



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0037058  
(43) 공개일자 2010년04월08일

(51) Int. Cl.

C08G 63/91 (2006.01) C08G 83/00 (2006.01)  
C09D 201/02 (2006.01) C09D 175/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7027508

(22) 출원일자 2008년06월05일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년12월30일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/004494

(87) 국제공개번호 WO 2008/148554

국제공개일자 2008년12월11일

(30) 우선권주장

10 2007 026 724.1 2007년06월06일 독일(DE)

(71) 출원인

바스프코팅즈재팬 가부시키키가이샤

일본국 카나가와켄 요코하마시 토즈카쿠 시모쿠라  
타쵸 296반지

바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트

독일 데-48165 윈스터 글라슈리트스트라쎄 1

(72) 발명자

나미, 루이

일본 244-0815 요코하마시 토즈카쿠 시모쿠라타쵸  
296반지 토즈카 플랜트 바스프코팅즈재팬 가부시  
키키가이샤

포페, 안드레아스

중국 상하이 쿠잉 푸 디스트릭트 가오 징 로드 레  
인 800 지 자오 후아 첵 하우스 넘버 139

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남상선

전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 높은 OH 가를 갖는 결합제, 및 상기 결합제를 포함하고 양호한 광학 특성 및 양호한 내스크래치성 및 내  
화학성을 갖는 클리어 페인트 조성물

(57) 요약

본 발명은 DIN 53240에 따라 측정된 180mg KOH/g의 히드록실 가 및 10의 용해도 파라미터 SP를 갖는 히드록시 작용성 결합제, 및 또한 이 결합제를 포함하는 클리어코트 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로, 상기 히드록시 작용성 결합제의 제조 방법, 자동차 OEM 마감처리용 클리어코팅 조성물을 생산하는데 사용되는 이들의 용도, 및 본 발명의 클리어코트 조성물로 코팅된 기판에 관한 것이다.

(72) 발명자

**클레인, 키티**

독일 48165 윈스터 나이세마이어베크 23

**펠트만, 브요른**

독일 48165 윈스터 카르디날슈트라쎄 35

**클라우젠-마이링, 울리케**

독일 48308 쉰텐 메르슈바이체 41

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

DIN 53240에 따라 측정된 180mg KOH/g의 히드록실 가(hydroxyl number) 및 10의 용해도 파라미터 SP(Solubility Parameter)를 갖는, 높은 히드록실 가의 히드록시 작용성 결합제.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 8.8 내지 10.0, 바람직하게는 9.2 내지 10.0의 SP를 갖는 결합제.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, DIN 53240에 따라 측정된 200mg KOH/g, 바람직하게는 200 내지 240mg KOH/g의 OH 가를 갖는 결합제.

### 청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 0.1중량%의 아세트산과 함께 THF 중에서 폴리스티렌 표준을 사용하는 GPC를 통해 측정된 4000g/mol, 바람직하게는 1500 내지 4000g/mol, 더욱 바람직하게는 2000 내지 3500g/mol의 수 평균 분자량을 갖는 결합제.

### 청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 또는 상기 폴리올의 임의의 목적하는 혼합물인 결합제.

### 청구항 6

제 5항에 있어서, 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 또는 상기 폴리올의 임의의 목적하는 혼합물인 결합제.

### 청구항 7

제 6항에 있어서, 폴리에스테르 폴리올인 결합제.

### 청구항 8

제 7항에 있어서, 폴리에스테르의 하나 이상의 히드록실 작용기가 하나 이상의 비고리형 지방족 모노카르복실산으로 에스테르화된 결합제.

### 청구항 9

제 8항에 있어서, 폴리에스테르의 하나 이상의 히드록실 작용기가 이소메릭(isomeric) C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산의 군으로부터 선택된 하나 이상의 산으로 에스테르화된 결합제.

### 청구항 10

제 9항에 있어서, 폴리에스테르의 하나 이상의 히드록실 작용기가 옥탄산 또는 이소노난산, 바람직하게는 이소노난산으로 에스테르화된 결합제.

### 청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 4 미만, 바람직하게는 2.5 미만, 더욱 바람직하게는 2.0의 다분산도(polydispersity) M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>을 갖는 결합제.

### 청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 과분지된 수지상 화합물인 결합제.

### 청구항 13

제 12항에 있어서, 과분지된 수지상 화합물이 단분산되거나( $M_w/M_n = 1$ ) 실질적으로 단분산되는( $M_w/M_n =$  대략 1) 결합제.

### 청구항 14

제 13항에 있어서, 결합제가 비고리형 지방족 모노카르복실산, 바람직하게는 이소메릭  $C_8$ - $C_9$  모노카르복실산으로 부분 에스테르화되고, 히드록시 작용성 폴리에스테르의 부분 에스테르화에 의해 제조될 수 있는 폴리에스테르이고, 상기 히드록시 작용성 폴리에스테르는 차례로 반응성이고 보호되거나 보호되지 않은 히드록실 말단 기를 갖는 수지상 고분자 폴리알콜(폴리에스테르 폴리올)의 합성 방법을 통해 제조될 수 있고,

- 상기 고분자 폴리알콜은  $n$ 개의 반응성 기(A)를 갖는 단량체성 또는 중합체성 개시제 분자로부터 비롯되는  $n$ 개의 수지상 분지(branch)를 지니며, 상기 분지의 각각은  $g$ 개의 분지되는 세대를 포함하고, 상기 세대의 각각은 3개의 작용기를 갖는 하나 이상의 중합체성 또는 단량체성의 분지되는 사슬 증량제를 포함하고, 상기 3개의 작용기 중 적어도 2개는 반응성 히드록실 기(B)이고 하나는 반응성 기(A) 및/또는 히드록실 기(B)와 반응성인 카르복실 기(C)이며, 상기 세대의 각각은 필요에 따라 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 스페이서 사슬 증량제를 포함하는 하나 이상의 스페이서 세대를 포함하며, 상기 2개의 작용기 중 하나는 보호된 히드록실 기(B'')이고 다른 하나는 히드록실 기와 반응성인 기(D)이며,  $n$  및  $g$ 는 1 이상의 정수이고,

- (i) 사용된 단량체성 또는 중합체성의 사슬 분지되는 증량제의 2개의 히드록실 기 (B)는 아세탈-보호된 히드록실 기(B')이고, 상기 아세탈 보호는 2개의 히드록실 기(B)와 아세탈-형성 카르보닐 화합물 사이의 반응을 통해 얻어지며;

- (ii) 제 1의 분지되는 세대는, 1 이상의 반응성 기(A) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 반응성 기(A)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해 개시제 분자에 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(B')를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하고,  $n$ 은 하나의 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하고;

- (iii) 추가의 분지되는 세대는, 1 이상의 히드록실 기(B) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 아세탈 분해에 의한 탈보호로 얻어지는 반응성 히드록실 기(B)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해  $g-1$ 회의 반복된 단계에 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(B')를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하며,  $n$ 은 둘 또는 그 초과 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하고;

- 임의로 (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각각의 반복 후에 개별적으로

(a) 이용가능한 반응성 히드록실 기(B)를 아세탈, 케탈 및/또는 에스테르와 같은 보호 기로 부분적으로 보호하여 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (ii)에 사용하기 위한 하나 이상의 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 수득하고/하거나,

(b) 임의의 스페이서 사슬 증량제를 첨가하고, 보호된 히드록실 기(B'')를 탈보호시킨 후에, 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (iii)에 사용하기 위한 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 수득하고,

$n$ 은 하나 또는 그 초과 분지되는 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 하나 이상의 스페이서 세대는 하나 이상의 하위세대(subgeneration)인 결합제.

