



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월11일

(11) 등록번호 10-1722274

(24) 등록일자 2017년03월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *B05D 5/00* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08G 18/80* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7015525
- (22) 출원일자(국제) 2009년08월22일
 심사청구일자 2014년08월19일
- (85) 번역문제출일자 2011년07월05일
- (65) 공개번호 10-2011-0098783
- (43) 공개일자 2011년09월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/006110
- (87) 국제공개번호 WO 2010/063332
 국제공개일자 2010년06월10일

(30) 우선권주장
 10 2008 060 454.2 2008년12월05일 독일(DE)

- (56) 선행기술조사문현
 JP2008501048 A
 WO2008074491 A1
 JP2004518772 A

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 양재청

(54) 발명의 명칭 코팅제, 및 이로부터 생산된 높은 내스크래치성 및 내후성 및 양호한 광학적 성질을 갖는 코팅

(57) 요약

본 발명은 (a) 하이드록실기를 함유한 적어도 하나의 화합물 (A), (b) 적어도 일부 가수분해 가능한 실란기를 포함한 자유 및/또는 블로킹된 이소시아네이트기를 갖는 적어도 하나의 포화된 화합물 (B), 및 (c) 실란기를 가교하기 위한 적어도 하나의 촉매 (D)를 포함하는 코팅제로서, 코팅제가 하이드록실기를 함유한 화합물 (A)로서 적어도 하나의 과분지된 수지상 하이드록시 작용성 폴리에스테르를 포함하며, 폴리에스테르의 적어도 하나의 하이드록실 작용기가 이성질체 C8 내지 C9 모노카르복실산의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산에 의해 에스테르화됨을 특징으로 하는, 코팅제에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 코팅을 사용하는 다단계 코팅 방법 및 이펙트 및/또는 칼라화를 형성시키는 다층 페인트 코팅을 생산하기 위한 클리어코팅으로서의 코팅제의 사용, 및 자동차의 시리즈 페인팅 및 보수 페인팅을 위한 코팅 방법의 사용에 관한 것이다.

(72) 발명자

홀트슬테, 사비네

독일 59387 아세베르크 에켄트럽 1

호텐바허, 실케

독일 48165 뮌스터 말테저슈트라쎄 35

포페, 안드레아스

중국 상하이 쿠잉 푸 디스트릭트 가오 정 로드 레
인 800 씨 자오 후아 챕 하우스 넘버 139

클라우젠-메이링, 올리케

독일 48308 센텐 메르슈비제 41

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 하나 이상의 하이드록실 함유 화합물 (A),
- (b) 자유 및/또는 블로킹된 이소시아네이트 기를 가지고 일부 또는 전부 가수분해가능한 실란기를 함유하는 하나 이상의 포화된 화합물 (B), 및
- (c) 실란기의 가교를 위한 하나 이상의 촉매 (D)를 포함하는 비양성자성 용매를 기반으로 하는 코팅 조성물로서,

코팅 조성물이 하이드록실 함유 화합물 (A)로서, 폴리에스테르의 평균 하나 이상의 하이드록실 작용기가 이성체의(isomeric) C₈ 내지 C₉ 모노카르복실산의 군으로부터 선택된 하나 이상의 산으로 에스테르화된 하나 이상의 과분지된 수지상 하이드록시 작용성 폴리에스테르를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 모노카르복실산이 포화되거나 모노카르복실산이 옥탄산 또는 이소노난산인 코팅 조성물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 코팅 조성물이 하이드록실 함유 화합물 (A)로서 DIN 53240에 따라 측정하는 경우에 180 mg KOH/g 이상의 OH가(OH number)를 갖는 하나 이상의 과분지된 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리에스테르가 DIN 53240에 따라 측정하는 경우에 180 mg KOH/g 초과의 하이드록실가(hydroxyl number), 및/또는 16 초과의 하이드록시 작용가(hydroxyl functionality)(하이드록실-작용성 폴리에스테르의 자유 및 에스테르화된 하이드록실기의 수에 의해 결정됨)를 갖는 코팅 조성물.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리에스테르가 DIN 53402에 따라 측정하는 경우에 8.0 이하의 산가를 가지고/거나, 폴리에스테르가 0.1 중량%의 아세트산을 함유한 THF 중의 폴리스티렌 표준물을 사용하는 GPC를 통해 측정하는 경우에 1500 내지 4000 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 코팅 조성물.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리에스테르가 4 미만의 다분산도 M_w/M_n을 갖는 코팅 조성물.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 용매로서, 부틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트를 포함하는 용매 혼합물을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리에스테르가 하이드록실-작용성 폴리에스테르의 부분 에스테르화에 의해 제조될 수 있으며, 상기 하이드록실-작용성 폴리에스테르가 반응성이고 요망되는 경우 보호된 하이드록실 말단기를 갖는 수지상 폴리머 다작용성 폴리알코올의 합성 방법에 의해 제조될 수 있으며,

- 폴리머 폴리알코올은 n개의 반응성 기(A1)를 갖는 모노머 또는 폴리머 개시제 분자로부터 비롯된 n개의 수지상 분지(branch)를 지니며, 각 분지는 g개의 분지되는 세대(branching generation)를 포함하며, 각 세대는 3개의 작용기를 갖는 하나 이상의 폴리머 또는 모노머 분자 사슬 연장제를 포함하며, 이 중 두 개 이상은 반응성 하이드록실기 (A2)이며 하나는 반응성 기 (A1) 및/또는 하이드록실기 (A2)와 반응성인 카르복실기 (A3)이며, 요망되는 경우에, 하나 이상의 스페이서 세대는 두 개의 작용기를 갖는 하나 이상의 스페이서 사슬 연장제를 포함

하며, 이 중 하나는 보호된 하이드록실기 (A2")이며, 하나는 하이드록실기와 반응성인 기 (A4)이며, n 및 g는 정수이고, 1 이상이며,

- (i) 사용되는 모노머 또는 폴리머 사슬 분자 연장제의 두 개의 하이드록실기 (A2)는 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')이며, 아세탈에 의한 보호는 두 개의 하이드록실기 (A2)와 아세탈-형성 카르보닐 화합물 간의 반응을 통해 얻어지며;

- (ii) 제 1 분자 세대는 1 이상의 카르복실기 (A3)에 대한 반응성 기 (A1)의 몰비로, 반응성 기 (A1)와 카르복실기 (A3) 간의 반응을 통해 개시제 분자에 첨가되어, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하고, n개의 수지상 분자는 하나의 세대를 포함하며, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')는 요망되는 경우에, 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하며;

- (iii) 추가의 분자 세대는 1 이상의 카르복실기 (A3)에 대한 하이드록실기 (A2)의 몰비로, 아세탈 분해에 의한 탈보호에 의해 얻어진, 반응성 하이드록실기 (A2)와 카르복실기 (A3) 간의 반응을 통해 g-1회의 반복된 단계로 첨가되어, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하며, n개의 수지상 분자는 두 개 이상의 세대를 포함하며, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')는 요망되는 경우, 아세탈 분해에 의해 탈보호되어 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하며,

- 요망되는 경우에, (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각 반복 후에 개별적으로,

(a) 이용가능한 반응성 하이드록실기 (A2)를 아세탈, 케탈 및/또는 에스테르로 보호와 같이 부분적으로 보호하여, 단계 (iii) 또는 반복된 단계 (ii)에서 사용하기 위한 하나 이상의 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하고/거나,

(b) 보호된 하이드록실기 (A2")를 탈보호시킨 후에, 임의의 스페이서 사슬 연장제를 첨가하여, 단계 (iii) 또는 반복된 단계 (iii)에서 사용하기 위한 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성시키며, n개의 수지상 분자는 하나 이상의 분자 세대를 포함하며, 하나 이상의 스페이서 세대는 적어도 하위 세대(sub-generation)인, 코팅 조성물.

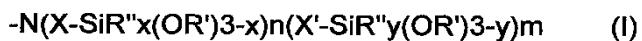
청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 촉매 (D)가 인 함유이고/거나 촉매 (D) 또는 촉매들(D)이 치환된 포스폰산 디에스테르 및/또는 디포스폰산 디에스테르, 치환된 인산 모노에스테르 및/또는 인산 디에스테르 및/또는 상응하는 아민-블로킹된 인산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 코팅 조성물.

청구항 10

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화합물 (B)가

구조 단위 (I) 및 (II) 전체를 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 구조 단위, 및 구조 단위 (I) 및 (II) 전체를 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (II)의 구조 단위를 포함하는 코팅 조성물:



[상기 식에서,

R'는 수소, 알킬 또는 시클로알킬이며, 이는 비인접한 산소, 황 또는 NR_a기에 의해 탄소 사슬이 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며,

X, X'는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼이며,

R''는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 이는 비인접한 산소, 황 또는 NR_a기에 의해 탄소 사슬이 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며,

n은 0 내지 2이며, m은 0 내지 2이며, m+n은 2이며,

x, y는 0 내지 2임];

-Z-(X-SiR"x(OR")3-x) (II)

[상기 식에서,

Z는 -NH-, -NR-, -O-이며, 여기서,

R는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 이는 비인접한 산소, 황 또는 NR_a 기에 의해 탄소 사슬이 중단되는 것이 가능하며, 여기서 R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며,

x는 0 내지 2이며,

X, R', R"는 상기 화학식 (I)의 경우에 기술된 정의를 갖는다].

청구항 11

제 10항에 있어서, 화합물 (B)가 구조 단위 (I) 및 (II) 전체를 기준으로 5 내지 95 mol%의 하나 이상의 화학식 (I)의 구조 단위; 및 구조 단위 (I) 및 (II) 전체를 기준으로 5 내지 95 mol%의 하나 이상의 화학식 (II)의 구조 단위를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 12

제 10항에 있어서, 구조 단위 (I) 및 (II)가 하이드록실 및 이소시아네이트 기의 분율 및 구조 단위 (I) 및 (II)의 분율로부터 형성된, 코팅 조성물에서의 가교를 위해 중요한 작용기의 총합을 기준으로, 2.5 내지 97.5 mol%의 분율로 존재하는 코팅 조성물.

청구항 13

제 10항에 있어서, 폴리이소시아네이트 (B)에서, 코어 폴리이소시아네이트 구조 중의 2.5 내지 90 mol%의 이소시아네이트 기가 구조 단위 (I)와 반응하며, 코어 폴리이소시아네이트 구조 중의 2.5 내지 90 mol%의 이소시아네이트 기가 구조 단위 (II)와 반응하고/거나, 구조 단위 (I) 및/또는 (II)와 반응하는 코어 폴리이소시아네이트 구조 중의 이소시아네이트 기의 전체 분율이 5 내지 95 mol%이고/거나, 코어 폴리이소시아네이트 구조가 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트, 상술된 폴리이소시아네이트의 뷰렛 다이머 및/또는 상술된 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트 트라이머의 군으로부터 선택된 코팅 조성물.

청구항 14

착색된 베이스코트 필름을 예비코팅되거나 예비코팅되지 않은 기재에 도포한 후에, 제 1항 또는 제 2항에 따른 코팅 조성물의 필름을 도포함을 포함하는 다단계 코팅 방법.

청구항 15

착색된 베이스코트 필름을 예비코팅되거나 예비코팅되지 않은 기재에 도포한 후에, 도포된 베이스코트 물질을 먼저 실온 내지 80°C의 온도에서 건조하고, 제 1항 또는 제 2항에 따른 코팅 조성물의 도포 후에, 시스템을 30 내지 200°C의 온도에서 1분 내지 10시간 동안 경화시키는 것을 포함하는, 다단계 코팅 방법.

청구항 16

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 클리어코트 물질로서 사용하기 위한 코팅 조성물.

청구항 17

하나 이상의 착색된 베이스코트 및 그 위에 배치된 하나 이상의 클리어코트를 포함하며, 클리어코트가 제 1항 또는 제 2항에 따른 코팅 조성물로부터 생성된, 멀티코트 이펙트 및/또는 칼라 페인트 시스템.

