

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C09D 201/00

C09D 167/00

C09D 5/03

(45) 공고일자 2000년04월01일

(11) 등록번호 10-0246294

(24) 등록일자 1999년12월06일

(21) 출원번호 10-1992-0020057

(22) 출원일자 1992년10월29일

(65) 공개번호 특 1993-0008086

(43) 공개일자 1993년05월21일

(30) 우선권주장 PK9193 1991년10월29일 오스트레일리아(AU)

(73) 특허권자 존 리사트 (오스트레일리아) 리미티드 이아인 더블류 파르

오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2000 시드니 캐슬리 스트리트 1타우マン스
프로프라이어터리 리미티드 클리브 프레스톤 에지오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2163 빌라우드 버밍엄 애비뉴 7-9
로저오웬에드워드

(72) 발명자

오스트레일리아 3199 빅토리아 프랭크스톤 아르마드로드 2

그레고리이안 포스터

오스트레일리아 3121 빅토리아 리치몬드 도버스트리트 112
케빈힐튼 그린오스트레일리아 2066 뉴사우스웨일즈 래인코브 브룩스 스트리트 44
게리 마이클 맥케이오스트레일리아 3041 빅토리아 스트래트 모어 멜리사 스트리트 29
이재민, 조치훈

(74) 대리인

심사관 : 최승삼**(54) 무용제코팅****요약**

본 발명은 배합 미반응 수지의 평균 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 이상 $+60^{\circ}\text{C}$ 이하로 되도록 선택되어지는 수지들의 혼합물 또는 얼로이로 구성되며 기판에의 핫멜트 용도로 적합한 무용제(無溶劑) 조성물을 개시하고 있다. 미반응 수지들의 용융 점도가 상기 배합 수지 혼합물이 180°C , 10,000Hz의 쉬어 레이트에서 0.05 내지 25포아제의 용융 점도를 가지도록 선택된다.

명세서

[발명의 명칭]

무용제(無溶劑) 코팅

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면 코팅에 사용되는 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 핫 멜트 기술에 의하여 강재 스트립(strip), 예를 들어 아연 도금된 또는 징칼륨(ZINCALUME) 코팅된 스트립 등을 코팅하는데 사용되는 무용제 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 상기 조성물의 제조방법, 기판에 적용할 때의 조성물 및 상기 조성물로 코팅될 때의 기판, 또는 경화된 조성물도 포함한다.

본 발명은 이 명세서에서 금속판 및 스트립, 예를 들어 코일 스톡(coil stock)의 온라인 코팅에의 사용에 대한 구체적인 실시예와 함께 기술되어질 것이다. 그러나 본 발명은 어떤 구체적인 기판에의 적용에만 국한되는 것이 아니라고 이해되어져야 할 것이다.

장식 및 보호를 위한 코팅이 통상 로울러 코팅기에 의해 상기 스톡을 수성 또는 유성 페인트로 코팅함으로써 예를 들어 아연도금된 또는 징칼륨(ZINCALUME) 코팅된 코일 스톡과 같은 금속판 및 스트립에 적용되어진다.

상기 코팅된 스톡은 용제를 제거하기 위해 가열되고 수지 기층을 강화시키기 위해 열처리된다.

이러한 공정은 고원료비, 고에너지 비용(건조기, 열처리 오븐 및 버너를 가동시키기 위한) 및 건조장치 및 용제회수장치에 따른 고투자비의 단점을 지니고 있다. 또한 용제의 취급은 환경 및 인체건강에 대한 문제를 야기시킨다. 나아가서 유성 및 수성 시스템은 칼라 변경에 따른 제조라인의 준비에 있어서 세척이 많은 노동력을 필요로 하기 때문에 높은 비용을 수반한다.

유연성, 내구성, 외관 등의 정확한 표준을 맞추기 위해서는 마무리 코팅이 필요하다.

파우더 코팅 시스템이 종래의 코팅 시스템과 관련된 문제를 해결하기 위한 수단으로서 제시되어 왔다. 파우더 코팅물은 통상 정전기 분사기술을 사용하여 건조 입자로서 기판에 적용된 후 연속 필름을 형성하도록 인 시투로 용융된다.

