(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C09D 175/06

(45) 공고일자 2005년01월24일
(11) 등록번호 10-0358969
(24) 등록일자 2002년10월17일

(21) 출원번호	10-1996-0700846	(65) 공개번호	10-1996-0703995
(22) 출원일자	1996년02월21일	(43) 공개일자	1996년08월31일
번역문제출일자	1996년02월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/DE1995/000767	(87) 국제공개번호	WO 1995/35350
(86) 국제출원일자	1995년06월19일	(87) 국제공개일자	1995년12월28일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남 중국 그루지야 리투아니아 라트비아 슬로베니아 트리니다드토바고 우즈베키스탄 에스토니아 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 케냐 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 아르메니아 키르기즈 몰도바 타지키스탄 EP 유럽특허 : 핀랜드		

(30) 우선권주장 P44 21 172.4 1994년06월20일 독일(DE)
195 04 947.0 1995년02월15일 독일(DE)

(73) 특허권자 볼리히 운트 캠퍼 코만티드게젤샤프트
독일 데-50827 쾰른 비탈리스슈트라세 114
(72) 발명자 한스-디터 힐레
독일연방공화국 데-51467 베르리쉬 글라트바흐 인 데어 슐라데 24
(74) 대리인 박종혁, 장용식

심사관 : 김성수

(54) 수희석성돌충격보호및보상페인트,그것의사용및제조방법

명세서

발명의 상세한 설명

<1> 본 발명은 특히 자동차 산업용의 수희석성(water-dilutable) 돌 충격보호 페인트 및 보상페인트의 제조, 그것의 사용 및 제조방법에 관한 것이다.

<2> 특히 자동차 차체 표면의 래커도포에서 기본적인 문제는 전체 래커도포부분의 돌충격 내성이다. 실질적으로 종래 페인트의 돌 충격내성은 전기코트층에 위치되며 두께가 약 30 내지 40 ㎛ 이고, 한편 미처리 소표면 불균등성의 거친 표면을 균등하게 하고, 특히 자동차 외피를 피복래커로 연속해서 코팅할 수 있는 프라이머 서피서층(primer surfacer layer) 에 의존하여 기계적 손상을 메울 수 있다(돌 충격보호 기능).

<3> 소위 "베이스 코트/ 클리어 코트가공" 에 따른 종래 자동차래커 코팅은 예를들면 전부 네개의 층으로 구성된다. 이들 네개의 층은 별도의 래커도포장치로 순차적으로 도포된다. 자동차 시트 바로위에 위치된 제1 층은 부식보호를 위해 전기침전코팅-주로 음극침전코팅(CDC)-에 의하여 도포된다. 전기침전코팅의 성질은 오버스프레이의 형성을 방지한다. 전기코트층에 위치되고 층두께가 약 30 내지 40 ㎛ 인 제2층은 소위 프라이머 서피서층이며, 한편으로는 미처리 자동차 외피의 거친 표면을 균등하게 하여 피복래커로 연속해서 코팅할 수 있게하고, 소표면 불균등성을 고르게 하고 특히 기계적 손상에 대한 보호를 제공한다(돌 충격 보호기능). 이 층은 예를들면 정전기 고속회전 벨로 소성 에나멜의 정전기 도포, 이어서 160℃ 이상의 온도에서 소성함으로써 실질적으로 생성된다. 프라이머 서피서층에 위치된 제3 층은 적당한 안료에 의하여 소정 색을 자동차 차체에 부과하는 베이스 코트층이다. 수용성 베이스코트는 종래 스프레이방법에 의하여 도포된다. 베이스 코트층과 유사한 클리어 코트층인 베이스 코트층에 위치된 제4 의 최상층은 종래 스프레이방법으로 도포되며, 한편으로는 광택을 부여하고, 다른 한편으로는 환경인자(UV방사선, 염수등) 에 대하여 베이스 코트를 보호한다.

<4> 본 발명의 목적은 자동차 산업에 규정된 시험 조건을 충족시키고, 동시에 종래 프라이머 서피서층의 기능 또는 종래 베이스 코트층의 기능을 보충하는 것이다.

<5> 이 문제점은 결합제 20 내지 60 중량% 및 안료 2내지 10 중량% 를 함유하는 수희석성 돌 충격 보호 페인트와, 결합제 40 내지 80 중량% 를 함유하는 수희석성 보상페인트를 제공함으로써 본 발명에 의해 해결된다.

<6> 보상 페인트는 추가로 20 중량% 까지의 안료를 함유할 수 있다.

<7> 본 발명에 의해 정의되는 안료는 예를들면 Curt R. Vincentz 의 "Glasurit- Handbuch Lacke und

Farben", 11th edition, Hannover 1984, p. 97-108에 기재된 바와같이 그것이 도포되는 매질에 실질적으로 불용성인 무기 또는 유기 다색 또는 무색 색소, 즉 카본블랙 이산화티탄, 알루미늄브론즈, 마이카 안료등과 같은 효과안료(effect pigment) 를 포함한다. 여기서 정의되는 하기 결합제는 예를들면 "Glasurit- Handbueh Lacke und Farben", loc. cit. p. 19-96 또는 H. Wagner, H.F. Sarx "Lackkunstharze" Carl Hanser Verlag Munich 1972에 기술된 바와같이, 유사하거나 상이한 종류의 물질, 특히 안료와 충전제는 없지만 가소제, 건조제 및 다른 비휘발성 첨가제를 포함하는 래커의 비휘발성 성분, 바람직하게는 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 아크릴수지등과 같은 물과 상용성인 막형성수지와 함께 결합하는 물질을 함유한다.

