(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월15일
(11) 등록번호 10-0893134
(24) 등록일자 2009년04월06일

(51) Int. Cl.
C09D 163/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7010496
(22) 출원일자 2003년08월08일
심사청구일자 2007년04월04일
번역문제출일자 2003년08월08일
(65) 공개번호 10-2004-0030504
(43) 공개일자 2004년04월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/003420
국제출원일자 2002년04월05일
(87) 국제공개번호 WO 2002/83800
국제공개일자 2002년10월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2001-00111826 2001년04월10일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP07228612 A*
JP12086968 A*
JP61106676 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도오레 화인케미칼 가부시키가이샤
일본국 치바켄 우라야스시 미하마 1쵸메 8반 1고 도오레빌딩.
(72) 발명자
가게이시이치지
일본국치바켄치바시추오쿠노부토3-7-8-304
안도유미
일본국치바켄치바시와카바쿠츠가노다이2-14-6
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 이영재

(54) 경화성 도료 조성물

(57) 요 약

측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A)와 아미노기를 갖는 화합물(B)을 함유하여 이루어지고, 또한 한 분자 중에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 실란화합물(C)을 더 함유하여 이루어진 경화성 도료 조성물.

(72) 발명자

고바야시히로유키

일본국치바켄이치하라시사쿠라다이1-4-14

오사나이요시타카

일본국치바켄이치하라시유슈다이니시1-3-1

스가야스카즈

일본국치바켄이치하라시유슈다이니시1-3-1

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00180025 2001년06월14일 일본(JP)

JP-P-2002-00003286 2002년01월10일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A), 아미노기를 갖는 화합물(B) 및 한 분자 중에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 실란화합물(C)을 함유하고,

상기 실란화합물(C)의 함유량이 상기 아크릴수지(A)와 상기 아미노기를 갖는 화합물(B)의 합계량에 대해서 0.02~500중량%이고,

상기 아크릴수지(A)는 이미다졸기 및 이미다졸린기 중 하나 이상을 함유하는 중합개시제(b-3)를 사용하여 중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화성 도료 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 아미노기를 갖는 화합물(B)의 분자량이 1000 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 도료 조성물.

청구항 4

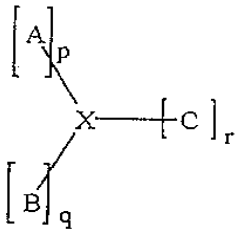
제2항에 있어서, 아크릴수지(A)와 아미노기를 갖는 화합물(B)의 중량비가 60/40~99.99/0.01인 것을 특징으로 하는 경화성 도료 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 아크릴수지(A)는 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1) 및 수산기 함유 아크릴단량체(a-2)를 함유하는 단량체를 중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 경화성 도료 조성물.

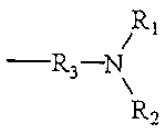
청구항 6

제2항에 있어서, 아미노기를 갖는 화합물(B)은 하기 일반식[I] (b-1)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 경화성 도료 조성물.

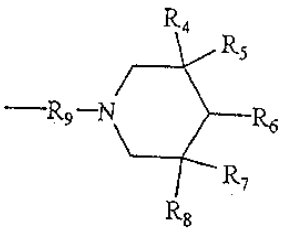


[I]

(식[I] 중 X는 수소원자, 또는 A, B, C 중 1종 이상의 기로 치환된 탄소수가 1~10개인 지방족 탄화수소기, 수산기 및 탄소수 1~10개의 알킬기 중 하나 이상으로 치환되어도 좋은 벤젠골격의 기, 탄소수 3~10개의 지환식 탄화수소기 중 어느 하나이고, A, B, C는 각각 독립하여 식[II] 또는 식[III]으로 표시되는 기,



[II]



[III]

(단, 식[II] 및 식[III] 중, R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수가 1~10개인 알킬기, R_3, R_9는 각각 독립적으로 탄소수가 1~10개인 알킬렌기 또는 카르보닐기)이고, p, q, r은 0 또는 1이고,

이중 1개 이상은 1이다)

청구항 7

제2항에 있어서, 아미노기를 갖는 화합물(B)은 이미다졸기 및 이미다졸린기 중 하나 이상을 갖는 화합물(b-2)인 것을 특징으로 하는 경화성 도료 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

아크릴계 폴리머(E) 및 한 분자 중에 에폭시기와 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)의 존재 하에, 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D)와 이미다졸기 및 이미다졸린기 중 하나 이상을 함유하는 중합개시제(b-3)를 사용하여, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1) 및 수산기 함유 아크릴단량체(a-2)를 함유하는 단량체를 유화 공중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀젼.

청구항 11

제10항에 있어서, pH5~10의 조건 하에 유화 공중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀젼.

청구항 12

삭제

청구항 13

제10항에 있어서, 아크릴계 폴리머(E)는 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D)와 이미다졸기 및 이미다졸린기 중 하나 이상을 함유하는 중합개시제(b-3)를 사용하여, 적어도 에폭시기 함유 불포화 단량체(a-1)와 카르복실기 함유 불포화 단량체(a-4)(단, (a-1)의 몰수≤(a-4)의 몰수)를 함유하는 2종 이상의 불포화 단량체를 유화 공중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀젼.

청구항 14

제10항에 있어서, 아크릴계 폴리머(E)는 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D)와 이미다졸기 및 이미다졸린기 중 하나 이상을 함유하는 중합개시제(b-3)를 사용하여, 분자 중에 2개 이상의 불포화 이중결합을 갖는 화합물을 함유하는 불포화 단량체를 유화 공중합하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 아크릴계 에멀젼.

청구항 15

제2항에 기재된 경화성 도료 조성물로부터 얻어진 도막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마그네슘합금.

청구항 16

제2항에 기재된 경화성 도료 조성물로부터 얻어진 도막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 크로메이트계 화성피막을 갖지 않는 마그네슘합금.

청구항 17

제2항에 기재된 경화성 도료 조성물로부터 얻어진 도막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 알루미늄합금.

청구항 18

제2항에 기재된 경화성 도료 조성물로부터 얻어진 도막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 크로메이트계 화성피막을 갖지 않는 알루미늄합금.

청구항 19

제2항에 기재된 경화성 도료 조성물로부터 얻어진 도막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 플라스틱 성형품.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 각종 피도포물에 대한 밀착성이 우수한 도료를 제조하기 위한 경화성 도료 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 마그네슘합금, 알루미늄합금, 티탄합금, 스테인레스 등의 난접착성 금속 및 폴리페닐렌술피드(PPS), 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔수지(ABS수지), 폴리카보네이트(PC)와 ABS수지의 얼로이 등의 플라스틱류에 대해 우수한 부착성을 가진 경화성 도료 조성물을 제공하는 것이다.

배 경 기 술

<2> 도료의 기능은 피도포물에 대한 부착성, 피도포물의 보호, 미관 등이고, 이것을 달성하기 위해서 각종의 도료가 개발되어 실용화되어 있다. 말할 필요도 없지만, 이 도료의 성능을 좌우하고 결정하는 것은 사용되는 도료용 수지이다.

<3> 도료가 도장되는 기재도 시간의 변천과 아울러 급속하게 변화하여, 최근에는 단지 고강도일 뿐만 아니라, 경량성, 난연성, 재활용성, 생분해용이성, 안전성 등보다 복잡한 성능, 기능이 요구되고 있다. 이와 같은 관점에서, 구조재료용으로서 마그네슘합금, 알루미늄합금, 티탄합금 등의 경량, 고강도이고, 자원매장량이 많고, 재활용이 용이한 금속류, 유리대체용도로서 폴리카보네이트 등의 고강도이고 투명성이 우수한 플라스틱류, 또한 가정전기제품 등의 용도에서는 난연성을 부여하기 위해서 노릴, PPS, PC/ABS수지 얼로이과 같은 플라스틱류가 다용되고 있다.

<4> 이와 같은 재료는 일반적으로 난접착성이고, 특히 마그네슘합금, 알루미늄합금, 티탄합금 등, 구성성분에 Mg, Al, Zn 등의 금속원자를 함유하는 것은 도료에 접착하게 되어 있다. 도료의 관점에서 보면, 이들은 난부착성 기재이고, 광범위하게 사용되고 있는 아크릴멜라민수지 도료, 아크릴우레탄수지 도료, 아크릴실리콘수지 도료 등은 이들 기재에 밀착되지 않아, 이른바 2액형 에폭시수지 도료와 같은 프라이머를 필요로 한다.

<5> 또한, 이들 금속류는 전기전도성의 점에서도 가장 열등한 부류에 속하기 때문에, 도료, 도장이 적절하지 않은 경우에는 전기부식을 일으켜, 내수성 등의 환경시험에서 도막에 블리스터가 발생하거나, 도막이 쉽게 벗겨지는 경우가 있어 번거롭다.

<6> 부착성을 개선, 확보하기 위해서 부착성, 접착성을 양호하게 하는 에폭시수지 도료를 하부도포층(프라이머)으로서 도포하는 도장방법이 광범위하게 실시되고 있다. 그 후, 에폭시수지 도료를 베이킹하고, 경화시켜 상부도포층 도료(아크릴멜라민수지 도료, 폴리에스테르수지 도료, 불소수지 도료 등)를 도장, 베이킹, 경화시키고 있다. 그러나, 이것만으로는 소재의 내식성을 충분히 확보하는 것은 곤란하여, 실용적으로는 크롬크로메이트피막, 인산크롬피막 등의 화성처리가 실시되고 있다.

<7> 이 도장방법은, 도막으로는 상기와 같이 화성처리피막을 형성한 경우에는 에폭시수지의 우수한 밀착성, 방식성에 의한 우수한 성능을 갖지만, 이른바 2C2B(2회 도장하고, 2회 베이킹함), 3C3B(3회 도장하고, 3회 베이킹함; 도장외관이 좋지 않을 때 실시되는 경우가 많음)이라고 하는 도장방법으로, 도장작업성이 매우 나쁘고, 도료의 수율도 낮다. 더 나아가서는 도장전처리(크로메이트계 화성처리 등과 같은 화학적 전처리), 도장작업에 많은 시간이 걸려, 도장비용이 많이 들 뿐만 아니라, 최종제품의 생산효율이 매우 나쁘다. 또한, 에폭시수지가 강고하게 가교된 도막을 형성하기 때문에, 재도포 밀착성이 불충분하게 된다.

<8> 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은 각종 성능에 균형을 가지며, 우수한 특정 아크릴수지를 도료바인더로서 사용하고, 난접착성 소재, 특히 마그네슘합금, 알루미늄합금, 티탄합금, PPS, 폴리프로필렌 등의 난접착성 금속, 플라스틱류에 대한 밀착성이 우수한 도료를 제공하는 것에 있다.

<9> 또한 아울러, 마그네슘합금, 알루미늄합금 등 전기적으로 열등한 금속의 내식성을 현저히 향상시키는 것을 목적으로 한다.

<10> 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 도료에 의해 피복된 도장물품, 특히 마그네슘, 알루미늄합금, 티탄합금, PPS, 폴리프로필렌, ABS수지, PC/ABS수지 얼로이 등을 그 구성요소로 하는 도장물품을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

<11> 본 발명의 도료조성물은 측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A)와 아미노기를 갖는 화합물(B)를 함유하는 경화성 도료 조성물이다.

<12> 본 발명의 도료조성물은, 도막형성성분으로서, 측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A)와 아미노기를 갖는 화합물(B)을 함유하는 경화성 도료 조성물이고, 바람직하게는 한 분자 중에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 실란화합물(C)을 더 배합하는 것이 좋다.

<13> 측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A)는 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 라디칼 공중합함으로써 제조될 수 있다. 아크릴수지(A)는 블럭상, 펠릿상, 용액상 또는 유화·분산상일 수 있으며, 그 형태는 문제되지 않는다.

<14> 여기에서, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 메틸 글리시딜 아크릴레이트, 메틸 글리시딜 메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실 메틸 아크릴레이트 등의 분자 중에 에폭시기와 불포화 이중결합을 갖는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 예시할 수 있다. 이들 중에서는, 도료의 경화성, 밀착성, 방식성의 점에서 비지환식 에폭시기를 갖는 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 에폭시기 함유 아크릴단량체는 단독 또는 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다.