### 청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 10, 바람직하게는 8의 산가(acid number)를 갖는 결합제.

### 청구항 16

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 결합제를 포함하는 클리어코트 조성물.

### 청구항 17

제 16항에 있어서, 하나 이상의 경화제를 추가로 포함하며, 경화제의 SP 값과 결합제의 SP 값에서의 차가 1.0

이하, 바람직하게는 0.8 이하, 더욱 바람직하게는 0.6 이하인 클리어코트 조성물.

#### 청구항 18

제 17항에 있어서, 하나 이상의 경화제가 이소시아네이트 경화제, 아미노 수지 경화제 또는 트리알콕시카르보닐 아미노트리아진(TACT)인 클리어코트 조성물.

#### 청구항 19

제 18항에 있어서, 이소시아네이트 경화제가 지방족 및/또는 시클로지방족 이소시아네이트인 클리어코트 조성물.

#### 청구항 20

제 16항에 있어서, 하나 이상의 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및/또는 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 경화제를 추가로 포함하는 클리어코트 조성물.

#### 청구항 21

제 19항에 있어서, 하나 이상의 고분자 이소시아누레이트 경화제를 포함하는 클리어코트 조성물.

#### 청구항 22

제 21항에 있어서, 이소시아누레이트 경화제가 HDI 이소시아누레이트인 클리어코트 조성물.

#### 청구항 23

제 16항 내지 제 22항 중 어느 한 항에 있어서, 2-성분 클리어코트 조성물인 클리어코트 조성물.

#### 청구항 24

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 히드록시 작용성 결합체의 제조 방법으로서, 먼저

- 반응성이고 보호되거나 보호되지 않은 히드록실 말단 기를 갖는 수지상 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 단계로서, 상기 폴리에스테르 폴리올이  $n$ 개의 반응성 기(A)를 갖는 단량체성 또는 중합체성 개시제 분자로부터 비롯되는  $n$ 개의 수지상 분지를 갖고, 상기 수지상 분지의 각각은  $g$ 개의 분지되는 세대를 포함하며, 상기 분지되는 세대의 각각은, 3개의 작용기를 갖는 하나 이상의 중합체성 또는 단량체성의 분지되는 사슬 증량제를 포함하고, 상기 3개의 작용기 중 적어도 2개는 반응성 히드록실 기(B)이고 하나는 반응성 기(A) 및/또는 히드록실 기(B)와 반응성인 카르복실 기(C)이며, 상기 분지되는 세대의 각각은 필요에 따라 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 스페이서 사슬 증량제를 포함하는 하나 이상의 스페이서 세대를 포함하고, 상기 2개의 작용기 중 하나는 보호된 히드록실 기(B')이고 다른 하나는 히드록실 기와 반응성인 기(D)이며,  $n$  및  $g$ 는 1 이상의 정수인 단계를 포함하고,

- (i) 사용된 단량체성 또는 중합체성의 사슬 분지되는 증량제의 2개의 히드록실 기(B)는 아세탈-보호된 히드록실 기(B')이고, 상기 아세탈 보호는 2개의 히드록실 기(B)와 아세탈-형성 카르보닐 화합물 사이의 반응을 통해 얻어지며,

- (ii) 제 1의 분지되는 세대는 1 이상의 반응성 기(A) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 반응성 기(A)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해 개시제 분자에 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(B')를 지닌 폴리에스테르 폴리올을 형성하고,  $n$ 은 하나의 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이며, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 형성하고,

- (iii) 추가의 분지되는 세대는 1 이상의 히드록실 기(B) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 아세탈 분해에 의한 탈보호에 의해 얻어지는 반응성 히드록실 기(B)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해  $g-1$ 회의 반복된 단계에 첨가되어, 아세탈 보호된 히드록실 기(B')를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 형성하며,  $n$ 은 둘 또는 그 초과 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이며, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 형성하고,

- 임의로 (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각각의 반복 후에 개별적으로,

(a) 이용가능한 반응성 히드록실 기(B)를 아세탈, 케탈 및/또는 에스테르와 같은 보호 기로 부분적으로 보호하여 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (ii)에 사용하기 위한 하나 이상의 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 수득하고/하거나,

(b) 임의의 스페이서 사슬 증량제를 첨가하고, 보호된 히드록실 기(B)를 탈보호시킨 후에, 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (iii)에 사용하기 위한 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리올을 수득하고,

n은 하나 또는 그 초과인 분지되는 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 하나 이상의 스페이서 세대는 하나 이상의 하위세대이고,

- 비고리형 지방족 모노카르복실산, 바람직하게는 이소메릭 C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산을 사용한 폴리에스테르 폴리올의 부분적인 에스테르화가 실시되는 제조 방법.

#### 청구항 25

과분지된 수지상 히드록시 작용성 폴리에스테르를 하나 이상의 비고리형 지방족 모노카르복실산, 바람직하게는 하나 이상의 이소메릭 C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산으로 부분적으로 에스테르화시키는 것을 포함하는, 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 히드록시 작용성 결합체의 제조 방법.

#### 청구항 26

자동차 OEM 마감처리, 몸체 장착된 부품 또는 상업적 운송수단(vehicle)의 마감처리, 또는 재마감처리(refinishing)를 위한 클리어코팅 조성물을 생산하는데 사용되는, 제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 히드록시 작용성 결합체의 용도.

#### 청구항 27

제 26항에 있어서, 클리어코팅 조성물이 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 마감처리 공정에 사용되는 용도.

#### 청구항 28

제 16항 내지 제 22항 중 어느 한 항에 따른 클리어코트 조성물로 코팅된 기관.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 높은 히드록실 가를 갖는 히드록시 작용성 결합체, 및 이 결합체를 포함하는 클리어코트 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기 히드록시 작용성 결합체의 제조 방법, 자동차 OEM 마감처리를 위한 클리어코팅 조성물을 생산하는데 사용되는 이들 결합체의 용도, 및 이들 조성물로 코팅된 기관에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 특히 자동차 마감처리에서의 코팅 시스템에서, 클리어코트는 기계적인 손상 및 기후 효과에 대해 기저 층을 보호하기 위한 최종 층으로서 작용한다. 이들은 추가적으로 자동차 마감재에 광택, 질감(depth) 및 반짝이는 효과를 제공해야 한다.