청구항 18

제 14항에 있어서, 자동차 OEM 피니싱 또는 자동차 리피니시를 위한, 다단계 코팅 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은

[0002]

(a) 적어도 하나의 하이드록실 함유 화합물 (A),

[0003]

(b) 자유 및/또는 블로킹된 이소시아네이트 기를 가지고 적어도 일부 가수분해가능한 실란기를 함유하는 적어도 하나의 화합물 (B), 및

[0004]

(c) 실란기의 가교를 위한 적어도 하나의 촉매 (D)를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0005]

본 발명은 또한 이러한 코팅 조성물을 이용한 다단계 코팅 방법, 및 이러한 코팅 조성물의 클리어코트 물질로서의 용도, 및 자동차 OEM 피니싱(finishing) 및 자동차 리피니시(refinish)를 위한 코팅 방법의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0006]

EP-A-1 273 640호에는 폴리올 성분, 및 본래 존재하는 자유 이소시아네이트기의 0.1 내지 95 mol%가 비스알콕시 실릴 아민과 반응하는 지방족 및/또는 지환족 폴리이소시아네이트로 이루어진 가교제 성분을 포함하는 코팅 조성물이 기재되어 있다. 상기 문헌에 기술된 코팅 조성물에서 사용될 수 있는 폴리올 성분은 모든 통상적으로 사용되는 OH 성분, 예를 들어 하이드록실 함유 폴리아크릴레이트 코폴리머 및/또는 폴리메타크릴레이트 코폴리머, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 디올, 폴리에테르 폴리올 또는 우레탄- 및 에스테르기 함유 폴리올 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0007]

EP-A-1 273 640호에 기술된 이러한 코팅 조성물은 OEM 피니싱을 위해 사용될 수 있고 환경 영향에 대해 양호한 안정성과 함께 양호한 내스크래치성을 나타낸다. 그러나, 이러한 코팅 조성물은 후가교(post-crosslinking)에 대한 특별히 강력한 경향을 갖는데, 왜냐하면 도포 후 열 경화 시에 전환이 불충분하기 때문이다. 이는 특히 풍화 안정성에 대해 악영향을 미친다. 또한, 얻어진 코팅의 광학적 성질, 특히 외관은 여전히 개선이 필요하다. 이는 특히, 높은 내스크래치성의 유지, 즉 햄머 시험(hammer test)에서의 양호한 결과와 함께, 클리어코트 성질과 양호한 외관의 결합을 달성하는 것을 목표로 하는 경우에 요구된다. 본래, 통상적인 폴리에스테르는 외관의 개선을 달성하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 개선은 동시에 기계적 성질의 감소를 초래할 수 있다.

[0008]

또한, EP-A-994 117호에는 폴리올 성분, 및 바람직하게 아스파르테이트를 형성하기 위해 반응을 일으키는 모노 알콕시실릴알킬아민과 일부 반응될 수 있는 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는 수분-경화성 혼합물이 기재되어 있다. 사용된 폴리올 성분은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리하이드록시 폴리카르보네이트, 폴리하이드록시 아세탈, 폴리하이드록시 폴리아크릴레이트, 폴리하이드록시 폴리에스테르아미드, 및 폴리하이드록시 폴리티오에테르이며, 폴리하이드록시 폴리아크릴레이트가 특히 바람직하다. 이러한 혼합물로부터 형성된 코팅이 특정 경도를 가지고 있지만, 그럼에도 불구하고 이러한 것들은 이의 풍화 안정성, 및 특히 이의 내스크래치성의 측면에서 OEM 적용을 위한 단지 제한된 적합성을 나타낸다. 또한, 얻어진 코팅의 광학적 성질, 및 특히 이의 외관은 여전히 개선이 요구된다.

[0009]

또한, WO 2008/074489호로부터, 높은 내스크래치성과 양호한 풍화 안정성이 결합된 코팅을 초래하는 코팅 조성물이 공지되어 있다. 이러한 코팅 조성물은 적어도 하나의 하이드록실 함유 화합물 (A), 및 적어도 하나의 이소시아네이트 함유 화합물 (B), 및 가수분해가능한 실란기를 함유한 코팅 조성물의 하나 이상의 성분들을 포함한다. 상기 발명에서 상기 문헌에서 기술된 코팅 조성물이 실란기의 가교를 위한 촉매 (D)로서, 인 함유 촉매, 특히 인산의 아민-블로킹된 일부 에틸헥실 에스테르를 포함하는 것이 필수적이다.

[0010]

또한, WO 2008/074491호로부터, 높은 내스크래치성과 양호한 풍화 안정성이 합쳐진 코팅을 초래하는 코팅 조성물이 공지되어 있다. 이러한 코팅 조성물은 적어도 하나의 하이드록실 함유 화합물 (A) 및 적어도 하나의 이소시아네이트 함유 화합물 (B)을 포함하며, 상기 발명에서 화합물 (B)의 이소시아네이트 기의 일부가 비스알콕시 실릴아민(Ia), 바람직하게 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민, 및 모노알콕시실릴아민(IIa), 바람직하게 N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]-부틸아민의 혼합물과 반응되는 것이 필수적이다.

[0011]

WO 2008/074491 및 WO 2008/074489호의 코팅 조성물에서 사용된 하이드록실 함유 화합물은 폴리에스테르

폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리실록산 폴리올, 및 바람직하게 폴리아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리메타크릴레이트 폴리올이다. 그러나, WO 2008/074491 및 WO 2008/074489호에 기술된 코팅 조성물은 이의 광학적 성질, 특히 외관의 측면에서 추가로 개선되어야 한다.

[0012] 폴리(메트)아크릴레이트 결합제와 비교하여 폴리에스테르 결합제의 사용이 표준 가교제와의 개선된 혼화성 (compatibility)으로 인하여, 종종 얻어진 코팅의 광학적 성질의 개선을 초래한다는 것이 공지되어 있다. 그러나, 동시에 폴리에스테르 결합제의 사용은 흔히 경도 및 내스크래치성의 저하 및 얻어진 코팅의 내약품성 및 내산성의 저하를 초래한다. 특히, 경화 직후 초기 경도는 흔히 너무 낮으며, 그 결과로서 가공성, 특히 샌딩 (sanding) 및 연마 작업의 측면에서 어려울 수 있다.

[0013] WO 03/093343 A1호에는 코팅 및 페인트에서 사용될 수 있는 높은-작용성, 과분지된 하이드록시 작용성 폴리에스테르가 기재되어 있다. 그러나, 상기 문헌에 기술된 높은-작용성의 과분지된 폴리에스테르는 분자적으로 및 구조적으로 단일형태가 아니고 이에 실제로 낮은 수준의 비용 및 복잡성으로 생산될 수 있지만, 코팅 조성물에서 양호한 광학적 성질을 부여함과 동시에 높은 고형물 분율을 달성하기 위해 단지 조건부로 사용될 수 있다. 또한, 상기 문헌에 기술된 폴리에스테르는 비극성, 비양성자성 용매와의 일반적인 혼화성이 떨어진다.

[0014] EP 991 690 B1호에는 비보호되거나 보호된 하이드록실 말단기를 갖는 과분지된 수지상 폴리에스테르를 제공하는, 폴리에스테르 단위를 실질적으로 포함하는 폴리머 폴리알코올을 합성하는 방법이 기재되어 있다. 이러한 방법에 따른 생성물은 다양한 기로 작용성화되거나 말단화될 수 있다. 기술된 방법에 의해 제조되는 폴리에스테르에 대한 최종 용도가 기술되어 있지 않다.

[0015] 마지막으로, 독일특허출원 DE 102007026722.5-43호에는 DIN 53240에 의해 측정된 180 mg KOH/g 이상의 OH가(OH number)를 갖는 적어도 하나의 과분지된 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르, 및 가교제로서 폴리이소시아네이트를 포함하는 코팅 조성물이 기재되어 있다. 그러나, 이러한 문헌에는 적어도 일부 가수분해가능한 실란기를 함유한 이소시아네이트의 사용이 기재되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 이에 따라, 본 발명의 목적은 매우 양호한 전체 외관을 갖는 것과 동시에, 높은 내스크래치성, 양호한 내산성, 및 양호한 풍화 안정성의 조합을 갖는 코팅을 초래하는, OEM 피니시 및 자동차 리피니시에서의 클리어코트용 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0017] 이에 따라, 본 목표는 높은 정도의 풍화 안정성을 갖는 네트워크를 야기시키는 것과 동시에 높은 내산성을 보장하는 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다. 또한, 코팅 조성물은 열 경화 직후 이미 높은 정도의 내스크래치성을 가지고 특히 스크래치 노출 후 높은 수준의 광택 유지를 갖는 코팅을 형성시킨다. 또한, 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 응력 크랙을 발생시키지 않으면서 심지어 40 μm 초과의 필름 두께로 형성될 수 있어야 한다. 이는 자동차 OEM 피니싱의 기술적이고 심미적으로 특별히 요구되는 분야에서, 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템의 사용을 위한 중요한 요건이다. 본 의도는 특히, 우수한 내스크래치성과 함께, 습식/건식 사이클에서 UV선과 풍화 하에서, 특히 크래킹(cracking)에 대한 높은 저항성을 특징으로 하는 클리어코트 시스템을 제공하기 위한 것이다.

[0018] 그러나, 동시에 코팅 조성물은 또한, 양호한 평탄화(leveling)를 나타내고 양호한 전체 외관을 갖는 코팅을 형성시켜야 한다. 도포되고 베이킹된 코팅 필름의 표면 프로파일은 웨이브스캔 방법(Wavescan method)을 이용하여 측정되는데, 이는 코팅 필름 표면의 눈에 보이는 프로파일(visible profile)의 측정을 가능하게 한다. 이러한 목적을 위하여, 반사 세기 ("파상도(waviness)")가 Byk Gardner로부터의 "웨이브 스캔" 기기를 이용하여 측정되며, 1250 포인트가 10 cm 간격으로 기록된다. 이러한 기기는 반사광을 장파장 성분 ("장파"), 즉 0.6 mm 내지 10 mm 범위의 구조에 대한 광의 세기 변화, 및 단파장 성분, 즉 0.1 mm 내지 0.6 mm 범위의 구조에 대한 광의 세기 변화로 분리한다. 양호한 외관을 위하여, 매우 얇은 필름 두께와 함께 얻어진 코팅의 낮은 장파장 측정치가 특히 중요하다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적의 관점에서,

- [0020] (a) 적어도 하나의 하이드록실 함유 화합물 (A),
- [0021] (b) 자유 및/또는 블로킹된 이소시아네이트 기를 가지고 적어도 일부 가수분해가능한 실란기를 함유하는 적어도 하나의 포화된 화합물 (B), 및
- [0022] (c) 실란기의 가교를 위한 적어도 하나의 촉매 (D)를 포함하는 비양성자성 용매를 기반으로 한 코팅 조성물로서,
- [0023] 코팅 조성물이 하이드록실 함유 화합물 (A)로서 폴리에스테르의 평균 적어도 하나의 하이드록실 작용기가 이성 질체(isomeric)의 C_8 내지 C_9 모노카르복실산의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산으로 에스테르화된 적어도 하나의 과분지된 수지상 하이드록시 작용성 폴리에스테르를 포함하는 코팅 조성물이 발견되었다.