<15> 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)는 아크릴수지(A)의 에폭시 당량이 200~15,000, 바람직하게는 250~8,000, 보다 바람직하게는 450~3,000이 되도록 공중합하는 것이 바람직하다. 에폭시 당량이 200 미만인 경우에는, 도료의 경화성이 다소 악화되는 경우가 있어, 내약품성, 피도포물로의 밀착성이 부족한 경우가 있다. 에폭시 당량이 15,000을 초과하는 경우에는, 도료의 저장안정성(포트 라이프(pot-life))이 너무 짧아져서 도장작업성이 악화되거나 도막외관이 부족한 경우가 있다.

<16> 여기서, 에폭시 당량은 하기 식에 의해 산출할 수 있다.

<17> 에폭시당량

<18> = 100×(에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1) 공중합량 % / 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1) 분자량)

<19> 수산기 함유 아크릴단량체(a-2)로는 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 시클로헥산 디메탄올의 모노아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 시클로헥산 디메탄올의 모노메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 등의 분자 중에 수산기와 불포화 이중결합을 갖는 아크릴화합물이 예시될 수 있다. 상기 수산기 함유 아크릴단량체(a-2)는 단독 또는 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다.

<20> 본 발명에서는, 아크릴수지(A) 중에 수산기는 필수성분이다. 아크릴수지(A)가 에폭시기만 갖는 경우에는 도료의 밀착성이 손상되어, 목적을 달성할 수 없다. 또한, 동시에 도료의 경화반응이 불충분하게 되어, 도막의 내수성, 내약품성, 내후성이 악화되는 경향이 있다.

<21> 수산기 함유 아크릴단량체(a-2)는 아크릴수지(A)의 수산기가가 3~150mgKOH, 바람직하게는 5~100mgKOH, 보다 바람직하게는 10~90mgKOH가 되도록 공중합시키는 것이 바람직하다. 수산기가가 3mgKOH 미만인 경우에는 피도포물로의 밀착성이 다소 악화하는 경향이 있다. 수산기가가 150mgKOH를 초과하는 경우에는 도막의 내수성, 내약품성 등이 악화하는 경우가 있어, 피도포물(재료)의 보호가 불충분하게 되는 일이 있다.

<22> 여기서, 수산기가는 하기 식에 의해 산출할 수 있다.

<23> 수산기가=561×(수산기 함유 아크릴단량체(a-2) 공중합량 % / 수산기 함유 아크릴단량체(a-2) 분자량)

<24> 그 외의 불포화 단량체(a-3)으로는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트의 탄소원자수 1~24개의 (플루오로)알킬에스테르류, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메티롤 프로판 트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디

메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메티롤 프로판 트리메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등의 폴리알킬렌글리콜의 폴리(메타)아크릴레이트류, 폴리에스테르 (메타)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 등의 분자 중에 2개 이상의 아크릴성 불포화 이중결합을 갖는 라디칼 중합성 올리고머류, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴로옥시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-히드록시-5'-(메타크릴옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸 등의 자외선 흡수성 불포화 단량체류(R-UVA), 4-아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 4-아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 4-메타크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 등의 광안정성 불포화 단량체류(R-HALS), 스티렌, 초산비닐, 비닐톨루엔 등의 비닐기 함유 불포화 단량체, 및 메틸 폴리메타크릴레이트 마크로머, 폴리스티렌 마크로머 등의 폴리머 말단에 아크릴성 불포화 이중결합을 갖는 마크로모노머류 등이 예시된다. 상기 이외의 불포화 단량체(a-3)는 단독 또는 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다.

<25> 이들외의 불포화 단량체(a-3) 중에서는, 특히 아크릴수지(A)가 유화공중합에 의해 제조되는 경우에는, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리메티롤프로판 트리메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등의 폴리알킬렌글리콜의 폴리(메타)아크릴레이트류가 가장 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 폴리알킬렌 글리콜의 폴리(메타)아크릴레이트류가 공중합되었을 때, 도막이 강고하게 가교되어 도막의 내수성, 내약품성, 내후성이 크게 개선되는 경향이 있다. 더욱 놀랄만한 것은 폴리테트라메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트(수평균분자량이 200~2000)와 같이 특정 폴리알킬렌글리콜의 폴리(메타)아크릴레이트가 공중합된 경우에는 도막경도를 저하시키지 않으므로, 도막의 내흠집성 등의 기계적 강도를 저하시키지 않고, 도막에 내충격성, 유연성을 부여할 수 있다.

<26> 상기 폴리알킬렌글리콜의 폴리(메타)아크릴레이트는 아크릴수지(A)를 구성하는 단량체 중에 바람직하게는 0.01~30중량%, 보다 바람직하게는 0.3~25중량%, 특히 바람직하게는 0.05~20중량% 공중합하는 것이 좋다. 공중합량이 0.01중량% 미만인 경우에는 도막의 내충격성, 유연성이 얻어지기 어렵게 되는 경향이 있다. 공중합량이 30중량%를 초과하는 경우에는 도막의 투명성이 다소 악화되는 경향이 있어 의장성이 손상되는 경우가 있다.

<27> 이들 중에서, 특히 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 등의 시클로알킬기를 갖는 불포화 단량체는 도료의 저장안정성과 내후성을 향상시키는 점에서 바람직하다. 시클로알킬기 함유 불포화 단량체를 함유하는 경우, 그 합계 함유량은 특별히 한정하지 않지만, 아크릴수지(A) 전체에 대해서 5~30중량% 정도가 적당하다.

<28> 더욱이, 자외선 흡수성 불포화 단량체(R-UVA)는 도막의 내후성을 향상시킬 뿐만 아니라 피도포물(예컨대, 폴리카보네이트)이 빛에 의해 열화되지 않도록 보호하기 때문에, 그외의 불포화 단량체(a-3)로서 바람직하게 사용할 수 있다. R-UVA는 아크릴수지(A)를 구성하는 불포화 단량체 중 바람직하게는 0.02~40중량%, 보다 바람직하게는 0.5~30중량% 공중합되는 것이 바람직하다. 공중합량이 0.5중량% 미만에서는 내후성 개선, 향상에 큰 기여가 관찰되지 않는 경우가 있다. 40중량%를 초과하여 공중합하는 경우에는 후술하는 아미노기를 갖는 화합물(B) 유래의 아미노기와의 상호작용으로 도막이 착색되거나, 내약품성이 악화하는 경우가 있다. 자외선 흡수성 불포화 단량체(R-UVA)의 바람직한 구체예로서, 2-(2'-히드록시-5'-메타크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-아크릴로일옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸 등을 예시할 수 있다.

<29> 또한, 광안정성 불포화 단량체(R-HALS)는 도막의 내후성을 향상시킬뿐만 아니라, 도료의 저장안정성을 향상시키기 때문에, 그외의 불포화 단량체(a-3)로서 바람직하게 사용될 수 있다. 또한, R-HALS의 염기정수(pKb)가 8미만인 경우에는 후술하는 아미노기를 갖는 화합물(B)과 동일한 작용을 나타내고, 도료의 경화성, 기재로의 부착성 등을 크게 개선하는 작용이 있다. pKb가 8미만인 HALS로는 4-아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘, 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 등의 피페리딘계 HALS를 예시할 수 있다.

<30> R-HALS는 아크릴수지(A)를 구성하는 불포화 단량체 중 바람직하게는 0.5~30중량%, 보다 바람직하게는 0.5~25중

량% 공중합시키는 것이 바람직하다. 공중합량이 0.02중량% 미만에서는 내후성 향상에 우수한 효과가 나타나지 않는 경우가 있다. 30중량%를 초과하여 공중합시키는 경우에는 도료점도가 높아지고, 도장작업성, 도착효율이 다소 악화되는 경우가 있다.

<31> 메틸 폴리메타크릴레이트 마크로머, 폴리스티렌 마크로머와 같은 마크로모노머를 공중합하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 마크로모노머의 공중합에 의해 아크릴수지(A)는 그래프트 공중합체로 되어, 후술하는 아미노기를 갖는 화합물(B)과의 상용성이 개선되어, 도료의 저장안정성, 경화성, 및 도막외관이 현저하게 향상된다. 더욱이, 상용성이 개선됨으로써 재료로의 젖음성이 향상되고, 밀착성이 양호하게 된다.

<32> 마크로모노머는 아크릴수지(A)를 구성하는 불포화 단량체 중 바람직하게는 0.02~30중량%, 보다 바람직하게는 0.5~20중량% 공중합시키는 것이 바람직하다. 공중합량이 0.02중량% 미만에서는 상용성 개선효과가 다소 부족하고, 도료의 경화성 개선이 좋지 않은 경우가 있다. 30중량%를 초과하여 공중합시키는 경우에는 도료의 저장안정성이 다소 악화되는 경향이 있다. 또한, 마크로모노머의 수평균분자량은 특별히 한정하지 않지만, 1,000~30,000 정도가 적당하다. 마크로모노머의 수평균분자량이 1,000 미만의 경우에는 그래프트 공중합체로서의 현저한 효과를 얻는 것이 어렵게 되는 경향이 있어, 도료의 레벨링성이나 도막의 균일성에 우수한 효과가 나타나지 않는 경우가 있다. 마크로모노머의 수평균분자량이 30,000을 초과하는 경우에는 도료점도가 너무 높아지는 경향이 있어, 도장작업성이 다소 악화되는 경우가 있다. 또한, 그래프트 공중합체로서의 성격이 너무 현저해져서 밀착성이 다소 악화되는 경향이 있다.

<33> 아크릴수지(A)는 일례를 열거하면 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

<34> 톨루엔, 자일렌, 초산 에틸, 초산 부틸, 메틸 이소부틸 케톤, 부틸 셀로솔브, 이소프로필 알콜 등의 유기용제, 또는 물을 중합용매 또는 분산매로서 사용하여, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2) 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 중합온도 20~150℃에서 라디칼 중합함으로써 제조할 수 있다.

<35> 이때, α,α-아조비스이소부틸로니트릴, 과산화벤조일, 과황산암모늄 등의 유기 또는 무기아조계 화합물, 유기과산화물 등의 중합개시제, 도데실메르캅탄, 알파메틸스티렌다이머 등의 중합도 조절제, 폴리옥시에틸렌알킬 황산나트륨 등의 비이온성 및/또는 음이온성 계면활성제(유화제)를 사용할 수 있다.

<36> 제조되는 아크릴수지(A)의 형태는 블럭중합의 경우에는 고체상으로 되고, 현탁중합의 경우에는 슬러리상, 이들을 분쇄나 펠릿화한 분체상이나, 펠릿상으로 되고, 유기용제를 매체로 하는 용액중합의 경우에는 용제용액이고, 물을 매체로 하는 유화중합의 경우에는 폴리머입자가 수중에 분산된 에멀젼이 된다. 사용 목적에 따라서, 바람직한 쪽을 선택할 수 있다. 본 발명과 같이 도료용으로서 사용하는 경우에는, 용액중합, 유화중합으로 제조하는 것이 바람직하고, 분리, 침전, 분쇄, 펠릿화, 용제치환, 용제로의 재용해, 증류 등의 정제공정을 거치지 않고 용액상, 에멀젼상 그대로 사용할 수 있다.

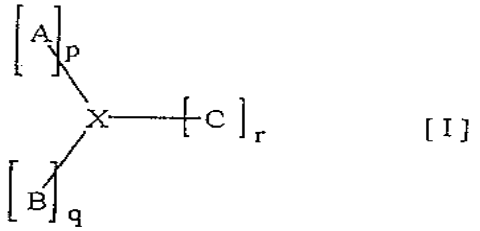
<37> 아크릴수지(A)는 용액중합으로 제조되는 경우에는 수평균분자량이 바람직하게는 2000~200,000, 보다 바람직하게는 3000~100,000인 것이 바람직하다. 수평균분자량이 2,000미만인 경우에는 도료의 경화성이 악화되는 경우가 있어, 내약품성, 내수성 등이 다소 악화될 수 있다. 수평균분자량이 200,000을 초과하는 경우에는 도료점조가 높아지고, 도장작업성이 악화하는 경우가 있다. 또한, 도료의 포트 라이프가 짧아 져서, 도료의 저장안정성에 문제가 생기는 경우가 있다. 단, 유화중합으로 제조된 경우는 한정하지 않는다.