파우더 코팅 조성물은 전형적으로 고 고유점도 및 고 유리전이온도(T_g)를 가진 열경화성 폴리에스테르, 에폭시 또는 아크릴수지로 구성된다.

파우더 코팅에 있어서는 T_g 가 높을수록 코팅이 굳고 파우더 코팅의 제조 및 응용이 쉽기 때문에 고 유리전이온도(T_g)를 가진 수지가 선호된다. 전형적인 파우더 코팅 조성물은 높은 용융 점도(180°C에서 80 포아제 또는 그 이상)를 가진다. 낮은 T_g 를 가진 수지는 끈적끈적하고 저장시 서로 융착되며 분사 총을 막히게 하기 때문에 파우더 코팅에 있어서 회피되는 경향이 있고 따라서 분사 용도로도 부적합하다. 또한 낮은 점도의 수지는 도포하기가 어려우므로 적정한 접착 파우더 보다 적은 도포량을 가진 코팅물이 제조되게 된다.

파우더 코팅은 균일하게 얇은 필름두께, 예를 들어 50미크론 이하, 특히 25미크론 이하의 필름두께에 적용하기가 어렵다는 점 등 많은 고유의 단점을 가지고 있다. 만일 파우더 코팅 온라인이 예를 들어 20 내지 200 m/min의 속도로 가공되어지는 연속 스트립에 적용되어질 경우에는 이러한 어려움은 더욱 가중되며 파우더 코팅이 고속에서 균일하게 적용될 수 있는 어떤 만족스러운 수단도 없다. 또한 종래의 파우더 코팅에 의하면 유연성 및 내후성에 있어서 또는 이들 성질의 조합에 있어서 결함이 있는 필름이 얻어진다.

본 발명은 파우더 코팅으로서 보다는 핫 멜트로서 적용되어질 수 있는, 그리고 선행기술의 코팅의 상술한 단점들을 제거하거나 적어도 경감시킬 수 있는 신규한 무용제(無溶劑) 코팅 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 실시형태의 목적은 균일한 안료분산으로 핫 멜트로서 적용할 수 있고, 그리고 종래의 파우더 코팅에 비하여 우수한 유연성 및/또는 내구성을 가지는 얇고 평활한 필름을 형성하기 위해 경화되는 열경화성 무용제(無溶劑) 코팅물을 제공함에 있다.

첫 번째 형태에 따르면, 본 발명은 기판에 핫 멜트로 적용하는데 적합한 무용제 조성물로 이루어지고, 상기 조성물은 배합된 미반응 수지의 평균 유리 전이 온도(T_g)가 -30°C 이상이고 +60°C 이하로 되는 수지들의 혼합물 또는 알로이(alloy)를 포함하고 상기 배합 수지 혼합물은 180°C 및 10,000Hz의 쉬어 레이트(shear rate)에서 측정될 때 0.05 내지 25P(포아제)의 용융점도를 가진다. 바람직하게는 적어도 하나의 수지는 그 안에 분산된 안료를 갖는다.

더욱 바람직하기로는 배합 미반응 수지는 -10°C 내지 +40°C의 평균 T_g 를 가진다.

가장 바람직하기로는, 상기 조성물은 약 +20°C 이상의 유리 전이 온도를 가지는 적어도 하나의 수지 및 약 +20°C 이하의 유리 전이 온도를 가지는 다른 수지를 포함한다.

본 발명의 매우 바람직한 실시형태에 있어서, 상기 안료는 사출기에 의하여 적어도 하나의 고 T_g 수지에 분산되며, 안료 분산을 포함하는 수지는 고 T_g 수지의 포트 다운스트림(port downstream)에서 사출기에 의하여 저 T_g 를 가지는 적어도 하나의 수지와 배합된다. 본 발명의 매우 바람직한 실시예에 있어서, 수지 혼합 용융물은 10,000Hz의 쉬어 레이트, 180°C에서 0.1 내지 12P의 점도를 가진다. 고 T_g 수지는 6 포아제 이상의 점도를 가지는 것이 바람직하다.

달리 설명되지 않는 한, 이 명세서에서 언급된 모든 점도 측정은 180°C, 10,000Hz의 쉬어 레이트에서 수행된 것이다(ICI 콘 및 판 점도계로 측정됨).