<8> 본 발명의 더 이상의 구체예에서 수희석성 돌 충격 보호 페인트내의 결합제 대 안료의 비는 수희석성 보상페인트의 경우에서 5:1 내지 12:1 또는 10:1 내지 15:1이다. 수희석성 돌 충격 보호 페인트 또는 보상페인트는 안료를 함유하므로, 후자는 효과안료, 특히 알루미늄 브론즈일수 있다.

<9> 본 발명의 바람직한 구체예에서 돌 충격보호 페인트 또는 보상페인트의 결합제는 물과 상용성인 차단된 이소시아네이트, 폴리우레탄수지, 폴리에스테르수지 및/ 또는 멜라민 수지이다.

<10> 본 발명의 또다른 구체예에서 이 폴리에스테르수지는 평균 분자량이 5,000내지 10,000이고, 염기로 중화된후 폴리에스테르수지가 충분한 수- 희석성이 되게하는 적당한 수의 카르복실기를 가지며, 폴리에스테르수지가 가교결합될 수 있게하는 작용기, 특히 히드록실기를 함유한다.

<11> 폴리에스테르수지는 20 내지 80, 특히 30 내지 60의 OH 가와, 10내지 50, 특히 15 내지 35의 산가를 가질수 있다. 그것의 유리전이온도(Tg)는 -20 내지 +30일수 있다.

<12> 본 발명의 더 다른 구체예에서 폴리에스테르는 특히 2개이상의 작용기를 함유하는 성분의 존재하에 디올 및 디카르복실산의 폴리축합 생성물이다.

<13> 디올은 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-디메틸올시클로헥산, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜에스테르(HPN), 과수소화 비스페놀A, 트리메틸올프로판 및 트리메틸올프로판모노알릴에테르로 구성된 군으로부터 선택된다. 디카르복실산은 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 또는 그것의 가능한 무수물로 구성된 군, 특히 이합성 지방산의 군으로부터 선택된다. 2 개 이상의 작용기를 함유하는 성분은 트리올, 트리카르복실산, 모노히드록시디카르복실산, 특히 디히드록시모노카르복실산, 바람직하게는 트리멜리트산, 트리메틸올프로판 및 디메틸올프로피온산일수 있다.

<14> 가장 좋은 성질은 소성후 탄성중합성 특성을 나타내는 결합제로 달성될 수 있다.

<15> 이들은 세그먼트된 구조에 기인하여 특수한 순서의 연질 및 경질 세그먼트가 관찰되는 특수 폴리우레탄일수 있다. 바람직한 결합제는 고분자량과 고히드록시 작용성을 가진 연질 폴리에스테르수지이고, 이합성 지방산과 폴리알코올, 바람직하게는 디올의 폴리축합 반응에 의해 얻어지며, 그것의 가교결합부위는 삼작용성(히드록시) 카르복실산에 의해 생성된다. 이들 폴리에스테르 수지는 가교제로서 차단된 폴리이소시아네이트 또는 멜라민 수지로도 사용된다.

<16> 더욱이, 수희석성 돌 충격보호 페인트 또는 보상페인트는 유기용매와 첨가제를 추가로 함유할 수 있다.

<17> 이하 사용되는 용어 용매는 예를들면 저급알코올, 글리콜 에테르, 저급케톤과 같은 물리적 방식으로 다른 물질을 용해시킬수 있는 유기용매, 특히 부탄올, 이소프로판올, 메틸에틸케톤과 같은 실질적으로 물과 혼화성인 유기용매 및 예를들면 "Glasurit - Handbuch Lacke und Farben", loc. cit. p.117-138에 기재된 바와같은 많은 다른것들을 포함한다.

<18> 첨가제는 소량으로 다른 물질, 특히 액체 물질에 가해져서 소정 방식으로 그 성질을 변화시키거나 공정을 촉진시키는 물질로 정의된다. 첨가제는 예를들면 "Glasurit - Handbuch Lacke und Farben", loc. cit. p.113-117 에 기술된 바와같이, 광택생성물, 습윤제, 건조제, 침전억제제, 항부유제, 막억제제, 균염제, 이형제, 윤활제 뿐만아니라 UV 흡수제, 살생물제, 가소제, 대전방지제, 안정화제, 항산화제, 항오존화제, 충전제, 정도조절제, 숙성억제제, 세제, 분산제, 탈포제, 응결촉진제, 응고지연제 또는 건조제를 포함한다.

<19> 또한 본 발명은 전기침전 프라이머 코트, 소위 제2 프라이머 서피서층, 수용성베이스 코트로 이루어진 제3 층 및 클리어 코트의 피복층을 가진 자동차 차체 도포용 수희석성 돌 충격 보호 페인트의 사용에 관하며, 상기 프라이머 서피서층은 돌 충격보호 페인트로 구성되고 두께가 10 내지 20 ㎛ 인 돌 충격보호층으로 대체된다.

<20> 본 발명의 더 이상의 구체예에서, 수희석성 돌 충격 보호 페인트는 전기침전 프라이머 코트, 두께가 10 내지 20 ㎛ 인 돌 충격보호 페인트로 구성된 돌 충격보호층 및 클리어 코트의 피복층을 가진 자동차 차체를 도포하는데 사용된다.

<21> 본 발명의 수희석성 보상페인트는 전기침전 프라이머 코트, 소위 제2 프라이머 서피서층, 수용성 베이스코트로 구성된 제3 층 및 클리어 코트의 피복층을 가진 자동차 차체를 도포하기 위한 시판중인 베이스코트와 혼합하여 사용되며, 상기 프라이머 서피서층은 수희석성 보상 페인트와 두께가 10 내지 20 ㎛ 인 시판베이스 코트의 혼합물로 대체된다. 본 발명의 다른 구체예에 따르면, 수희석성 보상페인트는 전기침전 프라이머 코트, 수희석성 보상 페인트와 두께가 10 내지 20 ㎛ 인 시판베이스 코트의 혼합물로 이루어진 층, 및 클리어 코트의 피복층을 가진 자동차 차체도포를 위해 시판베이스 코트와 혼합하여 사용된다.