<38> 아미노기를 갖는 화합물(B)은 상기 측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A)와 반응하여, 도막에 가교구조를 부여하는 작용이 있다. 동시에, 아미노기가 가지는 특정한 작용으로서, 기재와의 밀착성을 향상시키고, 내식성을 현저히 개선시키는 기능이 있다. 분자 중에 아미노기를 갖는 화합물은 모두 사용할 수 있다.

<39> 아미노기를 갖는 화합물(B)로는 반응성 질소원자를 갖는 화합물을 예시할 수 있다. 바람직하게는 알킬아미노기, 피페리딘기, 피페라진기, 알킬아미노알킬페닐기, 알킬아미노알킬페놀기, 몰포리노기, 이미다졸기, 이미다졸린기를 갖는 화합물을 예시할 수 있고, 보다 바람직하게는 알킬아미노알킬페놀기, 이미다졸기, 이미다졸린기를 갖는 화합물을 열거할 수 있다. 아미노기를 갖는 화합물(B)의 분자량은 1,000 이하인 것이 바람직하다. 분자량이 1,000이하인 경우, 아크릴수지(A)와의 상용성이 우수하기 때문에 아크릴수지(A)와의 반응성이 향상되고, 도료의 경화성이나 기재로의 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

<40> 또한, 아미노기를 갖는 화합물(B)은 아미노기를 주쇄, 측쇄, 및/또는 말단에 갖는 올리고머, 폴리머이어도 좋다.

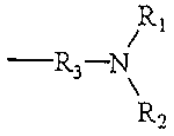
<41> 이와 같은 화합물(B)의 바람직한 예로서, 하기 일반식[I]으로 표시되는 것(b-1)을 열거할 수 있다.



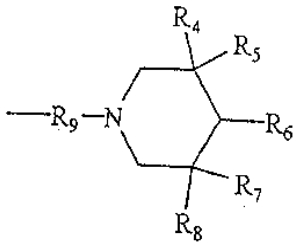
[I]

<42>

<43> (식[I] 중 X는 수소원자, 또는 A, B, C 중 1종 이상의 기로 치환된 탄소수가 1~10개인 지방족 탄화수소기, 수산기 및/또는 탄소수 1~10개의 알킬기로 치환되어도 좋은 벤젠골격의 기, 탄소수 3~10개의 지환식 탄화수소기 중 어느 하나이고, A, B, C는 각각 독립하여 식[II] 또는 식[III]으로 표시되는 기이고



[II]



[III]

<44>

<45> (단, 식[II] 및 식[III] 중, R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수가 1~10개인 알킬기, R_3, R_9는 각각 독립적으로 탄소수가 1~10개인 알킬렌기 또는 카르보닐기)이고, p, q, r은 0 또는 1이고, 그 중 1개 이상은 1이다)

<46> 또한, 상기 식[I]의 정의 중, p, q, r의 합계가 1인 경우에는, X는 수소원자 또는 탄소수가 1~10개인 알킬기, 페닐기, 히드록시페닐기, 히드록시페닐알킬기(알킬기의 탄소수는 1~10개), 탄소수 3~10개의 시클로알킬기 중 어느 하나인 것이 예시되고, p, q, r의 합계가 2 또는 3인 경우에는 이들 기(수소원자 제외)가 A, B 및 C 중 1개 또는 2개로 더 치환되어 있는 것을 의미한다.

<47> 또한, 상기 일반식으로 표시되는 화합물 중, 1분자 중에 아미노기와 수산기 모두를 함유하는 화합물이 특히 바람직하다.

<48> 화합물(B)의 바람직한 구체예(상기 일반식으로 표시되지 않는 것도 포함)로서 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민, 디-n-프로필아민, 디알릴아민, 디아밀아민, 디-n-부틸아민, 디이소부틸아민, 디-sec-부틸아민, N-에틸-1,2-디메틸프로필아민, N-메틸헥실아민, 디-n-옥틸아민, 피페리딘, 2-피페콜린, 3-피페콜린, 4-피페콜린, 2,4-, 2,6-, 3,5-루페티딘, 3-피페리딘메탄올 트리에틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리알릴아민, N-메틸디알릴아민, N-메틸몰포린, N,N,N',N'-테트라메틸-1,2-디아미노에탄, N-메틸피페리딘, 피리딘, 4-에틸피리딘, 헥사메틸렌디아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노에틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노프로필)페놀, 벤조구아나민, 시아노구아니딘, 헥사메틸렌테트라민, 폴리옥시프로필렌-α,ω-디아민, 페닐디메틸우레아, 자일렌디아민·레졸 중축합물, 아크릴로니트릴·부타디엔 공중합물과 1-(2-아미노에틸)피페라진과의 부가물, N-(2-아미노에틸)피페라진, N,N-디메틸아미노프로필아민 등이 예시될 수 있다. 상기 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.

<49> 이들 중에서, 특히 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노에틸)페놀 등의 한 분자 중에 페놀성 수산기와 아미노기를 갖는 화합물은 도막의 경도와 밀착성을 향상시키는 점에서 바람직하다.

<50> 아미노기를 갖는 화합물(B)로는, 또한 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기를 갖는 화합물(b-2)을 사용하는 것도 바람직하다. 상기 이미다졸기 및/또는 아미다졸린기를 갖는 화합물(b-2)은 아크릴수지(A)와의 상용성이 우수하고, 강고하게 가교한 내수성, 내약품성 등이 우수한 도막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 알루미늄합금이나 마그네슘합금의 내식성이 현저히 향상되는 경향이 나타난다.

<51> 또한, 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기를 함유하는 중합개시제를 아크릴수지(A)를 라디칼 공중합으로 제조할

때에 사용한 경우에는, 아크릴수지(A) 말단에 활성의 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기를 도입하는 것이 가능하게 되어, 도료의 저장안정성이 향상될 뿐만 아니라, 도막이 치밀하게 가교되어, 일부는 IPN (Interpenetrating Polymer Net-work) 폴리머화하는 것이 고려되어, 도막의 기계적 성질, 화학적 성질이 비약적으로 향상되는 경향이 있다. 아울러, 밀착성이나 방식성이 현저하게 향상되는 경향이 있다.

<52> 본 경향, 효과, 기능은 특히 아크릴수지(A)를 유화공중합으로 제조하는 경우에 현저하게 된다.

<53> 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기를 갖는 화합물(b-2)로는 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린, 2,2'- 아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드(와코퓨어케미컬사 제품, VA-041), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드(와코퓨어케이컬사 제품, VA-044), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디술페이트 디하이드레이트(와코퓨어케미컬사 제품, VA-046B), 2,2'-아조비스{[1-(2-디히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드(와코퓨어케미컬사 제품, VA-060), 2,2'-아조비스[2-이미다졸린-2-일)프로판](와코퓨어케미컬사 제품, VA-061), 포르밀이미다졸, 디포르밀이미다졸, 이미다졸디티오카르복실산, 이미다졸카르복실산, 디히드록시메틸이미다졸, 2-[3-(3-트리메톡시실릴프로필옥시)-2-히드록시-프로필]이미다졸, 1-(3-트리메톡시실릴프로필)이미다졸, 1-(3-트리에톡시실릴프로필)이미다졸, 1-아세틸-2-(3-트리메톡시실릴프로필)이미다졸, 2-(3-트리메톡시실릴프로필)이미다졸 등이 예시될 수 있다. 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기를 갖는 화합물(b-2)은 단독 또는 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다.

<54> 아크릴수지(A)와 아미노기를 갖는 화합물(B)은 중량비로 60/40~99.99/0.01, 바람직하게는 80/20~99.99/0.01로 배합하는 것이 좋다. 이 범위 내에서 배합했을 때, 도료의 저장안정성, 기재에 대한 밀착성, 도막외관 등 도료의 모든 성능이 향상되는 경향이 있다. 또한, 놀라운 것으로, 상기 배합비로 도료를 제조했을 때, ABS수지, PPS, PC 등의 플라스틱류, 유리, 석면시멘트 슬레이트, 모르타르 등의 무기물, 철, 알루미늄, 마그네슘, 아연 등의 금속 및 합금류 등의 각종 기재에 대한 밀착성이 크게 개선, 향상되는 경향이 있다. 배합비가 중량비로 60/40 미만인 경우에는 도료의 경화성이 다소 악화되는 경향이 있다. 중량비로 99.99/0.01을 초과하여 배합하는 경우에는, 각종 재료, 특히 금속류에 대한 밀착성이 다소 손상되는 경향이 있다.

<55> 본 발명의 도료 조성물은 측쇄에 에폭시기 및 수산기를 갖는 아크릴수지(A)와 아미노기를 갖는 화합물(B)이 분산 또는 용해되어 균일한 용액 또는 분산액으로 되도록 혼합할 수 있으면, 어느 제조방법으로 제조하여도 좋다. 간단하게는, 아크릴수지(A)를 교반하면서 아미노기를 갖는 화합물(B)을 첨가하고, 균일하게 될때까지 교반을 행하면 목적은 달성된다. 이 때, 아미노기를 갖는 화합물(B)을 미리 톨루엔, 자일렌 등의 용매에 용해 또는 분산하여 두면, 보다 균일화가 촉진되어 작업의 효율화가 도모될 수 있기 때문에 바람직하다.

<56> 또한, 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기를 갖는 중합개시제(b-3)를 사용하여 아크릴수지를 제조한 경우에는 유화중합의 공정에서 균일화가 도모될 수 있기 때문에 특별한 작업을 필요로 하지 않는다.

<57> 또한, 필요하면, 산화티탄, 탄산칼슘, 운모, 알루미늄, 카본블랙 등의 안료류, 톨루엔, 자일렌, 초산에틸, 초산부틸, 메틸알콜, 에틸알콜, 이소프로필알콜, 노르말프로필알콜, 노르말부틸알콜, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 n-부틸에테르, γ-부틸락톤, 메틸이소부틸케톤, 물 등의 도료점도(점성) 조절을 위한 용제류, 침전방지제, 레벨링제, 미끄럼방지제, 소포제, 곰팡이 방지제, 방조제, 녹방지제 등의 각종의 도료 첨가제, 그외의 도료에 배합되는 수지류, 가소제, 첨가제, 산화방지제, 광안정제(염기정수(pKb)가 8 이상인 힌더드아민계(HALS)가 바람직하게 사용될 수 있음) 등을 배합할 수 있다.

<58> 특히 산화방지제는 도료 및 도장도막의 착색을 개선, 향상시키는 경향이 있어, 바람직하게 사용될 수 있다.

<59> 산화방지제로는 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 부틸화 히드록시아니솔, 2,6-디-t-부틸-4-에틸페놀, 스테아릴-β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 3,9-비스{1,1-디메틸-2-[β-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]에틸}, 2,4,8,10-테트라옥사스피로[5. 5]운데칸, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 테트라키스-[메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트메탄, 비스[3,3'-비스-(4'-히드록시-3'-t-부틸페닐)부티르산]글리콜에스테르, 1,3,5-트리스(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시벤질)-sec-트리아진-2,4,6(1H, 3H, 5H)트리온, 토코페롤, 디라우릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸

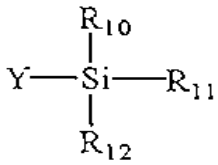
3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴 3,3'-티오디프로피오네이트, 디페닐이소데실 포스페이트, 페닐디이소데실 포스페이트, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-t-부틸페닐 디트리데실)포스페이트, 환상 네오펜탄테트라비스(옥타데실 포스페이트), 트리스(노닐페닐)포스페이트, 트리스(모노노닐페닐 포스페이트), 트리스(디노닐페닐 포스페이트), 디이소데실 펜타에리스리톨 디포스페이트, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-데실옥시-9,10-9-옥사-10-포스파페난트렌, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트, 환상 네오펜타테트라일비스(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트, 환상 네오펜타테트라일비스(2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐)포스페이트, 2,2-메틸렌비스(4,6-디-t-부틸페닐)옥틸포스페이트 등이 예시된다. 상기 산화방지제는 단독 또는 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.

