



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월01일

(11) 등록번호 10-1964043

(24) 등록일자 2019년03월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 7/00* (2018.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7017234
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월22일
심사청구일자 2017년10월20일
- (85) 번역문제출일자 2014년06월23일
- (65) 공개번호 10-2014-0097437
- (43) 공개일자 2014년08월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073392
- (87) 국제공개번호 WO 2013/076208
국제공개일자 2013년05월30일
- (30) 우선권주장
11190752.3 2011년11월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/563,623 2011년11월25일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌
KR1019980025139 A
US20040063851 A1
WO2004069884 A1

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 양래청

- (54) 발명의 명칭 용매포함 클리어코트 코팅 조성물, 이의 제조 방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기를 포함하는 용매포함 클리어코트 코팅 조성물에 관한 것이다: (A) 하기로 구성되는 OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 성분: (A1) OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 성분(A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 60-200 mg KOH/g 이고 유리 전이 온도(T_g) 가 15 °C 내지 100 °C 인 하나 이상의 OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 30 중량% - 99 중량%, (A2) OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 성분(A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 60-200 mg KOH/g 이고 유리 전이 온도(T_g) 가 -100 °C 내지 -120 °C 인 하나 이상의 OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 1 중량% 내지 70 중량%; (B) OH기에 대해 반응성인 관능기를 갖는 하나 이상의 가교제를 포함하는 가교제 성분; 및 또한 (C) OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 성분(A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 하나 이상의 폴리아미드 0.02 중량% - 1.2 중량%; 및 (D) OH-관능성(메트)아크릴레이트(공)중합체 성분(A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 폴리이소시아네이트와 메톡시프로필아민의 부가물인 하나 이상의 우레아 화합물 0.04 중량% - 2.9 중량%. 본 발명은 또한 용매포함 클리어코트 코팅 조성물의 제조 방법, 용매포함 클리어코트 코팅 조성물의 용도, 및 클리어코트 코팅 조성물을 사용해 제조된 클리어코트 시스템에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물:

- (A) 전체 클리어코트 코팅 조성물의 비휘발성 분획을 기준으로 30 중량% 내지 80 중량% 의, 하기로 구성되는 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분:

- (A1) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 60-200 mg KOH/g 이고 유리 전이 온도 T_g 가 15 °C 내지 100 °C 인 하나 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 30 중량% - 99 중량%,

- (A2) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 60-200 mg KOH/g 이고 유리 전이 온도 T_g 가 -100 °C 내지 -20 °C 인 하나 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 1 중량% 내지 70 중량%,

- (B) 하기를 포함하는 가교제 성분:

OH 기에 대해 반응성인 관능기를 갖는 하나 이상의 가교제,

및 또한

- (C) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 하나 이상의 폴리아미드 0.02 중량% - 1.2 중량%, 및

- (D) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 폴리이소시아네이트와 메톡시프로필아민의 부가물인 하나 이상의 우레아 화합물 0.04 중량% - 2.9 중량%,

- (E) 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 80-280 mg KOH/g 이고 유리 전이 온도 T_g 가 -80 °C 내지 20 °C 인 폴리에스테르 10 중량% 내지 50 중량%.

청구항 2

제 1 항에 있어서, (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 가 70-80 mg KOH/g 의 OH 수를 갖는 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 가교 성분 (B) 가 가교제(들)로서 하나 이상의 폴리이소시아네이트 및/또는 하나 이상의 아미노 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 가교 성분 (B) 중 가교제가 비차단 폴리이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 가교제가 3량체성 헥사메틸렌 디이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 2-성분 클리어코트 코팅 조성물인 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리아미드 (C) 가 합성 폴리아미드 약스인 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 폴리아미드 (C) 가 분자당 탄소수가 16 내지 20 인 (히드록시) 지방산과 단량체성 폴리아민의 반응 생성물인 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 9

포함된 구성성분을 혼합하여, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물을 제조하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 를 가교체 성분 (B) 와 별개로 추가 구성성분과 혼합하고, 첨가된 유기 용매 하나 이상을 갖는 가교체 성분 (B) 을 오로지 기판에 적용되기 30 분 이전 이내에 혼합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 우레아 화합물이 우레아 화합물과 폴리에스테르 및/또는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체의 혼합물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 페이스트의 형태로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 폴리아미드가 폴리아미드와 (메트)아크릴레이트 (공)중합체의 혼합물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 혼탁액의 형태로 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 적용 및 40 내지 190 °C 의 온도에서의 후속 열적 경화에 의해 기판 상에 경화 클리어코트를 생성하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 클리어코트 코팅 조성물을 사용하여 기판 상에 생성된 클리어코트.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 결합제로서 둘 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체, 하나 이상의 유형의 합성 폴리아미드 약스 입자, 폴리이소시아네이트와 모노아민의 부가물로서 하나 이상의 우레아 화합물, 및 OH 기에 대해 반응성인 관능기를 갖는 가교제를 포함하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 클리어코트 코팅 조성물의 제조 및 또한 상이한 기판의 코팅을 위한 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오늘날 자동차 마감에서, 상이한 기판 예컨대 금속 또는 플라스틱으로 제조된 차체 및 차체 부품은 도장된다.흔히 상기 적용물에서, 다중코트 페인트 시스템이 구성된다. 금속성 기판 상의 다중코트 페인트 시스템은 흔히 전착 코트, 프라이머-서피서 (primer-surface) 코트, 베이스코트 및 클리어코트로 이루어진다. 플라스틱 기판의 경우에, 단일-코트 마감 또는 또다시 다중코트 페인트 시스템이 구축된다. 후자의 경우에, 플라스틱의 도장에 사용될 수 있는 통상적인 프라이머-서피서, 단일-코트 탑코트, 베이스코트 및 클리어코트 코팅 조성물이 사용되고, 상기 선택 및 이러한 조성물의 용도는 당업자에 공지되어 있다.

[0003]

현재 자동차 산업 분야의 마감에 부과되는 높은 기술적 요건, 및 또한 상기 정의된 개별적 코트 각각의 기능 및 기술적 특성을 당업자에 공지되어 있다. 상기 시스템에서, 이는 특히 예를 들어 광택 및 이미지의 휘도 또는 선영성 (DOI), 기후 안정성, 및 또한 도장된 표면의 응결 및 브러싱에 대한 저항성으로서 상기 본질적 기술적 특성을 정의하는 클리어코트이다. 이러한 특성에 대한 핵심은 클리어코트의 구축에 필요한 클리어코트 코팅 조성물이 뛰어난 적용 특성을 갖는다는 것이다. 이는 특히 코팅 조성물이 양호한 레벨링 (leveling) 을 가져야 함을 의미한다. 이는 클리어코트 코팅 조성물이 기판에 대한 이의 적용 이후 예를 들어 분무 미스트의 결과로서 발생한 유통불통함이 평탄해지고 이에 따라 생성된 마감물의 표면이 평활화되도록 하는 흐름 특성을 가져야 한다는 것을 시사한다. 또한 마찬가지로 중요한 것은 코팅 조성물이 양호한 새그 거동 (sag behavior) 을 갖는다는 것이다. 당업자가 인식하고 있는 바와 같이, 기판에 대한 코팅 조성물의 적용 후에, 코팅 조성물이 여전히 액체 상태인 한, 런 (run) 형성의 위험성이 있다. 이는 적용된 코팅 조성물이 여전히 일부 흐름현상 (sagging) 을 겪는 액체임을 의미한다. 그 결과는 이후 경화 마감물에서의 매우 가시적인 마감 결함이다. 런을 형성하는 경향은 선택된 습식 필름 두께에 비례하지 않고 증가하므로, 이는 적절하게 선택되어야 한다. 그러나, 이는 기판 표면의 완전한 피복이 보장되고 표면 품질 요건이 만족되도록, 너무 낮게 선택될 수는 없다. 자동차 마감의 맥락에서 흔히 접하는 바와 같은 복합체 형상의 물품 (예를 들어, 차체, 문 또는 범퍼) 의 마감에서, 런의 형성의 문제는 이러한 경우에 수평 위치의 전체 표면을 도장할 수 없으므로 더 빈번하게 발생한다.

[0004]

자동차 마감 분야에서 큰 부분의 역할을 하는 추가적 문제는 특히 코팅 조성물의 회로-선 안정성 (circuit-line stability) 이다. 적용 설비에서의 이의 지속적 공전의 결과, 코팅 조성물은 흔히 유동학적 특성, 예컨대 점도에 상당한 변화를 산출하는 지속적인 적재 또는 전단 응력에 노출되고, 이에 따라 상기 나타낸 적용물 특성에 악영향을 주지 않을 수 있다.

[0005]

기존의 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물은 흔히 효과적인 레벨링을 보장하고 동시에 이로부터 생성된 클리어코트에서의 런 형성을 방지할 수 없다. 상기 문제를 해결하기 위해, 자동차 회사는 흔히 클리어코트의 필름 두께를 감소시키지만, 이는 탑코트 홀드아웃 (topcoat holdout), 레벨링, 광택, 이미지의 선영성, 및 기후 및 UV 안정성과 같은 상기 본질적 성능 특성을 크게 손상시키고, 클리어코트의 매트성을 야기할 수 있다. 클리어코트 제조사의 일부에서, 상당량의 유동학 보조제 또는 유동학-조절 첨가제, 예컨대 출원 WO 94/22968 A 1, EP 0 276 501 A 1, EP 0 249 201 A 1 또는 WO 97/12945 A 1 으로부터 공지되어 있고 예를 들어 특정 우레아 부가물을 기반으로 하는 새그 조절제 (SCA: sag control agent) 를 첨가함으로써, 상기 문제를 회피하려는 시도가 이루어졌다. 마찬가지로 사용되는 것은 예를 들어 EP 0 008 127 A 1 에 개시된 바와 같은 가교 중합체성 마이크로입자, 예를 들어 무기 층상 규산염 예컨대 알루미늄 마그네슘 실리케이트, 나트륨 마그네슘 및 몬트모렐로나이트 유형의 나트륨 마그네슘 불소 리튬 층상 규산염, 실리카 예컨대 에어로실 (Aerosil), 또는 이온성 및/또는 화합 기를 갖는 합성 중합체, 예컨대 폴리비닐 알코올, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리(메트)아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 또는 에틸렌-말레산 무수물 공중합체 및 이의 유도체, 또는 소수성적 개질된 에톡시화 우레탄 또는 폴리아크릴레이트이다. 그러나, 상기 사용은 예를 들어 클리어코트의 레벨링이 악영향을 받기 때문에 탑코트 홀드아웃의 저하를 야기할 수 있다.