<22> 이와같이, 보상 페인트는 베이스 코트를 조절하는 역할을 하며, 즉 베이스코트가 단지 프라이머 서피서층 (네개의 층구조) 을 대체하거나 프라이머 서피서층과 베이스층을 동시에 (세개의 층구조) 대체하도록 종래의 베이스 코트 돌 충격 보호 및 프라이머 서피서 성질을 부여한다. 이 조절은 외부로 부터의 강한 기계적 하중이 전체 래커도포면에 작용하여 본 발명의 층없이 세개의 층- 코팅(즉, 프라이머 서피서층 없이)을 사용할때, 전기코트층이 떨어져 나가게 된다면, 한편으로는 돌 충격보호층이 전기코트층에서

떨어지지만 자동차 시트 금속으로부터 후자를 끌어내지는 않으며, 다른 한편으로는 가능한한 조금 떨어지게 하도록 하는 정도로 전기코트층의 부착이 조절되는 식으로 돌 충격 보호층의 부착에 특히 적용된다. 후자는 돌 충격 보호 페인트의 반발탄성을 특히 증가시키는 첨가제에 의해 달성될 수 있다.

<23> 여기서 사용되는 반발 저항은 기제적 충격 (돌 충격) 이 탄성 변성에 의해 상쇄되는 성질을 의미한다. 그것에 의해 재료의 손상이 억제된다.

<24> 소위 상기 돌 충격 보호 페인트의 부속층 또는 상기 보상 페인트에 의해 조절된 베이스 코트의 소정 안정성의 성질을 시험하는 방법에는 몇가지가 있으며, 상기 방법은 특정 분야의 도포에 적용되지만 이들 모두는 가능한한 즉시 기계적 작용을 재생하는 것을 목표로 한다. 자동차 산업에서 상기 시험에는 예를들면, 발사 충격(Mercedes-Benz AG, -20내지 +50℃의 온도에서의 발사시험장치, 2 내지 4 mm 의 발사직경 및 50 내지 300 km/h의 발사속도를 갖춘 래커시험장치) 또는 정확히 한정된 온도(실온 및 -20℃) 및 더 정확히 한정된 매개변수에서 최종 래거 도포면에 대한 정(chisel)형 장치(BMW-AG 의 Test VDA 621-428)에 의해 돌 충격을 시뮬레이트하려는 시도가 있다.

<25> 본 발명의 특히 바람직한 구체예에서, 수희석성 돌 충격 보호 페인트는 수용성 베이스 코트, 특히 스프레이부스 폐수로부터의 오버스프레이를 함유한다.

<26> 오버스프레이는 스프레이 도포기술에 의한 래커의 도포동안에 래커도포된 물품을 맞추지 못하고 표적을 빗맞춘 과잉의 래커이며 래커도포 영역으로부터의 배기와 함께 방출되어 예를들면 습식 세척 단계에서 스프레이부스의 세척수- 이하 부스폐수라고함- 로 이송되어 오버스프레이에 존재하는 래커 성분을 세척 제거한다.

<27> 일반적으로 래커도포공정에서 대면하는 큰 문제는 폐기물, 특히 페인트 슬러지이다.

<28> 보통, 페인트 슬러지는 실질적으로 수불용성인 래커 성분의 응고에 의하여 부스페수로부터 제거될때 생성되며 페인트슬러지의 침전 또는 분리후 회수되는 부스 폐수는 환경보호를 위해 재순환된다.

<29> 폐기물 처리에 드는 많은 비용때문에 래커 제조업 및 래커 가공업은 이 종래의 폐기물을 피하는 새로운 방법을 적용하는데에 점점 관심을 두고 있다.

<30> 이 목적을 위하여 기본적인 두가지 가능성이 있다. 한편으로는 특수하고 보다 정교한 래커도포방법을 적용함으로써 초기에 적절한 오버 스프레이의 형성을 실질적으로 억제하려는 시도가 있다. 후자는 유동 코팅, 주조, 침전코팅, 롤코팅, 코일코팅, 전기침전코팅 등을 포함한다. 다른 한편으로는 예를들면 스프레이 도포기술을 사용할때 필수적으로 항상 형성되는 오버스프레이를 재순환하려는 시도가 있다.

<31> 현재, 이 스프레이방법의 코팅 효율도는 20 내지 80%이며, 즉 스프레이된 래커의 단지 20내지 80%만이 래커 도포될 물품을 맞추며, 나머지는 오버스프레이로 생긴다.

<32> 보통, 종래의 수용성 베이스 코트는

<33> 5 내지 15 중량% 의 안료,

<34> 10 내지 20 중량% 의 결합제,

<35> 0 내지 20 중량% 의 유기용매,

<36> 0 내지 5 중량% 의 첨가제,

<37> 40 내지 85 중량% 의 물

<38> 로 구성된다.

<39> 특히 심각한 문제는 베이스 코트 오버스프레이의 재순환이다.

<40> 논리적인 이유로, 공장내 자동차 차체는 여러가지 색으로 연속적으로 스프레이되는 것이 아니고 (즉, 월요일에는 흑색, 화요일에는 백색, 수요일에는 적색등이 아니다), 몇가지 색조로 한시간내에 스프레이되기 때문에, 항상 부스 폐수내에는 여러가지 색의 여러가지 양의 수용성 베이스 코트 오버스프레이가 얻어진다.

<41> 그러므로 부스폐수는 슬러지 브라운에서 우중층한 회색까지 추한 발사색을 가진다. 이것은 DE-OS 42 13 671 에 제시된 바와같이, 이 성분을 코트될 베이스 코트로 복귀시키는 것을 배제한다.

