(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0028281
(43) 공개일자 2020년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *B05D 7/00* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) *C08G 18/08* (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) *C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01) *C09D 133/04* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
B05D 7/574 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7016999
(22) 출원일자(국제) 2016년11월21일
심사청구일자 2018년06월15일
(85) 번역문제출일자 2018년06월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/063028
(87) 국제공개번호 WO 2017/087933
국제공개일자 2017년05월26일
(30) 우선권주장
14/943,133 2015년11월17일 미국(US)

(71) 출원인
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자
래머스 폴 에이치
미국 펜실베니아주 15101 앨리슨 파크 로잔나 드라이브 4372
샘플 케이시 마리
미국 펜실베니아주 15237 피츠버그 리 로드 103
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **수계 실러 및 프라이머 조성물로 제조된 코팅된 기판**

(57) 요 약

본 발명은, 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하는 프라이머 및/또는 실러를 사용하여 제조되는 다층-코팅된 기판을 제공하며, 이때상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은, a) 안료 및 i) 코어(core)-쉘(shell) 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자(이때, 코어는 소수성(hydrophobic) 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함함); 또는 ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자(이때, 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조됨)의 수성 분산물; b) 폴리이소시아네이트 가교제; 및, 선택적으로, c) 히드록실 작용성 수-분산성 아크릴 중합체를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C08F 265/06 (2013.01)
C08G 18/0823 (2013.01)
C08G 18/246 (2013.01)
C08G 18/3206 (2013.01)
C08G 18/348 (2013.01)
C08G 18/6659 (2013.01)
C08G 18/683 (2013.01)
C09D 133/04 (2013.01)
C09D 5/002 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

A) 기판;

B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머(primer) 조성물;

C) 상기 제1 코팅의 상부에 도포된 실러(sealer) 조성물; 및

D) 상기 실러 조성물 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트(topcoat)

를 포함하는 다층-코팅된 기판으로서,

상기 실러 조성물이 수계 경화성(waterborne curable) 필름-형성 조성물을 포함하고, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

i) 코어(core)-쉘(shell) 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성(hydrophobic) 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및, 선택적으로

c) 히드록실 작용성 수-분산성 아크릴 중합체

를 포함하는,

다층-코팅된 기판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 프라이머 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하되, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및, 선택적으로

c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

를 포함하는,

다층-코팅된 기판.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 프라이머 조성물이 2개 이하의 코트로 도포되고 50 내지 150 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내는, 다층-코팅된 기판.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 수계 경화성 필름-형성 조성물 중의 제1 성분이, 안료 및 i)의 중합체성 우레탄-쉘 입자의 수성 분산물을 포함하고,

상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어가,

1) n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상; 및, 선택적으로,

2) 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상

을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 다층-코팅된 기판.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수계 경화성 필름-형성 조성물 중의 제1 성분이, 안료 및 ii)의 중합체성 아크릴-쉘 입자의 수성 분산물을 포함하고,

상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어가,

1) n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상; 및, 선택적으로,

2) 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상

을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고,

상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘이, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 히드록시 작용성 부가물, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴아미드, 다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 및 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는,

다층-코팅된 기판.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 실러 조성물이 2개 이하의 코트로 도포되고 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내는, 다층-코팅된 기판.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 실러 조성물은 60℃ 미만의 온도에서 경화성인, 다층-코팅된 기판.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수계 경화성 필름-형성 조성물이 추가적으로, 상기 수-분산성 아크릴 중합체 c)를 아크릴 중합체의 수성 유제(emulsion) 형태로 포함하고,

이때 상기 아크릴 중합체는, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 및 아크릴산과 글리시딜 에스터의 반응 생성물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는,

다층-코팅된 기판.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 아크릴 중합체의 수성 유제의 적어도 일부가, 상기 안료를 위한 연마 비히클(grind vehicle)로서 사용되는, 다층-코팅된 기판.

청구항 10

A) 기판;

B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머 조성물;

C) 상기 제1 코팅의 상부에 도포된 실러 조성물; 및

D) 상기 실러 조성물 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트

를 포함하는 다층-코팅된 기판으로서,

상기 프라이머 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및, 선택적으로

c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

를 포함하는,

다층-코팅된 기판.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 실러 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하되, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분;

i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘

입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및, 선택적으로

c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

를 포함하는,

다층-코팅된 기판.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 실러 조성물이 2개 이하의 코트로 도포되고 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내는, 다층-코팅된 기판.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 프라이머 조성물이 2개 이하의 코트로 도포되고 50 내지 150 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내는, 다층-코팅된 기판.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 수계 경화성 필름-형성 조성물 중의 제1 성분이, 안료 및 i)의 중합체성 우레탄-쉘 입자의 수성 분산물을 포함하고,

상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어가,

1) n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상; 및, 선택적으로,

2) 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상

을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 다층-코팅된 기판.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 프라이머 조성물은 60℃ 미만의 온도에서 경화성인, 다층-코팅된 기판.