[0003] 클리어코트 조성물은 전형적으로 용매 용해형(solvent-based)이다. 건조 동안 환경적 사유(environmental grounds)로서 유기 용매의 배출을 최소화시키기 위해 그리고 비용을 감소시키기 위해, 상기 클리어코트 조성물은 전형적으로 높은 고형물 함량을 지녀야 한다.

[0004] 자동차 OEM 마감처리로부터의 전형적인 1-성분 및 2-성분 클리어코트 조성물은 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트를 사용하여 경화되는 아크릴레이트- 또는 폴리에스테르 폴리올 결합체를 포함한다. 내광성 및 내후성의 일반적으로 유용한 코팅 물질을 얻기 위해서, 사용된 경화제는 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 경화제이다. HDI를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 이 경화제가 양호한 가교성 및 내성을 갖는 코팅이 얻어지게 하기 때문이다. 고분자 이소시아누레이트 경화제는 이들의 비교적 낮은 감각 전위 및 이들의 즉각적인 상업적 입수가능성 때문에 특히 확산되어 있다. 사용된 특히 바람직한 경화제는 HDI 이소시아누레이트인데, 그 이유는 이 경화제를 포함하는 코팅 조성물이 낮은 점도를 갖고, 그에 따라 양호

한 가공 특성을 지니며 양호한 평탄화(leveling)을 나타내기 때문이다.

[0005] 또한, 자동차 분야로부터의 클리어코트 물질은 유리하게는 추가의 바람직한 특성, 예컨대 내스크래치성 및 내화학성을 갖는다. 양호한 내스크래치성 및 내화학성은 높은 OH 가를 갖는 폴리올 성분을 사용함으로써 얻어질 수 있음이 당업계에 공지되어 있다.

[0006] 선행 기술의 자동차 OEM 클리어코트 물질에 사용된 폴리올 성분에는 구체적으로 폴리아크릴레이트 폴리올(BASF Handbuch Lackiertechnik, A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, Vincentz Verlag, Hanover, 2002, p. 732)이 포함된다. 폴리아크릴레이트 폴리올 기재의 클리어코트 조성물은 양호한 내화학성 및 양호한 정도로 유명한데, 이는 폴리아크릴레이트 폴리올 부분에 대한 높은 OH 가와 결합제 부분에 대한 낮은 분자량의 조합에 의해 설명된다. 그러나, 특히 높은 폴리아크릴레이트 폴리올 OH 가 및/또는 높은 클리어코트 조성물의 고형물 함량을 갖는 폴리아크릴레이트 폴리올 기재의 클리어코트 물질은 만족스러운 광학 특성(외관)을 갖지 않는다.

[0007] 폴리아크릴레이트 폴리올이 보유한 이러한 종류의 높은 OH 가는, 분자량이 낮은 통상적인 폴리에스테르 폴리올을 사용하여서는 실현될 수 없다[참조: Polyester und Alkydharze, U. Poth, Vincentz Verlag, Hanover, 2005, p. 44 ff]. 이들의 경화된 상태에서, 통상적인 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 클리어코트 조성물은 양호한 광학 특성을 갖지만, 특히 2-성분 클리어코트 제형에서의 선행 기술의 폴리아크릴레이트 폴리올과 비교하여 비교적 불량한 내스크래치성 및 내화학성을 갖는다. 추가의 단점은, 통상적인 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 더 높은 OH 가가 폴리에스테르에서 설정될수록, 덜 바람직해지며, 즉 분자량 분포가 더 넓어지게 된다는 것이다. 이러한 넓은 분자량 분포는 상응하는 클리어코트 조성물에서 비상용성을 유발시킬 수 있다. 또한, 고분자량 수지 성분의 분율이 훨씬 더 작아지면 빈번하게 점도가 매우 높아지며, 이는 추가 가공을 상당히 제한한다. 뿐만 아니라, 폴리에스테르 합성 단계에서, 생성되는 결합제에 대해 필수적인 낮은 산가를 고려할 필요가 있다. 이러한 필요성은 산기의 촉매적 활성에 의해 그리고 물질의 저장 안정성 및 가공 특성에 대한 관련된 반동에 의해 나타나는 것이다. 또한, 높은 OH 가를 갖는 상기 통상적인 폴리에스테르 폴리올의 제조시에는 원치 않는 2차 반응으로서 폴리에스테르의 겔화(gelling)가 동반될 수 있다.

[0008] 통상적인 폴리에스테르 폴리올과 폴리아크릴레이트 폴리올의 균일한 혼합물로부터는, 특히 2-성분 클리어코트 제형에서, 양호한 광학 특성 및 만족스러운 내스크래치성 및 내화학성을 특징으로 하는 클리어코트 조성물이 얻어지지 않는다.

### 발명의 상세한 설명

[0009] 따라서, 본 발명의 과제는 높은 내스크래치성, 높은 내화학성, 및 양호한 광학 특성을 특징으로 하는 코팅을 생성하는 높은 고형물 함량의 클리어코트 조성물에 대한 결합제를 제공하는 것이다.

[0010] 상기 과제는 높은 히드록실 가를 갖는 히드록시 작용성 결합제로서, 상기 결합제가 DIN 53240에 따라 측정된 180mg KOH/g의 히드록실 가를 가지며 및 용해도 파라미터 SP 10을 갖는 히드록시 작용성 결합제에 의해 성취된다. 상기 용해도 파라미터 SP는 문헌(Journal of Applied Polymer Science, Vol. 12, 1968, pp. 2359-2370)에 기재된 방법에 따라 측정된다. 이 방법에 있어서, 0.5g의 결합제가 5g의 아세톤으로 희석된다. 이후, 혼탁도가 발생할 때까지 n-헥산 또는 DI 수 (DIW = 탈이온화된 물)가 적정된다.