[0006]

용매-함유 코팅 물질용 중점제로서 폴리아미드의 용도는 문헌 ["Lackadditive", Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, page 62] 및 또한 출원 WO 04/11139 에 공지되어 있다.

[0007]

또한 예를 들어 [C.H. Erbsloen, DISPARLON 6900-20X, October 1986]로부터의 기술 데이터 시트 11.20.3 로부터, 합성 폴리아미드 왁스의 팽윤 입자가 용매-기반 수지 시스템 (예를 들어 클리어코트) 을 위한 런/침전 방지제, 용매, 에폭시 수지의 높은-구축 코팅물, 타르/에폭시 수지 혼합물, 타르/폴리우레тан 혼합물, 및 염소화고무, 자동차 페인트의 알루미늄 안료, 부식방지 코팅물 및 카펫-배킹 (carpet-backing) 코팅물의 중질 안료, 및 젤 코팅물 (유리 섬유-강화 플라스틱) 로 사용될 수 있음이 공지되어 있다. 특히 출원 WO 2004/111139 A1 은 유동학적 보조제로서 핵실아민-기반 우레아 화합물 및 폴리아미드 왁스 입자의 조합물을 사용한다. 그러나, 심지어 이러한 합성 폴리아미드 왁스의 팽윤 입자 또는 나타낸 우레아 화합물과 이의 조합물의 사용을 통해, 상기 언급된 문제에 대한 만족스러운 해결책을 제공하고 적용 특성 예컨대 레벨링 및 전단 응력에 대한 높은 안정성을 갖는 탬덤 (tandem) 의 런 형성, 및 또한 코팅물 특성 예를 들어 양호한 응결 저항성의 양호한 균형을 달성하는 것은 불가능하다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 따라서, 본 발명의 목적은 선행 기술의 단점을 더 이상 갖지 않고, 대신에 런 형성 및 레벨링의 적용 특성 사이의 뛰어난 균형을 나타내어, 경화 후에 기판에 산출되는 클리어코트가 높은 광학 품질, 예를 들어 높은 광택을 갖게 하는 클리어코트 코팅 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 경화 코팅물은 응결 및 블러싱에 대한 높은 저항성을 나타낸다. 또한, 더 나아가 특히 자동차 마감 분야에서 사용하기 위한 코팅 물질에 부과되는 보다 중요한 기술적 요건이 만족된다. 클리어코트 코팅 물질은 특히 양호한 회로-선 안정성 또는 전단 응력 하의 안정성을 갖는데, 이는 이의 유동학적 특성의 프로파일, 더욱 특히 이의 점도가 전단 응력에 대한 노출에도 불구하고 과도하게 바뀌지 않는다는 것을 의미한다. 이로써, 상기 나타낸 적용 특성은 예를 들어 회로-선 시스템의 연장된 순환에도 불구하고 온전하게 유지된다.
- [0009] 본 발명의 맥락에서, 이러한 목적이 하기를 포함하는 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물에 의해 달성될 수 있음이 드러났다:
- [0010] - (A) 하기로 구성되는 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분:
- [0011] - (A1) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 60-200 mg KOH/g이고 유리 전이 온도 T_g 가 15 °C 내지 100 °C 인 하나 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 30 중량% - 99 중량%,
- [0012] - (A2) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, OH 수가 60-200 mg KOH/g이고 유리 전이 온도 T_g 가 -100 °C 내지 -20 °C 인 하나 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 1 중량% 내지 70 중량%,
- [0013] - (B) 하기를 포함하는 가교제 성분:
- [0014] OH기에 대해 반응성인 관능기를 갖는 하나 이상의 가교제,
- [0015] 및 또한
- [0016] - (C) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 하나 이상의 폴리아미드 0.02 중량% - 1.2 중량%, 및
- [0017] - (D) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 폴리이소시아네이트와 메톡시프로필아민의 부가물인 하나 이상의 우레아 화합물 0.04 중량% - 2.9 중량%.
- [0018] 하기 내용에서, 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물은 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물을 나타낸다. 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 전단 응력에 대해 양호한 안정성을 갖고, 또한 뛰어난 적용 특성을 지닌다. 기판에 대한 적용 이후, 적절한 레벨링과 오로지 약간의 런닝 경향의 매우 양호한 균형이 달성되고, 이에 따라 경화 클리어코트는 예를 들어 양호한 광택을 갖는다. 또한, 양호한 응결이 달성된다. 두드러지게 적합한 기판은 흔히 복합체 형상인, 자동차 마감 분야로부터의, 금속 또는 플라스틱으로 만들어진 차체 및 차체 부품을 포함한다. 클리어코트 코팅 조성물은 다중코트 페인트 시스템 자체 또는 이의 일부로서 금속 또는 플라스틱 기판을 피복하는 클리어코트의 구축의 역할을 할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 맥락에서, 일정한 조건이 각 경우에 달리 나타내지 않는 한, 비휘발성 분획 (NVF, 고체)의 측정을 위해 선택되었다. 비휘발성 분획의 측정의 경우, 논의되는 구성성분, 예를 들어 적절한 용매 중 중합체 또는 수지의 분산액 2 g의 양은 2 시간 동안 125 °C에서 가열되고, 20 °C로 냉각된 후, 잔여물이 칭량된다 (또한 ISO 3251 참조). 예를 들어 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물에 존재하는 중합체 및/또는 수지의 상응하는 분산액의 비휘발성 분획은, 예를 들어 또 다른 구성성분의 양에 대한 특정 구성성분의 중량 분획의 측정을 허용하기 위해 측정되었다.
- [0020] 본 발명의 내용에서, 히드록실 수 또는 OH 수는 각각의 구성성분 1 g의 아세틸화에서 결합된 아세트산의 몰량에 등가인 mg으로의 수산화칼륨의 양을 나타낸다. 본 발명의 내용에서, 달리 나타내지 않는 한, 히드록실 수는 DIN 53240-2 (히드록실 값의 측정 - 파트 2 : 측매를 사용한 방법)에 따른 적정에 의해 실험적으로 측정된다.
- [0021] 본 발명의 목적을 위한 유리 전이 온도 T_g 는 DIN 51005 "Thermal Analysis (TA) - Terms" 및 DIN 53765 "Thermal Analysis - Dynamic Scanning Calorimetry (DSC)"을 기초로 하는 방법에서 실험적으로 측정된다.

이러한 방법에 따르면, 10 mg 의 샘플은 샘플 보트에 청량되고, DSC 장치에 도입된다. 이는 출발 온도로 냉각되고, 이후 제 1 및 제 2 측정 실행은 불활성 기체 플러쉬 (N_2) 50 ml/min 및 가열 속도 10 K/min 하에서 측정 실행 사이에 출발 온도로 또다시 냉각시키면서 수행된다. 측정은 전형적으로 예상된 유리 전이 온도보다 약 50 °C 미만 내지 유리 전이 온도보다 약 50 °C 초과의 범위의 온도에서 이루어진다. DIN 53765, Section 8.1 을 기초로 한, 본 발명의 목적을 위한 유리 전이 온도는 제 2 측정 실행의 온도인데, 이 온도에서 비열 용량 변화의 절반 (0.5 엘타 c_p) 가 얻어진다. 이는 DSC 다이아그램 (온도에 대한 열 흐름의 선) 으로 부터 측정되고, 측정 곡선과 유리 전이 이전과 이후의 외삽 기저선 사이의 중간 선의 교차점의 온도이다.

[0022]

(A) OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분

[0023]

클리어코트 코팅 조성물은 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 를 포함한다. 성분 (A) 는 하기에서 이하 나타내는 바와 같은 하나 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1), 및 또한 하기에서 이하 나타내는 바와 같은 하나 이상의 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A2) 를 포함한다.

[0024]

공지된 바와 같은 (메트)아크릴레이트 (공)중합체는 상이한 아크릴레이트 및/또는 메트아크릴레이트 단량체로 구성된 중합체성 유기 화합물이다. 본 발명의 맥락에서 용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 및/또는 메트아크릴레이트, 또는 아크릴레이트 및/또는 메트아크릴레이트를 함유하거나 이로부터 구축되는 화합물을 나타낸다. 상기 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트 단량체의 예는 다양한 알킬 (메트)아크릴레이트 및 시클로알킬 (메트)아크릴레이트 예를 들어 -당업자에 공지된- 화합물, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메트아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메트아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메트아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메트아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메트아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메트아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 아밀 메트아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메트아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메트아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 메트아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메트아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 또는 라우릴 메트아크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 및 또한 시클로펜틸 아크릴레이트, 시클로펜틸 메트아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메트아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트 및 시클로헥실 메트아크릴레이트를 포함한다.

[0025]

(메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 는 OH-관능성이고, 60-200 mg KOH/g, 바람직하게는 70-180 mg KOH/g, 매우 바람직하게는 80-160 mg KOH/g 의 OH 수를 갖는다. 따라서, 중합체 골격에 혼입되는 것은 OH 기를 갖는 상기 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트의 특정 분획이고, 이에 따라 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 결합체의 OH 관능도를 설명한다.

[0026]

(메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 의 제조에 사용되는 히드록실-함유 단량체는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메트아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메트아크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-히드록시프로필 메트아크릴레이트, 3-히드록시부틸 아크릴레이트, 3-히드록시부틸 메트아크릴레이트 및 또한 특히 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및/또는 4-히드록시부틸 메트아크릴레이트를 포함한다.

[0027]

(메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 에 사용된 추가 단량체 단위는 비닐방향족 탄화수소, 예컨대 비닐톨루엔, 알파-메틸스티렌 또는 특히 스티렌, 아크릴산 또는 메타크릴산의 아미드 또는 니트릴, 비닐 에스테르 또는 비닐 에테르, 및 또한 부수적 양으로 특히 아크릴산 및/또는 메트아크릴산일 수 있다.