<42> 오늘날, 모든 자동차 차체 래커 도포 플랜트에서 오버스프레이 함유 부스폐수는 응고제에 의하여 래커 슬러지로 전환된다. 전에는 이 래커 슬러지는 폐기물 더미로 이송되었지만 현재는 법으로 금지되어 있다. 그러므로, 현재 여전히 약 50 중량% 의 물을 함유하는 이 응고물 또는 페인트 슬러지는 주요양의 물을 제거한후 관식 로를 회전시켜서 제분하여 과립 또는 분말을 형성하여 재가공하고 다른 용도로 재활용한다.

<43> 이것은 과립의 경우 소위 "열회수" 즉 특정 폐기물의 회화 (灰化) 에 의하여 처분하는 것을 의미한다. 그것에 의하여 회수된 에너지는 재료의 손실 또는 방법 및 자본의 지출을 보상하지 않는다.

<44> 스프레이 공정으로 회수한다는 의미에서 부스 폐수- 오버스프레이의 회수, 즉 더 높은 레벨로의 회수는 단지 수희석성 래커의 처리로 가능하다.

<45> 수희석성 래커는 종래 래커 성분외에 수분산성 결합제를 함유하며 주용매로서 물을 가진 시스템이다. 스프레이 코팅기술에서 수희석성 래커를 사용할때, 응고가 일어나지 않는 방식으로 부스폐수내에 오버스프레이가 침전하는 가능성을 가진다.

<46> 따라서, 부스 폐수는 적당한 방법에 의하여 과잉의 물을 고갈시켜서 래커로 재활용할 수 있는 매우 희석된 수희석성 래커가 된다. 이와같이 DE-OS 42 13 671 은 풍부한 부스폐수 (보유물) 를 35 중량%

까지의 고형분 함량으로 농축시킬수 있는 초미세 여과에 의하여 물 적하 스프레이 부스에서 스프레이 코팅동안 수성코팅 조성물로부터 오버스프레이를 회수하는 방법을 기재하고 있다. DE-OS 42 07 425 는 초미세여과 및 그후 전기영동에 의하여 스프레이 코팅동안 수성 래커의 래커 오버스프레이를 회수하는 방법을 기재하고 있다. 수희석성 래커 오버스프레이의 더 이상의 회수방법은 DE-OS 34 28 300, CH-OS 1656/59, DE-OS 41 33 130 및 DE-OS 42 02 539에 기재되어 있다.

<47> 또한, 수희석성 래커농도가 희석성 래커로서 후자의 직접 사용을 허용하는 상기 부스 폐수내에서 얻어질때까지 부스 폐수를 재순환하는 것을 숙고하고 있다.

<48> JP-PS 49 51 324 는 침전물이 유색 스프레이 페인팅에 재활용될 수 있는 정도로 전체 부스 폐수로부터 물을 제거함으로써 래커 함유 침전물내 래커농도를 증가시키는 것을 교시한다. 그러나, 실제 시험에서는 2중량% 를 넘는 고형분 농도로 부스폐수내 희석성 래커의 농축은 오버스프레이가 더이상 완전히 세척 제거되지 않고 방출된 배기가 법(공기량 제어에 관한 기술훈령) 에 규정된 것보다 더 많이 오버스프레이를 함유한다는 것을 결과한다고 나타났다. 고형분 농도는 안료, 결합제, 첨가제등과 같은 비휘발성 래커성분의 전체량에 관하여, 전체 래커 성분의 총함량을 기준으로 중량% 로 표시된다.

<49> DE-OS 42 13 671 및 41 33 130은 스프레이 부스내에서 스프레이 코팅동안 수성 코팅 조성물의 오버스프레이를 회수하는 방법을 교시하며 이에 따라서 초미세여과 사이클내에서 순환하는 액체의 일부는 스프레이 코팅을 위해 수성 코팅 조성물로 사용된다.

<50> 이 순환액은 항상 오버스프레이가 얻어지는 동일한 스프레이 조성물에 첨가된다.

<51> 50내지 90℃에서 건조되는 돌 충격 보호층을 생성하기 위한 수성베이스 래커로 이루어지는 오버스프레이는 전기코트층과 베이스 코트층 사이에서 본 발명에 따라 사용된다.

<52> 본 발명의 목적을 위하여, 오버스프레이는 어떤 종래 방식에 의하여 회수될 수 있다. 그 축적은 예를들면, I-Lack 61 (1993), p. 425- 428 에 기재된 래커 회수방법 (세척장치, 회수벽, 회수벨트, Relas 라멜라- 회수시스템) 에 따라서 효과적일수 있다.

<53> 바람직하게는 오버 스프레이는 어떤 선행기술의 습식 세척법에 의하여 본 발명에 따라서 사용할 수 있는 상태로 회수된다. 이 습식 세척은 부스 폐수내에 오버 스프레이의 축적을 가져온다.

<54> 개개의 래커 성분의 조성에 관하여 부스폐수내 오버스프레이는 예를들면 휘발성 유기용매의 증발이 더 빠르고 따라서 스프레이 부스로 부터 배기와 함께 대기로 방출되기 떼문에 베이스 코트와 상이한 조성을 가진다.

<55> 보통, 부스폐수는

<56> 0.1 내지 1.5중량% 의 안료,

<57> 0.1 내지 2.0중량% 의 결합제,

<58> 0 내지 2.0중량% 의 유기용매,

<59> 0 내지 0.5중량% 의 첨가제, 및

<60> 94 내지 99.8 중량% 의 물

<61> 로 구성된다.

<62> 바람직하게는 상이한 색의 수용성 베이스 코트로 구성된 오버스프레이를 함유하는 부스폐수가 본 발명에 사용된다.

<63> 이 부스폐수는 본 발명에 비추어 물고갈된 개량 형태로 사용되는 것이 바람직하다. 물고갈에 의한 이 개량은 증발 농축, 진공하 비등농축, 냉동, 원심분리 또는 냉동건조와 같은 전문가에 친숙한 어떤 분리방법에 의한 실행될 수 있다.