그러나 같은 수지가 다른 조건하에서 측정되어질 수 있으며, 다른 온도에서 적용되어질 수도 있다는 것이 인정되어야 할 것이다.

본 발명의 두 번째 형태에 따르면, 본 발명은 기판에 표면 코팅을 하기 위한 조성물의 제조방법으로 이루어지고, 상기 제조방법은 1) +20°C 보다 높은 유리 전이온도(T_g)를 가지는 제 1 수지에 안료를 분산시키는 공정과, 2) 상기 제1수지에 20°C 이하의 T_g 를 가지는 제2수지를 배합하여 -30°C 내지 +60°C의 T_g 를 가지는 혼합물 또는 알로이를 생성하는 공정을 포함한다. 바람직하게는 상기 제1 및 2 수지의 점도 및 혼합비는 상기 배합 수지 혼합물이 약 0.05 내지 25P(보다 바람직하기로는 0.1 내지 12P)의 용융점도를 가지도록 선택되어 진다.

저 광택 가공을 위해서는 실리카가 상기 고 T_g 수지의 사출기 다운스트림에 부가되거나 저 T_g 수지에 분산되어짐으로써 상기 혼합물 또는 알로이(alloy)에 혼합되는 것이 바람직하다. 본 발명의 다양한 실시형태가 단지 예증으로서 보다 구체적으로 설명될 것이다.

본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 무용제 고체 표면 코팅 조성물이 제공된다. 무용제(無溶劑)라는 용어는 조성물이 적용시에 매개물로서 용제에 의존 하지 않으며, 바람직하게는 실질적으로 용제가 없다는 것을 의미한다. 상기 용어는 수지 제조 공정으로부터 수지에 내포되는 것과 같은 소량의 용제의 함유를 배제하는 것을 의미하지 않으며, 페인트 적용 및 경화시 가교반응에 의하여 제조된 휘발성 부산물을 배제하는 것도 아니다.

상기 조성물은 대기 온도에서 고체 상태인 것이 바람직하며 블록으로 주조될 수 있다. 용어 '고체'는 이 명세서에서 여러 시간동안 대기 온도에서 흐르는 유리와 같은 재료를 포함하는 것의 의미로 사용되어진다. 그러나 본 발명은 고체물질에 국한되지는 않으며, 보다 덜 바람직한 실시형태에 있어서는 대기 온도에서 점성 액체인 수지를 포함한다.

본 발명에 따른 고체 조성물은 예를 들어 금속의 가열 이동 판상에 가압됨으로써 금속판에 박막으로 또는 용융물로서 적용되어질 수 있다. 상기 박막은 경화될 때 만족스러운 내구성 및 유연성을 지니는 표면

코팅을 제공하며, 재료 및 공정비용에 있어서 낮다.

다른 실시형태에 있어서, 상기 조성물은 예열되어질 수 있고, 흐르게 할 수 있거나 표면상으로 사출될 수도 있거나 또는 표면상에 펠릿 형태나 용융된 형태로 적용될 수도 있다.

바람직하게는 적어도 하나의 '고' Tg 수지는 20°C 이상의 Tg, 더욱 바람직하게는 30°C 이상의 Tg를 가진다. 바람직하기로는 이 수지의 Tg는 110°C 보다 높지 않으며 더 바람직하게는 70°C이하이다. 수지의 Tg가 높으면 높을수록 페인트 제조가 쉬우나 Tg가 너무 높으면 적합한 저 점도의 수지를 형성시키기가 어렵다. 높은 제조속도에서 적용하기 위해서는 상기 페인트가 상기 기판에 접촉할 때 빨리 적용 점도로 용융되고, 균일하게 퍼지는 것이 중요하다. 역시 수지의 Tg가 높을수록 수용가능한 짧은 시간에 적당히 낮은 용융 흐름 점도를 성취하기가 더 어려워진다.

적어도 하나의 '저' Tg 수지는 20°C 이하, 더욱 바람직하기로는 5°C 이하의 Tg를 가진다. 상기 '저' Tg 수지는 -100°C 이상, 더욱 바람직하기로는 -60°C 이상의 Tg를 가진다. 고 Tg 수지 대 저 Tg 수지의 비율은 상기 조성물이 상술한 범위내에서 평균 Tg 및 용융점도를 가지고 선택되어진다.