발명의 효과

- [0024] 종래 기술의 관점에서, 본 발명을 기초로 한 목적들이 비양성자성 용매를 기반으로 한, 본 발명의 코팅 조성물에 의해 달성될 수 있다는 것은 당업자에게 놀랍고 예상치 못하는 것이다.
- [0025] 이에 따라, 본 발명의 코팅 조성물이 고도로 내스크래치성이고 일반적인 고도로 가교된 내스크래치성 시스템과는 대조적으로 내산성인, 신규한 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템을 생산한다는 것이 특히 놀라운 것이다. 또한, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 응력 크랙을 발생시키지 않으면서 심지어 $40 \mu\text{m}$ 초과의 필름 두께로 형성될 수 있다. 그 결과로서, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어 코트 시스템은 기술적이고 심미적으로 특별히 요구되는 자동차 OEM 피니싱의 분야에서 사용될 수 있다. 본 발명에서, 이러한 것들은 특히 높은 세차 저항(carwash resistance) 및 내스크래치성에 의해 구별된다. 코팅의 높은 내스크래치성은 특히 이들의 최종 경화 직후에 존재하며, 이에 따라 코팅은 최종 경화 직후에 문제 없이 조작될 수 있다.
- [0026] 또한, 높은 내스크래치성과 함께, CAM180 시험 (DIN EN ISO 11341 Feb 98 및 DIN EN ISO 4892-2 Nov 00)에서 UV선 및 습식/건식 사이클링 하에서 크래킹에 대한 본 발명의 코팅의 저항이 우수하다.
- [0027] 또한, 동시에 코팅 조성물이 양호한 전체 외관을 갖는 코팅을 형성시킨다는 것이 놀랍다. 도포되고 베이킹된 코팅 필름의 표면 프로파일은 웨이브스캔 방법을 이용하여 측정되는데, 이러한 방법은 코팅 필름 표면의 시각적인 프로파일의 측정을 가능하게 하는 것이다. 이러한 목적을 위하여, 반사 세기 ("파상도(waviness)")가 Byk Gardner로부터의 "웨이브 스캔" 기기를 이용하여 측정되며, 1250 포인트가 10 cm 간격으로 기록된다. 이러한 기기는 반사광을 장파장 성분 ("장파"), 즉 0.6 mm 내지 10 mm 범위의 구조에 대한 광의 세기 변화, 및 단파장 성분, 즉 0.1 mm 내지 0.6 mm 범위의 구조에 대한 광의 세기 변화로 분리한다. 양호한 외관을 위하여, 매우 얇은 필름 두께와 함께 얻어진 코팅의 낮은 장파장 측정치가 특히 중요하다. 본 발명의 코팅은 낮은 "장파" 수치 및 낮은 "단파" 수치 둘 모두에 의해 구별된다.
- [0028] 마지막으로, 본 발명에 따른 성분들은 특히 용이하고 매우 양호한 재현성으로 제조될 수 있고, 코팅 물질의 도포시에, 상당한 독성학적 또는 환경학적 문제를 야기시키지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 과분지된 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르 (A)
- [0030] 본 발명에서 본 발명의 코팅 조성물이 적어도 하나의 과분지된 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르를 포함하는 것이 필수적이다. 과분지된 수지상 화합물, 즉 과분지된 수지상 거대 분자(macromolecule) 및 덴드리머(dendrimer)는 일반적으로 3차원의, 나무형 구조(treelike structure)를 갖는 고도로 분지된 분자로서 기술될 수 있다. 덴드리머는 매우 대칭적인 반면, 과분지되고/거나 수지상으로서 지칭되는 유사한 거대 분자는 특정 정도로 비대칭적일 수 있고, 그럼에도 불구하고 고도로 분지된 나무형 구조를 유지한다. 과분지되고 수지상의 거대 분자는 통상적으로 하나 이상의 반응성 사이트 및 다수의 분지되는 층("세대(generation)"), 및 적절한 경우 사슬-말단 분자 (분기 합성 방법(divergent synthesis approach))을 갖는 핵 또는 개시제로부터 개시하여 제조될 수 있다. 분지되는 층의 연속된 복제는 대개 분지의 다중도 증가, 및 적절한 경우 또는 요망되는 경우, 말단기 수의 증가를 형성시킨다. 이러한 층들은 통상적으로 세대(generation)로서 지칭되며, 분지는 덴드론(dendron)으로 지칭된다.
- [0031] 최적의 결과를 달성하기 위하여, 본 발명에서 과분지된 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르의 평균 적어도

하나의 하이드록실 작용기가 이성질체의 C8-C9 모노카르복실산의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산으로 에스테르화되는 것이 필수적이다. 특히, 이러한 방식으로 만족스러운 잔류 광택을 달성하는 것이 가능하다. 적어도 하나의 C8-C9 카르복실산으로 상기한 바와 같이 에스테르화시키는 것은 또한 동의어로서 "산 개질"로 지칭된다.

[0032] 이성질체의 C8-C9 모노카르복실산의 라디칼은 바람직하게 포화된다. 이러한 부류의 클리어코트 조성물은 양호한 풍화 안정성을 나타낸다.

[0033] 본 발명의 측면에서 특히 유리한 성질들은 C8-C9 모노카르복실산의 라디칼이 옥탄산 또는 이소노난산의 라디칼 일 때 얻어진다. 특히 바람직하게, C8-C9 모노카르복실산으로 이소노난산이 사용된다.

[0034] 이러한 클리어코트 조성물에서의 폴리에스테르는 DIN 53240에 따라 측정하는 경우에, 180 mg KOH/g 이상의 하이드록실가, 보다 특히 180 mg KOH/g 초과의 하이드록실가, 바람직하게 185 내지 240 mg KOH/g의 하이드록실가를 갖는다. 특히, 16 보다 큰 하이드록시 작용가 (하이드록시-작용성 폴리에스테르의 자유 및 에스테르화된 하이드록실기의 수에 의해 제공됨)를 갖는 폴리에스테르가 사용된다. 이러한 클리어코트 조성물은 충분한 미세경도 (즉, 25.6 mN의 최대 힘에서 피셔(Fischer)사로부터의 피셔스코프 기기(Fischerscope instrument)를 이용하여 DIN EN ISO 14577에 따라 측정하는 경우에, 90 N/mm² 초과) 및 내스크래치성 및 내약품성을 갖는다.

[0035] 폴리에스테르는 DIN 53402에 따라 측정하는 경우에, 바람직하게 8.0 이하, 바람직하게 0 내지 6.0의 산가를 갖는다. 기술된 클리어코트 포뮬레이션에서 폴리에스테르의 산가는 이러한 폴리에스테르와 다른 코팅 베이스 물질의 양호한 혼화성, 및 개선된 평탄화를 초래한다.

[0036] 또한, 폴리에스테르는 0.1 mol/l 아세트산을 함유한 THF 중의 폴리스티렌 표준물과 함께 GPC를 이용하여 측정하여, 1500 내지 4000 g/mol, 바람직하게 2000 내지 3500 g/mol의 수평균 분자량을 갖는다. 수지상 폴리에스테르의 부분에 대한 상응하게 좁은 분자량 분포와 함께 이러한 부류의 낮은 분자량은 일반적으로 혼화성을 개선시킨다.

[0037] 4 미만의 다분산도 Mw/Mn를 갖는 폴리에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에스테르가 더욱 낮은 다분산도, 즉 2.5 미만의 Mw/Mn, 보다 특히 2.0 이하의 Mw/Mn를 가질 때, 특히 양호한 결과가 얻어진다.

[0038] 용이하고, 신뢰성 있고, 재현가능하게 제조될 수 있으며, 이의 성질 및 말단 구조가 용이하게 개질될 수 있는 단분산 또는 실질적으로 단분산 폴리에스테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0039] 이러한 부류의 폴리에스테르는 하이드록시-작용성 폴리에스테르의 부분 에스테르화에 의해 제조될 수 있으며, 상기 하이드록실-작용성 폴리에스테르는 EP 991 690 B1호에 따라 반응성이고 요망되는 경우 보호된 하이드록실 말단기를 갖는 수지상 폴리머 폴리알코올 (폴리에스테르 폴리올)의 합성 방법에 의해 제조될 수 있으며,

[0040] - 폴리머 폴리알코올은 n개의 반응성 기(A1)를 갖는 모노머 또는 폴리머 개시제 분자로부터 비롯된 n개의 수지상 분지(branch)를 지니며, 각 분지는 g개의 분지되는 세대를 포함하며, 각 세대는 3개의 작용기를 갖는 적어도 하나의 폴리머 또는 모노머 분지 사슬 연장제를 포함하며, 이 중 적어도 두 개는 반응성 하이드록실기 (A2)이며 하나는 반응성 기 (A1) 및/또는 하이드록실기 (A2)와 반응성인 카르복실기 (A3)이며, 요망되는 경우에, 적어도 하나의 스페이서 세대는 두 개의 작용기를 갖는 적어도 하나의 스페이서 사슬 연장제를 포함하며, 이 중 하나는 보호된 하이드록실기 (A2")이며, 하나는 하이드록실기와 반응성인 기 (A4)이며, n 및 g는 정수이고, 적어도 1이며,

[0041] - (i) 사용되는 모노머 또는 폴리머 사슬 분지 연장제의 두 개의 하이드록실기 (A2)는 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')이며, 아세탈에 의한 보호는 두 개의 하이드록실기 (A2)와 아세탈-형성 카르보닐 화합물 간의 반응을 통해 얻어지며;

[0042] - (ii) 제 1 분지 세대는 적어도 1의 카르복실기 (A3)에 대한 반응성 기 (A1)의 몰비로, 반응성 기 (A1)와 카르복실기 (A3) 간의 반응을 통해 개시제 분자에 첨가되어, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하고, n개의 수지상 분지는 하나의 세대를 포함하며, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')는 요망되는 경우에, 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 하이드록실기(A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하며;

[0043] - (iii) 추가의 분지 세대는 적어도 1의 카르복실기 (A3)에 대한 하이드록실기 (A2)의 몰비로, 아세탈 분해에 의한 탈보호에 의해 얻어진, 반응성 하이드록실기 (A2)와 카르복실기 (A3) 간의 반응을 통해 g-1회의 반복된 단계로 첨가되어, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하며, n개의 수지상 분지는 두 개 이상의 세대를 포함하며, 아세탈-보호된 하이드록실기 (A2')는 요망되는 경우, 아세탈 분해에 의해 탈보

호되어 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하며,

[0044] - 요망되는 경우에, (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각 반복 후에 개별적으로,

[0045] (a) 이용가능한 반응성 하이드록실기 (A2)를 아세탈, 케탈 및/또는 에스테르로 보호와 같이 부분적으로 보호하여, 단계 (iii) 또는 반복된 단계 (ii)에서 사용하기 위한 적어도 하나의 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성하고/거나,

[0046] (b) 보호된 하이드록실기 (A2")를 탈보호시킨 후에, 임의의 스페이서 사슬 연장제를 첨가하여, 단계 (iii) 또는 반복된 단계 (iii)에서 사용하기 위한 반응성 하이드록실기 (A2)를 갖는 폴리머 폴리알코올을 형성시키며, n개의 수지상 분지는 하나 이상의 분지 세대를 포함하며, 적어도 하나의 스페이서 세대는 적어도 하위 세대(sub-generation)이다.

[0047] 본 발명에서 필수적인 과분지된 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르 (A) 이외에, 본 발명의 코팅 조성물은 요망되는 경우에, 다른 하이드록실 함유 화합물 (C)을 추가로 포함할 수 있다. 사용되는 다른 하이드록실 함유 화합물 (C)은 저분자량 폴리올, 및 올리고머 및/또는 폴리머 폴리올일 수 있다. 성분 (C)로서 성분 (A)가 아닌 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리실록산 폴리올, 및 특히 폴리아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리메타크릴레이트 폴리올, 및 이들의 코폴리머가 특히 바람직하며, 이는 하기에서 폴리아크릴레이트 폴리올로서 언급된다. 이러한 임의적 화합물 (C)은 일반적으로, 코팅 조성물의 총중량을 기준으로, 0 중량% 내지 30 중량%의 양으로 사용된다.

이소시아네이트 화합물 (B)

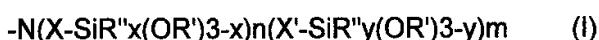
[0049] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 이소시아네이트 화합물 (B)에 대한 코어 구조로서 제공되는 디- 및/또는 폴리이소시아네이트는 바람직하게, 통상적인 포화된, 치환되거나 비치환된, 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 헤테로사이클 폴리이소시아네이트이다. 바람직한 폴리이소시아네이트의 예는 하기와 같다: 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔 2,4-디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔 2,6-디이소시아네이트, 헥사히드로페닐렌 1,3-디이소시아네이트, 헥사히드로페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 페히드로디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트 (예를 들어, Desmodur® W, Bayer AG), 테트라메틸크실릴 디이소시아네이트 (예를 들어, TMXDI®, American Cyanamid), 및 상술된 폴리이소시아네이트의 혼합물. 추가의 바람직한 폴리이소시아네이트는 상술된 디이소시아네이트의 뷔렛 다이머(biuret dimer), 및 이소시아누레이트 트라이머(isocyanurate trimer)이다.