[0011] 용해도 파라미터 SP는 하기한 식으로부터 계산될 수 있다:

$$SP = \frac{\sqrt{V_{ml}} \cdot \delta_{ml} + \sqrt{V_{mh}} \cdot \delta_{mh}}{\sqrt{V_{ml}} + \sqrt{V_{mh}}}$$

[0012]

[0013] 상기 식에서,

$$V_{ml} = (V_{\text{아세톤}} \cdot V_{n\text{-헥산}}) / (\phi_{\text{아세톤}} \cdot V_{n\text{-헥산}} + \phi_{n\text{-헥산}} \cdot V_{\text{아세톤}}),$$

$$V_{mh} = (V_{\text{아세톤}} \cdot V_{DIW}) / (\phi_{\text{아세톤}} \cdot V_{DIW} + \phi_{DIW} \cdot V_{\text{아세톤}}),$$

$$\delta_{ml} = \phi_{\text{아세톤}} \cdot \delta_{\text{아세톤}} + \phi_{n\text{-헥산}} \cdot \delta_{n\text{-헥산}}$$

$$\delta_{mh} = \phi_{\text{아세톤}} \cdot \delta_{\text{아세톤}} + \phi_{DIW} \cdot \delta_{DIW},$$

[0014]

[0015] 여기서,

$V_{\text{아세톤}}$ ,  $V_{n\text{-헥산}}$ ,  $V_{DIW}$  = 각 용매의 몰 부피

$\phi_{\text{아세톤}}$ ,  $\phi_{n\text{-헥산}}$ ,  $\phi_{DIW}$  = 각 용매의 부피 분율

$\delta_{\text{아세톤}}$ ,  $\delta_{n\text{-헥산}}$ ,  $\delta_{DIW}$  = 각 용매의 용해도 파라미터 SP

( $\delta_{\text{아세톤}} = 9.75 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ;  $\delta_{n\text{-헥산}} = 7.24 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ;  $\delta_{DIW} = 23.43 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ).

[0016]

[0017] 용해도 파라미터 SP는 결합제를 제조하는 경우 적합한 극성을 갖는 단량체의 선택을 통해 그리고/또는 적합한 극성을 갖는 물질을 사용하여 종래 결합제를 후속하여 개질시킴에 의해 설정될 수 있다. 이러한 측면에서 사용된 단량체 및/또는 개질을 위해 제공되는 물질은 충분히 낮은 극성을 지녀야 함이 매우 중요하다. 따라서, 예를 들어 OH-함유 화합물, 예를 들어 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및 히드록시에틸 메타크릴레이트와 같은 극성 단량체는 예를 들어 아크릴레이트에 사용하기에는 적절치 못한데, 그 이유는 이들 극성 단량체가 높은 SP 값을 얻어지게 하기 때문이다. 스티렌과 같은 방향족 화합물의 효과는 그다지 강하게 부각되는 것은 아니다.

[0018]

결합제의 후속하는 개질에 있어서 또한 낮은 극성의 적절한 물질을 선택하는 것이 매우 중요하다. 따라서, 예를 들어 통상적인 OH-작용성 결합제, 특히 폴리에스테르가 낮은 SP 값을 얻기 위해 모노카르복실산, 특히 비고리형 지방족 모노카르복실산으로 에스테르화될 수 있다.

[0019]

그러나 이러한 측면에서 비극성 단량체 및/또는 후속하는 개질을 위한 물질은 너무 긴 사슬을 지니지 않아야 하는 것이 매우 중요한데, 이는 상기한 긴 사슬의 보유에 의해 내스크래치성, 내화학성 및 경도 시험에서 불량한 결과가 얻어지기 때문이다.

[0020]

놀랍게도, 본 발명의 결합제는 상기 제기된 문제점을 해소할 뿐만 아니라 또한 특히 높은 고형물 함량을 갖는 클리어코트 조성물을 생산하는데 사용될 수 있다.

[0021]

WO 97/22420호는 고리형 구조를 갖는 20 내지 50중량%의 비닐 단량체와 예를 들어 (메트)아크릴레이트와 같은 다른 비닐계 단량체 80 내지 50중량%의 공중합체를 포함하는 클리어코트를 갖는 멀티코트 코팅 시스템으로서, 상기 공중합체가 0 내지 60°C의  $T_g$ , 페도르스(Pedors) 방법(참조: Polymer Engineering and Science 14 (2), 1974)으로 측정된 9 내지 11의 용해도 파라미터, 및 4000 내지 30,000g/mol의 중량-평균 분자량을 갖는 멀티코트 코팅 시스템을 개시하고 있다. 이 특허 명세서내에 기술된 경화된 코팅 막은 산성 비에 의한 물 얼룩(water spotting)이 잘 생기지 않고 양호한 광학 특성을 갖는다. 그러나 WO 97/22420호에 기재된 코팅 필름은 이들의 내스크래치성의 측면에서 만족스럽지 않다.

[0022]

상기 특허 명세서에 개시된 결합제는 낮은 OH 가를 갖지만(실시에 참조), 이러한 OH 가를 높이려고 시도한다면 높은 SP 값이 자동적으로 얻어진다.

[0023]

이러한 선행 기술과 비교하면, 본 발명은 높은 OH 가와 낮은 SP 값을 동시에 갖는 결합제를 사용하는 것에 주목하고 있다.

[0024]

본 발명의 결합제가 8.8 내지 10.0, 바람직하게는 9.2 내지 10.0의 SP를 갖는 경우 특히 양호한 광학 특성이 얻어진다.

[0025]

상기 결합제가 DIN 53240에 따라 측정된 200mg KOH/g, 바람직하게는 200 내지 240mg KOH/g의 OH 가를 갖는 경우 특히 양호한 내화학성 및 내스크래치성이 얻어진다.