<60> 이들 중에서는, 스테아릴-β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 테트라키스-[메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트]메탄 등의 페놀계 또는 인산계가 바람직하게 사용될 수 있다.

<61> 상기와 같이, 본 발명의 경화성 도료 조성물은 상기 아크릴수지(A) 및 상기 화합물(B)이외에 각종의 첨가제를 함유할 수 있지만, 경화성 도료 조성물 전체 중의 상기 아크릴수지(A) 및 상기 화합물(B)의 합계량은 50중량% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 80중량% 이상이다.

<62> 더욱이, 본 발명에서는 ABS수지, PC수지, 노릴수지, PPS수지, 폴리아미드수지, PC/ABS수지 얼로이, 폴리에스테르수지, 폴리스티렌, 메틸 폴리메타크릴레이트 등의 플라스틱류, 불포화 폴리에스테르, 에폭시수지 등의 열경화성 수지 등, 유리, 석면시멘트 슬레이트, 모르타르 등의 무기물, 철, 알루미늄, 마그네슘, 아연 등의 금속 및 합금류 등의 각종의 기재(피도포물)에 대한 밀착성을 개선, 비약적으로 향상시키기위해서, 한 분자 중에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 실란화합물(C)을 배합할 수 있다.

<63> 여기서, 한 분자 중에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 실란화합물(C)로는 특별히 한정하지 않지만, 예컨대 하기 일반식[IV]으로 표시되는 실란화합물 및 상기 화합물의 가수분해물, 축합물을 열거할 수 있다.



[IV]

<64>

<65> (단, R_{10}, R_{11}, R_{12}는 각각 독립적으로 탄소수 1~6개의 알킬기 또는 탄소수 1~6개의 알콕실기, Y는 탄소수 1~6개의 에폭시알킬기, 탄소수 4~8개의 에폭시 시클로알킬기, 탄소수 5~14개의 에폭시 시클로알킬알킬기 또는 탄소수 1~6개의 아미노알킬기를 나타낸다)

<66> 실란화합물(C)의 바람직한 구체예로서, γ-글리시독시프로필 트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필 트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸 디메톡시실란, γ-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸 트리에톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, 및 상기 화합물의 가수분해물, 축합물 등을 예시할 수 있다. 상기 화합물은 단독 또는 2종 이상의 혼합물이어도 좋다.

<67> 한 분자 중에 에폭시기 또는 아미노기를 갖는 실란화합물(C)은 상기 아크릴수지(A) 및 상기 화합물(B)의 합계량에 대해서 0.02~500중량%, 바람직하게는 0.5~300중량% 배합하는 것이 바람직하다. 배합량이 0.02중량% 미만인 경우에는, 도료의 경화성, 피도포물, 특히 무기재료, 금속류에 대한 부착성이 저하하는 경우가 있다. 500중량%를 초과하여 배합하는 경우에는, 도료의 기재에 대한 젖음성이 악화되는 경향이 있어, 양호한 부착성, 도막외관이 얻어지기 어렵게 되는 경향이 있다.

<68> 본 발명에 의하면, 아크릴수지(A)에 한 분자 중에 에폭시기와 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)이 배합됨으로써, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등으로의 밀착성이 비약적으로 향상되어, 이들 금속을 화성처리피막을 형성하는 공정을 거치지 않고 내식성, 내수성, 내염수성이 개선되어 향상된다.

<69> 이 특징적인 효과는 한 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)이 갖는 알콕시실란기 및/또는 실라놀기가 알루미늄합금, 마그네슘합금 등에 배향, 가수분해반응을 거쳐, 알루미늄합금(알루미늄합금 표면에 다수 존재한다고 생각되는 Al-OH), 마그네슘합금 등과 강고한 화학결합을 형성, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등의 표면에서 화학적, 전기적으로 매우 안정하고 균일한 연속층을 형성하기 때문이라고 생각된다. 더욱이, 한 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)의 에폭시기는 아크릴수지(A)가 갖는 관능기인 에폭시기, 수산기와의 사이에서 화학적, 전자적 또는 상용화에 의한 강고한 결합

을 형성하고, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등의 표면에 균일, 강인한 도막을 형성하기 때문에, 미려한 도장외관을 제공함과 아울러 도막의 내흠집성, 내후성을 향상시키고, 또한 비철금속이 외부요인에 의해 화학적, 전기적으로 부식되는 것을 방지하기 때문이라고 생각된다.

<70> 또한, 본 발명에서는 도료바인더로서 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2) 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 유화공중합하여 이루어진 아크릴계 에멀젼(A-1)을 사용할 경우, 배출되는 유기용제에 의한 환경오염을 회피할 수 있어 바람직하다.

<71> 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2) 및 그외의 불포화 단량체(a-3)로는 상술한 것을 사용할 수 있다. 그외의 불포화 단량체(a-3) 중, 특히 폴리테트라메틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트(수평균분자량이 200~2000)와 같은 특정 폴리알킬렌글리콜의 폴리(메타)아크릴레이트가 바람직하게 사용될 수 있고, 공중합된 경우에는 도막경도를 저하시키지 않으므로, 도막의 내흠집성 등의 기계적 강도를 저하시키지 않고, 내막에 내충격성, 유연성을 부여할 수 있다.

<72> 최근, 예컨대 지구온난화나 오존층의 파괴 등, 지구규모에서의 환경오염이 심각한 문제, 과제로서 부상되는 경우가 많아지고 있다. 도료나 도장의 세계에서도, 이들 과제를 해결하기 위해서 예의검토 개발이 진행되고 있다. 즉, 도료의 무용제화(분체도료, 반응성 도료), 하이솔리드(high solid)화 및 수계화 등이 이것에 해당된다.

<73> 한편으로, 도료에 요구되는 기능은 의장성(미관의 향상)이나 피도포물의 보호 등이지만, 현재의 개발상황은 만족할 만한 것은 아니다. 즉, 도료를 무용제화한 경우에는 도막형성 시에 고온에서의 베이킹이나 광조사를 필요로 하여 도장작업성이 나빠지고, 하이솔리드화한 경우에는 바인더의 분자량이 크게 저하되는 것을 수반하여, 밀착성이나 내수성 등 기본적 성능을 주로 한 도막성능이 악화된다. 또한, 수계 도료는 유럽 등의 저온지역과 달리, 특히 일본 등의 고습도지역에서는 도막의 접착성, 내구성 부족이 염려되고 있었다.

<74> 또한, 마그네슘합금, 알루미늄합금 등의 비철금속은 내식성이 나쁘기 때문에, 일반적으로 크로메이트처리 등의 화성처리가 실시되고 있다. 그러나, 크로메이트처리 등의 화성처리는 상기 처리액이 배수 중에 유입된 경우 심각한 환경오염을 일으키고, 또한 생물환경에도 중대한 영향을 미치는 것이 염려되어, 이것을 대신하는 방식피막, 처리방법이 열망되고 있지만, 아직도 충분한 것은 발견되어 있지 않다.

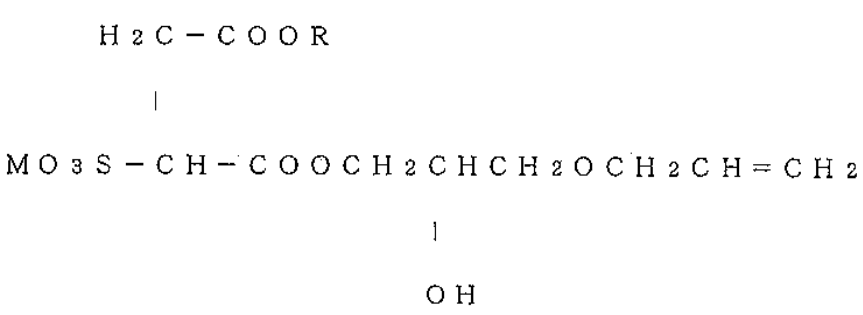
<75> 상기 아크릴계 에멀젼을 바인더로 한 경우에는, 환경이나 생태계로의 영향을 배려하면서, 밀착성, 내식성 및 내후성이 우수하고, 또 도료로서의 뛰어난 외관성을 달성할 수 있고, 특히 마그네슘합금, 알루미늄합금, 스테인레스 등의 난접착성(비철) 금속용 도료로서 바람직한 경화성 도료 조성물이 제공될 수 있다.

<76> 아크릴계 에멀젼(A-1)의 유화공중합은 수성매체 중에서 행해진다. 여기서, 수성매체란, 물을 주성분으로 하는 매체를 나타내고, 필요하면 25℃의 물에 10중량% 이상 용해되는 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로필알콜, 이소프로필알콜 등의 친수성 유기용제를 50중량% 미만의 비율로 함유하는 것도 가능하다. 또한, 물은 이온교환수인 것이 바람직하고, 25℃에서의 전도도가 500㎲/cm 이하인 것이 보다 바람직하다.

<77> 아크릴계 에멀젼(A-1)은 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하고, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 유화 공중합함으로써 제조될 수 있다.

<78> 아크릴계 에멀젼(A-1)의 유화 공중합에는 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D)가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 반응성 유화제(D)로는, 예컨대 구조식(V) 또는 구조식(VI)으로 표시되는 것을 예시할 수 있다. 상기 반응성 유화제(D)는 단독 또는 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다. 상기 반응성 유화제(D)는 아크릴계 에멀젼(A-1)을 구성하는 불포화 단량체에 대해서 0.02~30중량%, 바람직하게는 0.02~20중량%, 보다 바람직하게는 0.2~18중량%, 특히 바람직하게는 0.5~10중량% 사용하는 것이 바람직하다. 상기 반응성 유화제(D)의 사용량이 0.02중량% 미만인 경우에는, 유화중합 중에 응집이 일어나기 쉽게 되는 경향이 있다. 상기 반응성 유화제(D)의 사용량이 30중량%를 초과하는 경우에는 에멀젼 도료의 내수성, 내약품성이 악화되는 경향이 있다.

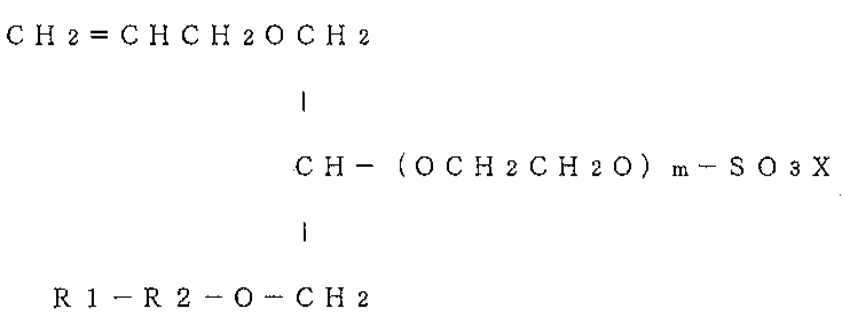
<79> 구조식(V):



<80>

<81> 여기서, R은 $C_{18}H_{36}F_1$, M은 Na 또는 NH_4를 나타낸다.

<82> 구조식(VI):



<83>

<84> 여기서, R_1은 탄소원자수 1~24개의 알킬기, R_2는 벤젠환, 또는 탄소원자수 1~24개의 알킬기, X는 Na 또는 NH_4, m은 5~50의 정수를 나타낸다.

<85> 구조식(V), (VI)중, M, X가 Na인 경우에는, 아크릴계 에멀젼(A-1)의 pH를 5~10으로 유지하고, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)의 에폭시기를 에멀젼 중에 존재시켜, 도료의 경화성, 밀착성을 향상시키는 경향이 있다. 더욱이, 마그네슘합금 등의 내식성이 나쁜 금속에 도장했을 때, 금속을 부식시키지 않고, 미려한 도장이 얻어지는 경향이 있다.