유리 전이 온도는 시차 주사 열량계(DSC)에 의하여 측정된다.

배합 수지의 Tg는 반드시 성분수지의 Tg의 수학적 평균 또는 성분수지의 가중평균일 필요는 없다. 어떤 경우에는 얼로이 또는 공용 혼합물이 형성될 수 있는 반면에 다른 경우에는 수지들이 배합되어 단일의 넓은 스펙트럼 유리전이 온도를 가지게 될 수도 있다. 또 다른 경우에 있어서는 배합물의 유리 전이 온도는 각각의 전이온도들의 가중평균이 될 수도 있다.

상기 페인트가 페인트의 고형성분이 예열된 금속표면 예를 들어 100°C 내지 250°C 이상의 스트립과 접촉되며, 100 내지 250m/min의 주행속도를 가지는 방식으로 적용될 때, 적용 점도는 표면에 빠른 피복이 되도록, 그리고 평활하고 균일한 박막이 될 수 있도록 충분히 낮게 선택된다. 점도가 너무 낮으면 필름이 접속성이 없어지며 평활한 표면을 얻기가 어렵고 에지(edge) 및 '분사' 손실이 발생한다. 반대로 적용 점도가 너무 크면 충분히 얇고 균일한 박막의 코팅을 성취하기가 어렵다. 부가적으로 고온(예를 들어 280°C 내지 300°C)이 낮은 적용점도를 얻기 위하여 사용되어질 때에는 수지 가교에 기인한 점도 증가가 코팅물의 적합한 평활도를 저해할 정도로 발생한다.

바람직하게는 고 Tg 수지는 5 내지 25P, 더욱 바람직하기로는 6 내지 12P의 점도를 가지고 선택된다. 저 Tg 수지는 0.1 내지 7P, 더욱 바람직하기로는 0.2 내지 4P의 점도를 가지고 선택된다. 상기 수지의 배합 수지 용융 점도가 높아질수록 종래의 사출기를 이용한 안료의 분산이 쉬워지나, 180°C에서 25P 이상의 점도는 핫 멜트로서 페인트 조성물을 적용함에 있어서 여러 가지 문제들을 야기시킨다.

이와 같이 바람직하게는 상기 배합 수지 용융 점도는 180°C, 10,000Hz의 쉬어 레이트에서 측정될 때 0.05 내지 25P, 보다 바람직하게는 0.1 내지 12P의 점도를 가지는 안료 페인트를 제공하도록 선택되어진다.

점도 범위를 적합하게 선택되었을 때 고 Tg 수지에서의 안료 분산 수지 제조가 용이해지고, 균일한 필름 두께를 가진 페인트를 얻을 수 있다.

[사용되는 수지 형태]

폴리에스테르, 실리콘 개질 폴리에스테르, 아크릴, 알키드, 에폭시, 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름 알데히드, 폐놀-포름알데히드, 불소화 고분자, 염소화 고분자, 우레탄 수지 및 가교제, 엘라트토머.

조성물의 각 수지들은 같은 형태일 수도 있고, 이종의 수지가 배합되어질 수도 있다. 예를 들어, 고 Tg 폴리에스테르 수지가 저 Tg 실리콘 개질 폴리에스테르와 배합될 수도 있으며, 고 Tg 폴리에스테르가 저 Tg 멜라민 포름알데히드 또는 우레아 포름알데히드 수지 등과 배합되어질 수도 있다.

실리카가 통상 상층 코팅물의 광택을 줄이기 위해 사용되어지지만 광택을 충분히 줄이기 위해 공정중에 너무 높은 응력(shear)을 받기 때문에 안료와 같은 방법으로 사출기에 도입되어질 수는 없다.

본 발명의 일 실시형태에 있어서, 실리카는 쌍 또는 다중 포트 사출기(twin or multi port extruder)에 의하여 적용되어질 수 있다. 안료는 업스트림 포트(upstream port)에 투입되어진다. 실리카는 사출기 몸통 끝 부분에 장착된 포트를 통하여 사출기 내부로, 즉 안료 및 고 Tg 수지를 처리할 수 있는 포트 다운 스트림에 투입된다. 이와 같이 실리카는 안료가 실질적으로 분산된 후에 도입되어진다. 상기의 저 Tg 수지 또는 수지들, 열 감응성 가교수지, 첨가제 등은 역시 제2의 또는 연속되는 포트로 부가될 수 있다.