- [0026] 본 발명의 결합제가 0.1중량%의 아세트산과 함께 THF 중의 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC로 측정된 4000g/mol, 바람직하게는 1500 내지 4000g/mol의 수평균 분자량을 갖는 경우, 다른 조성물 성분과의 높은 상용성 및 양호한 광학 특성이 얻어진다.
- [0027] 바람직하게는 상기 결합제는 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 또는 상기 폴리올 유형의 임의의 목적하는 혼합물이다. 이들 결합제는 폴리우레탄 경화에 대한 바람직한 폴리올을 대표하는데, 그 이유는 이들이 제조하기에 용이하며 폴리우레탄 경화에 필수적인 히드록실 기를 갖고 있기 때문이다. 특히 바람직하게는 상기 결합제는 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 또는 상기 폴리올의 임의의 목적하는 혼합물이다. 특히 매우 바람직하게는 상기 결합제는 폴리에스테르 폴리올이다. 폴리에스테르 폴리올은 전형적인 이소시아네이트 경화제와 높은 상용성을 나타내며, 이들은 또한 양호한 충전 성능 및 코팅 조성물로의 양호한 거칠기 마스킹 효과를 갖는다.
- [0028] 특히 바람직하게는 폴리에스테르의 하나 이상의 히드록실 작용기가 하나 이상의 비고리형 지방족 모노카르복실산으로 에스테르화된다. 하나 이상의 비고리형 지방족 모노카르복실산을 사용한 상기 에스테르화를 또한 같은 말로 산 개질이라 칭한다. 특히 매우 바람직하게는 폴리에스테르의 하나 이상의 히드록실 작용기는 이소메릭(isomeric) C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산의 군으로부터 선택된 하나 이상의 산으로 에스테르화된다. 특히 이러한 방식으로 만족스러운 상용성 및 그에 따라 경화된 클리어코트의 만족스러운 광택을 얻을 수 있다. 특히 매우 바람직하게는 상기 폴리에스테르의 하나 이상의 히드록실 작용기는 옥탄산 또는 이소노난산, 더욱 바람직하게는 이소노난산으로 에스테르화되었다.
- [0029] 양호한 평탄화와 함께 클리어코트 물질에서 특히 높은 고형물 함량을 얻기 위해서는, 다분산도(polydispersity)  $M_w/M_n$ 이 4 미만인 결합제를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 맥락에서 결합제가 훨씬 더 작은 다분산도, 즉 2.5 미만, 특히 2.0의 다분산도를 갖는 경우에 특히 양호한 특성이 얻어진다.
- [0030] 특히 매우 바람직하게는 상기 결합제는 과분지된 수지상 화합물이다. 과분지된 수지상 화합물, 즉 과분지된 수지상 거대분자 및 덴드리머(dendrimer)는 일반적으로 3차원의, 나무와 유사한 구조를 갖는 고도로 분지된 분자로 설명될 수 있다. 덴드리머는 매우 대칭적인 반면, 과분지되고/되거나 수지상으로 지칭되는 유사 거대분자는 특정 정도로 비대칭적일 수 있고 그룹에도 불구하고 고도로 분지된 나무와 유사한 구조를 가질 수 있다. 상기 화합물을 클리어코트 조성물에 사용하면 특히 높은 고형물 함량과 함께 양호한 평탄화 특성을 얻을 수 있다.
- [0031] 과분지된 수지상 화합물은 바람직하게는 단분산되거나( $M_w/M_n = 1$ ) 실질적으로 단분산된다( $M_w/M_n =$  대략 1).
- [0032] 특히 바람직하게는, 상기 결합제는 비고리형 지방족 모노카르복실산, 바람직하게는 이소메릭 C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산으로 부분적으로 에스테르화된 단분산 또는 실질적으로 단분산된 폴리에스테르이고, 상기 폴리에스테르는 용이하고 신뢰성있고 재현가능하게 제조될 수 있고, 이의 특성 및 최종 구조는 용이하고 편리하게 적합화될 수 있다. 이러한 종류의 폴리에스테르는 히드록시 작용성 폴리에스테르의 부분 에스테르화에 의해 제조될 수 있으며, 상기 히드록시 작용성 폴리에스테르는 EP 991 690 B1호에 따라 차례로 반응성이고 보호되거나 보호되지 않은 히드록실 말단 기를 갖는 수지상 고분자 폴리알콜(폴리에스테르 폴리올)의 합성 방법을 통해 제조될 수 있고,
- [0033] - 상기 고분자 폴리알콜은 n개의 반응성 기(A)를 갖는 단량체성 또는 중합체성 개시제 분자로부터 비롯되는 n개의 수지상 분지(branch)를 지니며, 상기 분지의 각각은 g개의 분지되는 세대를 포함하고, 상기 세대의 각각은 3개의 작용기를 갖는 하나 이상의 중합체성 또는 단량체성의 분지되는 사슬 증량제를 포함하고, 상기 3개의 작용기 중 적어도 2개는 반응성 히드록실 기(B)이고 하나는 반응성 기(A) 및/또는 히드록실 기(B)와 반응성인 카르복실 기(C)이며, 상기 세대의 각각은 필요에 따라 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 스페이서 사슬 증량제를 포함하는 하나 이상의 스페이서 세대를 포함하며, 상기 2개의 작용기 중 하나는 보호된 히드록실 기(B'')이고 다른 하나는 히드록실 기와 반응성인 기(D)이며, n 및 g는 1 이상의 정수이고,
- [0034] - (i) 사용된 단량체성 또는 중합체성의 사슬 분지되는 증량제의 2개의 히드록실 기(B)는 아세탈-보호된 히드록실 기(B')이고, 상기 아세탈 보호는 2개의 히드록실 기(B)와 아세탈-형성 카르보닐 화합물 사이의 반응을 통해 얻어지며;
- [0035] - (ii) 제 1의 분지되는 세대는, 1 이상의 반응성 기(A) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 반응성 기(A)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해 개시제 분자에 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(B')를 갖는 고분자 폴리알콜

을 형성하고, n은 하나의 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하고;

- [0036] - (iii) 추가의 분지되는 세대는, 1 이상의 히드록실 기(B) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 아세탈 분해에 의한 탈보호로 얻어지는 반응성 히드록실 기(B)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해 g-1회의 반복된 단계에 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(B')를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하며, n은 둘 또는 그 초과를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 형성하고;
- [0037] - 임의로 (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각각의 반복 후에 개별적으로
- [0038] (a) 이용가능한 반응성 히드록실 기(B)를 아세탈, 케탈 및/또는 에스테르와 같은 보호 기로 부분적으로 보호하여 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (ii)에 사용하기 위한 하나 이상의 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 수득하고/하거나,
- [0039] (b) 임의의 스페이서 사슬 증량제를 첨가하고, 보호된 히드록실 기(B")를 탈보호시킨 후에, 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (iii)에 사용하기 위한 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 고분자 폴리알콜을 수득하고,
- [0040] n은 하나 또는 그 초과를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 하나 이상의 스페이서 세대는 하나 이상의 하위세대(subgeneration)이다.
- [0041] 양호한 가사시간(potlife)을 갖는 본 발명의 결합제를 함유하는 클리어코트 조성물에 있어서, 이들은 바람직하게는 DIN 53402에 따라 측정된 10, 바람직하게는 8의 산가를 갖는다.
- [0042] 본 발명은 추가로 하나 이상의 본 발명의 결합제를 포함하는 클리어코트 조성물을 제공한다. 상기 클리어코트 조성물은 바람직하게는 추가로 하나 이상의 경화제를 포함한다.
- [0043] 상기 약술된 방법으로 측정된 결합제와 경화제의 SP 값에서의 차가 1.0 이하, 바람직하게는 0.8 이하, 특히 바람직하게는 0.5 이하인 경우에, 특히 높은 내스크래치성 및 내화학적, 및 특히 양호한 광학 특성을 갖는 특히 양호한 코팅이 얻어진다.
- [0044] 클리어코트 조성물에 사용될 수 있는 경화제에는 구체적으로, 단독으로 또는 서로 조합하여 사용되는, 이소시아네이트 경화제 및 다른 가교제, 예컨대 아미노수지 경화제 및 트리알콕시카르보닐아미노트리아진(TACT)가 포함된다. 지방족 및/또는 시클로지방족 이소시아네이트를 단독으로 또는 추가의 경화제와 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 내광성 및 내후성을 얻기 위한 보편적으로 유용한 코팅 물질로 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 및 이소포론 디이소시아네이트(IPDI) 경화제를 클리어코트 조성물 중에 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 하나 이상의 HDI 경화제가 사용되며, 이를 사용하면 양호한 가교 및 내성을 특징으로 하는 코팅이 얻어진다.
- [0046] 고분자 이소시아누레이트 경화제는 이들의 비교적 낮은 감각 전위 및 이들의 즉각적인 상업적 입수가능성 때문에, 본 발명의 클리어 조성물 중에 바람직하게 사용된다. 사용된 특히 바람직한 경화제는 HDI 이소시아누레이트인데, 그 이유는 이 경화제를 포함하는 상응하는 코팅 조성물이 낮은 점도를 나타내고 그에 따라 양호한 가공 특성을 지니며 양호한 평탄화를 나타내기 때문이다.
- [0047] 상기 클리어코트 조성물은 클리어코트의 고형물 함량을 기준으로 바람직하게는 35 내지 65중량%의 결합제 및 65 내지 35중량%의 경화제를 함유하며, 상기 분율의 합은 100%이다.
- [0048] 본 발명의 클리어코트 조성물은 바람직하게는 2-성분 클리어코트 조성물이다. 이 점은 적용 전에 결합제 및 경화제가 경화되는 것을 방지한다.
- [0049] 본 발명은 본 발명의 히드록시 작용성 결합제의 제조 방법으로서, 먼저
- [0050] - 반응성이고 보호되거나 보호되지 않은 히드록실 말단 기를 갖는 수지상 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 단계로서, 상기 폴리에스테르 폴리올이 n개의 반응성 기(A)를 갖는 단량체성 또는 중합체성 개시제 분자로부터 비롯되는 n개의 수지상 분지를 갖고, 상기 수지상 분지의 각각은 g개의 분지되는 세대를 포함하며, 상기 분지되는 세대의 각각은, 3개의 작용기를 갖는 하나 이상의 중합체성 또는 단량체성의 분지되는 사슬 증량제를 포함하고, 상기 3개의 작용기 중 적어도 2개는 반응성 히드록실 기(B)이고 하나는 반응성 기(A) 및/또는 히드록실 기(B)와 반응성인 카르복실 기(C)이며, 상기 분지되는 세대의 각각은 필요에 따라 2개의 작용기를 갖는 하나 이상의 스