[0050] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트 PI는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트, 이들의 뷔렛 다이머 및/또는 이소시아누레이트 트라이머이다.

[0051] 본 발명의 다른 구체예에서, 폴리이소시아네이트는 우레탄 구조 단위를 갖는 폴리이소시아네이트 예비 폴리머로서, 이는 폴리올을 화학양론적 과량의 상술된 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 얻어진다. 이러한 부류의 폴리이소시아네이트 예비 폴리머는 예를 들어, US-A-4,598,131호에 기술되어 있다.

[0052] 본 발명에서 이소시아네이트 화합물 (B)이 적어도 일부 가수분해가능한 실란기를 함유하는 것이 필수적이다. 이러한 가수분해가능한 실란기는 최종적으로 경화된 코팅에서 통계학적으로 분포된 Si-O-Si 네트워크의 구조를 형성시킨다. 이는, 코팅의 특정 영역에서 Si-O-Si 네트워크의 계획적인 축적 또는 고갈이 존재하지 않음을 의미한다.

[0053] 화합물 (B)가 구조 단위 (I) 및 (II) 전체를 기준으로 2.5 내지 97.5 mol%, 바람직하게 5 내지 95 mol%, 바람직하게 10 내지 90 mol%, 더욱 바람직하게 20 내지 80 mol%, 및 특히 30 내지 70 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 구조 단위



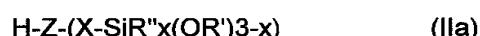
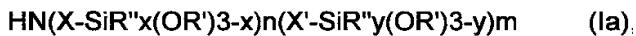
[0054] [상기 식에서,

- [0056] R'는 수소, 알킬 또는 시클로알킬이며, 탄소 사슬이 비인접한 산소, 황 또는 NR_a기에 의해 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 바람직하게 R'는 에틸 및/또는 메틸이며;
- [0057] X, X'는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게 X, X'는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이며;
- [0058] R"는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 탄소 사슬이 비인접한 산소, 황, 또는 NR_a기에 의해 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 바람직하게 R"는 알킬 라디칼, 특히 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이며;
- [0059] n은 0 내지 2이며, m은 0 내지 2이며, m+n은 2이며,
- [0060] x, y는 0 내지 2임]; 및
- [0061] 구조 단위 (I) 및 (II) 전체를 기준으로 2.5 내지 97.5 mol%, 바람직하게 5 내지 95 mol%, 바람직하게 10 내지 90 mol%, 더욱 바람직하게 20 내지 80 mol%, 및 특히 30 내지 70 mol%의 하나 이상의 하기 화학식 (II)의 구조 단위

-Z-(X-SiR"X(OR')3-x) (II)

- [0062]
- [0063] [상기 식에서,
- [0064] Z는 -NH-, -NR-이며, 여기서, R은 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황, 또는 NR_a기에 의해 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며;
- [0065] x는 0 내지 2이며;
- [0066] X, R', R"는 상기 화학식 (I)의 경우에 기술된 정의를 갖는다]를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0067] 개개의 바람직한 알콕시 라디칼 (OR')은 동일하거나 상이할 수 있지만; 라디칼의 구조가 가수분해가능한 실란기의 반응성에 영향을 미치는 범위가 라디칼의 구조에 대해 중요하다. 바람직하게, R'는 알킬 라디칼, 보다 특히 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 실란기의 반응성을 증가시키고, 즉 양호한 이탈기를 나타내는 라디칼 R'가 특히 바람직하다. 고려되는 목표와 관련하여, 메톡시 라디칼이 에톡시 라디칼에 비해 바람직 하며, 에톡시 라디칼은 프로록시 라디칼에 비해 바람직하다. 이에 따라, 특히 바람직하게 R'는 에틸 및/또는 메틸, 보다 특히 메틸이다.
- [0068] 또한, 유기작용성 실란의 반응성은 또한 실란 작용기와 개별 성분과 반응하기 위해 제공되는 유기 작용기 사이의 스페이서 X의 길이에 의해 상당히 영향을 받을 수 있다. 이의 예로서, Wacker로부터 입수가능한, "알파" 실란이 언급될 수 있는데, 여기서, Si 원자와 작용기 사이에, "감마" 실란의 경우에 존재하는 프로필렌기 대신에 메틸렌기가 존재한다.

- [0069] 본 발명에 따라 특히 바람직한 구조 단위 (I) 및 (II)로 작용화된 이소시아네이트 화합물 (B)은 상술된 디- 및/또는 폴리이소시아네이트를 하기 화학식 (Ia)의 화합물 및 하기 화학식 (IIa)의 화합물과 반응시킴으로써 특히 바람직하게 얻어진다:



- [0070]
- [0071]
- [0072] 상기 식에서, 치환기는 상기에 기술된 정의를 갖는다.
- [0073] 본 발명에 따라 바람직한 화합물 (Ia)는 비스(2-에틸트리메톡시실릴)아민, 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민, 비스(4-부틸트리메톡시실릴)아민, 비스(2-에틸트리에톡시실릴)아민, 비스(3-프로필트리에톡시실릴)아민 및/또는 비스(4-부틸트리에톡시실릴)아민이다. 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민이 특히 바람직하다. 이러한 부류의 아미노실란은 예를 들어, DEGUSSA로부터의 상표명 DYNASILAN®, 또는 OSI로부터의 상표명 Silquest®로 입수가능하다.

- [0074] 본 발명에 따라 바람직한 화합물 (IIa)은 아미노알킬트리알콕시실란, 예를 들어, 바람직하게 2-아미노에틸트리메톡시실란, 2-아미노에틸트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 4-아

미노부틸트리메톡시실란, 4-아미노부틸트리에톡시실란이다. 특히 바람직한 화합물 (IIa)은 N-(2-(트리메톡시실릴)에틸)알킬아민, N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)알킬아민, N-(4-(트리메톡시실릴)부틸)알킬아민, N-(2-(트리에톡시실릴)에틸)알킬아민, N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)알킬아민 및/또는 N-(4-(트리에톡시실릴)-부틸)알킬아민이다. N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부틸아민이 특히 바람직하다. 이러한 부류의 아미노실란은 예를 들어 DEGUSSA로부터의 상표명 DYNASILAN®, 또는 OSI로부터의 상품명 Silquest®로 입수가능하다.

[0075] 본 발명에 따라 특히 바람직한 구조 단위 (I) 및 (II)로 작용화된 이소시아네이토 화합물 (B)은 특히 바람직하게 상술된 디- 및/또는 폴리이소시아네이트를 상술된 화합물 (Ia) 및 (IIa)와 반응시킴으로써 제조되며, 여기서 2.5 내지 90 mol%, 바람직하게 5 내지 85 mol%, 더욱 바람직하게 7.5 내지 80 mol%의, 코어 폴리이소시아네이트 구조 중의 이소시아네이트기는 적어도 하나의 화합물 (Ia)와 반응하며, 2.5 내지 90 mol%, 바람직하게 5 내지 85 mol%, 더욱 바람직하게 7.5 내지 80 mol%의, 코어 폴리이소시아네이트 구조 중의 이소시아네이트기는 적어도 하나의 화합물 (IIa)와 반응한다.

[0076] 폴리이소시아네이트 화합물 (B)에서 화합물 (Ia) 및 (IIa)와 반응되는 이소시아네이트기의 전체 분율은 코어 폴리이소시아네이트 구조 중의 이소시아네이트 기의 5 내지 95 mol%, 바람직하게 10 내지 90 mol%, 더욱 바람직하게 15 내지 85 mol%이다.

[0077] 특히 바람직한 이소시아네이토 화합물 (B)은 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트 및/또는 이소포론 디이소시아네이트, 및/또는 이들의 이소시아누레이트 트라이머와, 비스(3-프로필트리메톡시실릴)아민 및 N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부틸아민의 반응 생성물이다.

[0078] 본 발명에 따라 사용되는 폴리이소시아네이트 경화제의 고형물 함량은 유리하게 적어도 50 중량%, 바람직하게 적어도 70 중량%이다.

[0079] 본 발명에 따라 사용되는 폴리이소시아네이트 경화제는 바람직하게 적어도 하나의 수분 제거제(water scavenger)를 포함하며, 일 예로서 이소시아네이트 보다 물에 대해 더욱 높은 반응성을 갖는 반응성 실란이 있다. 수분 제거제로서, 특히 오르소포름산의 트리알킬 에스테르를 사용하는 것이 유리하다. 사용되는 특히 바람직한 수분 제거제는 트리에틸 오르소포르메이트이다. 코팅 조성물 중의 비휘발성 물질의 총량을 기준으로, 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게 0.03 중량% 내지 5.0 중량%의, 적어도 하나의 수분 제거제를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0080] 이소시아네이토 화합물 (B)과 화합물 (Ia) 및 (IIa)의 반응은 바람직하게 불활성 가스 분위기, 100°C 이하, 바람직하게 60°C 이하의 온도에서 일어난다. 이소시아네이토 화합물 (B)과 화합물 (Ia) 및 (IIa)의 반응은 바람직하게 적어도 하나의 수분 제거제의 존재하, 및 적어도 하나의 아민의 존재하, 바람직하게 적어도 하나의 3차 아민, 예를 들어 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 트리에틸아민 및 디이소프로필에틸아민, 특히 트리에틸아민의 존재하에, 용매 또는 용매 혼합물 중에서 일어난다.

[0081] 바람직하게, 합성 동안에, 반응 혼합물 중 비휘발성 물질의 총량을 기준으로, 적어도 1 중량%, 바람직하게 적어도 2 중량%, 더욱 바람직하게 적어도 3 중량%, 및 매우 바람직하게 적어도 4 중량%의 적어도 하나의 수분 제거제, 바람직하게 트리에틸 오르소포르메이트가 첨가된다.

[0082] 바람직하게, 아민은 합성 동안에 반응 혼합물 중 비휘발성 물질의 총량을 기준으로 2 중량% 내지 6 중량%의 양으로 첨가된다. 합성 동안에, 반응 혼합물 중의 비휘발성 물질의 총량을 기준으로 1.5 중량% 내지 3.5 중량%의 양으로 트리에틸아민을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0083] 폴리이소시아네이트 경화제가 제조되는 용매 또는 용매 혼합물은 방향족 탄화수소, 예를 들어, 1,2,4-트리메틸벤젠, 메시틸렌, 크실렌, 프로필벤젠 및 이소프로필벤젠을 포함할 수 있다. 방향족 탄화수소를 포함하는 적합한 용매 혼합물의 일 예는 용매 나프타이다. 폴리이소시아네이트 경화제가 제조되는 용매는 또한 지방족 탄화수소, 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시 프로피오네이트, 에테르, 또는 상술된 용매의 혼합물을 포함할 수 있으며, 용매 혼합물의 총중량을 기준으로, 높은 부틸 아세테이트 분율, 보다 특히 적어도 60 중량%의 부틸 아세테이트를 갖는 용매 혼합물이 바람직하다. 특히 바람직하게, 용매 혼합물은 적어도 80 중량%의 부틸 아세테이트, 보다 특히 적어도 95 중량%의 부틸 아세테이트를 함유한다. 순수한 부틸 아세테이트에서 작업하는 것이 매우 특별한 장점을 갖는다.

[0084] 대안적으로, 폴리이소시아네이트 경화제는 또한 바람직하게, 제 1 단계에서 분자 당 평균 하나 이하의, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 기를 아미노 작용성 알콕시실란과 반응시키고 제 2 단계에서 얻어진 중간체를

다이머화, 트라이머화, 우레탄화, 뷰렛화 또는 알로파네이트화로 반응시켜 폴리이소시아네이트를 형성시킴으로써 제조될 수 있다.