<86> 구조식(V), (VI) 중, M, X는 NH_4인 경우에는, 아크릴계 에멀젼(A-1)의 pH를 5~10으로 유지시키고, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)의 에폭시기를 에멀젼 중에 존재시켜, 도료의 경화성, 밀착성을 향상시키는 경향이 있다. 더욱이, 도료의 내수성, 내습열성 등이 비약적으로 향상, 개선되는 경향이 있다.

<87> 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)로는 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드(와코퓨어케미컬사 제품, VA-041), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로클로라이드(와코퓨어케이컬사 제품, VA-044), 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디술페이트 디하이드레이트(와코퓨어케미컬사 제품, VA-046B), 2,2'-아조비스{[1-(2-디히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드(와코퓨어케미컬사 제품, VA-060), 2,2'-아조비스[2-이미다졸린-2-일)프로판](와코퓨어케미컬사 제품, VA-061) 등이 예시될 수 있다. 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)는 단독 또는 2종류 이상의 혼합물이어도 좋다. 그 중에서도, 2,2'-아조비스[2-이미다졸린-2-일)프로판] 등의 분자 중에 황산이온, 염소이온을 갖고 있지 않은 것은 마그네슘합금, 알루미늄합금 등의 금속을 침해하지 않고, 미려한 도장외관을 형성할 수 있으므로 바람직하다. 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)는 유화공중합 시에 중합개시제로서 작용하고, 폴리머쇄 말단에 부가하여, 에멀젼 도료의 경화 시, 폴리머-폴리머 사이에서 가교반응을 촉진시켜, 에멀젼 도료의 경화성, 밀착성을 향상시키기 때문에 유효하게 작용한다.

<88> 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)는 아크릴계 에멀젼(A-1)을 구성하는 라디칼 공중합성 불포화 단량체에 대해서 0.001~30중량%, 바람직하게는 0.002~20중량%, 보다 바람직하게는 0.005~10중량% 사용하는 것이 바람직하다. 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)의 사용량이 0.001중량% 미만인 경우에는, 도료의 경화성이 불충분하게 되어, 밀착성, 방식성이 악화되므로 바람직하지 않다. 상기 이

미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)의 사용량이 30중량%를 초과하면, 에멀젼 도료의 저장안정성이 손상되는 경우가 있다.

<89> 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)의 매우 중요한 작용은 아크릴계 에멀젼(A-1)을 제조하는 전체 공정에 걸쳐서, 즉 유화중합 중부터 아크릴수지(A-1)를 꺼낼 때까지의 공정에 걸쳐서, 유화중합계의 pH를 5~10으로 유지하는 것이다. 이 기능에 의해, 유화중합을 통해서, 아크릴계 에멀젼(A-1) 중의 에폭시기를 보호하고, 도료의 가교성, 경화성을 유지, 향상시키는 기능이 있다. 동시에, 한 분자 중에 에폭시기와 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)이 배합된 경우, 상기 실란화합물(c-1)의 에폭시기, 알콕시실란기를 보호하고, 마찬가지로 도료의 밀착성, 방식성을 현저히 향상시키는 작용이 있다.

<90> 유화중합의 실시에 있어서, 상기 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 대신하여, 예컨대 과황산암모늄, 과황산칼륨 등을 사용한 경우에는 상기 관능기(에폭시기, 알콕시실란기)의 보호효과는 전부 소실되어, 결과적으로 도료의 밀착성, 가교성, 방식성은 전무하게 된다.

<91> 따라서, 아크릴계 에멀젼(A-1)을 유화중합으로 제조함에 있어서, 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하는 의의는 매우 크다. 아크릴계 에멀젼(A-1)이 예정되어 있는 기능, 성능을 발휘하는 포인트는 바로 그 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)을 사용하는 것에 있다.

<92> 아크릴계 에멀젼(A-1)은 입자지름이 1~200nm, 바람직하게는 30~180nm, 보다 바람직하게는 40~160nm인 것이 바람직하다. 입자지름이 1nm 이상이면, 에멀젼 도료의 도료점도가 적당한 정도로 유지되고, 도장작업성이 양호하게 되므로 바람직하다. 입자지름이 200nm 이하이면, 도막을 건조, 경화할 때, 에멀젼 입자끼리 충분히 융착함으로써, 도막외관, 내수성, 내약품성 효과가 얻어지므로 바람직하다.

<93> 아크릴계 에멀젼의 바람직한 제조방법의 일례를 열거하면, 수성매체(이온교환수(25℃에서의 pH=5~7이 바람직함) 중에서 pH5~10인 조건 하에서, 중합개시제로서 2,2'-아조비스[2-이미다졸린-2-일)프로판] 등의 분자 중에 황산이온, 염소이온을 갖지 않는 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여, 상기 반응성 유화제(D), 바람직하게는 술폰산암모늄염을 갖는 것, 및 필요하면 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 등의 비이온성 계면활성제를 병용하고, 중합온도 20~100℃, 바람직하게는 30~80℃에서, 수성매체 중에서 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기함유 아크릴단량체(a-2), 및 필요하면 그외의 불포화단량체(a-3)를 유화 공중합함으로써 제조할 수 있다. 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 그외의 불포화 단량체(a-3)는 상기한 것을 사용할 수 있다.

<94> 또한, 아크릴계 에멀젼(A-1)이 한 분자 중에 에폭시기와 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)의 존재 하에, 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 유화 공중합함으로써 제조되는 경우, 에멀젼 도료의 안정성, 경화성, 밀착성, 내후성, 내흠집성 등의 성능이 개선, 향상될 뿐만 아니라, 에멀젼 도료의 저장안정성이 비약적으로 향상되므로 바람직하다.

<95> 본 발명에서는, 녹방지성이나 도료의 밀착성 향상을 위해서 화성피막(크롬산크로메이트 또는 인산크로메이트)이 실시된 알루미늄합금, 마그네슘합금 등으로 도장하는 것도 가능하지만, 본래의 목적은 화성피막을 갖지 않은 알루미늄합금, 마그네슘합금 등에 직접도장하여, 상기와 동등 이상의 효과, 기능을 얻는 것이다.

<96> 크로메이트처리 등에 의한 화성처리는 상기 처리액이 배수 중에 유입된 경우 심각한 환경오염을 일으키고, 또한 생태계에도 중대한 영향을 미치는 것이 염려되기 때문에, 화성처리, 특히 크로메이트처리 등의 화성처리를 행하지 않고 도장하는 것이 이상적이고, 목표로 되고 있다.

<97> 본 발명에 의하면, 아크릴계 에멀젼(A-1)에 한 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)이 배합됨으로써, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등으로의 밀착성이 비약적으로 향상되어, 화성처리피막을 형성하는 공정을 거치지 않고 내식성, 내수성, 내염수성이 개선되어 향상된다.

<98> 이 특징적인 효과는, 한 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)이 갖는 알콕시실란기 및/또는 실라놀기가 알루미늄합금, 마그네슘합금 등으로 배향, 가수분해반응을 거쳐, 알루미늄합금(알루미늄합금 표면에 다수 존재한다고 생각되는 Al-OH), 마그네슘합금 등과 강고한 화학결합을 형성, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등의 표면에서 화학적, 전기적으로 매우 안정하고 균일한 연속층을 형성하기 때문이라고 생각된다. 더욱이, 한 분자 중에 에폭시기와 가수분해성 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)의 에폭시기는 아크릴계 에멀젼(A-1)을 구성하는 에폭시기, 수산기를 갖는 아크릴폴리머와의 사이에서 화학적, 전자적 또는 상용

화에 의한 강고한 결합을 형성하고, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등의 표면에 균일, 강인한 도막을 형성하기 때문에, 미려한 도장외관을 제공함과 아울러 도막의 내흠집성, 내후성을 향상시키고, 또한 비철금속이 외부요인에 의해 화학적, 전기적으로 부식되는 것을 방지하기 때문이라고 생각된다.

<99> 한 분자 중에 에폭시기와 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)을 아크릴계 에멀젼(A-1)의 유화중합 중에 존재시키는 방법으로서는 상기 실란화합물(c-1)을 아크릴계 에멀젼(A-1)을 구성하는 라디칼 중합성 불포화 단량체에 용해하고, 유화중합을 실시함으로써 간단하게 배합할 수 있어 바람직하다.

<100> 이 때, 상기와 같이 유화중합의 전체 공정을 통해서 pH는 5~10으로 유지하는 것이 중요하고, 이것 이외의 pH에서는 에폭시기, 알콕시실란기가 유화중합 중에 반응, 소실되기 때문에 목적으로 하는 도료의 기능을 얻지못하게 된다.

<101> 더욱이, 아크릴계 에멀젼(A-1)이 아크릴계 폴리머(E)(아크릴계 폴리머(E)로는 상기 아크릴계 폴리머(E-1) 또는 아크릴계 폴리머(E-2)가 추장됨)의 존재 하에, 수성매체 중에서, 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 유화 공중합하여 얻을 경우, 도료의 유동조절이 용이하게 되고, 미려하고, 결점이 없는 도장을 실현할 수 있는 경향이 있어 바람직하다. 또한, 도료의 내수성, 내약품성, 내흠집성이 향상되는 효과가 나타난다.

<102> 아크릴계 폴리머(E)는 아크릴계 에멀젼(A-1) 중에, 0.05~99중량%, 바람직하게는 0.2~80중량%, 보다 바람직하게는 2~50중량% 배합하는 것이 바람직하다. 아크릴계 폴리머(E)의 배합량이 0.05중량% 미만인 경우에는 현저한 개선효과가 나타나지 않는 경우가 있다. 아크릴계 폴리머(E)의 배합량이 99중량%를 초과하는 경우에는, 도료의 성막성이 악화되는 경향이 있어, 균일한 도막이 형성되지 않는 경우가 있다.

<103> 아크릴계 폴리머(E)의 입자지름은 5~150nm, 바람직하게는 5~120nm, 보다 바람직하게는 10~120nm인 것이 좋다. 아크릴계 폴리머(E)의 입자지름이 5nm 미만인 경우에는 현저한 개선효과가 나타나지 않는 경우가 있다. 아크릴계 폴리머(E)의 입자지름이 150nm를 초과하는 경우에는 도막이 균일하게 형성되지 않는 경향이 있다.

<104> 아크릴계 폴리머는, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트 등의 (메타)아크릴레이트의 (플루오로)알킬에스테르 단량체, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 카르복실기 함유 불포화단량체(a-4) 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 라디칼 공중합에 의해 고분자화한 것 등이 예시될 수 있다. 라디칼 공중합의 방법은 용액중합, 유화중합, 현탁중합, 블럭중합 등에 의해 가능하며, 또한 아크릴계 폴리머의 형태는 액상, 입자상, 블럭상 중 어느 것이어도 좋다. 본 발명에서는, 특히 유화중합에 의해 에멀젼으로 제조함으로써, 취급성이 좋아지고, 아크릴계 에멀젼(A-1)이 배합된 도료의 경화성, 외관 등이 우수한 것으로 되므로 바람직하다.

<105> 더욱이, 아크릴계 에멀젼(A-1)이 아크릴계 폴리머(E)(아크릴계 폴리머(E)로는 후술하는 아크릴계 폴리머(E-1) 또는 아크릴계 폴리머(E-2)가 추장됨), 및 한 분자 중에 에폭시기와 알콕시실란기를 갖는 실란화합물(c-1)의 존재 하에, 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 수산기 함유 아크릴단량체(a-2), 및 필요하면 그외의 불포화 단량체(a-3)를 유화 공중합하여 얻어진 것인 경우, 도료의 유동조절이 용이하게 되고, 미려하고, 결점이 없는 도장을 실현할 수 있는 경향이 있어 바람직하다. 또한, 도료의 경화성, 알루미늄합금, 마그네슘합금 등 난접착성 금속류로의 밀착성, 내수성, 내약품성, 내흠집성이 향상되는 효과가 나타난다.

<106> 아크릴계 폴리머(E)는 수성매체 중에서, 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 카르복실기 함유 불포화 단량체(a-4)(단, (a-1)의 몰수≤(a-4)인 몰수)를 유화공중합하여 제조된 것이 바람직하다(아크릴계 폴리머(E-1)).