페이서 사슬 증량제를 포함하는 하나 이상의 스페이서 세대를 포함하고, 상기 2개의 작용기 중 하나는 보호된 히드록실 기(B'')이고 다른 하나는 히드록실 기와 반응성인 기(D)이며, n 및 g는 1 이상의 정수인 수지상 폴리에스테르 폴리에스테르의 제조 단계를 포함하고,

- [0051] - (i) 사용된 단량체성 또는 중합체성의 사슬 분지되는 증량제의 2개의 히드록실 기(B)는 아세탈-보호된 히드록실 기(B')이고, 상기 아세탈 보호는 2개의 히드록실 기(B)와 아세탈-형성 카르보닐 화합물 사이의 반응을 통해 얻어지며,
- [0052] - (ii) 제 1의 분지되는 세대가, 1 이상의 반응성 기(A) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 반응성 기(A)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해 개시제 분자에 첨가되어, 아세탈-보호된 히드록실 기(B')를 지닌 폴리에스테르 폴리에스테르를 형성하고, n은 하나의 세대를 포함하는 수지상 분지의 수이며, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리에스테르를 형성하고,
- [0053] - (iii) 추가의 분지되는 세대가 1 이상의 히드록실 기(B) 대 카르복실 기(C)의 몰 비로, 아세탈 분해에 의한 탈보호에 의해 얻어지는 반응성 히드록실 기(B)와 카르복실 기(C) 사이의 반응에 의해 g-1회의 반복된 단계에 첨가되어, 아세탈 보호된 히드록실 기(B')를 갖는 폴리에스테르 폴리에스테르를 형성하며, n은 둘 또는 그 초과를 포함하는 수지상 분지의 수이며, 상기 아세탈-보호된 히드록실 기(B')는 필요에 따라 아세탈 분해에 의해 탈보호되어, 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리에스테르를 형성하고,
- [0054] - 임의로 (iv) 단계 (ii) 및/또는 단계 (iii)의 각각의 반복 후에 개별적으로,
- [0055] (a) 이용가능한 반응성 히드록실 기(B)를 아세탈, 케탈 및/또는 에스테르와 같은 보호 기로 부분적으로 보호하여 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (ii)에 사용하기 위한 하나 이상의 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리에스테르를 수득하고/하거나,
- [0056] (b) 임의의 스페이서 사슬 증량제를 첨가하고, 보호된 히드록실 기(B'')를 탈보호시킨 후에, 단계 (iii)에 또는 반복된 단계 (iii)에 사용하기 위한 반응성 히드록실 기(B)를 갖는 폴리에스테르 폴리에스테르를 수득하고,
- [0057] n은 하나 또는 그 초과를 포함하는 수지상 분지의 수이고, 상기 하나 이상의 스페이서 세대는 하나 이상의 하위세대이고,
- [0058] - 비고리형 지방족 모노카르복실산, 바람직하게는 이소메릭 C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산을 사용한 폴리에스테르 폴리에스테르의 부분적인 에스테르화가 실시되는 히드록시 작용성 결합체의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0059] 본 발명은 추가로, 과분지된 수지상 히드록시 작용성 폴리에스테르를 하나 이상의 비고리형 지방족 모노카르복실산, 바람직하게는 하나 이상의 이소메릭 C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> 모노카르복실산으로 부분적으로 에스테르화시키는 것을 포함하는, 본 발명의 히드록시 작용성 결합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0060] 본 발명은 추가로, 자동차 OEM 마감처리, 몸체 장착된 부품 또는 상업적 운송수단의 마감처리 및 재마감처리(refinishing)를 위한 클리어코팅 조성물을 생산하는데 사용되는 본 발명의 하나 이상의 히드록시 작용성 결합체의 용도를 제공한다. 상기 클리어코팅 조성물은 바람직하게는 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 방법으로 사용하기에 적합하다. 이 방법에서, 미리 캐소드(cathodic) 전기코팅 프라이머 및 서페이스(urfacer)로 임의로 코팅된 임의로 사전처리된 기관이, 먼저 베이스코트 물질로 그런 다음 클리어코트 물질로 2 단계로 코팅된다. "웨트-온-웨트"란 본원에서, 베이스코트 물질을 베이킹시키지 않고 두개의 코팅 물질을 차례로 신속하게 도포한 후에, 함께 베이킹시키고 가교시키는 것을 의미한다. 특히 바람직하게는 본 발명의 클리어코트 물질은, 베이킹된 캐소드 전기코트로 코팅된 기관을 개질된 베이스코트 물질로 코팅하고, 중간체를 증발(flash off)시킨 후에 베이스코트 물질을 도포하고, 추가의 증발 후에 클리어코트 물질을 도포하고 임의의 증발 후에 코팅 성분을 함께 베이킹시키는 마감처리 공정에 사용된다. 이 공정에서는, 통상적인 서페이스가 사용되지 않는다.
- [0061] 본 발명은 추가로, 본 발명의 클리어코트 조성물로 코팅된 기관을 제공한다. 이러한 종류의 기관은, 자동차 본체의 제작에 사용되는 종류의, 임의로 캐소드 전기코팅 프라이머 및 서페이스로 미리 코팅되고, 강철, 아연도금된 강철(galvanized steel) 또는 알루미늄으로 구성되는, 임의로 사전처리된 기관이다.