[0085] 이소시아네이트 화합물 (B)의 자유 이소시아네이트기는 또한 블로킹된 형태로 사용될 수 있다. 이는 바람직하게, 본 발명의 코팅 조성물이 일-성분 시스템으로서 사용되는 경우이다. 블로킹을 위하여, 원칙적으로 폴리이소시아네이트의 블로킹을 위해 사용될 수 있고 충분히 낮은 디블로킹 온도(deblocking temperature)를 갖는 임의의 블로킹제(blocking agent)를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 블로킹제는 당업자에게 매우 익숙한 것이다. EP-A-0 626 888 및 EP-A-0 692 007호에 기술된 이러한 부류의 블로킹제를 사용하는 것이 바람직하다.

촉매 (D)

[0087] 본 발명에서 본 발명의 코팅 조성물이 실란기의 가교를 위한 적어도 하나의 촉매 (D)를 포함하는 것이 필수적이다. 예에는 아연 또는 알루미늄을 기반으로 한 퀄레이트 리간드를 갖는 금속 착물, 예를 들어 WO 05/03340호에 기술된 티타네이트, 또는 루이스산이 있지만, 촉매를 선택할 때, 이러한 것들이 코팅 조성물의 황변 현상을 초래하지 않는다는 것이 보장되어야 한다. 또한, 공지된 특정 촉매는 독성학적 이유로 인하여 보다 덜 바람직하다.

[0088] 이에 따라, 촉매 (D)로서, 인 함유 촉매, 특히 인 함유 및 질소 함유 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 문맥에서, 또한 두 개 이상의 상이한 촉매 (D)의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다.

[0089] 적합한 인 함유 촉매 (D)의 예는 치환된 포스폰산 디에스테르 및 디포스폰산 디에스테르, 바람직하게 비환형 포스폰산 디에스테르, 환형 포스폰산 디에스테르, 비환형 디포스폰산 디에스테르, 및 환형 디포스폰산 디에스테르로 이루어진 군으로부터의 치환된 포스폰산 디에스테르 및 디포스폰산 디에스테르이다. 이러한 부류의 촉매는 예를 들어, 독일특허출원 DE-A-102005045228호에 기술되어 있다.

[0090] 그러나, 보다 특히, 치환된 인산 모노에스테르 및 인산 디에스테르, 바람직하게 비환형 인산 디에스테르 및 환형 인산 디에스테르로 이루어진 군으로부터의 치환된 인산 모노에스테르 및 인산 디에스테르, 더욱 바람직하게 인산 모노에스테르 및 디에스테르의 아민 부가물이 사용된다. 비환형 인산 디에스테르 (D)는 보다 특히 하기 화학식 (IV)의 비환형 인산 디에스테르 (D)로 이루어진 군으로부터 선택된다.

$R_{10}-O$

$P(O)OH$ (IV)

$R_{11}-O$

[0091]

[0092] 상기 식에서, 라디칼 R_{10} 및 R_{11} 은

[0093] - 1개 내지 20개, 바람직하게 2개 내지 16개, 및 보다 특히 2개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 알킬, 3개 내지 20개, 바람직하게 3개 내지 16개, 및 보다 특히 3개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬, 및 5개 내지 20개, 바람직하게 6개 내지 14개, 및 보다 특히 6개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴,

[0094] - 치환되거나 비치환된 알킬아릴, 아릴알킬, 알킬시클로알킬, 시클로알킬알킬, 아릴시클로알킬, 시클로알킬알킬아릴, 및 시클로알킬아릴알킬 (상기 알킬, 시클로알킬, 및 아릴기는 상술된 탄소 원자의 갯수를 함유함), 및

[0095] - 산소 원자, 황 원자, 질소 원자, 인 원자 및 실리콘 원자, 보다 특히 산소 원자, 황 원자 및 질소 원자로 이루어진 군으로부터 선택된, 적어도 하나, 보다 특히 하나의 혼합하는, 상술된 부류의 치환되거나 비치환된 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0096] 또한 추가적으로 수소일 수 있다(부분 에스테르화).

[0097] 매우 바람직하게 촉매 (D)로서, 상용하는 아민-블로킹된 인산 에스테르, 및 보다 특히 아민-블로킹된 인산 에틸헥실 에스테르 및 아민-블로킹된 인산 폐닐 에스테르, 특히 아민-블로킹된 비스(2-에틸헥실)포스페이트가 사용된다.

[0098] 인산 에스테르를 블로킹시키는 아민의 예는, 보다 특히 3차 아민이며, 이의 예로는 비시클릭 아민, 예를 들어 디아자비시클로옥탄 (DABCO), 디아자비시클로노넨 (DBN), 디아자비시클로운데센 (DBU), 디메틸도데실아민 또는

트리에틸아민이 있다. 인산 에스테르를 블로킹하기 위하여, 3차 아민을 사용하는 것이 특히 바람직한데, 이는 140°C의 경화 조건 하에서 높은 촉매 효율을 보장한다.

[0099] 특정 아민-블로킹된 인산 촉매는 또한 상업적으로 입수 가능하다 (예를 들어, King Industries로부터의 Nacure 제품). 예를 들어, 아민-블로킹된 인산 부분 에스테르를 기초로 한 특히 적합한 촉매로서 King Industries로부터의 Nacure 4167이 언급될 수 있다.

[0100] 촉매는 바람직하게 본 발명의 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 바람직하게 0.01 중량 내지 20 중량%의 분율, 더욱 바람직하게 0.1 중량% 내지 10 중량%의 분율로 사용된다. 비교적 낮은 촉매 효능은 상응하게 보다 많은 양을 사용함으로써 일부 보상될 수 있다.

[0101] 본 발명의 코팅 조성물은 또한 비시클릭 아민을 기초로 한 아민 촉매, 보다 특히 불포화된 비시클릭 아민을 기초로 한 아민 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 아민 촉매의 예에는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔 또는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔이 있다.

[0102] 이러한 아민 촉매는 본 발명의 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 바람직하게 0.01 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게 0.1 중량% 내지 10 중량%의 분율로 사용된다.

코팅 조성물의 성분 A, B, 임의적으로 C 및 D 및 추가 성분의 조합

[0104] 이소시아네이트 함유 화합물 (B)의 중량분율을 기준으로, 사용되는 하이드록실 함유 폴리에스테르 (A)의 중량분율은 폴리에스테르의 하이드록시 당량 및 폴리이소시아네이트의 자유 이소시아네이트기의 당량에 의존적이다.

[0105] 본 발명의 코팅 조성물에서, 바람직하게 구조 단위 (I) 및 (II)의 총합을 기준으로 2.5 내지 97.5 mol%의 구조 단위 (I), 및 구조 단위 (I) 및 (II)의 총합을 기준으로 2.5 내지 97.5 mol%의 구조 단위 (II)가 존재한다.

[0106] 본 발명의 코팅 조성물은 코팅 조성물 중 비휘발성 물질의 양을 기준으로, 바람직하게 2.5 중량% 내지 97.5 중량%, 더욱 바람직하게 5 중량% 내지 95 중량%, 매우 바람직하게 10 중량% 내지 90 중량%, 및 특히 20 중량% 내지 80 중량%의, 하이드록실 함유 폴리에스테르 (A), 및 코팅 조성물 중 비휘발성 물질의 양을 기준으로, 바람직하게 2.5 중량% 내지 97.5 중량%, 더욱 바람직하게 5 중량% 내지 95 중량%, 매우 바람직하게 10 중량% 내지 90 중량%, 및 특히 20 중량% 내지 80 중량%의 이소시아네이트 화합물 (B)을 함유한다.

[0107] 하이드록실 및 이소시아네이트기의 분율 및 구조적 성분 (I) 및 (II)의 분율로부터 형성된, 본 발명의 코팅 조성물에서의 가교를 위해 중요한 작용기의 총합을 기준으로, 구조적 성분 (I) 및 (II)가 각 경우에, 바람직하게 2.5 내지 97.5 mol%, 더욱 바람직하게 5 내지 95 mol%, 및 매우 바람직하게 10 내지 90 mol%의 분율로 존재한다.

[0108] 열경화 직후 높은 내스크래치성, 고광택, 및 풍화 후 높은 광택 유지와 함께 CAM180 시험 (DIN EN ISO 11341 Feb 98 및 DIN EN ISO 4892-2 Nov 00)에서 UV선 및 습식/건식 사이클링 하에서 크랙킹에 대한 본 발명의 코팅의 부분 상에서의 추가적으로 개선된 저항 성질을 보장하기 위하여, 본 발명의 코팅 조성물이 각 경우에 코팅 조성물의 고형물 함량을 기준으로, 6.5 질량%의 구조 단위 (I) 및/또는 (II)의 Si, 매우 바람직하게 6.0 질량% 이하의 구조 단위 (I) 및/또는 (II)의 Si를 함유하도록 구조 단위 (I) 및/또는 (II)의 수준을 선택하는 것이 바람직하다. Si의 질량%의 실란 함량은 사용된 화합물 (Ia) 및 (IIa)의 양으로부터 산술적으로 결정하였다.

[0109] 폴리에스테르 (A), 화합물 (C), 및 폴리이소시아네이트 (B)의 중량분율은 바람직하게, 이소시아네이트 함유 화합물 (B)의 미반응된 이소시아네이트 기 대 폴리에스테르 (A) 및 임의적으로 사용되는 화합물 (C)의 하이드록실 기의 몰 당량 비가 0.9:1.0 내지 1.2:1.0, 바람직하게 0.95:1.0 내지 1.1:1.0, 더욱 바람직하게 0.98:1.0 내지 1.05:1.0이도록 선택된다.

[0110] 조성물이 일성분 코팅 조성물인 경우에, 자유 이소시아네이트 기가 상술된 블로킹제로 블로킹된 이소시아네이트 화합물 (B)이 선택된다.

[0111] 본 발명의 바람직한 2-성분 (2K) 코팅 조성물의 경우에, 하이드록실 함유 폴리에스테르 (A), 임의적으로 (C) 및 하기로 기술되는 추가 성분들을 포함하는 코팅 성분은 이소시아네이트 화합물 (B) 및 적절한 경우, 하기 기술된 추가 성분들을 포함하는 추가 코팅 성분과 통상적으로 혼합되며, 이러한 혼합은 코팅 조성물이 도포되기 바로 전에 수행되며; 일반적으로 말해서, 화합물 (A)를 포함하는 코팅 성분은 촉매, 및 용매의 일부를 포함한다.

[0112] 본 발명의 코팅 조성물에 대해 적합한 용매는, 특히 코팅 조성물에서 화합물 (A), (B), 및 임의적으로 (C)에 대해 화학적으로 불활성이고 코팅 조성물이 경화될 때 (A) 및 (B)와 반응하지 않는 용매이다. 이러한 용매의 예

로는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 툴루엔, 크실렌, 용매 나프타, Solvesso 100 또는 Hydrosol® (ARAL), 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시프로피오네이트, 에테르, 또는 상술된 용매의 혼합물이 있다. 비양성자성 용매 또는 용매 혼합물은 용매를 기준으로, 바람직하게 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게 0.5 중량% 이하의 물함량을 갖는다. 양호한 외관을 보장하기 위하여, 용매로서 용매 혼합물의 총중량을 기준으로, 특히 높은 분율의 부틸 아세테이트, 더욱 바람직하게 적어도 60 중량%의 부틸 아세테이트가 사용된다. 상응하는 소정의 증발 지수(evaporation number)를 조절하기 위해 추가 용매가 사용된다.

[0113] 화합물 (A), (B) 및 (C) 이외에, 바람직하게 폴리에스테르 (A)의 하이드록실기 및/또는 화합물 (B)의 자유 이소시아네이트 기 및/또는 화합물 (B) 및/또는 (C)의 알록시실릴기와 반응하고 이와 네트워크 포인트를 형성할 수 있는 추가 결합제 (E)를 부가적으로 사용하는 것이 가능하다.