<107> 아크릴계 폴리머(E-1)의 유화중합에 의한 제조방법의 일례를 나타내면, 수성매체(이온교환수(25℃에서의 전도도가 500㎲/cm 이하인 것이 바람직함) 중에서, 중합개시제로서 2,2'-아조비스[2-이미다졸린-2-일)프로판] 등의 분자 중에 황산이온, 염소이온을 갖고 있지 않은 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여, 상기 반응성 유화제(D), 바람직하게는 술폰산암모늄염을 갖는 것, 및 필요하면 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르 등의 비이온성 계면활성제를 병용하여, 중합온도 20~100℃에서 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 카르

복실기 함유 불포화 단량체(a-4), 및 필요하면 그외의 불포화단량체(a-3)를 유화 공중합함으로써 제조할 수 있다. 유화공중합에 의해 제조된 아크릴계 폴리머(E-1)의 pH(25℃)는 5.0~10.0, 바람직하게는 6.0~9.5, 보다 바람직하게는 6.5~8.5인 것이 좋다. 아크릴계 폴리머(E-1)의 pH가 5.0 이상이면 다음 공정의 아크릴계 에멀젼 제조 공정에서의 유화공중합에서 라디칼 중합성 불포화 단량체와의 그래프트중합을 형성하는 아크릴계 에멀젼을 제조하는 것이 용이하게 되므로 바람직하다. 아크릴계 폴리머(E-1)의 pH가 10.0 이하이면, 다음 공정의 유화공중합에서 중합률이 충분히 높아, 미반응 모노머가 다량으로 잔존하는 문제는 발생하지 않으므로 바람직하다.

<108> 아크릴계 폴리머(E-1)는, 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여 유화중합하는 것으로, 에멀젼 도료의 안정성, 경화성, 피도포물의 방식성이 우수게 되므로 바람직하다.

<109> 더욱이, 아크릴계 폴리머(E-1)는, 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1), 카르복실기 함유 불포화 단량체(a-4)(단, (a-1)의 몰수≤(a-4)의 몰수)를 유화중합하여 제조하는 것으로, 상기 효과에 부가하여, 에멀젼 도료의 내용제성, 내흠집성, 내후성 등 제성능이 비약적으로 향상되므로 바람직하다. 또한, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)의 몰수≤카르복실기 함유 불포화 단량체(a-4)의 몰수의 관계를 만족시킴으로써, 아크릴계 폴리머(E-1)는 충분히 가교된 폴리머 입자를 형성하여, 아크릴계 에멀젼을 배합한 도료의 내수성, 내약품성, 내흠집성이 향상되므로 바람직하고, 다음 공정의 아크릴계 에멀젼 제조공정에서 실시되는 유화중합 시에, 상기 아크릴계 폴리머(E-1)(가교입자)가 라디칼 중합성 불포화 단량체와의 사이에서 상호 반응하여, 그래프트 구조를 형성하고, 아크릴계 에멀젼을 형성하는 아크릴계 폴리머 입자가 안정하고, 분리되지 않는 강고한 것으로 되므로 바람직하고, 또한 에멀젼 도료의 내흠집성, 밀착성, 내후성이 향상되는 경향이 있다.

<110> 또한, 아크릴계 폴리머(E)는 수성매체 중에서 분자 중에 불포화 이중결합을 갖는 반응성 유화제(D), 이미다졸기 및/또는 이미다졸린기 함유 중합개시제(b-3)를 사용하여 분자 중에 2개 이상의 불포화 이중결합을 갖는 화합물을 함유하는 불포화 단량체(바람직하게는, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)를 함유)가 유화공중합하여 이루어진 아크릴계 폴리머(E-2)일 때, 도료의 밀착성이 향상되고, 도막의 내충격성, 내굴곡성 등의 기계적 성질이 현저하게 개선되는 경향이 있다.

<111> 분자 중에 2개 이상의 불포화 이중결합을 갖는 화합물로는 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에티렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메티롤프로판 트리메타크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리메타크릴레이트, 이소시아누르산의 에틸렌옥시드변성 디아크릴레이트, 이소시아누르산의 에틸렌옥시드변성 트리아크릴레이트, 이소시아누르산의 에틸렌옥시드변성 디메타크릴레이트, 이소시아누르산의 에틸렌옥시드변성 트리메타크릴레이트, 폴리우레탄 디아크릴레이트, 폴리에스테르 디아크릴레이트, 에폭시 디아크릴레이트, 디비닐벤젠 등의 분자 중에 아크릴성 불포화 이중결합 및/또는 에틸렌성 불포화 이중결합을 2개 이상 갖는 불포화 단량체, 올리고머, 폴리머류를 예시할 수 있다. 상기 분자 중에 2개 이상의 불포화 이중결합을 갖는 화합물은 단독 또는 2개 이상의 혼합물이어도 좋다.

<112> 아크릴계 폴리머(E-1)는 분자 중에 2개 이상의 불포화 이중결합을 갖는 화합물과 아울러, 에폭시기 함유 아크릴단량체(a-1)가 공중합되어 있는 것이 바람직하고, 도막형성 시 아크릴계 에멀젼(A-1)과 일체로 되어 도막의 강인성을 향상시키는 경향이 있다.

<113> 또한, 아크릴계 폴리머(E-1)는 pH5~10에서 유화중합되는 것이 바람직하고, 아크릴계 에멀젼(A-1)의 제조 시에 아크릴계 에멀젼(A-1)의 관능기가 보호되고, 도료의 경화성, 밀착성이 향상되는 경향이 있다.

<114> 또한, 아크릴계 폴리머(E-1)의 유리전이온도를 높이거나 낮추는 것으로 도막에 강인성이나 강도, 경도를 부여할 수 있다. 또한, 아크릴계 에멀젼(A-1)과 굴절률차를 줌으로써, 무광도막을 형성하거나, 휘도나 선영성이 우수한 도막을 형성할 수 있게 된다.

<115> 본 발명의 도료 조성물에 대해서, 상기 성분외에 톨루엔, 자일렌, 초산부틸, 메틸이소부틸케톤 등의 유기용제, 이산화티탄, 탄산칼슘, 카본블랙 등의 안료, 안료분산제, 소포제, 침전방지제, 레벨링제 등의 도료첨가제 등 도료에 일반적으로 배합되는 것을 배합함으로써, 도료로 할 수 있다.

<116> 도료의 도장방법으로는, 분무도장, 롤코트도장 및 정전도장 등의 일반적인 도장방법을 적용할 수 있다.

<117> 본 발명의 도료가 적용될 수 있는 피복물로는, 예컨대 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔수지(ABS), 폴리스티렌수

지(PS), 폴리페닐렌술피드(PPS), 아크릴수지 등의 플라스틱류나, 철, 알루미늄, 마그네슘, 티탄 등의 금속류, 합금, 모르타르 및 석면시멘트 등의 무기건재 등을 예시할 수 있다.

실 시 예

<118> 이하에 실시예에 의해서 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 특별히 단정하지 않으면 숫자는 중량부를, 비율은 중량%를 나타낸다.

<119> 실시예 1

<120> 교반장치, 온도계, 질소가스 도입관을 구비한 2L 4구 플라스크에 자일렌(XYL)/프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PM)(=70/30) 393.2g을 주입하고, 90℃로 승온하였다. 1L 비이커에 메틸 메타크릴레이트(MMA)/n-부틸 메타크릴레이트 (BMA)/n-부틸 아크릴레이트(BA)/글리시딜 메타크릴레이트(GMA)/2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA)(=32/20 /20/20/8) 500g, n-도데실메르캅탄(DM) 1g, α,α-아조비스 이소부티로니트릴 (AIBN) 5g을 주입하고, 균일하게 될때까지 교반하여 모노머 혼합액을 얻었다. 적하 펌프(정류량 펌프)를 사용하여, 모노머 혼합액을 플라스크 내로 4시간 걸쳐 적하하였다. 적하종료 후, 1시간 중합을 계속하고, 1시간마다 3회로 나누어 XYL 100g, AIBN 0.8g의 혼합슬러리를 첨가하였다. 그 후, 1시간 더 중합을 계속하여, 아크릴수지(A-1)를 제조하였다. (A-1)의 고형분은 50%, 에폭시 당량은 710, 수산기가는 34.5mgKOH, 수평균분자량은 22000이었다.

<121> 아크릴수지(A-1)에 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페닐(TAP) 0.5중량% 배합하여, 실시예 1의 경화성 도료 조성물을 제조하였다.

<122> 더욱이, 이것을 톨루엔/자일렌/아논/초산부틸/노르말부탄올(=20/20/20/20 /20)의 혼합용제를 사용하여, 포드컵(Ford cup) No.4에서의 점도가 13초(25℃)가 되도록 희석하여, 실시예 1의 경화성 도료 조성물을 사용한 시험용 도료(1)를 제조하였다.

<123> 실시예 2

<124> 교반장치, 온도계, 질소가스 도입관을 구비한 2L 4구 플라스크에 톨루엔(TOL)/γ-부티로락톤(=70/30) 370g, 「아론 마크로머 AA-6」(메틸 메타크릴레이트 마크로머(45% 톨루엔 용액), 도아고세이사 제품) 44.5g을 주입하고, 90℃로 승온하였다. 1L 비이커에 MMA/BA/GMA/HEMA(단, MMA/BA/GMA/HEMA/「아론 마크로머 AA-6」(아론 마크로머 AA-6 고형분으로서의 비율)=61/5/15/15/4로 함) 480g, AIBN 5.0g을 주입하고, 균일하게 될때까지 교반하여 모노머 혼합액을 얻었다. 적하 펌프(정류량 펌프)을 사용하여, 모노머 혼합액을 플라스크 내로 4시간에 걸쳐 적하하였다. 적하종료 후, 1시간 중합을 계속하고, 1시간마다 3회로 나누어 TOL 15g, AIBN 1.0g의 혼합슬러리를 첨가하였다. 그 후, 1시간 더 중합을 계속하고, 아크릴수지(A-2)를 제조하였다. (A-2)의 고형분은 48%, 에폭시 당량은 946, 수산기가는 64.7mgKOH, 수평균분자량은 10000이었다.

<125> 아크릴수지(A-2)에 「제파민 EDR-148」(썬테크노케미컬사 제품) 5중량% 배합하고, 실시예 2의 경화성 도료 조성물을 제조하였다.

<126> 또한, 이것을 톨루엔/자일렌/아논/초산부틸/노르말부탄올(=20/20/20/20/20)의 혼합용제를 사용하여, 포드컵 No.4에서의 점도가 13초(℃)가 되도록 희석하여 실시예 2의 경화성 도료 조성물을 사용한 시험용 도료(2)를 제조하였다.

<127> 실시예 3

<128> 아크릴수지(A-2)에 「SH-6040」(γ-글리시독시 프로필 트리메톡시실란, 도레이·다우코닝·실리콘사 제품)을 25중량%, 「큐어졸 2E4MZ」을 0.25중량% 배합하고, 실시예 3의 경화성 도료 조성물을 제조하였다.

<129> 또한, 이것을 톨루엔/자일렌/아논/초산부틸/노르말부탄올(=20/20/20/20/20)의 혼합용제를 사용하여, 포드컵 No.4에서의 점도가 13초(25℃)가 되도록 희석하여 실시예 3의 경화성 도료 조성물을 사용한 시험용 도료(3)를 제조하였다.

<130> 실시예 4

<131> 아크릴수지(A-2)에 「SH-6040」을 25중량%, 「큐어졸 2E4MZ」을 0.25중량%, 「"코탁스" MR-409」(고형분 55%, 산가 53mgKOH, 염기가 36mgKOH, 수평균분자량 5000의 아크릴수지, 도레이사 제품)을 5중량% 배합하고, 실시예 4의 경화성 도료 조성물을 제조하였다.

<132> 또한, 이것을 톨루엔/자일렌/아논/초산부틸/노르말부탄올(=20/20/20/20/20)의 혼합용제를 사용하여, 포드컵

No.4에서의 점도가 13초(25℃)가 되도록 희석하여 실시예 4의 경화성 도료 조성물을 사용한 시험용 도료(4)를 제조하였다.