[0028]

하나 이상의 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 은 유리 전이 온도 T_g 가 15 °C 내지 100 °C, 바람직하게는 20 °C 내지 70 °C, 매우 바람직하게는 25 °C 내지 50 °C 이다. 하나 이상의 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A2) 는 유리 전이 온도 T_g 가 -100 °C 내지 -20 °C, 바람직하게는 -90 °C 내지 -35 °C, 매우 바람직하게는 -80 °C 내지 -45 °C 이다. 본 발명의 분야의 당업자가 알고있는 바와 같이, (메트)아크릴레이트 (공)중합체의 유리 전이 온도는 예를 들어 존재하는 단량체의 성질 및 이의 중합체에서의 비율을 통해 정의된다. 상응하는 선택은 상당한 노력 없이 숙련자에 의해 이루어질 수 있다.

[0029]

OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 의 분획은 본 발명에 따르면 30 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 55 중량% 내지 90 중량%, 더욱 특히 70 중량% 내지 85 중량% 이다.

[0030]

OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, (메트)아크릴레이트

(공)중합체 결합제 (A2)의 분획은 본 발명에 따르면 1 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 45 중량%, 더욱 특히 15 중량% 내지 30 중량%이다.

[0031] 전체 코팅 조성물의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1)의 분획은 바람직하게는 낮은 유리 전이 온도를 갖는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A2)의 분획보다 더 많다. (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1)의 분획은 바람직하게는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A2)의 분획보다 2 배 초과로 더 많다.

[0032] 전체 코팅 물질 조성물의 비율로서 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 분획은, 바람직하게는 각 경우에 전체 클리어코트 코팅 조성물의 비휘발성 분획을 기준으로, 30 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 40 중량% 내지 70 중량%, 더욱 특히 45 중량% 내지 55 중량%이다.

[0033] (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)의 분자량은 당업자에 친숙한 범위 이내이고, 궁극적으로는 임의의 제한에 적용되지는 않는다. 1000 내지 20 000 g/mol, 더욱 특히 1000 내지 10 000 g/mol의 수-평균 분자량 M_n 이 바람직하다.

[0034] 수-평균 분자량 M_n 은 고압 액체 크로마토그래피 펌프 및 굴절률 검출기를 사용하여 40 °C에서 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다. 사용된 용리액은 1 ml/min의 용리 속도를 사용한 테트라하이드로푸란이었다. 보정은 폴리스티렌 표준에 의해 수행된다.

[0035] (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)로서 통상 시판될 뿐만 아니라 또한 독립적으로 제조된 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 사용할 수 있다. 시판되는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체의 예는 "Macryal" 제품 시리즈 (Cytec Surface Specialities) 또는 Setalux 제품 시리즈, 예를 들어 Setalux 1753 SS-70, (Nuplex Resins)의 폴리아크릴레이트를 포함한다.

[0036] (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)의 제조는 공정의 측면에서 기술적 특이점을 갖지는 않지만, 대신 예를 들어 바람직하게는 50 내지 200 °C의 온도에서 교반 탱크, 오토클레이브, 튜브 반응기, 루프 반응기 또는 테일러 (Taylor) 반응기에서, 대기압 또는 초대기압 하에, 벌크, 용액, 에멀전, 미니에멀전 또는 마이크로에멀전의 연속 또는 배치식, 자유-라디칼적 개시 공중합의, 플라스틱 분야에서 통상적이고 공지된 방법에 의해 완수된다.

[0037] 적합한 공중합 방법의 예는 특히 출원 DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 A 1, DE 28 48 906 A 1, DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE 196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742 A 1, WO 82/02387 A 1 또는 WO 98/02466 A 1에 기재되어 있다. 공중합은 대안적으로 예를 들어 독일 특히 출원 DE 198 50 243 A 1에 기재된 바와 같이, 반응 매질로서 폴리올 (열적 경화성 반응성 희석액) 중에 수행될 수 있다.

[0038] 적합한 자유-라디칼 개시제의 예는 디알킬 페옥시드, 예컨대 디-tert-부틸 페옥시드 또는 디쿠밀 페옥시드, 히드로페옥시드, 예컨대 쿠멘 히드로페옥시드 또는 tert-부틸 히드로페옥시드, 페에스테르, 예컨대 tert-부틸 페벤조에이트, tert-부틸 페비발레이트, tert-부틸 페-3,5,5-트리메틸헥사노에이트 또는 tert-부틸 페르-2-에틸헥사노에이트, 페록소디카르보네이트, 칼륨, 나트륨 또는 암모늄 페옥소디솔레이트, 아조 개시제이고, 예는 아조디니트릴 예컨대 아조비스이소부티로니트릴, C-C-분해 개시제 예컨대 벤즈피나콜 실릴 에테르, 또는 비산화 개시제와 수소 페옥시드의 조합이다. 상기-기재된 개시제의 조합이 또한 사용될 수 있다.

[0039] 적합한 개시제의 추가 예는 독일 특히 출원 DE 196 28 142 A 1, 3 페이지 49 번째 줄 내지 4 페이지 6 번째 줄에 기재되어 있다. 또한, 티오카르보닐티오 화합물 또는 메르캅탄 예컨대 도데실메르캅탄을 사슬 이동제 또는 분자량 조절제로서 사용할 수 있다. 또한 클리어코트 코팅 물질 조성물에 존재하는 것은 결합제로서, OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 화합물과 상이한, 추가 유기 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 화합물, 주로 중합체성 화합물일 수 있다. 결합제는 하기에서 이하 기재되는 가교제와 함께 코팅 조성물에서의 필름 형성에 주로 원인이 되는 당업자에 친숙한 화합물을 의미한다. 따라서, 이는 또한 상기에서 이미 기재된 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)를 포함한다. 공지된 바와 같이, 올리고머성 화합물은 오로지 적은 - 즉 예를 들어 적어도 2 내지 10 -의 단량체 단위가 서로 연결되는 구성성분이다.

따라서, 중합체성 화합물은 예를 들어 10 개 초과의 단량체 단위가 연결되고 사용된 단량체의 몰 질량에 따라 수-평균 분자량이 흔히 예를 들어 1000 g/mol 초과인 것이다. 당업자가 알고있는 바와 같이, 이러한 유형의 중합체성 화합물은 예를 들어 무작위, 고대 및/또는 블록형 구성 및 선형, 분지형 및/또는 빗살형 구성의,

단량체성 화합물 하나 이상의 (공)중합체이다. 상기에 이미 기재된 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 및 하기에 이하 기재되는 가교제와 별개로, 궁극적으로 고려되는 것은, 이러한 맥락에서 당업자에 공지된 모든 유기 단량체성, 올리고머성 및 중합체성, 주로 중합체성, 화합물이다.

[0040] 특히 존재하는 것은 무작위, 교대 및 블록형 구성, 및 선형, 분지형 및/또는 빗살형 구성인, 추가의 에틸렌적 불포화 단량체의 (공)중합체일 수 있다. 나타낸 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 이 외에, 또한 예를 들어 클리어코트 코팅 물질 조성물에, 상기에 이미 기재된 바와 같은 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 의 유리 전이 온도 및 OH 수와 상이한 유리 전이 온도 T_g 및/또는 OH 수를 갖는, (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 와 상이한 추가 (메트)아크릴레이트 (공)중합체가 존재할 수 있다.

[0041] 또한 이미 포괄적으로 기재된 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 이외에, 또한 적합한 에틸렌적 불포화 단량체의 (공)중합체의 예는 부분 가수분해 폴리비닐 에스테르를 포함한다.

[0042] 또한 결합제로서 존재하는 것은 중부가 수지 및/또는 중축합 수지일 수 있다. 적합한 중부가 수지 및/또는 중축합 수지의 예는 폴리에스테르, 알카드, 폴리우레탄, 폴리락톤, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 에폭시 수지-아민 부가물, 폴리우레아, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르-폴리우레탄, 폴리에테르-폴리우레탄 또는 폴리에스테르-폴리에테르-폴리우레탄이다.

[0043] 본 발명의 클리어코트 코팅 물질 조성물에서, 바람직하게는 하나 이상의 폴리에스테르, 더욱 특히 정화하게는 하나의 폴리에스테르가 존재한다. 공지된 바와 같이, 폴리에스테르는 유기 폴리올 및 폴리염기성 유기 카르복실산을 포함하고 상기 성분으로 이루어지는 중합체성 유기 화합물이다. 이러한 폴리올 및 폴리카르복실산은 에스테르화, 다른말로 축합 반응에 의해 서로 연결된다. 따라서, 폴리에스테르는 중축합 수지의 군에 배정된다. 성질, 관능기, 사용된 분획, 및 출발 성분의 비율에 따라, 예를 들어 선형 또는 분지형 생성물이 수득된다. 2관능성 출발 성분 (디올, 디카르복실산) 이 사용될 때 선형 생성물이 주로 발생하는 반면, 예를 들어 고급 다관능성 알코올 (OH 관능성, 다른 말로 2 개 초파의 분자 당 OH 기의 수) 의 사용은 분지화를 야기 한다. 제조 과정에서, 자연적으로 또한 1관능성 성분, 예컨대 모노카르복실산을 부분적으로 사용할 수 있다. 공지된 바와 같이, 폴리에스테르는 또한, 상응하는 유기 카르복실산 대신 또는 이에 추가로, 카르복실산의 무수물, 더욱 특히 디카르복실산의 무수물을 사용하여 제조될 수 있다. 또한 분자내 에스테르화에 의해 히드록시카르복실산으로부터 유래된 락톤 또는 히드록시카르복실산의 사용을 통한 제조가 가능하다.

[0044] 매우 일반적으로, 폴리에스테르의 제조에서, 폴리카르복실산 및 폴리올, 예를 들어 지방족 폴리카르복실산 및 지방족 폴리올을 사용할 수 있다. 또한 사용할 수 있는 것은 방향족 폴리카르복실산 및 방향족 폴리올, 또는 그밖에 이의 화합물 부류를 식별하는 관능기 이외에 (선형, 분지형 및/또는 시클릭) 지방족 뿐만 아니라 방향족 기를 또한 함유하는 폴리카르복실산 및 폴리올이다. 또한 선형, 분지형 및/또는 시클릭 지방족 및/또는 방향족 히드록시카르복실산 및 또한 락톤, 다른 말로 이의 화합물 부류를 식별하는 관능기 이외에 선형, 분지형 및/또는 시클릭 지방족 및/또는 방향족 기를 갖는 히드록시카르복실산 및 락톤을 사용할 수 있다.