[0114] 예를 들어, 성분 (E)로서 아미노 수지 및/또는 에폭시 수지를 사용하는 것이 가능하다. 적합한 아미노 수지는 통상적으로 공지된 아미노 수지로서, 이의 메틸을 및/또는 메톡시메틸기의 일부는 카르바메이트 또는 알로파네이트기에 의해 탈작용성화될 수 있다. 이러한 부류의 가교제는 특히 US-A-4 710 542 및 EP-B-0 245 700호에, 및 문헌 [B. Singh and coworkers, "Carbamylmethylated Melamine, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volume 13, pages 193~207]에 기술되어 있다.

[0115] 일반적으로 말하면, 이러한 성분 (E)는 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 최대 40 중량%, 바람직하게 최대 30 중량%, 더욱 바람직하게 최대 25 중량%의 분율로 사용된다.

[0116] 본 발명의 코팅 조성물은 적어도 하나의 통상적인 공지된 코팅 첨가제 (F)를 유효량, 즉 각 경우에 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 바람직하게 최대 30 중량%, 더욱 바람직하게 최대 25 중량%, 및 특히 최대 20 중량%의 양으로 추가로 포함할 수 있다.

[0117] 적합한 코팅 첨가제의 예는 하기와 같다:

[0118] - 특히 UV 흡수제;

[0119] - 특히 광안정화제, 예를 들어 HALS 화합물, 벤조트리아졸 또는 올살라닐리드;

[0120] - 자유 라디칼 스캐빈저;

[0121] - 슬립 첨가제;

[0122] - 중합 억제제;

[0123] - 소포제;

[0124] - 종래 기술로부터 상식적이고 바람직하게 $-Si(OR)_3$ 기에 대해 불활성인 부류의 반응성 희석제;

[0125] - 습윤제, 예를 들어 실록산, 불소 화합물, 카르복실산 모노에스테르, 인산 에스테르, 폴리아크릴산 및 이들의 코폴리머, 또는 폴리우레탄;

[0126] - 점착성 증진제, 예를 들어 트리시클로데칸디메탄올;

[0127] - 흐름성 조절제;

[0128] - 막형성 보조제, 예를 들어 셀룰로즈 유도체;

[0129] - 충전제, 예를 들어 실리콘 디옥사이드, 알루미늄 옥사이드 또는 지르코늄 옥사이드를 기반으로 하는 나노입자 [추가 상세한 설명은 문헌[Roempf Lexikon "Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, pages 250~252]에 언급되어 있다];

[0130] - 유변학 조절제(rheology control additive), 예를 들어 특히 WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 또는 WO 97/12945호로부터 공지된 첨가제; 예를 들어 EP-A-0 008 127호에 기술된 가교된 폴리머 마이크로입자; 무기 필로실리케이트, 예를 들어 몬트모릴로나이트 타입(montmorillonite type)의 알루미늄-마그네슘 실리케이트, 소듐-마그네슘 및 소듐-마그네슘-불소-리튬 필로실리케이트; 실리카, 예를 들어 Aerosils®; 또는 이온 및/또는 결합 기를 함유한 합성 폴리머, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리(메트)아크릴산, 폴리비닐파롤리돈, 스티렌 말레산 무수물 코폴리머 또는 에틸렌-말레산 무수물 코폴리머

및 이들의 유도체, 또는 소수적으로 개질된 에톡실화된 우레탄 또는 폴리아크릴레이트;

[0131] - 난연체 및/또는,

[0132] - 상술된 물 제거제.

[0133] 본 발명의 다른 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 추가 안료 및/또는 충전제를 부가적으로 포함할 수 있고, 착색된 톱코트를 생산하기 위해 제공될 수 있다. 이러한 목적을 위해 사용되는 안료 및/또는 충전제는 당업자에게 공지된 것이다.

[0134] 본 발명의 코팅 조성물로부터 생산된 본 발명의 코팅이 이미 경화된 전기코트, 서페이서 코트, 베이스코트 시스템 또는 통상적인 공지된 클리어코트 시스템에 대해서도 우수하게 접착하기 때문에, 이러한 것들은 자동차 OEM 피니싱에서의 사용 뿐만 아니라 자동차 리피니시 또는 이미 폐인팅된 자동차 차체의 모듈라 내스크래칭성 (modular scratchproofing)을 위해 상당히 적합하다.

[0135] 본 발명의 코팅 조성물은 임의의 통상적인 도포 방법, 예를 들어 분무, 나이프 코팅, 스프레이팅, 푸어링 (pouring), 딥핑, 함침, 접적(trickling) 또는 롤링에 의해 도포될 수 있다. 이러한 도포의 과정에서, 코팅될 기재 자체는 정지될 수 있고 도포 장치 또는 유닛은 이동될 것이다. 대안적으로 코팅될 기재, 특히 코일이 이동되고, 도포 유닛은 기재에 대해 정지되거나 적절하게 이동될 수 있다.

[0136] 분무 도포 방법, 예를 들어 압축 공기 분무, 공기부재 분무, 고속 회전, 전착 분무 도포 (ESTA) 단독으로 또는 고온-공기 분무와 같은 고온 분무 도포와 결합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] 본 발명의 도포된 코팅 조성물은 특정 체류 시간 후에 경화될 수 있다. 체류 시간은 예를 들어, 코팅 필름의 평탄화 및 탈휘발성화를 위해, 또는 용매와 같은 휘발성 성분의 증발을 위해 제공된다. 체류 시간은 예를 들어 조기의 완전한 가교와 같은, 코팅 필름에 대한 임의의 손상 또는 변화를 수반하지 않는 한, 상승된 온도의 적용에 의해 및/또는 감소된 습도에 의해 더해지고거나 짧아질 수 있다.

[0138] 코팅 조성물의 열 경화는 방법적 측면에서 특별한 것이 아니지만, 대신에 강제-공기 오븐(forced-air oven)에서의 가열 또는 IR 램프로의 조사와 같은 통상적인 공지된 방법에 따라 수행된다. 열 경화는 또한 단계별로 수행될 수 있다. 다른 바람직한 경화 방법은 근적외선 (NIR)으로의 경화 방법이다.

[0139] 열 경화는 유리하게 30 내지 200°C, 더욱 바람직하게 40 내지 190°C, 및 특히 50 내지 180°C의 온도에서 1분 내지 10시간, 더욱 바람직하게 2분 내지 5시간, 및 특히 3분 내지 3시간의 시간 동안 수행되며, 바람직하게 30 내지 90°C인 자동차 리피니시를 위해 사용되는 온도의 경우에서는 보다 긴 경화 시간이 사용될 수 있다.

[0140] 본 발명의 코팅 조성물은 새로운 경화된 코팅, 특히 코팅 시스템, 보다 특히 클리어코트 시스템; 몰딩, 특히 광학적 몰딩; 및 자가-지지 필름을 생산하며, 이를 모두는 높은 내스크래치성을 나타내고, 특히 약품 및 풍화에 대해 안정하고, 매우 양호한 전체 외관을 갖는다. 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 특히 응력 크랙을 발생시키지 않으면서 심지어 40 μm 초과의 필름 두께로 생산될 수 있다.

[0141] 이러한 이유로, 본 발명의 코팅 조성물은 운송 수단(특히, 자동차, 예를 들어 모터 사이클, 버스, 트럭 또는 승용차)의 차체 또는 이들의 부품; 빌딩 내부 및 외부 모두; 가구, 윈도우 및 문; 플라스틱 몰딩, 특히 CD 및 윈도우; 작은 산업용 부품, 코일, 콘테이너, 및 패키징; 백색 가전; 필름; 광학적, 전기적 및 기계적 부품; 및 중공 유리 기구 및 일상 물품 상에 장식, 보호 및/또는 이펙트-부여, 고도의 내스크래치성 코팅 및 코팅 시스템으로서 우수한 적합성을 갖는다.

[0142] 본 발명의 코팅 조성물 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트 시스템은 특히 자동차 OEM 피니싱 및 자동차 리피니시의 기술적 및 심미적으로 특별히 요구되는 분야에서 사용된다. 특히 바람직하게, 본 발명의 코팅 조성물은 단계 코팅 방법에서, 특히 먼저 착색된 베이스코트 필름을 코팅되지 않거나 예비코팅된 기재에 도포한 후에 본 발명의 코팅 조성물을 필름에 도포하는 방법에서 사용된다. 이에 따라, 본 발명은 또한 그 위에 적어도 하나의 착색된 베이스코트 및 적어도 하나의 클리어코트가 분산된 멀티코트 이펙트 및/또는 칼라 코팅 시스템을 제공하며, 여기서 클리어코트는 본 발명의 코팅 조성물로부터 생산된 것이다.

[0143] 수연화성(water-thinnable) 베이스코트 물질 뿐만 아니라 유기 용매를 기반으로 한 베이스코트 물질이 사용될 수 있다. 적합한 베이스코트 물질은 예를 들어 EP-A-0 692 007, 및 여기에 인용된 문헌, 컬럼 3, 50줄 이하에 기술되어 있다. 도포된 베이스코트 물질은 바람직하게 먼저 건조되며, 즉 유기 용매 및/또는 물의 적어도 일부가 증발 단계에서 베이스코트 필름으로부터 제거된다. 건조는 바람직하게 실온 내지 80°C의 온도에서

수행된다.

[0144] 건조 이후에 본 발명의 코팅 조성물의 도포가 이루어진다. 이후에, 2-코트 시스템이 베이킹되고, 바람직하게 자동차 OEM 피니싱을 위해 사용되는 조건하, 30 내지 200°C, 더욱 바람직하게 40 내지 190°C, 및 특히 50 내지 180°C의 온도에서, 1분 내지 10시간, 더욱 바람직하게 2분 내지 5시간, 및 특히 3분 내지 3시간의 시간 동안에 베이킹되며, 바람직하게 30 내지 90°C인, 자동차 리피니시를 위해 사용되는 온도에서 또한 보다 긴 경화 시간이 사용될 수 있다.

[0145] 본 발명의 코팅 조성물로 생산된 코트는 특히 높은 약품 안정성 및 풍화 안정성, 및 매우 양호한 자동차 세차 저항 및 내스크래치성에 있어 뛰어나며 동시에 매우 양호한 전체 외관을 나타낸다.

[0146] 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 플라스틱 기재, 특히 투명한 플라스틱 기재를 코팅하기 위한 투명한 클리어코트 물질로서 사용된다. 이러한 경우에, 코팅 조성물은 UV 흡수제를 포함하는데, 이는 양 및 타입의 측면에서 또한 플라스틱 기재의 효과적인 UV 방어를 위해 디자인된다. 또한, 코팅 조성물은 내스크래치성 및 풍화 안정성과 동시에 매우 양호한 외관의 우수한 결합에 대해 뛰어나다. 이에 따라 코팅된 플라스틱 기재는 바람직하게 자동차 구조에서 유리 부품에 대한 대체물로서 사용되며, 이러한 플라스틱 기재는 바람직하게 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리카르보네이트를 포함한다.

실시예

본 발명의 폴리에스테르 폴리울 A1의 제조

[0149] 교반기, 환류 콘덴서, 및 물 분리기가 제공된 반응기에서, 1215.4 중량부의 이소노난산을 도입하고 140 중량부의 크실렌을 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서 80°C로 조심스럽게 가열하였다. 이후에, 2284.6 중량부의 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르 (Boltorn H 30, Perstorp로부터 입수가능)를 덩어리 형성을 방지하기 위하여 서서히 첨가하였다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 200°C로 가열하였다. 반응의 과정을 모니터링하기 위하여, 응축물의 부피를 기록하고, 때때로 샘플을 하이드록실가의 측정을 위하여 취하였다. 미리 계산된 응축물의 양이 완전한 전환에 상응하게 되면, 크실렌 분획을 증류로 제거하였다. 5 mg KOH/g 미만의 산가 (DIN 53402에 따라 측정)에 도달할 때까지, 반응 혼합물을 200°C에서 교반하였다. 혼합물을 145°C로 냉각시키고, 840 중량부의 부틸 아세테이트에 용해시켰다.