선택적으로, 상기 실리카 및/또는 다른 첨가제들은 예를 들어 고속 혼합기에서 저 Tg 수지와 사전 배합되고, 저 Tg 수지 혼합물은 예를 들어 사출기의 다운스트림 포트에서 고 Tg 수지와 배합되어진다.

이런 방식으로 실리카는 큰 응력을 받지 않는다. 페인트 제조를 위한 쌍 또는 다중 포트 사출기의 사용은 본 발명의 바람직한 실시형태의 신규한 형태라고 역시 믿어진다.

[실시예 1]

[고광택 페인트]

(A) 고 Tg 폴리에스테르 수지가 다음과 같이 제조되었다 : 트리메틸올 프로판 111부, 네오펜틸 글리코올 381부, 프탈릭 무수를 292부 및 이소프탈산 327부가 질소 퍼지(purge), 교반기, 온도계, 분리 칼럼 및 물 추출 콘덴서를 갖춘 반응기에서 함께 혼합되어졌다. 반응물들은 칼럼 헤드 온도를 102°C 이하로 유지시키기 위하여 일정속도로 240°C까지 가열되었다. 물 105부가 이 공정중 4의 산가에 도달될 때까지 제거되었다.

다음에 상기 수지는 쿨링 밴드에 부어지고 유용한 칩(chip) 크기로 분쇄되었다. 이 칩들은 대기온도에서

6개월 동안 재흡합 없이 안정하게 유지되었다.

수지는 34°C의 Tg와 180°C에서 7.6P의 정도를 가지고 있었다.

(B) 저 Tg 수지의 제조 : 트리메틸올 프로판 26부, 네오펜틸 글리코올 543부 및 아디프산 715부가 상술한 반응기와 같은 종류의 반응기내에서 함께 혼합되었다. 수지는 8의 산가를 가지고 처리되었고, 물 120부를 생성시켰다. 이 수지는 25°C에서 점성액체로 냉각되어졌다. 상기 수지는 -46°C의 Tg 및 180°C에서 0.5P의 정도를 가지고 있었다.

(C) 100% 고상 폴리에스테르 페인트의 제조(완전 광택형) : 상기의 두 수지가 다음의 공정에 의하여 100% 활성 페인트를 제조하는 데 사용되었다.

이산화티탄 204부, 혼합 금속 산화물 착색 안료 60부, 카프로락탐(Caprolactam) 봉쇄 이소포론 디이소시아네이트(Isophorone Diisocyanate) 가교 제226부, 아크릴 흐름 개선제 9부, 왁스 파우더 1.5부 및 고Tg 수지(상술한 바와 같은) 360부가 부스 나이더 피엘 케이 46(Buss Kneader PLK 46) 사출기를 통하여 120°C에서 사출되었다. 15 마이크로미터 톱사이즈(topsized)의 안료분산이 이루어졌다.

생성물질이 120°C에서 저 Tg 폴리에스테르 수지(상술한 바와 같은) 140부 및 디부틸 틴(Dibutyl Tin) 디라우레이트 촉매 3.5부와 용융 혼합되어졌다. 상기 용융 혼합 시스템은 완전히 혼합된 후 실온으로 냉각되어졌다.

최종물질은 대기 온도에서 고체로 분쇄될 수 있고, 200°C에서 2.0P의 용융점도를 가지지만 종래의 장치를 사용해서는 안정한 파우더를 얻을 수 없다.

이 생성물은 완전한 광택 시스템이다.

[실시예 2]

[중간 광택 페인트]

100% 고상 폴리에스테르 페인트가 실시예 1에서와 같은 방법으로 하되 공정(C)에서 용융 혼합 단계 전에 실리카 50부가 고속 교반에 의하여 저 Tg 수지내에서 사전 분산되는 공정을 추가하여 제조되어졌다.

[실시예 3]

[징칼룸 코일(ZINCALUME Coil)에의 적용]

실시예 1 또는 실시예 2의 100% 고상 폴리에스테르 페인트가 적합한 모양을 가진 모듈내에서 60°C 이상의 온도에서 용융됨으로써 블록 형태로 만들어진 후 25°C로 냉각되었다.