청구항 16

제 10 항에 있어서,

상기 수계 경화성 필름-형성 조성물이 추가적으로, 상기 수-분산성 아크릴 중합체 c)를 아크릴 중합체의 수성 유제 형태로 포함하고,

이때 상기 아크릴 중합체는, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 및 아크릴산과 글리시딜 에스터의 반응 생성물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는,

다층-코팅된 기판.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 아크릴 중합체의 수성 유제의 적어도 일부가, 상기 안료를 위한 연마 비히클로서 사용되는, 다층-코팅된 기판.

청구항 18

A) 기판;

B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머 또는 실러 조성물을 포함하는 제1 조성물; 및

C) 상기 제 코팅의 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트;

를 포함하는 다층-코팅된 기판으로서,

상기 제1 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및, 선택적으로

c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

를 포함하고, 이때

상기 제1 조성물이 프라이머 조성물을 포함하는 경우, 상기 제1 코팅은 2개 이하의 코트로 도포되고 50 내지 150 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내고,

상기 제1 조성물이 실러 조성물을 포함하는 경우, 상기 제1 코팅은 2개 이하의 코트로 도포되고 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내는,

다층-코팅된 기판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 수계(waterborne) 실러(sealer) 및/또는 프라이머(primer) 조성물로 제조된 다층-코팅된 기판에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 도장 재처리 산업에서, 기판에 도포되는 전형적인 다중층 코팅 스택(stack)은 용매계(solventborne) 프라이머, 용매계 실러, 및 하나 이상의 심미적 탑코트를 포함한다. 기판과 각 도포된 코팅 층은 일반적으로, 접착과 외관 목적을 위한 도포들 사이에 샌딩(sanding)된다. 편리성을 위해서, 각 코팅은 도포 후 15분 이내에 샌딩될 수 있는 정도까지 건조되고/거나 경화되는 것이 바람직하다. 각 코팅은 또한 최소한의 코팅 층으로 높은 필름 빌드(build)를 제공하도록 설계되어, 튀어나온 부분(pops) 또는 핀홀(pinholes)이 없는 매끄러움 및 평평함을 생성한다. 새로운 규정이 코팅 제조업자들에게 방출을 감소시키도록 계속적으로 강요함에 따라, 용매계인 이전 것들과 동등한 특성을 갖는 환경 친화적인 도장 재처리 코팅을 설계하는데 문제가 발생한다.

[0003] 다층-코팅된 기판 제조에 사용될 수 있는, 용매계인 대응물과 유사한 특성을 갖는 수계 실러 및 프라이머 조성물을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은,

[0005] A) 기판;

[0006] B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머 조성물;

[0007] C) 상기 제1 코팅의 상부에 도포된 실러 조성물; 및

[0008] D) 상기 실러 조성물 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트(topcoat)

[0009] 를 포함하는 다층-코팅된 기판에 관한 것이다.

[0010] 본 발명은 추가적으로,

[0011] A) 기판;

[0012] B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머 또는 실러 조성물을 포함하는 제1 조성물; 및

[0013] C) 상기 제1 코팅 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트

[0014] 를 포함하는 다층-코팅된 기판에 관한 것이다.

[0015] 상기 프라이머 및/또는 실러 조성물은 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고, 차례로 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0016] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

[0017] i) 코어(core)-쉘(shell) 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성(hydrophobic) 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0018] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0019] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분;

[0020] 및 선택적으로

[0021] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0022] 를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 작동 실시예에 이외에서, 또는 달리 분명히 명시되지 않은 한, 모든 수치 범위, 양, 값 및 백분율, 예컨대 재료의 양, 반응의 시간 및 온도, 양의 비율, 분자량의 값(수평균 분자량("M_n") 또는 중량평균 분자량("M_w")), 및 본 명세서의 하기 부분의 것들은 용어 "약"이 값, 양 또는 범위와 함께 명시적으로 기재되지 않을 수 있음에도 불구하고 단어 "약"으로 수식되는 것으로 읽을 수 있다. 따라서, 반대로 기재되지 않은 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구범위에 제시되는 수치 변수는, 본 발명으로 얻고자 하는 원하는 특성에 의존하여 달라질 수 있는 근사치이다. 청구범위에 균등론의 적용을 제한하고자 하는 의도가 아니면서, 아주 최소한, 각 수치 한도는 적어도 보고되는 유효 자릿수의 개수를 고려하여 일반적인 반올림 기법을 적용함으로써 이해되어야 한다.

[0024] 또한, 수평균(M_n) 또는 중량평균(M_w) 분자량에 있어서, 이들 값은 미국 특허 제 4,739,019호의 컬럼 4, 2 내지 45줄에 기재된 바와 같이, 당업자에게 잘 알려진 바와 같이 폴리스티렌을 표준으로 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된다.