[0150] 얻어진 폴리에스테르 수지는 78.8 중량%의 고형물 분율을 갖는다. 얻어진 하이드록실가는 190 mg KOH/g이며 (DIN 53240에 따라 측정), 산가는 5.8 mg KOH/g (DIN 53402)이다.

본 발명의 폴리에스테르 폴리울 A2의 제조

[0152] 교반기, 환류 콘덴서 및 물 분리기가 제공된 반응기에서, 866.29 중량부의 이소노난산을 도입하고 98.57 중량부의 크실렌을 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서 80°C로 조심스럽게 가열하였다. 이후에, 2133.71 중량부의 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르 (Boltorn H 30, Perstorp로부터 입수가능)를 덩어리 형성을 방지하기 위하여 서서히 첨가하였다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 200°C로 가열하였다. 반응의 경로를 모니터링하기 위하여, 응축물의 부피를 기록하고, 때때로 샘플을 하이드록실가의 측정을 위하여 취하였다. 미리 계산된 응축물의 양이 완전한 전환에 상응하게 되면, 크실렌 분획을 증류로 제거하였다. 5 mg KOH/g 미만의 산가 (DIN 53402에 따라 측정)에 도달할 때까지, 반응 혼합물을 200°C에서 교반하였다. 혼합물을 145°C로 냉각시키고, 725.36 중량부의 부틸 아세테이트에 용해시켰다.

[0153] 얻어진 폴리에스테르 수지는 79.8 중량%의 고형물 분율을 갖는다. 얻어진 하이드록실가는 248.0 mg KOH/g이며 (DIN 53240에 따라 측정), 산가는 5.9 mg KOH/g이다 (DIN 53402).

본 발명의 폴리에스테르 폴리울 A3의 제조

[0155] 교반기, 환류 콘덴서, 및 물 분리기가 제공된 반응기에서, 727.27 중량부의 이소노난산을 도입하고 82.75 중량부의 크실렌을 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서 80°C로 조심스럽게 가열하였다. 이후에, 2272.73 중량부의 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르 (Boltorn H 30, Perstorp로부터 입수가능)를 덩어리 형성을 방지하기 위하여 서서히 첨가하였다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 200°C로 가열하였다. 반응의 경로를 모니터링하기 위하여, 응축물의 부피를 기록하고, 때때로 샘플을 하이드록실가의 측정을 위하여 취하였다. 미리 계산된 응축물의 양이 완전한 전환에 상응하게 되면, 크실렌 분획을 증류로 제거하였다. 5 mg KOH/g 미만의 산가 (DIN 53402에 따라 측정)에 도달할 때까지, 반응 혼합물을 200°C에서 교반하였다. 혼합물을 145°C로 냉각시키고,

729.31 중량부의 부틸 아세테이트에 용해시켰다.

[0156] 얻어진 폴리에스테르 수지는 78.5 중량%의 고형물 분율을 갖는다. 얻어진 하이드록실가는 281 mg KOH/g이며 (DIN 53240에 따라 측정), 산가는 6.1 mg KOH/g이다 (DIN 53402).

본 발명의 폴리에스테르 폴리올 A4의 제조

[0158] 교반기, 환류 콘덴서, 및 물 분리기가 제공된 반응기에, 2700.0 중량부의 이소노난산을 도입하고 134.62 중량부의 크실렌을 첨가하였다. 혼합물을 교반하면서 80°C로 조심스럽게 가열하였다. 이후에, 1516.85 중량부의 수지상 하이드록시-작용성 폴리에스테르 (Bolton H 30, Perstorp로부터 입수가능)를 뎅어리 형성을 방지하기 위하여 서서히 첨가하였다. 첨가 후에, 반응 혼합물을 200°C로 가열하였다. 반응의 경로를 모니터링하기 위하여, 응축물의 부피를 기록하고, 때때로 샘플을 하이드록실가의 측정을 위하여 취하였다. 미리 계산된 응축물의 양이 완전한 전환에 상응하게 되면, 크실렌 분획을 종류로 제거하였다. 5 mg KOH/g 미만의 산가 (DIN 53402에 따라 측정)에 도달할 때까지, 반응 혼합물을 200°C에서 교반하였다. 혼합물을 145°C로 냉각시키고, 641.35 중량부의 펜틸 아세테이트에 용해시켰다.

[0159] 얻어진 폴리에스테르 수지는 79.3 중량%의 고형물 분율을 갖는다. 얻어진 하이드록실가는 130.91 mg KOH/g이며 (DIN 53240에 따라 측정), 산가는 6.4 mg KOH/g이다 (DIN 53402).

하이드록실 합유 아크릴레이트 수지 (PAC C1)의 제조

[0161] 질소를 흘려보내고 콘덴서가 장착된 반응기를 759.61 중량부의 용매 나프타로 채우고 이러한 초기 충전물을 교반하면서 145°C로 가열하였다.

[0162] 이와 별도로, 두 개의 별도의 공급물을 제조하였다. 공급물 1은 457.60 중량부의 에틸헥실 메타크릴레이트, 213.54 중량부의 스티렌, 183.04 중량부의 n-부틸 메타크릴레이트, 183.04 중량부의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 457.60 중량부의 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 및 30.50 중량부의 아크릴산으로 이루어진 것이다. 공급물 2는 62.54 중량부의 용매 나프타 및 152.53 중량부의 퍼옥사이드 TBPEH (3차-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트)로 이루어진 것이다. 145°C의 온도에 도달할 때, 공급물 2를 285분의 시간에 걸쳐 서서히 및 균일하게 계량하였다. 공급물 2를 계량하고 15분 후에, 공급물 1을 240분의 시간에 걸쳐 반응기에 서서히 및 균일하게 계량하였다. 공급물 2의 계량을 마친 후에, 반응 혼합물을 후-중합을 위해 145°C에서 추가 120분 동안 교반하였다.

[0163] 얻어진 생성물의 고형물 함량은 65.65%인 것으로 확인되었으며, 이의 산가는 15.5 mg KOH/g (고형물을 기준으로)이며, 이의 점도 (23°C에서)는 21 dPa s이다. OH가는 174.7 mg KOH/g인 것으로 확인되었다.

우레아를 기반으로 한 유변학적 보조제 F1의 제조

[0165] 가열 맨틀, 온도계, 교반기, 계량 콘덴서가 제공된 5 ℥ 주보(Juvo) 반응 용기를 875.7 g의 방향족 용매로 채웠다. 불활성 가스 분위기 (200 cm³/분 질소) 하에서 교반하면서, 방향족 용매를 초대기압 (최대 3.5 bar) 하에서 160°C로 가열하였다. 계량 펌프(measuring pump)를 이용하여, 37.5 g의 디-3차-부틸 퍼옥사이드 및 138.6 g의 방향족 용매의 혼합물을 4.75시간에 걸쳐 일정한 속도로 적가하였다. 첨가를 개시하고 0.25시간 후에, 계량 펌프를 이용하여 848.4 g의 스티렌, 600.0 g의 n-부틸 아크릴레이트, 418.2 g의 하이드록시에틸 아크릴레이트, 및 38.4 g의 메타크릴산을 4시간에 걸쳐 일정한 속도로 첨가하였다. 첨가를 마친 후에, 온도를 2시간 동안 유지시킨 후에, 생성물을 60°C로 냉각시키고, 5 μm GAF 백을 통해 여과하였다. 얻어진 수지는 15 mg KOH/g의 산가 (DIN 53402), 65%±1 (60분, 130°C)의 고형물 함량, 및 DIN ISO 2884-1의 실험 사양에 따른 8.5 dPa*s의 점도 (용매 나프타 중 55%)를 갖는다.

[0166] 1 ℥ 반응기를 423.5 g의 수지 용액으로 채우고, 이러한 초기 충전물을 29.4 g의 부틸 아세테이트로 희석시켰다. 이후에, 11.2 g의 벤질아민을 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 이러한 시간 후에, 고전단력을 가하면서, 8.8 g의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 17.1 g의 부틸 아세테이트의 혼합물을, 40°C의 반응 온도를 초과하지 않는 방식으로 첨가하였다. 얻어진 혼합물은 800 mPas (10 s⁻¹) (Z3) 초과의 점도 (DIN ISO 2884-1) 및 59.0%의 고형물 함량 (60분, 130°C)을 갖는다.

추가 유변학 첨가제 F2의 제조

[0168] 질소를 흘려보내고 콘덴서가 장착된 5 ℥ 반응기를 924.00 중량부의 용매 나프타로 채우고, 이러한 초기 충전물을 교반하면서 140°C로 가열하였다.

- [0169] 이와는 별도로, 두 개의 별도의 공급물을 제조하였다. 공급물 1은 338.10 중량부의 스티렌, 253.50 중량부의 n-부틸 메타크릴레이트, 338.10 중량부의 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 16.80 중량부의 아크릴산, 439.50 중량부의 시클로헥실 메타크릴레이트, 및 304.20 중량부의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트로 이루어졌다.
- [0170] 공급물 2는 60.00 중량부의 용매 나프타 및 168.90 중량부의 퍼옥사이드 TBPEH (3차-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트)로 이루어졌다. 140°C의 온도에 도달한 후에, 공급물 2를 285분의 시간에 걸쳐 서서히 일정하게 계량하였다. 공급물 2의 도입을 개시하고 15분 후에, 공급물 1을 240분의 시간에 걸쳐 반응기에 서서히 및 일정하게 계량하였다. 공급물 2의 계량을 마친 후에, 반응 혼합물을 후-중합을 위해 140°C에서 120분 이상 동안 교반하였다. 고형물을 179.40 g의 용매 나프타로 조절하였다.
- [0171] 얻어진 생성물의 고형물 함량은 60.00%인 것으로 확인되었으며, 산가가 9.00 mg KOH/g (고형물 기준)이며, 이의 점도 (23°C에서, 용매 나프타 중 55% 농도)가 2000 mPa s (2500 s^{-1}) (CAP03) (DIN ISO 2884-1)이다. OH가는 155.6 mg KOH/g인 것으로 확인되었다.
- [0172] 75 중량부의 얻어진 폴리아크릴레이트 폴리올을 16.3 중량부의 부틸 아세테이트에 용해시켰다. 이러한 혼합물에 8.7 중량부의 Aerosil® 380 (7 nm의 평균 일차입자크기 및 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 갖는 상업적 친수성 실리카, Evonik)을 첨가하였다. 이후에, 얻어진 혼합물을 용해기 (VDH-1, Vollrath, 선단 속도 8-28 m/s)에서 60°C의 온도로 균질화하였다. 마지막으로, 혼합물을 교반 밀(stirred mill) (model ZWM 46, 연삭 매질 0.6-0.8 mm, 타입 ER 120 A, 충전 수준 85)에서 연삭 충전물 1 kg 당 0.18 kWh의 에너지 입력 및 60°C의 최대 페이스트 온도로 연삭하였다. 얻어진 페이스트를 유연한 보조제로서 사용하였다.
- [0173] **인 함유, 아민-블로킹된 촉매 (D)의 제조**
- [0174] 500 ml 유리 플라스크를 42.5 g의 헥산올 및 167.3 g의 디아자비시클로옥탄 (DABCO)으로 채우고, 혼합물을 환류 냉각하면서 질소 분위기 하에서 교반하고, 44°C로 가열하고, DABCO가 용해될 때까지 유지시켰다. 이후에, 45.78 g의 디(2-에틸헥실)-인산 (상업적 제품: Baysolvex D2EHPA, Lanxess)을, 55°C를 초과하지 않는 방식으로 서서히 적가하였다. 첨가를 마친 후에, 생성물을 40°C에서 3시간 동안 유지시켰다. 이후에, 생성물을 93.75 g의 부틸 아세테이트 및 51.2 g의 헥산올로 희석시켰다.
- [0175] **본 발명의 일부 실란화된 폴리이소시아네이트 I1의 제조 (이소시아네이트기의 전환율 = 40 mol%)**
- [0176] 환류 콘덴서가 구비된 동근 바닥 플라스크를 36.296 중량부의 트라이머화된 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (상업적 제품 Basonat HI 100, BASF SE, Ludwigshafen), 36.093 중량부의 부틸 아세테이트, 및 2.458 중량부의 트리에틸 오르소포르메이트로 채웠다. 1.786 중량부의 N-(3-트리메톡시실릴프로판-1-일)-N-n-부틸아민 (상업적 제품: Dynasilan 1189, Evonik) 및 23.367 중량부의 N,N-비스(3-트리메톡시실릴프로판-1-일)아민 (상업적 제품: Dynasilan 1124, Evonik)을 사전 혼합하고, 생성물 온도가 60°C를 초과하지 않는 방식으로, 환류 하에 질소 분위기를 만들어 주면서(nitrogen blanketing) 실온에서 서서히 계량하였다. 이후에, 반응 혼합물을 60°C로 가열하고, 잔류 NCO 함량이 4.9%(적정에 의해 NCO 결정)에 도달할 때까지 유지시켰다.
- [0177] **코팅 조성물의 포뮬레이션 및 코팅의 생산**
- [0178] 본 발명의 실시예 1 내지 5의 코팅 조성물, 및 비교 실시예 1 및 2의 코팅 조성물을 하기와 같이 포뮬레이팅하였다:
- [0179] 성분 A(폴리올) 및 상업적 첨가제 및 촉매 및 용매를 함유한 성분 1을, 성분 I1(개질된 폴리이소시아네이트)를 함유한 성분 2와 도포 직전에 합치고, 혼합물을 균일하게 될 때까지 교반하였다.
- [0180] 하기 표 1은 성분들의 비율 측면에서 본 발명의 실시예 1 및 비교 실시예 1의 코팅 조성물을 나열한 것이다:

[0181]

표 1: 본 발명의 실시예 1 및 비교 실시예 1의 클리어코트 물질의 조성, 중량부

	본 발명의 실시예 1	비교 실시예 1
아크릴레이트 (PAC C1)		36.60
폴리에스테르 A1	36.60	
유연학 보조제 F1	21.00	21.00
첨가제 F2	12.30	12.30
부틸 아세테이트	14.70	14.70
부틸디글리콜 아세테이트	2.10	2.10
트리에틸 오르소포르메이트	3.15	3.15
흐름 조절제 F3 ¹⁾	0.20	0.20
Tinuvin 384-2 ²⁾	1.60	1.60
Tinuvin 152, SN ³⁾ 중 50%	2.75	2.75
촉매 D1	5.60	5.60
총량	100.00	100.00
이소시아네이트 경화제 I1	113.5	96.6

[0182]

표 1의 기호 풀이:

1) 상업적, 폴리에스테르-계열 흐름 조절제

2) 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제 (Ciba)

3) 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 상업적 광안정화제 (Ciba)

하기 표 2는 성분들의 비율 측면에서 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교 실시예 2의 코팅 조성물을 나열한 것이다. 용매 나프타를 DIN 4 컵으로 33초의 흐름 시간으로 첨가함으로써 개개의 밀리베이스를 조절하였다.

[0188]

표 2: 본 발명의 실시예 2 내지 5 및 비교 실시예 2의 클리어코트 물질의 조성, 중량부

	비교 실시예 2	본 발명의 실시예 2	본 발명의 실시예 3	본 발명의 실시예 4	본 발명의 실시예 5
아크릴레이트(PAC C1)	48.50				
폴리에스테르 A1		47.06			
폴리에스테르 A2			45.48		
폴리에스테르 A3				41.13	
폴리에스테르 A4					48.65
유연한 보조제 F1	18.35	17.85	17.25	15.60	18.11
용매 나프타	19.00	21.37	24.00	31.20	19.07
트리에틸 오르소포르메이트	3.70	3.57	3.45	3.21	3.69
호흡 조절제 F4 ¹⁾	0.50	0.38	0.37	0.33	0.39
Tinuvin 384 ²⁾	1.90	1.81	1.75	1.58	1.87
Tinuvin 292 ³⁾	1.60	1.55	1.50	1.35	1.60
Nacure 4167 ⁴⁾	6.35	6.31	6.10	5.50	6.52
DBN 용액(부탄을 중 30%) ⁵⁾	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
총량	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
이소시아네이트 경화제 II	103.7	138.7	162.0	168.0	95.1

[0189]

표 2의 기호 풀이:

[0190] 1) 폴리에테르-개질된 폴리디메틸실록산을 기반으로 한 상업적 호흡 조절제

[0191] 2) 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제 (Ciba)

[0192] 3) 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 상업적 광안정화제 (Ciba)

[0193] 4) 아민-블로킹된 인산 일부 에스테르를 기반으로 한 상업적 촉매 (King Industries)

[0194] 5) DBN = 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔

[0195] 코팅의 생산 및 시험

[0196] 전체 외관을 BASF Coatings AG로부터의 상업적 솔리드-칼라 블랙 수용성 베이스코트 또는 BASF Coatings AG로부터의 상업적 실버 금속성 수용성 베이스코트에 대해 3회의 분무 패스(spray pass)로 2.5 bar에서 코팅 조성물의 공압 적용(pneumatic application) 후에 평가하였다. 이후에, 각 경우에 얻어진 코팅을 실온에서 5분 동안 플래시오프(flash off)시키고 140°C에서 22분 동안 베이킹시켰다.

[0197] 본 발명의 실시예 1 및 비교 실시예 1의 베이킹된 코팅 필름을 Byk-Gardner로부터의 "웨이브 스캔(Wave Scan)" 기기를 이용하여 평가하였으며, 1250 측정 포인트를 10 cm의 거리로 기록하였다. 이러한 기기는 반사광을 장파장 성분 ("장파" = LW), 즉 0.6 mm 내지 10 mm 범위의 구조에 대한 광의 세기 변화, 및 단파장 성분 ("단파" = SW), 즉 0.1 mm 내지 0.6 mm 범위의 구조에 대한 광의 세기 변화로 분리한다. 웨이브 스캔 기기의 결과는 하기 표 3 및 표 4에 기술되어 있다. 추가적으로, 외관의 평가를 위해, 솔리드-칼라 블랙(solid-color black) 베이스코트 상에서 런 시험(run test)을 수행하였다. 이러한 시험에서, 두 개의 클리어코트 물질은 50 μm 초과의 런 한계(run limit)를 갖는 것으로 확인되었다.

[0199]

표 3: 솔리드-칼라 블랙 수용성 베이스코트에 대한 경화된 코팅의 웨이브 스캔 측정 결과:

물질	클리어 코트 필름 두께 [μm]	LW	SW
본 발명의 실시예 1	20-25 μm	24	28
	25-30 μm	18	25
	30-35 μm	17	26
	35-40 μm	15	27
	40-45 μm	12	28
비교 실시예 C1	20-25 μm	30	35
	25-30 μm	25	32
	30-35 μm	21	34
	35-40 μm	16	38
	40-45 μm	15	41

[0200]

표 4: 실버 금속성 수용성 베이스코트에 대한 경화된 코팅의 웨이브 스캔 측정 결과:

물질	클리어 코트 필름 두께 [μm]	LW	SW
본 발명의 실시예 1	20-25 μm	18	23
	25-30 μm	16	22
	30-35 μm	14	24
	35-40 μm	12	25
	40-45 μm	11	27
비교 실시예 C1	20-25 μm	21	29
	25-30 μm	19	29
	30-35 μm	17	33
	35-40 μm	14	35
	40-45 μm	13	37

[0202]

이러한 결과에서는, 블랙 베이스코트에 도포 및 금속성 실버 베이스코트에 도포 둘 모두의 경우에서, 본 발명의 코팅 조성물을 이용하여 형성된 본 발명의 실시예 1의 코팅이 항상 아크릴레이트 폴리올을 기반으로 한 비교 실시예의 코팅 조성물을 이용한, 비교 실시예 C1의 코팅 보다 보다 낮은 장파 수치 및 보다 낮은 단파 수치를 나타내는 것으로 나타났다. 특히, 매우 얇은 필름 두께와 함께, 양호한 시각적 흔적(impression)에 대해 중요한 장파 수치 LW는 비교 실시예 C1의 얇어진 코팅의 상응하는 장파 수치 LW 보다 본 발명의 실시예 1에서 매우 낮았다.

[0203]

솔리드-칼라 수용성 베이스코트 상의 얇어진 코팅에 대하여, 부가적으로, 표면의 내스크래치성을 Crockmeter 시험 [9 μm 연마지 (3M 281Q wetordryTM productionTM)를 이용하여 10 더블 러브(double rub) 및 9 N의 가해진 힘과 함께 EN ISO 105-X12을 기반으로 함, 상업적 광택 기기를 이용하여 20°에서 잔류 광택의 후속 결정]으로 시험하고, 햄머 시험 [스틸 울 (RAKS0®00 (fine))로 10 또는 100 더블 러브 및 햄머로 수행하여 1 kg의 가해진 중량, 상업적 광택 기기를 이용하여 20°에서 잔류 광택의 후속 결정]으로 시험하였다. 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

[0205] 표 5: Crockmeter 및 햄머 시험으로 건조 내스크래치성의 시험 결과

시험	본 발명의 실시예 1의 잔류 광택[%]	비교 실시예 C1의 잔류 광택[%]
Crockmeter 9 µm 페이퍼, 10 더블 러브	91	93
햄머 시험 10 더블 러브	96	91
햄머 시험 100 더블 러브	94	88

[0206]

[0207] 이러한 결과로부터, 본 발명의 실시예 1의 코팅 및 비교 실시예 C1의 코팅이 둘 모두의 시험에서 매우 양호한 유사한 내스크래치성을 나타내는 것으로 나타났다. 이에 따라, 본 발명에 따르면, 기계적 성질에 손해를 주지 않으면서 외관상의 개선이 얻어졌다.

[0208]

본 발명의 실시예 2 내지 5, 및 비교 실시예 2의 코팅 조성물은 BASF Coatings AG로부터의 상업적 솔리드-칼라 블랙 수용성 베이스코트로 3 분무 패스로 2.5 bar로 공압으로 도포하였다. 이후에, 각 경우에 얻어진 코팅을 실온에서 5분 동안 플래시오프한 후에, 140°C에서 22분 동안 베이킹하였다. 얻어진 코팅의 외관을 시각적으로 평가하였다. 부가적으로, 얻어진 코팅 상에서, 미세침투 경도(micropenetration hardness)를 DIN 55676에 따라 Helmut Fischer GmbH & Co.로부터의 Fischerscope 기기를 이용하여 30 mN의 최대 힘으로 시험하고, 표면의 내스크래치성을 햄머 시험 [스틸 울 (RAKSO®00 (fine))로 10 또는 100 더블 러브 및 햄머로 수행하여 1 kg의 가해진 중량, 상업적 광택 기기를 이용하여 20°에서 잔류 광택의 후속 결정]으로 시험하였다. 결과를 하기 표 6에 기술하였다:

[0209]

표 6: 외관, 미세침투 경도, 및 햄머 시험에 의한 건조 내스크래치성의 시험 결과

	외관의 시각적 평가	미세침투 경도 30 mN [N/mm ²]	햄머 시험 10 DH 후 잔류 광택 [%]	햄머 시험 100 DH 후 잔류 광택 [%]
비교 실시예 2	크게 뚜렷한 단파	107.5	92.7	87.5
본 발명의 실시예 2	ok	110.2	96.8	95.5
본 발명의 실시예 3	ok	114.4	98.7	96.6
본 발명의 실시예 4	ok	117.3	98.7	98.0
본 발명의 실시예 6	가시적인 단파, 그러나 비교 실시 예 2에서 보다 덜 크게 뚜렷함	84.96	92.5	85.1

[0210]

[0211]

이러한 결과에서는, 비교적 낮은 OH가를 갖는 폴리에스테르의 사용이 매우 높은 OH가를 갖는 폴리에스테르의 사용 보다 불량한 외관 및 내스크래치성을 갖는 코팅을 초래함을 나타내고 있다. 이에 따라, 특히 바람직하게, 적어도 180 mg KOH/g의 OH가를 갖는 폴리에스테르가 사용된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제8항 1행

【변경전】

하이드록시-작용성

【변경후】

하이드록실-작용성