[0045] 적합한 디올은 예를 들어 알킬렌 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 부탄-1,4-디올, 헥산-1,6-디올, 네오펜틸 글리콜, 및 기타 디올, 예컨대 1,4-디메틸올시클로헥산 또는 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올이다. 적합한 고급 다관능성 알코올 (2 초파의 OH 관능성) 은 예를 들어 트리메틸올프로판, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이다.

[0046] 폴리에스테르의 산 성분은 분자에 2 내지 44, 바람직하게는 4 내지 36 개의 탄소 원자를 갖는 디카르복실산을 포함한다. 적합한 산의 예는 o-프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 시클로헥산디카르복실산, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바신산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 헥사클로로헵탄디카르복실산, 테트라클로로프탈산 및/또는 2량체화 지방산이다. 산을 대신하여 또한 이들이 존재하는 이의 무수물을 폴리에스테르의 제조에 사용할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 이소프탈산 및/또는 헥사히드로프탈산, 및 또한 헥사히드로프탈산의 무수물이 폴리에스테르의 제조에 사용된다. 특히 바람직한 것은 헥사히드로프탈산 및 헥사히드로파탈산의 무수물의 사용이다. 따라서 폴리에스테르는 바람직하게는 단량체 단위로서 나타낸 바람직한 디카르복실산을 포함한다. 또한 3 개 초파의 카르복실 기를 갖는 고급 다관능성 카르복실산 (및/또는 상응하는 무수물) 을 사용할 수 있고, 예는 트리멜리트산 무수물이다. 흔히 또한 비례하여 모노카르복실산, 예컨대 불포화 지방산을 사용할 수 있다.

[0047] 사용될 수 있는 히드로카르복실산의 예는 히드록시카프로산, 히드록시부티르산, 히드록시데칸산 및/또는 12-히드록시스테아르산이다. 사용될 수 있는 락تون의 예는 통상적인 베타-, 감마-, 멘타- 및 입실론-락톤, 더욱

특히 입실론-카프로락톤이다.

[0048] 상기-기재된 단량체성 화합물 이외에, 예를 들어 - 디올, 락톤과 이가 알코올을 반응시켜 수득된 통상적 폴리에스테르 디올로서 - 또한 이미 중합체성인 출발 생성물을 사용할 수 있다.

[0049] 하나 이상의 폴리에스테르는 더욱 특히 OH-관능성이다. 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 이에 따라 바람직하게는 하나 이상, 바람직하게는 정확히 하나의 OH 수가 80-280 mg KOH/g, 바람직하게는 100-260 mg KOH/g, 매우 바람직하게는 175-200 mg KOH/g 인 폴리에스테르 (E)를 포함한다. 따라서 폴리에스테르 (E)는 바람직하게는 다량의 OH 기를 갖는다.

[0050] 하나 이상의 폴리에스테르 (E)는 유리 전이 온도 T_g 가 -80 °C 내지 20 °C, 바람직하게는 -60 °C 내지 10 °C, 매우 바람직하게는 -40 °C 내지 -10 °C 이다.

[0051] 폴리에스테르 (E)로서, 시판되는 시판 폴리에스테르 뿐만 아니라 자체-제조된 폴리에스테르를 사용할 수 있다.

시판 폴리에스테르의 예는 Setal 제품 계열의 폴리에스테르를 포함하고, 예는 Setal 166 SS-80 (Nuplex Resins) 이다.

[0052] 폴리에스테르의 제조는 공정의 측면에서 특이점이 없고, 일반적으로는 적절한 경우 상기 반응에 전형적인 촉매 및/또는 축합 반응에 전형적으로 사용되는 물 분리기를 사용하여, 바람직하게는 50 내지 300 °C 의 온도 하에, 교반 탱크, 오토클레이브, 투브 반응기, 루프 반응기 또는 테일러 반응기에서 벌크, 용액, 앤벌전, 미니에멀전 또는 마이크로에멀전으로, 통상적이고 공지된 중합 공정, 더욱 특히 중축합 공정을 통해 이루어진다.

[0053] OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 화합물과 상이한, 결합제로서 추가 유기 단량체성, 올리고머성 및 중합체성, 주로 중합체성, 화합물, 다른 말로 더욱 특히 하나 이상의 폴리에스테르의 분획, 바람직하게는 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 50 중량% 이하이다.

[0054] 바람직하게는 하나 이상의 폴리에스테르 (E)는 각 경우에 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A)의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 10 중량% 내지 50 중량%, 더욱 특히 20 중량% 내지 45 중량%, 매우 바람직하게는 25 중량% 내지 40 중량%의 양으로 존재한다.

[0055] 공지된 바와 같이, 결합제로서 기재된 유기 단량체성, 올리고머성 및 중합체성, 주로 중합체성 화합물은 예를 들어 열적으로 및/또는 화학 방사선에 의해 경화될 수 있다. 또한, 이는 자체-가교 및/또는 외부적으로 가교될 수 있는데, 이는 특정 가교 반응에 필요한 모든 관능기가 결합제로서의 유기 화합물 그 자체에 존재하고/거나 이들이 특정 가교 반응에 필요한 두 관능기 중 오로지 하나만을 함유하며 상호 보완적인 관능기를 함유하고 하기 이하 기재되는 바와 같은 가교제를 사용해 가교됨을 의미한다.

[0056] 당업자가 친숙한 이러한 경화 공정의 포괄적인 설명에 관해서는, [Roempf Lexikon Lacke and Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, 페이지 274-276, 및 또한 페이지 542-544]에 대한 참조가 이루어진다.

[0057] 이미 나타낸 바와 같이, (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)는 OH-관능성이고, 이에 따라 OH 기를 함유한다. 당업자가 알고있는 바와 같이, 관능기로서 OH 기를 통해 결합제에 가교 반응을 야기할 수 있다.

본 발명의 맥락에서, (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)의 OH 기가 이용되어, 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물과 가교제의 상호 보완적인 관능기와의 3-차원 가교, 다른 말로 경화를 야기한다. 따라서, 이의 잔존하는 OH 기의 측면에서, (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2)는 주로 외부 가교로서 이해되고, 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 OH 기에 대해 반응성인 관능기를 갖는 가교제 하나 이상을 포함하는 가교 성분 (B)를 포함한다.

[0058] (B) 가교제 성분

[0059] 클리어코트 코팅 조성물은 가교제 성분 (B)를 포함한다. 본 발명의 목적을 위한 가교제 성분 (B)는 존재하는 모든 가교제의 합을 의미하고, 이때 가교제는 더욱 특히 상기 나타낸 결합제의 관능기와의 가교 반응에 들어갈 수 있는 (다른 말로 이에 따라 상기 기에 상호 보완적인 관능기를 가짐) 모든 유기 단량체성, 올리고머성 및 중합체성 화합물을 나타낸다.

[0060] 가교제 성분 (B)가 OH 기에 대해 반응성인 관능기를 갖는 가교제 하나 이상을 포함하는 것이 본 발명에 필수적이다. 사용되는 이러한 유형의 가교제는 특히 비차단, 일부 차단 및/또는 차단 폴리이소시아네이트 및 또한

아미노 수지를 포함한다. 매우 특히 비차단 폴리이소시아네이트의 사용이 바람직하다. 본 발명의 목적의 경우, 가교제로서 폴리이소시아네이트는 분자 당 둘 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 유기 화합물인 것으로 이해된다. 이론적으로, 분자 당 둘 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 모든 유기 화합물을 사용할 수 있다. 또한 이소시아네이트 기를 함유하고 예를 들어 폴리올 및 폴리아민 및 폴리이소시아네이트로부터 형성되는 반응 생성물을 사용할 수 있다.

[0061] 또한 지방족 또는 시클로지방족 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 디이소시아네이트, 매우 바람직하게는 지방족 디이소시아네이트, 더욱 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2량체화 및/또는 3량체화 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 사용할 수 있다.

[0062] 적합한 폴리이소시아네이트의 추가 예는 이소포론 디이소시아네이트, 2-이소시아네이토프로필시클로헥실 이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 2,4'-디이소시아네이트 또는 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트, 2량체 지방산으로부터 유래된 디이소시아네이트 (DDI 1410 의 상품명으로 Henkel 에 의해 시판되는 유형), 1,8-디이소시아네이토-4-이소시아네이토메틸옥탄, 1,7-디이소시아네이토-4-이소시아네이토메틸헵탄 또는 1-이소시아네이토-2-(3-이소시아네이토프로필)시클로헥산, 또는 이러한 폴리이소시아네이트의 혼합물이다.

[0063] 또한 언급될 수 있는 것은 예를 들어 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 시클로헥실 1,4-디이소시아네이트, 1,5-디메틸-2,4-디(이소시아네이토메틸)벤젠, 1,5-디메틸-2,4-디(이소시아네이토에틸)벤젠, 1,3,5-트리메틸-2,4-디(이소시아네이토메틸)벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,4-디(이소시아네이토메틸)벤젠, 디시클로헥실디메틸메탄, 4,4'-디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디오시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트이다.

[0064] 특히 바람직한 구현예에서, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트의 3량체가 가교제로서 사용되고; 이러한 화합물은 예를 들어 Desmodur N 3390 (Bayer MaterialScience) 또는 Basonat HI190 (BASF SE) 의 상품명의 시판 제품으로서 이용가능하다.

[0065] 적합한 폴리이소시아네이트의 추가 예는 유기 폴리이소시아네이트, 더욱 특히 지방족적으로, 시클로지방족적으로, 방향지방족적으로 및/또는 방향족적으로 부착된 자유 이소시아네이트 기를 갖는 소위 페인트 폴리이소시아네이트이다. 분자 당 2 내지 5 개의 이소시아네이트 기를 갖고 100 내지 10 000, 바람직하게는 100 내지 5000, 더욱 특히 100 내지 2000 mPa.s 의 점도 (23 °C) 를 갖는 폴리이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 임의로, 폴리이소시아네이트는 또한 소량, 바람직하게는 순수한 폴리이소시아네이트를 기준으로 1 중량 % 내지 25 중량% 의 유기 용매와 혼합되어, 이에 따라 이소시아네이트의 혼입의 용이함을 개선하고 임의로 폴리이소시아네이트의 점도를 상기 언급된 범위 내의 수준으로 낮출 수 있다. 폴리이소시아네이트 이외에 적합한 용매의 예는 에톡시에틸 프로피오네이트, 아밀 메틸 케톤 또는 부틸 아세테이트를 포함한다. 또한, 폴리이소시아네이트는 통상적인 친수성 또는 소수성 개질에 적용될 수 있다.