## 실시예

[0062] 본 발명의 실시예 1 - 폴리에스테르 SP1의 제조

[0063] 교반기, 환류 응축기 및 물 분리가 구비된 반응기에 1523중량부의 이소노난산을 충전시키고 40중량부의 크실

렌을 첨가하였다. 혼합물을 교반시키면서 80℃로 주의깊게 가열시켰다. 이후, 덩어리 형성을 방지하기 위해, 4439중량부의 수지상 히드록시 작용성 폴리에스테르(퍼스토르프(Perstorp)로부터 입수가 가능한 볼톤(Boltorn) H 30)를 서서히 첨가하였다. 상기한 첨가 후에, 반응 혼합물을 200℃로 가열하였다. 반응 과정을 모니터링하기 위해, 응축물의 부피를 기록하고, 히드록실 가를 측정하기 위해 때때로 샘플을 취하였다. 미리 계산된 응축물의 양이 전환 완료에 상응하게 되면, 크실렌 분획을 증류로 제거하였다. 반응 혼합물을, 산가가 5mg KOH/g(DIN 53402에 따라 측정됨) 미만인 될 때까지 200℃에서 교반하였다. 혼합물을 145℃로 냉각시키고, 이것을 994중량부의 펜틸 아세테이트에 용해하였다.

[0064] 생성되는 폴리에스테르 수지의 고형물 함량은 86.3중량%이고 점도는 15.1dPas(DIN EN ISO 2884-1에 따라 측정됨)이었다. 220mg KOH/g의 히드록실 가 (DIN 53240에 따라 측정됨)가 얻어졌다.

[0065] 비교예 1 - 폴리아크릴레이트 폴리올의 제조

[0066] 질소로 플러싱시키고 응축기가 장착된 반응기에 720.86중량부의 펜틸 아세테이트를 충전시키고, 이 초기 충전물을 교반과 함께 140℃로 가열시켰다. 이와 동시에, 2개의 개별 공급물을 준비하였다. 공급물 1은 283.74중량부의 스티렌, 498.47중량부의 에틸헥실 메타크릴레이트, 728.53중량부의 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 및 23.01중량부의 아크릴산으로 구성되었다. 공급물 2는 92.02중량부의 펜틸 아세테이트 및 153.37중량부의 TBPEH로 구성되었다. 온도가 140℃에 도달되면 공급물 2를 285분의 기간에 걸쳐 천천히 그리고 일정한 속도에서 계량하였다. 공급물 2의 공급 개시 15분 후에 공급물 1을 240분의 기간에 걸쳐 천천히 그리고 일정한 속도에서 상기 반응기내로 계량하였다. 공급물 2의 계량이 종료된 후에, 반응 혼합물을 후중합(postpolymerization)을 위해 추가 120분 동안 140℃에서 교반시켰다. 생성되는 생성물의 고형물 함량은 65.20%인 것으로, 산가는 14.4mg KOH/g인 것으로, OH 가는 185.1mg KOH/g인 것으로(각 경우에 고형물을 기준으로 함), 그리고 점도는 23℃에서 20dPa·s인 것으로 확인되었다.

[0067] 비교예 2 - 폴리아크릴레이트 폴리올의 제조

[0068] 질소로 플러싱시키고 응축기가 장착된 반응기에 865.03중량부의 펜틸 아세테이트를 충전시키고, 이 초기 충전물을 교반과 함께 140℃로 가열시켰다. 이와 동시에, 2개의 개별 공급물을 준비하였다. 공급물 1은 303.68중량부의 스티렌, 561.35중량부의 에틸헥실 메타크릴레이트, 947.85중량부의 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 및 27.61중량부의 아크릴산으로 구성되었다. 공급물 2는 110.43중량부의 펜틸 아세테이트 및 184.05중량부의 TBPEH로 구성되었다. 온도가 140℃에 도달되면 공급물 2를 285분의 기간에 걸쳐 천천히 그리고 일정한 속도에서 계량하였다. 공급물 2의 공급 개시 15분 후에 공급물 1을 240분의 기간에 걸쳐 천천히 그리고 일정한 속도에서 상기 반응기내로 계량하였다. 공급물 2의 계량이 종료된 후에, 반응 혼합물을 후중합을 위해 추가 120분 동안 140℃에서 교반시켰다. 생성되는 생성물의 고형물 함량은 66.45%인 것으로, 산가는 13.83mg KOH/g인 것으로, OH 가는 200.2mg KOH/g인 것으로(각 경우에 고형물을 기준으로 함), 그리고 점도는 23℃에서 18dPa·s인 것으로 확인되었다.

[0069] 비교예 3 - 폴리아크릴레이트 폴리올의 제조

[0070] 온도계, 교반기, 물 분리기 및 최상부 장착된 응축기를 구비한, 가열 재킷을 지닌 5ℓ 주보 실험실 반응 용기(Juvo laboratory reaction vessel)에 288.0g의 펜틸 아세테이트, 및 455.0g의 카두라(Cardura) E10을 충전시켰다. 교반 및 3m<sup>3</sup>/h의 질소로 블랭킷팅(blanketing)시키면서, 초기 충전물을 150℃로 가열시키고, 계량 펌프를 사용하여 72.0g의 디-3차-부틸 퍼옥사이드 및 187.0g의 펜틸 아세테이트의 혼합물을 4.5시간에 걸쳐 일정한 속도로 적가하였다. 공급을 개시하고 0.25시간 후에, 다시 계량 펌프를 사용하여 4시간에 걸쳐 일정한 속도에서 61.0g의 메틸 메타크릴레이트, 38.0g의 스티렌, 756.0g의 히드록시에틸 메타크릴레이트, 145.0g의 아크릴산, 및 363.0g의 n-부틸 메타크릴레이트의 혼합물을 계량하였다. 공급을 종료한 후에, 온도를 대략 2시간 동안 유지하였다. 그후 혼합물을 120℃로 냉각시키고, 부틸 아세테이트를 사용하여 61%의 고형물로 조정하였다. 후속하여, 중합체 용액을 5μm GAF 백을 통해 여과하였다. 생성되는 수지의 산가는 12.97mg KOH/g (DIN 53402)였고 OH 가는 260.1mg KOH/g (각 경우에 고형물을 기준으로 함)였고, 고형물 함량은 61% ±1(60분, 130℃)였고 DIN ISO 2884에 따라 측정된 점도는 11.5dPa·s였다.