<64> 부스 폐수의 개량은 통상 초미세여과 또는 초미세여과와 전기영동의 조합에 의하여 실행된다 (DE-OS 42 97 425). 이 개량된 부스 폐수는 10 내지 35 중량% 의 고형분 농도를 가진다. 물에 흡수된 오버스프레이의 개량에 있어서 농축물의 조성에 관해서는 변화되는데, 왜냐하면 예를들면 안료와 결합제와 같은, 바람직하게는 수불용성의 고분자량 성분은 초미세여과에 의하여 보유되고 반면에 용매, 멜라민수지 및 중화제과 같은, 바람직하게는 수용성의 저분자량은 이동하여 투과되기 때문이다.

<65> 또한 물고갈은 색조 및 리올로지와 같은 페인트 성분의 성질 변화를 가져올수 있다.

<66> 보통, 개량된 부스폐수는

<67> 2 내지 12 중량% 의 안료,

<68> 4 내지 18 중량% 의 결합제,

<69> 0 내지 5 중량% 의 유기용매,

<70> 0 내지 0.8중량% 의 첨가제,

<71> 64 내지 94 중량% 의 물

<72> 로 구성된다. 따라서, 본 발명의 돌 충격보호 페인트의 제조에 의하여, "베이스코트/클리어코트" 방법에 따른 스프레이 코팅 기술의 큰 문제는 부스폐수내 베이스 코트층의 스프레이 코팅에 생기는 모든 오버스프레이가 사용될 수 있기 때문에 해결된다.

<73> 이것은 부스폐수를 응고시키는 것이 더 이상 필요하지 않으며, 그 결과 베이스 코트층이 도포될

때 페인트 슬러지가 얻어지지 않는다는 것을 의미한다.

<74> 또한, 이것은 베이스 코트 스프레이 뿐만아니라 그로부터 회수된 돌 충격보호 페인트의 오버스프레이가 한 부스폐수로 합체될 수 있다는 것을 의미한다.

<75> 돌 충격보호 페인트를 제조하기 위해 부스폐수를 사용하는 기본적인 이점은 상이한 색조의 수용성 베이스 코트를 함유할 수 있으며, 그럼에도 불구하고 여러가지 재료로서 재활용할 수 있다는 것이다.

<76> 본 발명의 돌 충격 보호층으로 종래 충전제층을 대체하는 더 이상의 특정 이점은 이 프라이머 서피서층의 소성이 필요없이 구성된다는 것이다.

<77> 본 발명의 돌 충격보호층은 50 내지 90 ℃의 온도에서 건조되고 그 결과, 예를들면 단지 적외선으로 가열 또는 예비가열하는 것만이 필요하다.

<78> 이것은 상당한 에너지와 시간의 절약을 의미한다.

<79> 더욱이, 본 발명의 돌 충격보호층을 프라이머 서피서층과 동일한 층두께로 도포할 필요가 없으며, 즉 상기 돌 충격 보호층이 10 내지 20 ㎛ 의 두께를 가진다면 종래 프라이머 서피서층과 동일한 기계적 성질을 갖기에 충분하다. 이것은 상당한 재료의 절약도 의미한다.

<80> 종래기술에 비하여 더 이상의 이점은 세개의 부스폐수사이클 대신에 두개가 설치된다는 것이다. 예를들면 초미세 여과에 의한 클리어코트의 재순환은 첫번째에 페인트 슬러지가 완전히 없는 자동차 표준 래커도포를 운전하는 것을 가능하게 한다.

<81> 수성 클리어 코트가 사용되는 경우 오버스프레이의 생성량이 본 발명에 따른 돌 충격보호 페인트에 대한 수요를 초과하지 않는 정도로 적당한 방법에 의하여 수성 클리어 코트 도포의 코팅효율이 최적화된다면 단지 한개의 부스 폐수로 공정을 운전하는 것도 가능하다. 또한, 돌 충격보호 페인트의 수요는 층두께를 변화시킴으로써 제어될 수 있다 (특히 높이조절).

<82> 본 발명에 따라서 농축 부스폐수로부터 제조된 돌 충격 보호 페인트의 경우, 외부로부터 전체 래커도포면에 작용하는 기계적 하중에 대하여 원하는 보호성질이 나타나지 않는다면, 본 발명에 기재된 바와같이 조정될 수 있다.

<83> 이 조정은 돌 충격보호층의 원하는 성질에 필요한 성분을 첨가함으로써 실행된다. 또한 효과안료를 부분적으로 또한 완전히 제거하기에 유리할 수 있다.

<84> 이 조정의 목적은 강한 기계적 하중이 외부로부터 래커도포면에 작용한다면, 본 발명의 돌 충격보호 페인트가 없는 삼층 래커도포면 (즉, 프라이머 서피서층이 없음) 의 사용은 전기코트의 벗겨짐을 수반하는데, 한편으로는 돌 충격보호층이 전기코트층으로부터 해제되지만 후자는 자동차 차체로부터 떨어지지않으며, 다른 한편으로는 벗겨짐이 가능한한 적게되는 식으로 전기코트로의 부착이 적용되도록 돌 충격보호층을 조절하는 것이다.

<85> 후자는 소정 정도로 돌 충격보호 페인트의 반발탄성을 증가시키는 첨가제에 의해 달성될 수 있다. 용어 반발탄성은 기계적 충격(돌 충격) 이 탄성변성에 의해 상쇄되는 성질을 뜻한다. 따라서 재료의 손상이 억제된다.

<86> 외부로부터 전체 래커도포면에 작용하는 상술된 기계적 하중은 예를들면, 자동차 래커도포면에 대한 돌 충격, 래커도포된 면에 대한 래커도포된 물품 또는 어떤 종류의 물체간의 마찰접촉 또는 충격 접촉과 같은 어떤 종류의 기계적 작용을 수반할 수 있다.