[0066] 예를 들어, 또한 적합한 것은 이소시아네이트 기를 함유하고 폴리올과 과량의 폴리이소시아네이트를 반응시켜 제조될 수 있고, 바람직하게는 저점도인 폴리우레탄 예비중합체이다. 적합한 폴리이소시아네이트의 추가 예는 이소시아누레이트를 함유하는 폴리이소시아네이트, 뷰렛, 알로파네이트, 이미노옥사디아진디온, 우레탄, 우레아 및/또는 우레트디온 기이다. 우레탄 기를 함유하는 폴리이소시아네이트는 예를 들어 이소시아네이트 기의 일부와 폴리올, 예컨대 트리메틸올프로판 및 글리세롤을 반응시켜 수득된다.

[0067] 적합한 이소시아네이트의 추가 예는 "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, volume 14/2, 4th edition, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, 페이지 61 내지 70, W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 내지 136, 유럽 특히 EP-A-101 832 또는 미국 특히 US-PS-3,290,350, UP-PS-4,130,577, 및 US-PS-4,439,616 에 기재되어 있다.

[0068] 상기 기재된 폴리이소시아네이트는 이의 자유 형태로 존재하는, 다른 말로 비차단된 가교제이다. 이러한 자유 폴리이소시아네이트는 일반적으로, 당업자가 알고 있는 바와 같이, 다중성분 코팅 시스템, 더욱 특히 2-성분 코팅 시스템에서 사용된다. 본 발명의 경우, 이는 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 성분 (A) 및 가교제 성분 (B) 가 2-성분 클리어코트 코팅 조성물의 경우에 서로 별도로 저장되고, 오로지 클리어코트 코팅 조성물의 적용 직전에 조합된다는 것을 의미한다. 이는 결합제의, 더욱 특히 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 의 OH 기, 및 자유 폴리이소시아네이트 가교제의 조기 가교를 방지하기 위해 이루어진다.

[0069] 그러나, 상기 나타낸 바와 같이, 차단된 폴리이소시아네이트의 사용이 또한 가능하다. 이러한 차단 폴리이소시아네이트는 본 발명의 맥락에서 1-성분 클리어코트 코팅 조성물의 경우에 가교제로서 사용되고, 이에 따라

이는 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 및 가교제 성분 (B) 가 서로와의 혼합물로 저장될 수 있고 오로지 적용 약간 전에만 서로 혼합되지 않는다. 자유 이소시아네이트와 대조적으로, 차단 폴리이소시아네이트 가교제는 결합제의 관능기, 더욱 특히 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 의 OH 기와 상승된 온도에서만 반응할 수 있어, 3-차원 네트워크를 구축하고 이에 따라 코팅 조성물의 경화를 야기한다. 상기 차단 폴리이소시아네이트 가교제가 또한 다중성분 시스템, 더욱 특히 2-성분 시스템에서 사용될 수 있음이 이해될 것이다.

[0070] 왜 차단된 가교제가 오로지 상승된 온도 (약 80 °C-100 °C 초과) 에서만 코팅 조성물의 경화를 야기하는지의 이유는, 차단제가 오로지 이러한 온도에서만 이소시아네이트 관능기로부터 제거되고, 이에 따라 이후 결합제의 상호 보완적인 기, 더욱 특히 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 의 OH 기와 반응할 수 있기 때문인 것으로 공지되어 있다.

[0071] 전형적 차단제의 예는 폐놀, 알코올, 옥심, 피라졸, 아민 및 CH-산성 화합물 예컨대 디에틸 말로네이트이다. 차단 반응은 전형적으로 예를 들어 촉매 예컨대 디부틸틴 디라우레이트 또는 주석(II) 비스(2-에틸헥사노에이트)의 존재 하에 나타낸 차단제와 자유 NCO 기의 반응에 의해 수행된다. 차단제 및 상응하는 반응은 당업자에 공지되어 있고, 예를 들어 미국 특히 명세서 US-A-4,444,954 에 포괄적으로 기재되어 있다. 차단제로서 사용하기에 바람직한 것은 카프로락탐, 부타논 옥심, 아세톤 옥심, 디에틸 말로네이트, 디메틸피라졸 또는 폐놀이다.

[0072] 본 발명의 맥락에서, 또한 가교제로서 아미노 수지를 유리하게 사용할 수 있다. 특히 적합한 것은 시판되고 공지되어 있는 아미노 수지, 예컨대 멜라민-, 벤조구안아민-, 및 우레아-포름알데히드 수지이다. 멜라민-포름알데히드 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 전형적으로 이들이 저급 알코올, 일반적으로 메탄올 및 /또는 부탄올에 의해 에테르화되는 형태로 사용된다. 한 적합한 아미노 수지는 예를 들어 헥사메톡시메틸멜라민이다. 그러나, 기타 아민 및 아미드의 축합 생성물이 또한 사용될 수 있고, 예는 트리아진, 디아진, 트리아졸, 구아닌, 구아이민 및 상기 화합물의 알킬- 및 아릴-치환 유도체, 예컨대 알킬- 및 아릴-치환 멜라민의 알데히드 축합물이다. 상기 화합물의 일부 예는 N,N'-디메틸우레아, 벤조우레아, 디시안디아미드, 포르마구안아민, 아세토구안아민, 아멜린, 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진, 6-메틸-2,4-디아미노-1,3,5-트리아진, 3,5-디아미노트리아졸, 트리아미노피리미딘, 2-메르캅토-4,6-디아미노피리미딘, 3,4,6-트리스(에틸아미노)-1,3,5-트리아진, 트리스(알콕시카르보닐아미노)트리아진 등이다. 다른 알데히드와의 축합 생성물이 또한 포름알데히드와의 축합 생성물 이외에 사용될 수 있음이 이해될 것이다.

[0073] 또한 적합한 것은 메틸올 및/또는 메톡시메틸 기의 일부가 카르바메이트 기 또는 알로파네이트 기에 의해 탈관능화될 수 있는 시판되고 공지된 아미노 수지이다. 이러한 유형의 가교제는 특히 명세서 US-A-4 710 542 및 EP-B-0 245 700, 및 또한 문헌 B. Singh and coworkers, "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volume 13, 페이지 193 내지 207에 기재되어 있다.

[0074] 본 발명의 맥락에서 적합한 아미노 수지는 예를 들어 Cymel, Luwipal, Maprenal, Resimene, and Beetle 의 상품명으로 시중에서 입수할 수 있다.

[0075] 이소시아네이트 기를 함유하는 바람직한 가교제의 경우, 하나 이상의 가교제는, 바람직하게는 결합제로서 사용된 상기에서 이미 기재된 화합물, 특히 이에 따라 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및 (A2) 의 히드록실 기의 총량에 비하여 사용된 가교제의 반응성 NCO 기의 총량이 과량 존재하도록 하는 양으로 사용된다. 특히 하나 이상의 가교제의 NCO 기에 대한 결합제로서 사용된 화합물의 히드록실 화합물의 비율이 1:1 내지 1:1.5, 매우 바람직하게는 1:1.05 내지 1:1.25, 더욱 특히 1:1.05 내지 1:1.15 인 것이 바람직하다.

[0076] 가교 성분, 더욱 특히 폴리이소시아네이트 및/또는 아미노 수지, 더욱 바람직하게는 비차단된 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 각 경우에 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 30 중량% 내지 80 중량%, 더욱 특히 40 중량% 내지 70 중량%, 매우 바람직하게는 50 중량% 내지 65 중량%의 양으로 존재한다.

[0077] 이러한 경우에, 전체 코팅 물질 조성물의 일부로서 가교제 성분 (B) 의 분획이 각 경우에 전체 클리어코트 코팅 조성물의 비휘발성 분획을 기준으로 10 중량% 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량% 내지 40 중량% 인 경우가 바람직하다.