표 1: 비교예의 수지 특성과 비교한 본 발명의 수지 특성의 개관

수지		OH 가	SP	Mn [g/mol] (GPC)	Mw/Mn (GPC)
SP 1	폴리에스테르, 반응물	220	9.88	2632	2.0
비교예 1	아크릴레이트	185	10.11	3676	3.7
비교예 2	아크릴레이트	200	10.38	3988	3.9
비교예 3	아크릴레이트	260	10.56	2494	2.8

조사된 아크릴레이트 수지의 결과는, 높은 OH 가를 갖는 아크릴레이트 기재 폴리올은 낮은 OH 가를 갖는 아크릴레이트 기재의 폴리올보다 현저히 더 높은 용해도 파라미터를 나타냄을 보여준다.

#### 클리어코트 조성물

2-성분 클리어코트 물질의 제 1 성분을 제조하기 위해 상기 언급한 수지를 하기 칭량된 양으로 사용하였다:

	1	2	3	4
SP1	92.26			
비교예1로부터의 아크릴레이트		98.44		
비교예2로부터의 아크릴레이트			95.30	
비교예3으로부터의 아크릴레이트				84.64
부탄올	2.39	1.73	1.73	2.39
GB 에스테르 <sup>1</sup>	7.38	5.36	5.36	7.38
MPA <sup>2</sup>	12.41	9.01	9.01	12.41
펜틸 아세테이트	14.90	10.82	10.82	14.90
부틸 아세테이트	0	16.32	16.32	14.90
BDGA <sup>3</sup>	7.67	5.57	5.57	7.67
에톡시프로필 아세테이트	3.76	2.73	2.73	3.76
크실렌	2.10	1.52	1.52	2.10
Byk 331 <sup>4</sup>	0.14	0.11	0.11	0.14
Byk ES-80 <sup>5</sup>	0.29	0.21	0.21	0.29
티누빈 292 <sup>6</sup>	1.45	1.05	1.05	1.45
티누빈 384-2 <sup>7</sup>	1.74	1.26	1.26	1.74

<sup>1</sup>: 셀라니즈(Celanese)로부터 상표명 폴리솔반(Polysolvan) 0로 입수가능한 글리콜산 n-부틸 에스테르(G-B 에스테르),

<sup>2</sup>: MPA = 메톡시프로필 아세테이트,

<sup>3</sup>: BDGA = 부틸디글리콜 아세테이트,

<sup>4</sup>: 폴리에테르-개질된 폴리디메틸실록산, 베셀에 소재한 비와이케이-케미 게엠베하(Byk-Chemie GmbH) 제품,

<sup>5</sup>: 첨가제, 베셀에 소재한 비와이케이-케미 게엠베하 제품,

[0082] <sup>6</sup>: 입체장애 아민 기재의 안정화제, 스위스 바슬레에 소재한 시바 스페셜티 케미컬스(Ciba Specialty Chemicals) 제품,

[0083] <sup>7</sup>: UV 흡수제, 스위스 바슬레에 소재한 시바 스페셜티 케미컬스 제품.

[0084] 2-성분 클리어코트 코팅을 생산하기 위해, 상술된 바와 같이 제조된 제 1 성분을 하기 주어진 청량된 양의 제 2 성분[바스프 악티엔게젤샤프트(BASF Aktiengesellschaft) 제품인 폴리이소시아네이트 경화제 바소나트(Basonat) HI 190]과 함께 균질화시키고, 균질화된 혼합물을 균질화 후에 직접적으로 적용하였다. 이것을, 통상적이며 공지되고 캐소드 증착되며 열 경화된 전기코트, 통상적이며 공지되고 열 경화된 서페이스 코트, 및 바스프 코팅스 아게(BASF Coatings AG) 제품인 상업적으로 구매가능한 통상적인 블랙 베이스코트 물질을 80℃에서 10분 동안 미리 건조시킨 막으로 각각 코팅시킨 금속 시험 판넬을 사용하여 수행하였다. 상기 베이스코트 막 및 클리어코트 막을 함께 140℃에서 22분 동안 경화시켰다. 생성되는 베이스코트의 코트 두께는 7.5 $\mu$ m였고, 생성되는 클리어코트의 코트 두께는 대략 35 $\mu$ m였다.

[0085]	<b>Basonat HI 190<sup>8</sup></b>	<b>65.02</b>	<b>45.68</b>	<b>47.95</b>	<b>55.35</b>
--------	-----------------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------

[0086] 생성되는 클리어코트 코팅의 특성이 하기되어 있다:

	1	2	3	4
혼합물의 고형물 함량 [중량%]	65.4	55.7	55.0	55.4
미세경도 [N/mm <sup>2</sup> ] <sup>9</sup>	97	61	70	124
표면 광학 품질 (외관) <sup>10</sup>	2	0	0-1	0
세정 후 AMTEC 잔류 광택 [%]	87	92	90	79

[0087]

[0088] <sup>8</sup>: 상업적 결합제, 이소시아누레이트 HDI, 이소시아네이트 함량 19.3 내지 20.3%, SP 값 9.4 (n-부틸 아세테이트와 솔베소(Solvesso)<sup>®</sup> 100의 1:1 혼합물 중에서 90% 강도 용액),

[0089] <sup>9</sup>: 25.6mN의 최대 힘으로 피서 제품인 피서스코프 장치를 사용하여 DIN EN ISO 14577에 따라 측정됨,

[0090] <sup>10</sup>: 경화된 막의 검사로 측정됨: 0 = 불균일한 표면, 불량한 표면 광학 품질; 1 = 매우 매트한 표면, 불량한 표면 광학 품질; 2 = 매끄러운 표면, 매우 양호한 표면 광학 품질.

[0091] 상기 실험 결과는 낮은 SP 값으로부터 양호한 광학 특성(외관)이 얻어짐을 보여준다. 상응하는 클리어코트 조성물에서, 더 높은 SP 값을 갖는 수지는 본 발명의 높은 OH 가를 갖는 폴리에스테르 기재 수지보다 훨씬 더 불량한 광학 특성을 나타내었다.

[0092] 또한, 그러나 본 발명의 결합제는 양호한 미세경도 및 만족스러운 잔류 광택을 나타내었다.

[0093] 본 발명의 수지의 추가 이점은, 통상적인 조성물과 비교하여 실질적으로 더 높은 고형물 함량을 달성할 수 있다는 것이다.