상기 고체 블록은 다음에 160°C로 가열된 이동하는 금속판위에서 가압되었다. 금속판의 고온에 의해 페인트 블록의 표면이 용융되었고, 평활하고 균일한 상기 판의 코팅이 이루어졌다. 코팅된 판은 열경화성 페인트를 완전히 경화하기 위해 235°C의 피이크(peak) 금속온도까지 가열되었다. 필요에 따라 조정 블레이드(blade), 공기 커튼(curtain) 또는 로울러와 같은 평활 장치가 최종 경화전에 용융 적용점의 다운스트림에 사용되어질 수 있다.

[본 발명에 따른 코팅의 성질]

징칼룸(ZINCALUME) 시트에 실시예 3에 개시된 방법으로 적용한 실시예 1의 페인트의 고상 코팅은 다음과 같은 성질을 보여주었다.

유연성	1-2T 통과
역총격	18 졸(joules) 통과
펜슬경도	H
내구성	매우 좋음
필름두께	20 마이크로미터
경화필름 Tg	44°C

실시예 1의 고상 코팅이 역시 냉간 압연강, 알루미늄, 열간 아연 도금 강 및 미처리 징칼룸 강과 같은 다른 금속 기판에도 적용되어졌다. 이들 기판에의 코팅은 유연하고 광택이 있고 점착성이 좋은 필름을 제공하였다.

[실시예 4]

(a) 고 Tg 폴리에스테르 수지가 다음과 같이 제조되었다 : 네오펜틸 글리코올 3838부, 트리메틸올 프로판 189부, 프탈릭 무수물 2560부, 이소프탈산 2871부가 질소 퍼지, 교반기, 온도계, 분리 칼럼 및 물 추출 콘덴서를 구비한 반응기에서 혼합되어졌다.

반응물은 칼럼 헤드 온도가 102°C를 넘지 않는 속도로 240°C까지 가열되어졌다. 공정중에 수지가 산가 8에 도달할 때까지 물 912부가 제거되었다. 상기 수지는 쿨링 밴드에 투입되고 유용한 칩 크기로 분쇄되었다. 수지는 37°C의 Tg와 200°C에서 5.0P의 정도를 가지고 되었다.

(b) 100% 고상 폴리에스테르 페인트의 제조

이산화티탄 204부, 혼합 금속 산화물 착색 안료 47부, 아크릴 흐름 개선제 9부, 왁스 파우더 1.5부 및 상술한 고 Tg 수지 421부가 부스 나이더 피엘케이 46(Buss Kneader PLK 46) 사출기에 의해 사출되어 15

마이크로미터 톱사이드(topside) 분산이 이루어졌다.

생성 물질이 실시예 1에 개시된 저 T_g 수지 166부, 약 -40°C 의 T_g 를 가지는 헥사메틸 메톡시 멜라민 수지 147부, 파라-톨루엔 살포산 2부로 구성된, 미리 혼합된 혼합물과 100°C 에서 용융 혼합되었다.

용융 혼합물이 완전히 혼합된 다음 냉장기에서 4°C 로 냉각되었다. 최종의 냉각된 물질은 고체 상태의 칩으로 만들어질 수도 있고 상기의 대기온도에서 블록으로 만들어질 수도 있다.

생성물질이 실시예 3에서와 같이 금속 스트립에 적용되어 가교결합이 잘되고 점착성이 좋으며 고광택 및 평활한 표면을 갖는 유연한 필름이 제조되어졌다.

[실시예 5]

(a) 고 T_g 폴리에스테르가 하기와 같이 제조되었다 : 네오펜틸 글리코올 1126부, 트리메틸올 프로판 482부, 이소프탈산 1652부가 질소 퍼지, 교반기, 온도계, 분리 칼럼 및 추출 콘덴서를 구비한 반응기내에서 함께 혼합되어졌다. 반응물은 칼럼 헤드 온도가 102°C 를 넘지 않게 되는 속도로 210°C 까지 가열되었다. 용액이 증발되어 물 300부 정도가 제거될 때까지 상기 온도가 유지되었다. 온도가 160°C 까지 낮추어 졌고 프탈릭 무수물 1473부가 부가되었다. 반응물은 칼럼 헤드 온도가 102°C 를 넘지 않게 되는 속도로 220°C 까지 가열되었다. 상기 온도는 산가가 105로 되고 물 392부가 제거 되어질 때까지 220°C 로 유지되었고, 상기 수지는 다음에 쿨링 밴드에 투입되어 유용한 칩 크기로 분쇄되었다.