[0078] (C) 폴리아미드

- [0079] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 하나 이상의 폴리아미드를 유동학 보조제로서 포함한다. 폴리아미드는 둘 이상의 아미드 구조를 분자에 포함하는 유기 화합물이다. 이러한 유형의 화합물은 예를 들어 폴리카르복실산과 폴리아민 및/또는 모노아민을 반응시켜, 또는 폴리아민과 모노카르복실산을 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0080] 폴리아미드는 바람직하게는 합성 폴리아미드 왁스이다. 합성 왁스는 정의된 물리적 특성을 갖는 합성 유기 생성물인 것으로 당업자에 의해 통상 이해된다. 이러한 특성은 특히 이들이 20 °C 이하에서 혼련될 수 있고 고체 내지 약간 경질이고, 거친 내지 미세한 결정질이지만 유리형은 아니라는 사실을 포함한다. 일반적으로 이는 40 °C 초과에서만 분해 없이 용융되고, 이의 용융점 초과에서 이는 저점도 액체 용융 상태로 전이된다. 밀도 (consistency) 는 온도에 매우 가변적이다.
- [0081] 기재된 왁스형 특성을 나타내고 이에 따라 폴리아미드 왁스로 칭해질 수 있는 폴리아미드는 예를 들어 지방산, 더욱 특히 분자 당 16 내지 20 개의 C원자를 포함하는 지방산과 폴리아민을 반응시켜 수득되는 것이다. 상기 폴리아미드 또는 폴리아미드 왁스의 제조에 적합한 폴리아민의 예는 하나 초과의 아민 기를 갖는 단량체성 유기 화합물 (단량체성 폴리아민) 을 포함하고, 예는 1,6-헥사메틸렌디아민이다. 이러한 유형의 합성 폴리아미드 왁스는 이에 따라 바람직하게는 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물에서 사용된다. 유동학 보조제로서 특히 바람직한 폴리아미드 또는 합성 폴리아미드 왁스는 분자 당 16 내지 20 개의 C 원자를 갖는 지방산 및/또는 히드록시-지방산, 더욱 특히 히드록시-지방산, 바람직하게는 12-히드록시스테아르산과 1,6-헥사메틸렌디아민의 반응 생성물이다.
- [0082] 바람직한 폴리아미드 왁스는 더욱 특히 입자의 형태로 사용된다. 전형적인 상기 폴리아미드 입자의 평균 크기는 예를 들어 100 μm 미만, 더욱 바람직하게는 80 μm 미만, 매우 바람직하게는 60 μm , 더욱 특히 50 μm 미만일 수 있다. 특히, 5 내지 40 μm 범위가 특히 유리하다. 이러한 평균 입자 크기의 측정은 공지된 레이저 회절 방법, 더욱 특히 DIN ISO 13320:2009 에 따라 수행된다 (평균 입자 크기, 즉 d_{50} 값의 측정).
- [0083] 본 발명에 따라 사용되는 합성 폴리아미드, 더욱 특히 바람직한 폴리아미드 왁스 입자는 본 발명에 따른 클리어코트 코팅 조성물에 그 자체로 첨가될 수 있다. 그러나, 전형적인 유기 용매 (C), 더욱 특히 알코올 및/또는 자일렌 중 혼탁액의 형태로 이를 첨가하는 것이 유리하다. 이러한 분산액의 비휘발성 분획은 널리 변화될 수 있다. 이는 바람직하게는 본 발명에 따라 사용하기 위한 폴리아미드 (C), 더욱 특히 폴리아미드 왁스 입자를, 각 경우에 분산액의 총량을 기준으로 5 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 30 중량%, 더욱 특히 15 중량% 내지 25 중량% 의 양으로 포함한다. 다양한 폴리아미드 왁스 입자의 상기 분산액은 예를 들어 Disparlon (King Industries, USA, Kusumoto, Japan, 또는 Erbsloeh, Germany) 의 상품명으로 시판된다.
- [0084] 본 발명의 맥락에서 더욱 특히 바람직한 것은 상기 기재된 바와 같은 유기 용매 중 분산액의 형태로의 히드록시스테아르산 및 1,6-헥사메틸렌디아민을 기반으로 한 폴리아미드 왁스 입자의 사용이다. 상용하는 시판 제품은 Disparlon 6900-20X (Erbsloeh) 의 상품명으로 시판된다.
- [0085] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물에서 페이스트의 형태로, 폴리아미드 (C), 더욱 특히 폴리아미드 왁스를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 폴리아미드 이외에, 페이스트는 또한 상기 기재된 바와 같은 (메트)아크릴레이트 (공)중합체, 예컨대 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) 및/또는 (A2), 및 또한 하나 이상의 전형적 유기 용매 (예는 알코올 및/또는 방향족 용매 예컨대 자일렌 및/또는 용매 나프타임) 를 포함한다. 페이스트는 각 경우에 페이스트의 총량을 기준으로, 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 25 중량% 내지 55 중량%, 더욱 특히 30 중량% 내지 50 중량% 의 상기 기재된 바와 같은 (메트)아크릴레이트 (공)중합체, 3 중량% 내지 9 중량%, 바람직하게는 4 중량% 내지 8 중량%, 더욱 특히 5 중량% 내지 7 중량% 의 폴리아미드, 및 또한 하나 이상의 전형적인 유기 용매를 포함한다.
- [0086] 상기 페이스트, 통상적인 혼합 기술 및 장치의 도움으로 구성성분을 혼합 및 균질화시킴으로써, 방법의 측면에서의 복잡성 또는 특수 비용 없이 제조될 수 있다. 특히, 상기 기재된 폴리아미드 왁스 입자의 분산액 (예를 들어 Disparlon 6900-20X, Erbsloeh) 은 페이스트의 개별적 구성 요소의 상기-나타낸 비율을 산출하는 바와 같은 비율로 (메트)아크릴레이트 (공)중합체와 혼합될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 비율의 질량을 기준으로, 0.02 중량% 내지 1.2 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량% 의 하나 이상의 폴리아미드를 포함한다.

- [0088] (D) 폴리이소시아네이트 및 모노아민의 부가물로서의 우레아 화합물
- [0089] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 추가 유동학 보조제로서 폴리이소시아네이트 및 메톡시프로필아민의 부가물인 하나 이상의 우레아 화합물을 포함한다.
- [0090] 이론적으로 사용될 수 있는 폴리이소시아네이트는 문자 당 둘 이상의 이소시아네이트 기를 함유하는 모든 무기 화합물이고, 예는 상기 기재된 폴리이소시아네이트이다. 예를 들어 폴리올 및 폴리아민 및 폴리이소시아네이트의 반응의 생성물이고 이소시아네이트 기를 함유하는 반응 생성물을 또한 사용할 수 있다. 디이소시아네이트, 매우 바람직하게는 지방족 디이소시아네이트, 더욱 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 하기가 사용될 수 있는 폴리이소시아네이트의 예로 언급된다: 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 시클로헥실 1,4-디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄, 4,4-디이소시아네이트, 1,5-디메틸-(2,4-오메가-디이소시아네이토메틸)벤젠, 1,5-디메틸-(2,4-오메가-디이소시아네이토-에틸)벤젠, 1,3,5-트리메틸-(2,4-오메가-디이소시아네이토메틸)벤젠, 1,3,5-트리에틸-(2,4-오메가-디이소시아네이토메틸)벤젠, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트의 3량체, 이소포론 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, -디이소시아네이트.
- [0091] 우레아 화합물은 바람직하게는 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물에서, 하기에서 이하 기재되는 바와 같은 하나 이상의 전형적 유기 용매, 및 또한 하나 이상의 폴리에스테르 및/또는 (메트)아크릴레이트 (공)중합체, 바람직하게는 폴리에스테르 (E) 와 혼합된 페이스트의 형태로 사용된다. 따라서, 우레아 화합물은 예를 들어 폴리에스테르, 다른 말로 특히 상기 특정 지어진 폴리에스테르 (E) 중 하나의 존재 하에 직접 제조될 수 있다. 이러한 경우에 예를 들어 과정은 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 중 폴리에스테르의 용액에 메톡시프로필아민을 첨가한 후, 폴리이소시아네이트를 첨가하는 것이다. 고려되는 유기 용매는 하기에서 이하 기재되는 것이며, 더욱 특히 반응 동안 존재하는 구성 성분, 다른 말로 메톡시프로필아민, 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 및 하나 이상의 폴리에스테르와의 임의의 와해성 상호 작용에 들어가지 않도록 선택된다. 이러한 맥락에서, 또한 예를 들어 폴리이소시아네이트 및/또는 우레아 화합물 (여기서 이는 여전히 자유인 이소시아네이트 기를 함유함) 과 폴리에스테르의 연결이 존재할 수 있다. 이는 예를 들어 폴리에스테르가 OH 기를 함유하는 경우이다. 페이스트는 이후 본 발명에 따라 사용하기 위해 우레아 화합물에 의해 개질되는 폴리에스테르를 포함한다. 따라서, 우레아 화합물은 바람직하게는 적어도 비례하여, 폴리에스테르와 우레아 화합물의 부가물의 형태로 사용된다. 클리어코트 코팅 조성물의 분획으로서 하기에서 추가로 기재되는 우레아 화합물의 비율은, 또한 이러한 경우에 배타적으로 우레아 화합물을 기준으로 하고, 우레아 화합물 및 폴리에스테르의 생성물은 기준으로 하지 않는다.
- [0092] 생성된 페이스트, 다른 말로 유기 용매를 갖는 폴리에스테르 및 우레아-기-함유 유동학적 보조제의 화합물 또는 혼합물은 이후 본 발명의 용매-함유 클리어코트 코팅 조성물에서 사용된다.
- [0093] 폴리에스테르와 혼합물의 형태의 폴리이소시아네이트 및 메톡시프로필아민의 부가물로서 우레아 화합물은 또한 예를 들어 상품명 Seta1, 예를 들어 Seta1 82166 SS-64 또는 Seta1 81462 SS-55 (Nuplex Resins) 으로 이용가능하고, 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물에서 쉽게 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명에 따르면, 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 OH-관능성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 성분 (A) 의 비휘발성 분획의 질량을 기준으로, 폴리이소시아네이트 및 메톡시프로필아민의 부가물인 하나 이상의 우레아 화합물을 0.04 중량% 내지 2.9 중량%, 바람직하게는 0.3 중량% 내지 1.5 중량% 포함한다.
- [0095] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 또한 하나 이상의 유기 용매를 포함한다. 적합한 유기 용매는 더욱 특히 클리어코트 코팅 조성물이 화합물 (A) 및 (B) 에 대해 화학적으로 불활성이고 또한 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물로부터 제조된 클리어코트의 경화시에 (A) 및 (B) 와 반응하지 않는 것이다.
- [0096] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 가교를 저해하지 않고/거나 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 기타 구성성분과의 화학적 반응에 들어가지 않는 유기 용매가 사용된다. 따라서 당업자는 이의 공지된 용해력 및 이의 반응성을 기초로 쉽게 적절한 용매를 선택할 수 있다.
- [0097] 상기 용매의 예는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소 예컨대 톨루엔, 자일렌, 용매 나프타, Solvesso 100, 또는 Hydrosol® (ARAL 사제), 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예컨대 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 부틸글리콜 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시프로피오네이트, 에테르 또는 상기 언급된 용매의 혼합물이다.