<87> 본 발명의 돌 충격보호 페인트의 기계적 성질을 조정하기 위하여 물에 상용성인 차단된 이소시아네이트, 멜라민수지, 폴리우레탄수지 또는 폴리에스테르수지와 같은 결합제, 유기용매, 안료 또는 첨가제가 적당한 성분으로서 사용될 수 있다.

<88> 이들 성분은 돌 충격보호 페인트에 단독으로 또는 어떤 조합으로 또는 20 내지 80중량% 의 고형분 농도를 가진 보상 페인트로서 첨가될 수 있다.

<89> 이 보상페인트는 돌 충격보호층의 원하는 기계적 성질을 조정하는데 필요한 성분을 모두 또는 일부 함유한다.

<90> 이와같이, 돌 충격보호층 사이클은 본 발명에 따라서 형성되며, 거기에 베이스코트 오버스프레이와 보상 페인트가 주기적으로 첨가된다.

<91> 개량된 부스폐수의 조정에 이어서 적당한 양의 보상 페인트에 의해 유지될 수 있는 상기 사이클 내의 어떤 시간후에 평형이 이루어지며, 전문가에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 보상 페인트의 사용에서 특별한 이점은 모든 성분이 돌 충격보호 페인트에 첨가되고, 부속 베이스코트 시스템, 해당 오버스프레이 또는 부스 폐수에 적용될 수 있으며, 단일 혼합 공정으로 스프레이 코팅플랜트 또는 그것의 직접적인 인접분야에 바로 사용될 수 있다는 것이다. 그러므로, 90% 까지의 물을 함유할 수 있는 농축된 부스폐수는 래커 처리 플랜트에서 돌 충격보호층에 필요한 성질에 관하여 시험되고 원한다면 본 발명의 방법에 의하여 조정되는 다른 장소로 이송되지 않아야 하지만 모든 공정이 래커도포가 실행되는 동일한 장소에서 행해질 수 있다.

<92> 보상 페인트의 농도가 높을수록 더 적은 물이 부스폐수에서 제거되어야 한다.

<93> 자동차 차체의 래커도포공정은 전기침전코트 프라이머(CDC) 를 도포하고, 그것을 50 내지 90℃에서 건조시키고, 베이스 래커를 도포하고 그것을 소성하고, 본 발명의 돌 충격보호 페인트를 도포하고 그것을 50 내지 100℃에서 건조시키고, 클리어 코트를 도포하고 그후 세기의 래커층을 130내지 160℃에서 공동으로 베이킹하는 것으로 이루어진다.

<94> 본 발명의 돌 충격 보호 페인트는 상술된 "베이스코트/ 클리어 코트공정" 에 따라서 코팅되고 전

체 래커에 외부에서 작용하는 기계적 하중에 대하여 보호될 모든 고체, 판상 또는 비- 판상의 평탄한 또는 불균일한 금속 표면에 사용될 수 있으며, 상기 보호 페인트는 전기코트층과 베이스 코트층 사이에 위치된다. 플랜트, 장치, 윈도우, 특히 차량(자동차, 트럭, 자전거등) 에 존재하는 평탄 금속표면이 주로 수반된다.

<95> 다음 실시예는 본 발명을 설명한다.

<96> 실시예

<97> 폴리에스테르 수지의 제조예 A

<98> 교반기, 컨덴서 및 가열기, 뿐만아니라 충전 컬럼을 갖춘 반응기에 1187g의 1,6- 헥산 디올과 1473g의 이합성 지방산(UNICHEMA company 의 Pripol 1009) 을 평량하고 컬럼의 헤드온도가 100℃를 초과하지 않도록 가열하였다. 최대 에스테르화 온도는 220℃가 되었다. 산가가 5이하일때, 150 ℃로 냉각하고 1499g의 아드메르긴산 (아마인유 (linseed oil) 지방산파 말레산 무수물의 첨가반응물, HARBURGER FETTCHEMIE의 시제품) 을 평량하였다. 컬럼의 헤드온도가 100℃를 초과하지 않도록 하는 방식으로 다시 가열하였다.

<99> 최대 에스테르화 온도는 220℃가 되었다. 산가 38 에서 냉각을 행하고, 이어서 1658g의 부틸글리콜로 희석하였다. 고형분 함량이 70%이고 히드록실가가 57 인 폴리에스테르를 회수하였다.

<100> 폴리에스테르수지의 제조예 B

<101> 교반기, 컨덴서 및 가열기, 뿐만아니라 충전컬럼을 갖춘 반응기에 598g 의 디메틸올시클로헥산, 3098g 의 이합성 지방산(UNICHEMA company 의 Pripol 1009) 및 371g 의 디메틸올 프로피온산을 평량하고 컬럼의 헤드온도가 100℃를 초과하지 않도록 가열하였다.

<102> 최대 에스테르화 온도는 220℃가 되었다. 산가 30 에서 냉각을 행하고, 이어서 1651g의 부틸글리콜로 희석하였다. 고형분 함량이 70%이고 히드록실가가 30 인 폴리에스테르를 얻었다.

<103> 실시예1 (보상 페인트)

<104> 제조예A 의 폴리에스테르수지 337부를 완전 탈염수 227부 및 디메틸에탄올아민 12 부의 혼합물과 교반 혼합하였다. 시판 멜라민수지 Luwipal LR 8852 39부를 거기에 가하고 더 교반하였다. pH 값은 9.06 이었다. 점도는 DIN 4 (독일표준) cup 으로 측정하여 130 sec 가 되게 완전 탈염수로 조정하였다.

