etching



(6) 알칼리 박리

포지티브 감광레지스트의 광반응