- [0098] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량% 이하, 더 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량% 의 유기 용매를 포함한다.
- [0099] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 용매-함유이다. 이는 유기 용매가 존재한다는 상기 언급된 사실에 추가로, 특히 클리어코트 코팅 조성물이 조성물의 총량을 기준으로 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.25 중량% 이하의 물을 함유한다는 것을 의미한다. 이러한 목적의 경우, 클리어코트 코팅 조성물에 존재하는 유기 용매 또는 용매 혼합물은 용매를 기준으로 1 중량% 이하, 더욱 특히 0.5 중량% 이하의 물 함량을 갖는 것이 유리하다.
- [0100] 또한 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물은 유효량, 각 경우에 클리어코트 코팅 조성물의 비휘발성 구성성분을 기준으로, 바람직하게는 최대 30 중량% 이하, 더 바람직하게는 최대 25 중량% 이하, 더욱 특히 최대 20 중량% 이하의 양으로 하나 이상의 통상적 코팅 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0101] 적합한 코팅물 첨가제의 예는 하기와 같다:
- [0102] - 특히 UV 흡수제;
 - [0103] - 특히 광 안정화제 예컨대 HALS 화합물, 벤조트리아졸 또는 옥살아닐리드;
 - [0104] - 비하이딩 (nonhiding), 투명 충전제, 예컨대 SiO_2 나노입자, 바륨 슬레이트, 아연 산화물, 및 에어로실 (Aerosil);
 - [0105] - 자유-라디칼 스캐빈저;
 - [0106] - 슬립 첨가제;
 - [0107] - 중합 저해제;
 - [0108] - 소포제;
 - [0109] - 선행 기술로부터의 통상적 지식인 유형의 반응성 희석제;
 - [0110] - 습윤제 예컨대 실록산, 불소-함유 화합물, 카르복실산 모노에스테르,
 - [0111] - 인산 에스테르, 폴리아크릴산 및 이의 공중합체, 또는 폴리우레탄;
 - [0112] - 접착 촉진제 예컨대 트리시클로데칸디메탄올;
 - [0113] - 필름-형성 보조제 예컨대 셀룰로오스 유도체;
 - [0114] - 및/또는 내연제.
- [0115] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물 이외에, 본 발명은 또한 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 제조를 제공한다.
- [0116] 방법의 측면에서, 제조는 특이점은 없지만, 대신에 임의로 화학 방사선의 배제와 함께, 통상적 혼합 기술 및 장치 예컨대 교반 탱크, 진탕기 밀, 압출기, 배합기, 울트라투라ックス (Ultraturrax), 인라인 용해기, 고정식 혼합기, 톱니바퀴 분산기 (toothed-wheel disperser), 압력 방출 노즐 및/또는 마이크로유동화기를 사용하여 상기 기재된 구성성분의 혼합 및 균질화에 의해 이루어진다.
- [0117] 바람직한 2-성분 클리어코트 코팅 시스템의 경우에, 다른 말로 특히 가교제 성분 (B)에서 가교제로서 비차단 폴리이소시아네이트를 사용할 때, 바람직하게 존재하는 성분 (A) 및 히드록시-관능성 폴리에스테르는 가교제 성분 (B) 와 별도로 저장되고 클리어코트 코팅 조성물의 적용 직전까지 조합 및 혼합되지 않아서, 결합제, 더욱 특히 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1), (A2) 및 폴리에스테르의 OH 기와 자유 폴리이소시아네이트의 조기 가교를 방지하는 것이 중요하다.
- [0118] 2-성분 클리어코트 코팅 시스템의 경우, 통상적으로 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 상기 나타낸 구성성분, 더욱 특히 폴리에스테르 (E)의 유동학적 보조제 (C) 및 (D) 및 또한 유기 용매 및 존재하는 임의의 코팅 첨가제는 성분 (A) 와 혼합되고 임의로 저장된다. 이러한 혼합물은 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 적용 직전에, 일반적으로 유기 용매와 혼합물로서 존재하는 가교제 성분 (B) 와 혼합된다. 적용 직전의 혼합은 본 발명의 맥락에서, 적용 이전 30 분 이하, 바람직하게는 15 분 이하 이내의 혼합을 의미한다.
- [0119] 본 발명은 또한 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 용도를 제공한다. 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물

은 더욱 특히 상이한 기판 상의 클리어코트를 제조하는 자동차 마감에서 사용하기에 적합하고, 이에 따라 사용된다. 따라서, 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물을 사용하여 기판 상에 제조된 클리어코트는 또한 본 발명에 의해 제공된다.

[0120] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 기판에 대한 적용은 모든 통상적인 적용 방법, 예를 들어 분무, 나이프 코팅, 스프레이팅, 푸어링, 침지, 함침, 살수 또는 롤링에 의해 완수될 수 있다. 상기 적용의 과정에서, 코팅하고자 하는 기판은 그 자체가 고정되고, 적용 장치 또는 기기가 움직일 수 있다. 대안적으로, 코팅하고자 하는 기판, 더욱 특히 코일이 이동하고, 적용 장치가 기판에 대해 고정되거나 적절하게 이동할 수 있다.

[0121] 분무 적용 방법, 예를 들어 압축 공기 분무 (공압 적용 시스템), 무공기 분사, 고속 회전, 정전식 분무 적용 (ESTA) 를 임의로 가열 분무 적용 예컨대 가열 공기 분무와 결합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0122] 경화, 건조 상태에서의 필름 두께는 바람직하게는 20 내지 $70 \mu\text{m}$ 이다.

[0123] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 적용 이후 및 경화 이전에, 특정 정치 시간 또는 증발 시간이 있을 수 있다. 정치 시간은 예를 들어 코팅 필름의 레벨링 및 액화 또는 휘발성 성분 예컨대 용매의 증발을 위한 역할을 한다. 정치 시간은 상승된 온도의 적용을 통해 및/또는 감소된 대기 습도를 통해 지지 및/또는 단축될 수 있는데, 단 이는 페인트 필름에 대한 손상 및 이의 변화, 예컨대 조기 완전 경화의 임의의 경우를 수반하지 않는다.

[0124] 적용 이후 및 실시되는 경우에 기판 상의 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 증발 시간 이후, 경화가 이루어져서 클리어코트를 형성한다.

[0125] 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 열적 경화는 방법의 측면에서 특이점을 갖지 않고, 대신에 강제-공기 오븐에서의 가열 또는 IR 램프를 사용한 조사와 같은 통상적 방법에 의해 이루어진다. 여기서, 열적 경화는 또한 단계적으로 이루어질 수 있다. 경화의 또 다른 방법은 근접 조사 (NIR 조사) 에 의한 경화 방법이다. 특히 이점은 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물의 열적 경화이다. 열적 경화는 일반적으로 1 분 내지 10 시간 이하, 더 바람직하게는 2 분 내지 5 시간 이하, 더욱 특히 3 분 내지 3 시간 이하의 시간 동안, 30 내지 200°C , 더 바람직하게는 40 내지 190°C , 특히 50 내지 180°C 의 온도에서 이루어진다. 바람직하게 사용되는 2-성분 클리어코트 코팅 시스템의 경우에, 열적 경화는 바람직하게는 100°C 내지 160°C 의 온도에서 20 분 - 40 분 동안 이루어진다. 기판으로서 금속을 사용하면, 열적 경화는 $100\text{-}160^\circ\text{C}$ 에서 바람직하게는 20 - 40 분 동안 이루어진다. 플라스틱을 바람직한 기판으로 사용하면, 열적 경화는 $60\text{-}100^\circ\text{C}$ 에서 30 내지 60 분 동안 이루어진다 ("저-베이크 (low-bake)" 방법).

[0126] 기판은 직접 코팅되거나 (단일-코트 마감), 그밖에 클리어코트 필름이 이미 적용되고 임의로 건조 및/또는 경화된 기존 페인트 필름에 형성되고, 그 결과는 이후 다중코트 페인트 시스템이다. 기판은 바람직하게는 금속성 기판 또는 플라스틱 기판, 예를 들어 자동차 구축에 있어서 차량에서 또는 이에 대한 설치용 부품을 제조하는데 사용되는 유형의 기판, 예컨대 PP/EPDM, 폴리아미드 및/또는 ABS 이다. 플라스틱 기판이 특히 바람직하다.

[0127] 금속 기판의 경우, 클리어코트는 유리하게는 본 발명의 일렉트로코트, 프라이머-서피서 코트, 베이스코트 및 클리어코트를 포함하는 다중코트 페인트 시스템의 일부로서 사용된다. 플라스틱 기판의 경우, 단일-코트 마감 또는 마찬가지로 다중코트 페인트 시스템이 구축된다. 후자의 경우, 플라스틱 도장에서 사용될 수 있는 통상적인 프라이머-서피서, 단일-코트 탑코트, 베이스코트 및 클리어코트 코팅 조성물이 사용되고, 이러한 조성물의 선택 및 용도는 당업자에 공지되어 있다.

[0128] 실시예:

제조예 1. (메트)아크릴레이트 (공)중합체의 합성

[0130] $158\text{-}172^\circ\text{C}$ 범위의 비점을 갖는 방향족 탄화수소 분획 94.5 g, 및 디-tert-부틸 퍼옥시드 개시제 57.9 g 의 개시제 용액으로 이루어지는 프리믹스를 제조하였다. 이러한 혼합물을 적하 깔대기에 옮겼다.

[0131] 제 2 적하 깔대기에 넣은 것은 에틸헥실 아크릴레이트 1869.9 g 및 히드록시에틸 아크릴레이트 684.6 g 으로 이루어지는 프리믹스이다.

[0132] 교반기, 2 개의 적하 깔대기 (하나는 개시제 용액용이고 하나는 단량체 혼합물용임), 질소 주입 퓨브, 내부 온도계 및 환류 컨덴서가 장착된 4 ℥ 용량의 실험실 반응기를, $158\text{-}172^\circ\text{C}$ 의 비등 범위를 갖는 방향족 탄화수소

분획 1022.4 g 으로 충전하였다.

[0133] 도입된 용매를 150 °C 로 가열하였다. 이후 온도가 달성된 후, 4 시간에 걸쳐 단량체 혼합물 및 4% 시간에 걸쳐 개시제 혼합물을 균일한 속도로 교반하면서 초기 충전을 위해 첨가하였다. 개시제의 제 1 첨가가 단량체의 제 1 첨가 15 분 전에 이루어진 후, 연속적으로 그 후 4.5 시간의 기간에 걸쳐 이루어졌다. 단량체 혼합물을 4 시간의 기간에 걸쳐 연속으로 첨가하였다. 종합 동안, 냉각에 의해, 지속적인 기준 (continued basis) 으로 150 °C 로 온도가 유지되면서 발연 반응이 있다.

[0134] 첨가 종료 이후, 혼합물을 1 시간 이상 동안 150 °C 에서 유지하고, 이후 냉각하였다.