상기 수지는 45°C 의 T_g 와 200°C 에서 9.8P의 정도를 가지도록 되었고, 실시예 1 및 4의 폴리에스테르 수지가 수산기를 가지고 있는 반면에 이 수지는 카르복실산 작용기를 가지고 있었다.

(b) 저 T_g 수지가 하기와 같이 제조되었다 : 네오펜틸 글리코올 818부, 트리메틸올 프로판 47부 및 아디프산 1344부가 상기 고 T_g 수지에 대해 상술한 바와 같은 반응기내에서 혼합되어졌다.

상기 수지는 235°C 에서 물 293부를 만들어내면서 63.4의 산가를 가지도록 처리되었다. 이 수지는 25°C 에서 점성액체로 냉각되었다. 상기 수지는 약 -40°C 의 T_g 및 200°C 에서 물 0.5P의 정도를 가진다.

(c) 100% 고상 폴리에스테르 페인트의 제조

상기 두 수지가 다음 공정에 의하여 100% 고상 페인트를 제조하기 위해 사용되었다 : 이산화티탄 200부, 혼합 금속 산화물 착색 앤료 53부, 아크릴 흐름 개선제 9부, 왁스 파우더 1.5부, 상술한 고 T_g 수지 460부 및 프리미드 엑스엘 552(Primid XL552)(4작용기 β -히드록시-알킬 아미드)가 125°C 에서 부스 니이더 피엘케이 46 사출기에 의해 사출되었다. 생성 물질은 130°C 에서 상술한 저 T_g 수지 194부와 용융 혼합되었다. 최종 물질은 실온으로 냉각되어 대기온도에서 고상의 칩으로 만들어졌다. 최종 생성물은 200°C 에서 2P의 용융점도를 가진다. 이 생성물이 실시예 3의 금속 스트립에 적용되어 잘 가교결합 되고 점착성이 좋으며, 고광택 및 평활한 표면을 가진 유연 필름이 제조되었다.

[실시예 6]

(a) 100% 고상 1차 코팅물의 제조

실시예 5에서 기술된 두 개의 폴리에스테르 수지 및 고 T_g 에폭시 수지가 금속 1차 코팅물로서의 100% 고상 페인트를 제조하기 위해 사용되었다.

카올린 점토(Kaolin Clay) 74부, 이산화 티탄 182부, 알루미늄 트리포스페이트 내부식성 앤료 171부, 실시예 5에서 기술된 고 T_g 수지 142부 및 900의 평균 에폭시 당량을 가지며 49°C 의 T_g 를 가지는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 에폭시 수지 285부가 110°C 에서 부스 니이더 사출기에 의해 사출되었다. 생성 물질은 100°C 에서 실시예 5에 기술된 저 T_g 수지 142부와 용융 혼합되었다. 그 다음에 냉동기에서 4°C 로 냉각되었다. 이 냉각된 제품은 고상 칩으로 만들 수 있다.

이 코팅물은 실시예 3과 같이 징칼륨 금속 기판에 5 마이크로미터 두께로 피복되어 잘 가교되고 점착성이 좋은 내부식성 1차 필름이 제조되었다.

일반적으로 본 발명에 따른 페인트는 고상 또는 반 고상으로 만들어질 수 있으며 앤료가 분산되는 고상과 T_g 수지로 구성되는 한 성분과 액체 저 T_g 수지인 제2 성분으로 이루어지는 두 성분으로 제공되어질 수 있으며, 이 두 성분은 공정에 투입되기 전에 미리 혼합되어 진다.

상기 앤료를 고 T_g 수지내에 분산시킨 후 저 T_g 수지와 혼합시키는 것이 바람직하지만, 상기 앤료는 상기 수지들과 혼합되기 전에 미리 저 T_g 수지에(예를 들어 고속 혼합기내에서) 분산시키는 것도 가능하다.