<133> 실시예 5

<134> i) 2L 4구 플라스크에 이온교환수(PW)(전도도 0.5㎲/cm(25℃)) 574g, 「라테물 S-180A」(구조식(VI)에 해당하는 반응성 유화제, 카오사 제품) 35.7g, 「VA-061」(2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)]프로판, 와코퓨어케미컬사 제품의 이미다졸린기 함유 중합개시제) 0.25g, MMA/「SIPOMER β-CEA」(β-카르복시에틸아크릴레이트, 로메·프란사 제품)/GMA(=MMA/「SIPOMER β-CEA」/GMA (=92.5/5.0/2.5)([GMA](GMA의 몰수)/[β-CEA](β-CEA의 몰수)=1/1.7) 100g을 주입하고, 70℃로 승온하였다. 70℃에서 2시간 유화중합을 행하고, 아크릴계 폴리머(E-1-1)를 얻었다.

<135> ii) 적하조 1에 MMA/BA/「블렘머 GH」(글리시딜 메타크릴레이트(전자 그레이드), 니폰유시사 제품)/HEMA(=MMA/BA/GMA/HEMA(=55/20/15/10) 400g, 「SH-6040」 60g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하였다.

<136> iii) 적하조 2에 「VA-601」 0.8g, PW 80g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하였다.

<137> iv) i)에서 얻어진 아크릴계 폴리머(E-1-1)에 적하조 1, 적하조 2로부터, 각 용액을 플라스크 내로 2시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하종료 후, 2시간, 70℃에서 유화중합을 더 행하여 실시예 5의 아크릴계 에멀젼(1)을 제조하였다.

<138> 아크릴계 에멀젼(1)은 고형분 45%, 점도 250mPa·s/25℃, pH는 8.2, 입자지름 145nm이었다.

<139> 아크릴계 에멀젼(1)에, 막형성 보조제인 「다와놀 DPnB」(디프로필렌글리콜모노부틸에테르, 다우케미컬니폰사 제품) 10중량%, γ-부티로락톤(GBL) 0.5중량%를 첨가하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서 점도(25℃)가 15초가 되도록 조정하여, 실시예 5의 아크릴계 에멀젼(1)을 사용한 도장시험용 에멀젼 도료(5)를 제조하였다.

<140> 실시예 6

<141> i) 2L 4구 플라스크에 PW(전도도 0.1㎲/cm(25℃)) 292g, 「아데카 리아소브 SE-1025A」(α-술포-ω-(1-노닐페녹시)메틸-2-(2-프로페닐옥시)에톡시-폴리(옥시-1,2-에탄디일)의 암모늄염, 구조식(VI)의 반응성 유화제, 아사이 덴카고교사 제품) 2.5g을 주입하고 교반하였다.

<142> BA/「블렘머 GH」/트리메티롤프로판트리아크릴레이트(TMPTA)(=94/5/1) 50g에 「사놀 LS-2626」(1-[2-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시]에틸]-4-[3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, pKb=12의 HALS, 산쿄사 제품) 1g을 용해하여 모노머 용액을 제조하였다.

<143> 균일화기(유화기)에 PW(25℃) 50g, 「아데카 리아소브 SE-1025A」 5.5g, 「VA-061」 0.1g, 및 상기 모노머 용액의 전체량을 주입하고, 회전수를 5000회전으로 하여, 25℃에서 10분간 유화를 행하여 모노머 에멀젼 1을 얻었다.

<144> 모노머 에멀젼 1의 전체량을 플라스크에 주입하고, 70℃에서 150분간 유화중합을 행하여 아크릴계 모노머(E-2-1)를 얻었다. 아크릴계 폴리머(E-2-1)의 입자지름은 50nm, pH=7.3이었다.

<145> ii) MMA/BMA/BA/「블렘머 GH」/HEMA/「블렘머 PDT-650」(폴리테트라메틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 니폰유시사 제품)(=55/5/10/15/10/5) 450g에 「사놀 LS-2626」 9g을 용해하고, 「SH-6040」 50g을 더 가하여 균일한 용액으로 하였다.

<146> 균일화기에 PW(25℃) 450g, 「VA-061」 2.5g을 주입하고 교반하여 「VA-061」을 용해하였다. 계속하여, 상기 용액의 전체량, 「아데카 리아소브 SE-1025A」 37g 및 「에멀겐 1135S-70」(비이온성 계면활성제, 카오사 제품) 2.0g을 가하고, 회전수를 5000회전으로 하여, 25℃에서 10분간 유화를 행하여 모노머 에멀젼 2를 얻었다.

<147> 모노머 에멀젼 2를 플라스크 내에 3시간에 걸쳐 적하하고, 적하종료 후 2시간 70℃에서 더 유화중합, 숙성반응을 행하여 아크릴계 에멀젼(A-2)을 제조하였다.

<148> 아크릴계 에멀젼(A-2)은 고형분 40%, 점도 600mPa·s, 입자지름 98nm, pH는 7.2이었다.

<149> 아크릴계 에멀젼(A-2)에 65℃에서 용해한 「사피놀 104」(2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 계면활성제(소포제), 에어프로덕트사 제품) 2중량%, 및 막형성제로서 「다와놀 TPnB」(트리프로필렌글리콜모노 n-부틸에테르, 다우케미컬사 제품) 10중량%를 배합하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서의 점도가 15초/25℃가 되도록 조정하

여, 도장시험용 에멀젼 도료(6)를 제조하였다.

<150> 실시예 7

<151> i) 스테인레스제 용기에 PW(전도도 0.1㎲/cm(25℃)) 796g, 「VA-601」4.0g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하여 개시제 수용액을 얻었다.

<152> ii) 5L 4구 플라스크에 PW 808g, 「아데카 리아소브 SE-1025A」128g을 주입하고, 교반하였다.

<153> iii) 스테인레스제 용기에 BA/「블렘머 GH」/TMPTA/「사놀 LS-2626 」(=92.5/5.0/0.5/2.0) 160g을 주입하고, 균일한 용액으로 될때가지 교반하여 모노머용액 1을 얻었다.

<154> iv) 모노머용액 1을 플라스크에 주입하고, 교반하였다. 계속하여, 승온을 개시하고, 60℃에서 상기 개시제 수용액의 20%를 첨가하고, 68℃까지 더 승온하였다. 68℃에서 150분간 유화중합을 행하여 아크릴계 폴리머(E-2-2)를 얻었다. 아크릴계 폴리머(E-2-2)의 입자지름은 30nm, pH는 7.1이었다.

<155> v) 스테인레스제 용기에 MMA/BA/HEMA/「블렘머 GH」/「SH-6040」/「블렘머 PDT-650」/「사놀 LS-2626」(=41.9/12.6/11.1/16.7/8.9/6.7/2.1) 1440g을 주입하고, 균일한 용액으로 될때까지 교반하여 모노머용액 2를 얻었다.

<156> vi) 유화기에 PW 720g, 「아데카 리아소브 SE-1025A」64g을 주입하고, 계속하여 모노머용액 2를 주입하고, 25℃, 5000회전으로 10분간 유화하여 모노머에멀젼 1을 얻었다.

<157> vii) 중합온도를 68℃로 유지하고, 모노머에멀젼 1을 4시간에 걸쳐서 개시제 수용액의 나머지 80%를 5시간에 걸쳐서 플라스크 내로 적하하였다.

<158> viii) 적하종료 후, 68℃에서 1시간 더 숙성반응을 행하여 아크릴계 에멀젼(A-3)을 제조하였다.

<159> 아크릴계 에멀젼(A-3)은 고형분 40%, 점도 800mPa·s, 입자지름 92nm, pH는 7.2이었다.

<160> 아크릴계 에멀젼(A-3)에 65℃에서 용해한 「사피놀 104」 2중량%, 및 막형성제로서 「다와놀 TPnB」 10중량%를 배합하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서의 점도가 15초/25℃가 되도록 조정하여, 도장시험용 에멀젼 도료(7-1)를 제조하였다.

<161> 아크릴계 에멀젼(A-3)에 65℃에서 용해한 「사피놀 104」 2중량%, 및 막형성제로서 「다와놀 TPnB」 10중량%를 배합하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서의 점도가 50초/25℃가 되도록 조정하여, 도장시험용 에멀젼 도료(7-2)를 제조하였다.

<162> 실시예 8

<163> i) 스테인레스제 용기에 PW(전도도 0.1㎲/cm(25℃)) 796g, 「VA-061」4.0g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하여 개시제 수용액을 얻었다.

<164> ii) 5L 4구 플라스크에 PW 808g, 「아데카 리아소브 SE-1025A」128g을 주입하고, 교반하였다.

<165> iii) 스테인레스제 용기에 MMA/「블렘머 GH」/TMPTA/「사놀 LS-2626 」(=92.5/5.0/0.5/2.0) 160g을 주입하고, 균일한 용액으로 될때가지 교반하여 모노머용액 1을 얻었다.

<166> iv) 모노머용액 1을 플라스크에 주입하고, 교반하였다. 계속하여, 승온을 개시하고, 60℃에서 상기 개시제 수용액의 20%를 첨가하고, 68℃까지 더 승온하였다. 68℃에서 150분간 유화중합을 행하여 아크릴계 폴리머(E-2-3)를 얻었다. 아크릴계 폴리머(E-2-3)의 입자지름은 25nm, pH는 7.2이었다.

<167> v) 스테인레스제 용기에 MMA/BA/HEMA/「블렘머 GH」/「SH-6040」/「블렘머 PDT-650」/「사놀 LS-2626」(=46.9/12.6/11.1/16.7/8.9/2.0/2.1) 1440g을 주입하고,균일한 용액으로 될때까지 교반하여 모노머용액 2를 얻었다.

<168> vi) 유화기에 PW 720g, 「아데카 리아소브 SE-1025A」64g을 주입하고, 계속하여 모노머용액 2를 주입하였다. 25℃, 5000회전으로 10분간 유화하여 모노머에멀젼 2를 얻었다.

<169> vii) 중합온도를 68℃로 유지하고, 모노머에멀젼 2를 4시간에 걸쳐서, 개시제 수용액의 나머지 80%를 5시간에 걸쳐서 플라스크 내로 적하하였다.

<170> viii) 적하종료 후, 68℃에서 1시간 더 숙성반응을 행하여 아크릴계 에멀젼(A-4)을 제조하였다.

<171> 아크릴계 에멀젼(A-4)은 고형분 40%, 점도 1200mPa·s, 입자지름 88nm, pH는 7.2이었다.

<172> 아크릴계 에멀젼(A-4)에 65℃에서 용해한 「사피놀 104」 2중량%, 및 막형성제로서 「다와놀 TPnB」 10중량%를 배합하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서의 점도가 15초/25℃가 되도록 조정하여, 도장시험용 에멀젼 도료(8-1)를 제조하였다.

<173> 아크릴계 에멀젼(A-4)에 65℃에서 용해한 「사피놀 104」 2중량%, 및 막형성제로서 「다와놀 TPnB」 10중량%를 배합하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서의 점도가 50초/25℃가 되도록 조정하여, 도장시험용 에멀젼 도료(8-2)를 제조하였다.

<174> 실시예 9

<175> i) 2L 4구 플라스크에 PW(전도도 1.0㎲/cm(25℃)) 800g, 「라테물 S-180」(구조식(V)의 반응성 유화제, 카오사 제품) 35.7g, 「VA-061」 0.25g, MMA/BA/GMA/HEMA(=65/10/15/10) 50g을 주입하고 80℃로 승온하였다.

<176> 80℃에서 30분간 유화중합을 행하였다.

<177> ii) 적하조 1에 MMA/BA/GMA/HEMA(=65/10/15/10) 450g, 「SH-6040」 75g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하였다.

<178> iii) 적하조 2에 「VA-061」 1.0g, PW 100g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하였다.

<179> iv) 적하조 1, 적하조 2로부터, 각 용액을 플라스크 내로 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하종료 후, 2시간, 80℃에서 유화중합을 더 행하여 실시예 9의 아크릴계 에멀젼(A-5)을 제조하였다.

<180> 아크릴계 에멀젼(A-5)은 고형분 40%, 점도 120mPa·s, pH는 8.0, 에멀젼 중에 황산이온은 함유되어 있지 않았다.