<105> 실시예2 (보상 페인트)

<106> 제조예B 의 폴리에스테르수지 404부를 완전 탈염수 457부 및 디메틸에탄올아민 10 부의 혼합물과 교반 혼합하였다. 시판 멜라민수지 Luwipal LR 8852 47부를 거기에 가하고 더 교반하였다. pH 값은 9.06 이었다. 점도는 DIN 4 cup 으로 측정하여 130 sec 가 되게 완전 탈염수로 조정하였다.

<107> 실시예3 (보상 페인트)

<108> 제조예B 의 폴리에스테르수지 206부를 완전 탈염수 289부 및 디메틸에탄올아민 7.5부의 혼합물과 교반 혼합하였다. Bayer AG Company Leverkusen 의 차단된 이소시아네이트 Bayhydrol LS 2050 298 부를 거기에 가하고 더 교반하였다.

<109> pH값은 10%- 디메틸 에탄올아민 수용액으로 8.5로 조정하였다.

<110> 점도는 DIN 4 cup 으로 측정하여 130 sec가 되게 완전 탈염수로 조정하였다.

<111> 실시예4 (오버스프레이의 재가공)

<112> 수용량이 250 리터인 실험실 스프레이 부스를 완전 탈염수로 충전하였다.

<113> 유럽특허 제502 934 호에 기술된 바와 같이 제조된 다섯가지 상이한 수성베이스코트-색조를 유동 브레이커 스프레잉 건으로 스프레이하였다. 약 2내지 3kg의 각각의 색조를 부스 재순환수의 고형분 함량이 1% 로 증가될때까지 소비하였다. 그렇게 얻어진 부스물을 초미세여과에 의하여 18%의 고형분 함량으로 개량하였다.

<114> 실시예5 (돌 충격 보호 페인트)

<115> 시판 멜라민 수지 Cymel 327 2부를 교반하면서 상술된 재가공 보유물 390부에 가하였다.

<116> 실시예1 의 보상페인트 268부를 이 혼합물에 가하고 점도를 완전 탈염수에 의해 35 sec로 조정하였다.

<117> 실시예6 (돌 충격 보호 페인트)

<118> 오버스프레이 (실시예4 에 기술된 바와같음) 를 시뮬레이션하는데 사용된 각각의 동일한 다섯가지 수성 베이스 래커- 색조 78 부를 교반혼합하였다.

<119> 실시예1 의 보상페인트 268부를 거기에 가하고 또한 교반하였다.

<120> pH값을 9.0내지 9.1로 조정한후 점도를 완전탈염수에 의해 35 sec 로 조정하였다.

<121> 돌 충격 보호 페인트를 종래방법에 따라서 시판 전기침전코트로 코팅된 인산처리시트강에 스프레이하였다. 3분의 배기시간후, 세가지 다른 온도에서 건조를 실행하였다.

<122> 시트의 일부를 130℃에서 10 분동안, 두번째 부분을 130℃에서 10 분동안, 그리고 세번째 부분을 105℃에서 10 분동안 건조시켰다. 건조층 두께는 14 내지 19 ㎛ 였다.

<123> 그후 모든 시트를 종래 방식대로 시판 수성베이스 코트 및 주로 이소시아네이트로 이루어진 2성

분 클리어 코트로 오버페인트하였다.

<124> 실시예7 (완성된 돌 충격 보호 페인트와의 베이스 코트)

<125> 유럽특허 제502 934 호에 기술된 바와같이 제조된 은색 색조를 가진 금속 베이스 코트 100부를 교반하면서 실시예3 의 보상 페인트 135부와 혼합하고 45 sec 의 점도로 조정하였다(DIN 4). 그렇게 변성된 베이스 코트는 시판 전기침전코트로 코팅된 인산처리시트강에 스프레이하고 5분의 배기시간후에 쿨리어 코트로 오버페인트하였다.

<126> 첫번째 변성 베이스 코트층의 층두께는 9㎛ 였고 두번째 비변성된 층의 것은 7㎛였다. 모든 시트는 종래의 표준과 비교할때 좋은 외관을 나타내었다.

<127> 시트는 돌 충격시험을 행하였으며, 그 자체는 Mercedes Benz AG 에서 일반적인 것이다.

<128> 이것을 위하여, 시험시트를 먼저 -20 ℃로 냉각시키고 직경이 3 ㎜ 인 스틸볼로 250km/h 의 속도로 발사하였다. 그것에 의하여 시트가 관통되서는 안되고 벗겨짐도 8㎟ 보다 커서는 안된다. 모든 시험시트는 이 시험을 통과하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수용성 베이스 코트의 오버스프레이 및 추가 결합제, 안료, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 2

제 1항에 있어서, 수용성 베이스코트의 응고되지 않은 오버스프레이를 갖는 부스 폐수를 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 추가 결합제, 안료, 유기용매 및 첨가제와 함께 약 10 내지 35 중량%의 고형분 농도로 개량된 부스 폐수를 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상이한 색조의 수용성 베이스 코트의 응고되지 않은 오버스프레이를 함유하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 추가 결합제는 물과 상용성인 차단된 이소시아네이트, 폴리우레탄수지, 폴리에스테르수지 또는 멜라민 수지인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 6

제 5항에 있어서, 첨가되는 용매는 부분적으로 또는 완전히 물과 혼화성인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 7

제 6항에 있어서, 소정 기계적 하중시 또는 단지 전기코트층으로부터 그 자체가 떨어지지 않는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격보호페인트.