본 발명에 따른 페인트는 다른 수단에 의해 제조되고 응용될 수도 있다. 본 발명에 따른 무용제(無溶劑) 페인트가 연속 금속 스트립에 적용되면 파우더 코팅에 비하여 우수한 유연성 및/또는 우수한 내후성이 부여되며 종래의 용제 의존 페인트가 지니고 있던 비용 및 환경문제가 해결된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기판에 핫멜트로서 적용되기에 적합한 열경화성 무용제 조성물에 있어서, 상기 조성물은 배합 미반응 수지의 평균 유리전이온도(T_g)가 -30°C 내지 $+60^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 선택된 제1 수지 및 제2 수지의 혼합물을 포함하고, 여기서 상기 배합 수지 혼합물은 180°C 의 온도와 10,000Hz의 쉬어 레이트(shear rate)에서 측정할 때 0.05 내지 12포아제의 용융점도를 갖고, 여기서 상기 제2 수지는 $+20^{\circ}\text{C}$ 이하의 유리전이온도 및 180°C 의 온도와 10,000Hz의 쉬어 레이트(shear rate)에서 측정될 때 0.1 내지 7포아제의 용융점도를 갖고, 여기서 상기 제1 수지는 $+20^{\circ}\text{C}$ 내지 $+70^{\circ}\text{C}$ 의 유리전이온도 및 180°C 의 온도와 10,000Hz의 쉬어 레이

트(shear rate)에서 측정할 때 5 내지 25포아제의 용융점도를 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 수지에는 안료가 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 수지는 30°C 내지 70°C의 Tg를 가지고 상기 제2 수지는 -100°C 내지 5°C의 Tg를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제2 수지는 -60°C 내지 5°C의 Tg를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 배합 미반응 수지들은 -10°C 내지 +40°C의 평균 Tg를 가지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수지들은 폴리에스테르, 실리콘 개질 폴리에스테르, 아크릴, 알키드, 에폭시, 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름알데히드, 폐놀-포름알데히드, 불소화 고분자, 염소화 고분자, 우레탄 수지 및 엘라스토머로 구성되는 군으로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 수지들 중 적어도 하나는 폴리에스테르 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

+20°C 이상의 유리 전이온도(Tg)를 가지는 제1 수지를 선택하는 단계; +20°C 이하의 Tg 및 180°C의 온도와 10,000Hz의 쉬어 레이트(shear rate)에서 측정할 때 0.1 내지 7포아제의 용융점도를 갖는 제2 수지를 선택하는 단계; 상기 제1 수지에 안료를 분산시키는 단계; 및 배합 미반응 수지들의 유리전이온도(Tg)가 -30°C 내지 +60°C인 범위에서 상기 제1 수지와 제2 수지를 배합하고 여기서 상기 배합 수지 혼합물이 180°C의 온도와 10,000Hz의 쉬어 레이트(shear rate)에서 측정할 때 0.05 내지 12 포아제의 용융점도를 갖는 단계를 포함하는 열경화성 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 분산 단계는 사출기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 사출기는 다중 포트(multi port) 사출기이며, 상기 제1 수지는 제1포트에 투입되고, 실리카는 제2 포트 다운스트림에서 제1 포트로부터 상기 수지에 도입되는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 실리카는 상기 제1 수지와 상기 제2 수지가 배합되기 전에 상기 제2 수지와 미리 배합되는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 제1 수지는 30°C 내지 110°C의 Tg를 가지는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 제1 수지는 180°C에서 6P이상의 용융 점도를 가지는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 제2 수지는 -60°C 내지 5°C의 Tg를 가지는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 제1 수지는 폴리에스테르, 실리콘 개질 폴리에스테르, 아크릴, 알키드, 에폭시, 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름알데히드, 폐놀-포름알데히드, 불소화 고분자, 염소화 고분자, 우레탄 수지 및 엘라스토머로 구성되는 군으로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 제2 수지는 폴리에스테르, 실리콘 개질 폴리에스테르, 아크릴, 알키드, 에폭시, 멜라민-포름알데히드, 우레아-포름알데히드, 폐놀-포름알데히드, 불소화 고분자, 염소화 고분자, 우레탄

수지 및 엘라스토머로 구성되는 군으로부터 선택되어지는 것을 특징으로 하는 무용제 페인트의 제조방법.