<181> 아크릴계 에멀젼(A-5)에, 막형성 보조제로서 γ-부티로락톤(GBL) 15중량%를 첨가하고, 이온교환수를 더 가하여 포드컵 No.4에서 점도(25℃)가 15초가 되도록 조정하여, 시험용 에멀젼 도료(9)를 제조하였다.

<182> 비교예 1

<183> 실시예 3에 있어서 아크릴수지(A-2)의 모노머 조성을 MMA/BA/GMA/「아론 마크로머 AA-6」(아론 마크로머 AA-6 고형분으로서의 비율)=61/20/15/4로 한 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 비교예 1의 경화성 도료 조성물을 제조하였다.

<184> 또한, 이것을 톨루엔/자일렌/아논/초산부틸/노르말부탄올(=20/20/20/20/20)의 혼합액제를 사용하여, 포드컵 No.4에서의 점도(25℃)가 13초가 되도록 조정하여, 비교예 1의 경화성 도료 조성물을 사용한 시험용 도료(10)를 제조하였다.

<185> 비교예 2

<186> i) 2L 4구 플라스크에 PW 800g, 「라테물 S-180」 35.7g, 과황산암모늄 0.25g, MMA/BA/GMA/HEMA(=65/10/15/10) 50g을 주입하고 80℃로 승온하였다.

<187> 80℃에서 30분간 유화중합을 행하였다.

<188> ii) 적하조 1에 MMA/BA/GMA/HEMA(=65/10/15/10) 450g, 「SH-6040」 75g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하였다.

<189> iii) 적하조 2에 과황산암모늄 1.0g, PW 100g을 주입하고, 교반하여 균일한 용액으로 하였다.

<190> iv) 적하조 1, 적하조 2로부터, 각 용액을 플라스크 내로 3시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하종료 후, 2시간, 80℃에서 유화중합을 더 행하여 비교예 2의 아크릴계 에멀젼(A-6)을 제조하였다.

<191> 아크릴계 에멀젼(A-6)은 고형분 40%, 점도 180mPa·s, pH는 3.8이었다.

<192> 아크릴계 에멀젼(A-6)을 암모니아수로 pH가 8.0이 되도록 중화한 후, 막형성 보조제로서 GBL 15중량%를 첨가하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서 점도(25℃)가 15초가 되도록 조정하여, 비교예의 에멀젼 도료(11)를 제조하였다.

<193> 비교예 3

<194> 실시예 6에 있어서, 「VA-061」를 과황산암모늄으로 변경한 것 이외는 실시예 6과 동일하게 하여 비교예 3의 아크릴계 에멀젼(A-7)을 제조하였다.

<195> 아크릴계 에멀젼(A-7)은 고형분 40%, 점도 500mPa·s, pH 4.2이었다.

<196> 아크릴계 에멀젼(A-7)을 암모니아수로 pH가 8.0이 되도록 중화하여, 막형성 보조제로서 「다와놀 DPnB」 10중량%를 첨가하고, PW를 더 가하여 포드컵 No.4에서의 점도(25℃)가 15초가 되도록 조정하여, 비교예의 에멀젼 도료(12)를 제조하였다.

<197> 실시예 1~비교예 3에서 얻어진 도료(1)~도료(12)를 사용하여, 도막의 성능평가를 행하였다. 이하에 시험방법, 결과를 나타낸다.

<198> 시험 1

<199> [시험용 도장판의 제작]

<200> 도료(1), 도료(2), 도료(4), 도료(10)을 사용하여, 시험용 도장판을 제작하였다.

<201> [부착성 및 내수성 시험용 도장판의 제작]

<202> (1) 각 도료를 PPS판에 도막두께가 30㎛가 되도록 분무도장하고, 120℃에서 30분간 베이킹을 행하였다. 또한, 실온에서 3일간 건조하여 부착성 시험용 도장판으로 하였다.

<203> (2) 틱소몰딩(thixomolding) 성형된 AZ91D 마그네슘합금판(판두께 2㎜)을 배럴연마한 후, 0.5% NaOH 수용액으로 탈지하고, 통상의 방법에 따라 크로메이트 화성처리하고, 이것에 도료를 도막두께가 15㎛가 되도록 분무도장하고, 160℃에서 20분간 베이킹을 행하였다. 또한, 실온에서 3일간 건조하여 부착성 및 내수성 시험용 도장판으로 하였다.

<204> 시험방법, 평가방법을 다음에 나타낸다. 또한, 시험결과를 표1에 나타내었다.

<205> 1. 부착성: JIS K 5400 부착성(크로스컷법)에 따른 시험을 행하였다. 100/100을 합격으로 하였다.

<206> 2. 내수성: 시험용 도장판을 50℃ 이온교환수 중에 48시간 방치한 후, 실온에서 1일간 건조하였다. 외관을 판정한 후, 부착성 시험을 행하였다. 외관평가는 블리스터, 백화 등 외관변화가 없는 경우를 합격으로 하였다. 도막 착색은 CR-331(미놀타사 제품)에 의해 ΔE를 측정하고, 2 이하를 합격으로 하였다. 부착성(내수 후 2차 밀착성)은 100/100을 합격으로 하였다.

표 1

<207> 도막의 시험결과

평가항목			도료 1 (실시예 1)	도료 2 (실시예 2)	도료 4 (실시예 4)	도료 10 (비교예 1)
PPS판	부착성		100/100	100/100	100/100	40/100
	내수성	외 관	합격	합격	합격	합격
		착 색	합격	합격	합격	백화
		부착성	합격	합격	합격	0/100
AZ91D판	부착성		100/100	100/100	100/100	0/100
	내수성	외 관	합격	합격	합격	합격
		착 색	합격	합격	합격	블리스터
		부착성	100/100	100/100	100/100	0/100

<208> 시험 2

<209> [시험용 도장판의 제작]

<210> 도료(2), 도료(4), 도료(10)을 사용하여, 각종 시험을 행하였다. 시험방법, 평가방법을 하기에, 시험결과를 표2에 나타낸다.

<211> [시험용 도장판의 제작] 프레스 단조성형된 AZ31 마그네슘합금판(판두께 2㎜)을 헤어라인가공하고, 0.5% NaOH 수용액으로 탈지한 후, 도료(3), 도료(4), 도료(10)를 도막두께가 15㎛가 되도록 분무도장하고, 160℃에서 20분

간 베이킹하였다.

<212> [도막의 평가방법]

<213> [도막외관] 베이킹 후의 도막외관을 목시로 판정하였다. 도막이 균일하고, 크레이터, 크랙, 광택불균일이 없는 것을 합격(양호)으로 하였다.

<214> [밀착성] JIS K 5400에 준하여, 크로스컷 박리법으로 실시하였다. 100/100을 합격, 그 이외는 불합격으로 하였다.

<215> [도막경도] JIS K 5400에 준하여, 연필스크래치 경도에 의해, 도막의 흠집을 판정하였다. 도막경도 2H 이상을 합격으로 하였다.

<216> [내수성] 도장물을 50℃ 온수 중에 10일간 침지 후, 도막외관을 판정하였다. 광택,블리스터, 백화, 박리가 없는 것을 합격(양호)으로 하였다.

<217> [염수분무시험] JIS K 5400에 준하여, 염수분무시험기를 사용하여 100시간 시험을 실시하였다. 절단부에 녹발생이 없고, 도막에 블리스터, 박리, 변색이 없는 것을 합격(이상없음)으로 하였다.

표 2

<218> 도막의 시험결과

평가항목		도료 3 (실시예 3)	도료 4 (실시예 4)	도료 10 (비교예 1)
도막외관		합격	합격	합격
말칙성		100/100	100/100	0/100
도막경도		5H	3H	F
내수성		합격	합격	블리스터, 백화
염수분무성	외관	합격	합격	전면에 녹발생
	밀착성	100/100	100/100	0/100

<219> 시험 3

<220> 도료(5), 도료(6), 도료(7-1), 도료(8-1), 도료(9), 도료(11), 도료(12)를 사용하여, 각종 시험을 행하였다. 시험방법, 평가방법을 하기에, 시험결과를 표 3에 나타낸다.

<221> [시험용 도장판의 제작] JIS A-1100, 3004, 5052의 각 알루미늄판(두께 1㎜)을 「파인클리너 315」(니폰 파카라이징사의 탈지제) 3% 수용액을 사용하여 60℃에서 5분간 탈지한 후, 수세, 풍건하여, 각 도료를 도막두께가 20㎛이 되도록 분무도장하고, 230℃에서 1분간 베이킹을 행하였다.

<222> [도막의 평가방법]

<223> [도막외관] 베이킹 후의 도막외관을 목시로 판정하였다. 도막이 균일하고, 크레이터, 크랙, 광택불균일이 없는 것을 합격(양호)으로 하였다.

<224> [밀착성] JIS K 5400에 준하여, 크로스컷 박리법으로 실시하였다. 100/100을 합격, 그 이외는 불합격으로 하였다.

<225> [도막경도] JIS K 5400에 준하여, 연필스크래치 경도에 의해, 도막의 흠집을 판정하였다. 도막경도 F 이상을 합격으로 하였다.

<226> [내수성] 도장물을 50℃ 온수 중에서 10일간 침지 후, 도막외관을 판정하였다. 광택, 블리스터, 백화, 박리가 없는 것을 합격(양호)으로 하였다.

<227> [내습열성] 도장물을 50℃, 98%RH 분위기 하에 1000시간 노출시킨 후, 도막외관을 판정하였다. 광택, 블리스터, 백화, 박리가 없는 것을 합격으로 하였다.

<228> [염수분무시험] JIS K 5400에 준하여, 염수분무시험기를 사용하여 1000시간 시험을 실시하였다. 절단부에 녹발생이 없고, 도막에 블리스터, 박리, 변색이 없는 것을 합격(이상없음)으로 하였다.

<229> 시험 4

<230> 도료(7-2), 도료(8-2)를 사용하여, 롤코트 도장기로의 도장작업성을 시험하였다. 본 도장방법은 알루미늄합금이나 철판의 코일코팅에 적용되는 방법이다.

<231> 도료(7-2), 도료(8-2)도 양호한 픽업성, 도장성, 막두께 조절성(1㎛~30㎛), 도장외관을 갖고 있었다.

표 3

<232> 도막의 시험결과

시험항목		도료 5 (실시예5)	도료 6 (실시예6)	도료 7-1 (실시예7)	도료 8-1 (실시예8)	도료 9 (실시예9)	도료 11 (비교예2)	도료 12 (비교예3)
도막외관	1100	합격	합격	합격	합격	합격	뭉침	합격
	3004	합격	합격	합격	합격	합격	뭉침	합격
	5052	합격	합격	합격	합격	합격	합격	합격
밀착성	1100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100	20/100
	3004	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100	20/100
	5052	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100	20/100
도막경도	1100	2H	H	H	3H	2H	F	H
	3004	2H	H	H	3H	2H	H	H
	5052	2H	2H	2H	4H	3H	H	2H
내수성	1100	합격	합격	합격	합격	합격	백화,	백화,
	3004	합격	합격	합격	합격	합격	박리백화,	박리백화,
	5052	합격	합격	합격	합격	합격	박리백화, 박리	박리백화, 박리
내습열성	1100	합격	합격	합격	합격	합격	백화,	백화,
	3004	합격	합격	합격	합격	합격	박리백화,	박리백화,
	5052	합격	합격	합격	합격	합격	박리백화, 박리	박리백화, 박리
염수분무시험		합격	합격	합격	합격	합격	전면 녹슴	전면 녹슴
	1100	합격	합격	합격	합격	합격	전면 녹슴	전면 녹슴
	3004	합격	합격	합격	합격	합격	전면 녹슴	전면 녹슴
	5052							

산업상 이용 가능성

<233> 마그네슘합금, 알루미늄합금, 티탄합금, 스테인레스 등의 난접착성 금속 및 폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔수지(ABS수지), 폴리프로필렌 등의 플라스틱류에 대해서 우수한 부착성을 갖는 경화성 도료 조성물을 제공한다.