청구항 8

제 7항에 있어서, 고반발탄성을 갖는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 9

제 8항에 있어서, 결합제는 소성후에 탄성중합성 성질을 갖는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 10

제 9항에 있어서, 20 내지 60중량%의 결합제와 2 내지 10중량%의 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 11

제 10항에 있어서, 결합제 대 안료의 비율이 5:1내지 12:1인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 안료는 효과안료, 특히 알루미늄 브론즈인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 결합제는 물과 상용성인 차단된 이소시아네이트, 폴리우레탄, 폴리에스테르 및/또는 멜라민 수지인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 폴리에스테르 수지는 평균 분자량이 5,000내지 10,000 이며, 염기로 중화후 폴리에스테르 수지에 충분한 수희석성 특성을 부여하는 충분한 카르복실기를 나타내고, 폴리에스테르수지를 가교결합시키는 작용기, 특히 히드록실기를 함유하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 폴리에스테르수지는 20 내지 80, 특히 30 내지 60의 OH가와 10내지 50, 특히 15 내지 35 의 산가를 갖는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 폴리에스테르수지는 -20 내지 +30℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 17

제 16항에 있어서, 폴리에스테르는 2개 이상의 작용기를 함유하는 성분의 존재하의 디올과 디카르복실산의 폴리축합 생성물인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 18

제 17항에 있어서, 디올은 1,6- 헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,4-디메틸올시클로헥산, 히드록시피발산네오펜틸글리콜에스테르(HPN), 과수소화 비스페놀A, 트리메틸올프로판 및 트리메틸올프로판모노알릴에테르로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 19

제 18항에 있어서, 디카르복실산은 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 헥사 히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 또는 그것의 가능한 무수물로 구성된 군, 특히 이합성 지방산의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 20

제 19항에 있어서, 2 개 이상의 작용기를 함유하는 성분은 트리올, 트리카르복실산, 모노히드록시디카르복실산, 특히 디히드록시모노카르복실산인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 2개 이상의 작용기를 함유하는 성분은 트리멜리트산, 트리메틸올프로판, 특히 디메틸올프로피온산인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 22

제 21항에 있어서, 유기용매와 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 23

제 22항에 있어서, 오버스프레이에 첨가될 성분은 보상 페인트 형태로 완전히 또는 부분적으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 24

제 23항에 있어서, 보상 페인트는 40 내지 80 중량%의 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 25

제 24항에 있어서, 보상 페인트는 20 중량%이하의 안료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 26

제 25항에 있어서, 보상페인트내 결합제 대 안료의 비율이 10:1 내지 15:1인 것을 특징으로 하는 수희석성 돌 충격 보호페인트.

청구항 27

스프레이 페인팅 기술에 의한 코트의 도포로부터 생성되는 수용성 베이스 코트의 오버스프레이를 사용하는 것을 특징으로 하는 제1 항 내지 제26항중 어느한 항의 수희석성 돌 충격 보호페인트의 제조방법.

청구항 28

제 27항에 있어서, 수용성 베이스 코트의 응고되지 않은 오버스프레이를 사용하는 것을 특징으로

하는 방법.

청구항 29

제 27항 또는 제 28항에 있어서, 스프레이부스폐수를 사용하고, 물을 제거함으로써 10 내지 35 중량% 의 고형분 함량으로 농축시키고 수용성 베이스 코트의 응고되지 않은 오버스프레이로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

제 29항에 있어서, 상이한 색조를 가진 수용성 베이스 코트의 오버스프레이를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 31

제 30항에 있어서, 20내지 80중량%의 고형분 농도를 가진 보상페인트 형태의 필수성분을 첨가하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 32

제 31항에 있어서, 필수성분은 결합제, 안료, 유기용매 및 첨가제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 33

전기침전 프라이머코트, 소위 제2 프라이머 서피서층, 및 수용성 베이스 코트와 클리어 코트층으로 이루어진 제3 층을 갖는 자동차 차체를 래커도포하는 방법에 있어서, 상기 방법은 제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항의 수희석성 돌 충격 보호페인트의 사용을 포함하고, 서피서층이 제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항의 돌 충격 보호페인트의 돌 충격 보호층으로 대체되고, 상기 보호층은 10 내지 20㎛의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 래커도포방법.

청구항 34

전기침전 프라이머 코트, 두께가 10 내지 20㎛인 제1 항 내지 제26항 중 어느 한 항의 돌 충격 보호페인트로 구성된 돌충격 보호층 및 클리어 코트층을 갖는 자동차 차체를 래커도포하는 방법.

청구항 35

전기침전 프라이머코트, 소위 제2 프라이머 서피서층, 및 수용성 베이스 코트와 클리어 코트층으로 이루어진 제3 층을 갖는 자동차 차체의 돌 충격 보호층을 제조하기 위해서 제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항의 수희석성 돌 충격 보호 페인트의 사용을 포함하는 제조방법에 있어서, 서피서층은 제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항의 돌 충격 보호 페인트의 돌 충격 보호층으로 대체되고, 상기 보호층의 두께가 10 내지 20㎛인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 36

전기침전 프라이머 코트(KTL) 를 도포하고, 상기 전기침전프라이머 코트를 소성하고, 제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항의 돌 충격 보호페인트를 도포하고, 상기 돌충격 보호페인트를 50 내지 90 ℃의 온도에서 건조시키고, 베이스 코트를 도포하고, 상기 베이스코트를 50 내지 100℃의 온도에서 건조시키고, 클리어 코트를 도포하고, 상기 세개의 층을 130내지 160℃의 온도에서 동시에 소성함으로써 자동차 차체의 돌 충격 보호층을 제조하기 위해서 제 1항 내지 제 26항 중 어느 한 항의 수희석성 돌 충격 보호페인트의 사용을 포함하는 제조방법.

요약

본 발명은 특히 자동차 산업용의 수희석성 돌 충격 보호 및 보상 페인트의 제조, 그것의 사용 및 제조방법에 관한 것이다.

수희석성 돌 충격 보호 페인트는 20 내지 60 중량% 의 결합제와 2 내지 10 중량% 의 안료와 수용성 베이스 페인트의 가능한한 응고되지 않은 오버스프레이를 함유하여 보상페인트는 40내지 80 중량% 의 결합제를 함유한다.