[0135] 생성된 메트아크릴레이트 공중합체 용액을 방향족 탄화수소 분획을 사용하여 67 중량% 의 고체 함량으로 조절하였다 (강제-공기 오븐: 130 °C 에서 1 시간).

[0136] 이에 따라 제조된 (메트)아크릴레이트 (공)중합체는 131 mg KOH/g 의 OH 수, -70 °C 의 유리 전이 온도 T_g, 및 67 중량% 의 비휘발성 분획을 가졌다.

제조예 2. 폴리아미드 왁스 입자 (C) 를 함유하는 폴리아미드 증점제 페이스트의 제조

[0138] Erbsloeh 사제의 Disparlon 9600-20X¹ 30 중량부 및 Cytec Surface Specialities 사제의 Macrynal SM510 N² 70 중량부를 혼합하고, 실험실 밀에서 혼합 및 균질화하였다.

[0139] ¹유기 용매 (알코올, 자일렌) 중 폴리아미드 왁스 입자의 분산액. 분산액의 비휘발성 분획은 20 중량% 임.

[0140] ²유기 용매 (부틸 아세테이트, 자일렌, 용매 나프타) 중 150 mg KOH/g 의 OH 수 및 36 °C 의 유리 전이 온도 T_g 의 (메트)아크릴레이트 (공)중합체의 분산액. 분산액의 비휘발성 분획은 60 중량% 임.

클리어코트 코팅 조성물의 제조

[0142] 표 1 에 따르면, 비교 조성물 1 및 2 및 조성물 3 을 이의 구성성분을 혼합하고 생성된 혼합물을 균질화함으로써 제조하였다. 조성물은 품질의 손실 없이 수 주 동안 저장될 수 있었다. 조성물을 각 경우에 3량체성 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기반의 이소시아네이트-기반 가교제와 혼합하고 (이러한 가교제 용액의 조성: 68 중량% 의 비휘발성 분획을 산출하기 위해 158-172 °C 의 비점을 갖는 방향족 탄화수소 분획 및 동일한 부의 부틸 아세테이트 및 Bayer Material Science 사제의 Desmodur N 3390), 하기에서 이하 기재된 바와 같이 10 분 이내로 기판에 적용하였다. 표 1로부터의 혼합물 1, 2 및 3 및 가교제 용액의 혼합비는 가교제 용액 30 중량부에 대한 밀베이스 (millbase) 100 중량부이었다. 모든 클리어코트 코팅 조성물을 부틸 아세테이트를 사용하여 분무 점도로 조절하였다 (23 °C 에서 ISO4 접 중에 38 초).

[0143]

[표 1] 가교제 성분 (B) 이 없는 조성물

	비교 조성물 1	비교 조성물 2	조성물 3
(메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A1) ¹	41.24	41.24	41.24
(메트)아크릴레이트 (공)중합체 (A2) ²	9.80	9.80	9.80
우레아 화합물용 폴리에스테르 (E) ³	14.10		8.00
우레아 화합물의 페이스트 ⁴		16.00	8.00
폴리아미드 중점제 페이스트 ⁵	4.00		2.00
n-부틸 아세테이트	10.20	12.30	10.30
BYK 325 ⁶	0.16	0.16	0.16
UVA Tinuvin 384 ⁷	1.30	1.30	1.30
HALS Tinuvin 292 ⁸	0.80	0.80	0.80
부틸 아세테이트	2.70	2.70	2.70
부틸글리콜 아세테이트	7.70	7.70	7.70
자일렌	7.00	7.00	7.00
부틸 아세테이트	1.00	1.00	1.00
총:	100.00	100.00	100.00

[0144]

[0145]

* 모든 수치는 중량% 입

[0146]

¹ Macrynal SM 510 N, Cytec Surface Specialities 사제 (비휘발성 분획: 60 중량%, OH 수 (수지) = 150 mg KOH/g, T_g (수지) = 36 °C).

[0147]

² 제조예 1 에 따른 (메트)아크릴레이트 (공)중합체 (비휘발성 분획: 67 중량%, OH 수 (수지) = 131 mg KOH/g, T_g (수지) = -70 °C).

[0148]

³ 자일렌/부틸 아세테이트 중 SetaI 166 SS-80, Nuplex Resins 사제 (폴리에스테르의 80% 농도 희석 (OH 수 (수지) = 191 mg KOH/g, T_g (수지) = -25 °C), 비휘발성 분획: 80 중량%).

[0149]

⁴ SetaI 82166 SS-64, Nuplex Resins 사제 (우레아-개질 폴리에스테르; 우레아의 아민 성분으로서 메톡시프로필 아민과 SetaI 166 SS-80 기반의 혼합물 (비휘발성 분획: 64 중량%, 비휘발성 활성 우레아 성분의 함량, 폴리에스테르 기준: 4.1 중량%).

[0150]

⁵ 제조예 2 에 따른 폴리아미드 중점제 페이스트

[0151]

⁶ 시판 흐름 조절 첨가제

[0152]

⁷ 시판 UV 흡수제

[0153]

⁸ 시판 UV 흡수제

[0154]

클리어코트 1-4 의 제조 및 특성 및 또한 조성물 1-4 의 특성

[0155]

Koehne 자동화 적용기를 사용하여 클리어코트 코팅 조성물을 공기로 (pneumatically) 적용하였다. 적용된 조성물 1, 2 및 3 을 이후 각각의 경우에 30 분 동안 90 °C 에서 경화하였다. 또한, WO2004111139 의 V5 에 따라 추가 비교 조성물을 제조하고 (클리어코트 코팅 조성물 4), Koehne 자동화 시스템을 사용하여 공기로

적용하고, 30 분 동안 140 °C에서 WO2004111139의 실험 지시에 따라 경화시켜, 클리어코트 4를 제조하였다.

[0156] 런 테이블을 컴파일링 (compiling)하기 위해, 클리어코트 코팅 조성물을 모서리에 적용하였다. 이러한 경우에, 클리어코트 코팅 조성물은 베이킹된 페인트 필름에서 10 내지 60 μm 범위의 필름-두께로 각각 피복되었다.

[0157] 구멍의 사선 열을 갖는 320 x 600 mm의 크기를 갖는 코일-코팅된 시험 패널에서 런 안정성을 측정하였다.

구멍의 열에서 런 길이의 함수로서, 각각의 경우에 건조 클리어코트의 필름 두께를 측정하여 런 안정성을 평가하였다.

[0158] 레벨링 및 외관을 측정하기 위해, 클리어코트 코팅 조성물을 일정한 건조 필름 두께, 각각의 경우에 20 내지 35 μm로, 구멍이 없는 500 x 200 mm의 크기의 코일-코팅된 시험 패널에 적용하고, 경화시켰다. 평가는 나타낸 필름-두께 범위에서 Wavescan 측정 (장파장/단파장)에 의해 이루어졌다.

[0159] 조성물 1-4의 전단 안정성에 대한 시험을, 교반 속도 U = 20 분⁻¹에서 수 일 (7 일) 동안 조성물을 교반하여 수행하였다. 이에 7 일 동안 교반 시험에 노출된 샘플 및 비노출된 샘플 모두의, 회전 유량계 (2D 방법)를 사용한 시간-의존적 점도의 측정이 뒤따랐다. 이러한 경우에, 조사되는 페인트 시편은 먼저 약 10 분 동안 23 °C에서 조건화되었고, 이후 5 분 동안 1000 초⁻¹의 전단률에 노출 (직재 단계)시키고, 직후에 (비직재 단계) 8 분 동안 1 초⁻¹의 전단률로 바꾸었다. 점도의 시간-의존적 변화의 평가로부터, 이전의 교반 노출에 의한 물질에 대한 유동학적 손상이 10 초 및 60 초 후에 발생하는 것으로부터 측정된다. 교반에 노출되지 않은 샘플에 비하여 발생 거동의 하락이 이전의 교반 노출의 결과로 발견되는 경우, 상이한 샘플의 비교에 있어서 발생하는 손실 백분율을 통하여, 다른 샘플에 비해 전단에 더 안정한 샘플을 결정할 수 있다.

[0160] 수 일의 기간 동안 실온 (23 °C) 및 상승된 저장 온도 (40 °C)에서 클리어코트 샘플을 저장함으로써 클리어코트 샘플에 대한 저장 안정성 시험을 수행하였다. 샘플을 이후, 회전 점도계를 사용하여 유출 점도 및/또는 유동학 측정에 의해 측정하였고, 서로 비교하였다. 유출 시간 및 유동학 거동의 차이 및 변화로부터, 샘플 각각의 상이한 저장 조건 하의 점도 및 유동학 거동의 변화, 예컨대 새로운 샘플에 비하여 유출 시간의 백분율 증가가 이후 가능하다.

[표 2] 클리어코트 1-4 및 조성물 1-4의 특성

	비교 클리어코트 1	비교 클리어코트 2	본 발명에 따른 클리어코트 3	비교 클리어코트 4
런 한계	53 마이크로미터	40 마이크로미터	52 마이크로미터	45 마이크로미터
레벨링 및/또는 외관 @ 20 마이크로미터	LW SW 38 25	LW SW 31 11	LW SW 20 8	LW SW 40 25
30 마이크로미터	28 10	18 7	13 5	28 13
전단 안정성 또는 점도 감소	-6%	-10%	-3%	-15%
저장 안정성 @ 40°C, 점도 감소	만족스러움 / 양호 / 유동학 작용제의 퇴적 또는 침전이 없음	불만족스러움 / 불량 / 유동학 작용제의 퇴적 또는 침전	만족스러움 / 양호 / 유동학 작용제의 퇴적 또는 침전이 없음	불만족스러움 / 불량 / 유동학 작용제의 퇴적 또는 침전, 약간

[0162]

[0163] 표 2에 나타낸 결과는 본 발명의 클리어코트 코팅 조성물로부터 제조된 클리어코트가 런 안정성 및 레벨링의 적용 품질 사이의 뛰어난 균형을 나타낸다는 것을 증명한다. 동시에, 본 발명에 따른 조성물은 전단 응력 및 장기간 저장 하에 양호한 안정성을 갖는데 - 즉 이의 유동학 특성의 프로파일 및 이의 점도는 전단 응력 하에 및 저장시에 약간만 바뀐다.