[0025] 본 발명의 넓은 범위를 제시하는 수치 범위 및 한도가 근사치임에도 불구하고, 구체적인 실시예에 제시되는 수

치 값은 가능한 한 정확하게 보고되었다. 그러나 임의의 수치 값은 각각의 시험 측정에서 발견되는 표준편차로부터 불가피하게 발생하는 일정한 오차를 내재적으로 함유한다. 나아가, 다양한 범위의 수치 범위가 본원에 제시되어 있는 경우, 인용되는 값에 포함되는 이들 값의 임의의 조합이 사용될 수 있음이 고려된다.

[0026] 본원에 사용되는 복수형은 단수를 포함하고 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 예를 들면, 본 발명이 에폭시 작용성 아크릴 수지로부터 유도되는 양이온성 아크릴 수지와 관련하여 설명될 때, 그러한 수지의 혼합물을 비롯하여 복수가 사용될 수 있다.

[0027] 양을 나타내는 임의의 수치는, 달리 명시되지 않은 한, "중량"에 대한 것이다. 용어 "당량(equivalent weight)"은 명시된 물질의 제조에 사용된 다양한 재료의 상대적인 양을 기준으로 계산된 값이며, 상기 명시된 물질의 고체를 기준으로 한 것이다. 상기 상대적인 양은, 재료들로부터 제조되는, 중합체와 같은 물질의 그램 단위의 이론적 중량이 되며, 생성되는 중합체에 존재하는 특정 작용기의 이론적 개수를 제공한다. 이론적 중합체 중량을 작용기의 이론적 당량 수(number of equivalents)로 나누면 당량이 된다. 예를 들면, 우레탄 당량은 폴리우레탄 물질 중의 우레탄 기의 당량을 기준으로 한 것이다.

[0028] 하기 설명 및 청구항에 사용되는 바와 같이, 하기 용어들은 아래에 나타낸 의미를 갖는다.

[0029] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 예비중합체, 올리고머, 및 단독중합체와 공중합체 둘다를 지칭하도록 의도되고, 접두사 "폴리"는 두개 이상을 지칭한다. "복합 재료"는 둘 이상의 상이한 재료의 조합물을 의미한다.

[0030] 본원에 사용된, 조성물의 "수지 고체의 총 중량을 기준으로" 또는 "유기 결합제 고체의 총 중량을 기준으로"(상호교환 가능하게 사용됨)은, 조성물의 제조 도중 첨가된 성분의 양이, 가교제 및 조성물의 형성 도중 존재하는 중합체를 포함하여 필름 형성 재료의 수지 고체(비-휘발성)의 총 중량을 기준으로 함을 의미하며, 임의의 물, 용매, 또는 임의의 첨가제 고체 예컨대 힌더드(hindered) 아민 안정제, 광개시제, 안료 예컨대 증량제 안료 및 충전제, 유동성 개질제, 촉매, 및 UV 광 흡수제는 포함하지 않는다.

[0031] 본원에 사용된 용어 "열경화성" 및 "경화성"은 상호교환 가능하게 사용될 수 있고, 경화 또는 가교결합 시에 불가역적으로 "세팅되는" 수지를 지칭하며, 이때 중합체 성분의 중합체 쇄는 서로 공유결합에 의해 결합된다. 이 특성은 일반적으로, 예를 들면 열 또는 방사선에 의해 흔히 유도되는 조성물 구성성분의 가교결합 반응과 관련된다. 문헌[Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition., page 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974)]을 참고하기 바란다. 경화 또는 가교결합 반응은 또한, 주위 조건 하에서 수행될 수 있다. 주위 조건은, 코팅이 열 또는 다른 에너지의 도움 없이, 예를 들면 오븐에서 베이킹하거나 강제 공기(forced air)를 사용하거나 하는 등의 공정 없이, 열경화성 반응을 겪음을 의미한다. 일반적으로 주위 온도는 60 내지 90 °F(15.6 내지 32.2℃), 예컨대 전형적인 상온, 72 °F(22.2℃)이다. 경화되거나 가교결합되면, 열경화성 수지는 열의 적용시에 녹지 않을 것이고 용매에 용해되지 않는다. 본 명세서 및 첨부된 청구항에 사용되는 단수 표현들은 복수의 지시대상을 포함하고, 명시적으로 명백하게 하나의 지시대상으로 제한되지 않은 한, 용어 "하나 이상" 및 "하나 또는 초과"와 상호교환적으로 사용된다.

[0032] 본원에서 제시되는 본 발명의 다양한 실시예들은 각각 본 발명의 범위와 관련하여 비-제한적인 것으로 이해된다.

[0033] 용어 "반응성"은, 자발적으로 또는 열의 적용으로 또는 촉매의 존재 하에서 또는 당업자에게 공지된 다른 수단에 의해, 자기자신 및/또는 다른 작용기와 화학 반응을 겪을 수 있는 작용기를 지칭한다.

[0034] 물질이 "본질적으로 없다"는 것은, 조성물이 상기 물질을 단지 미량 또는 부수적인 양으로 갖고, 상기 물질이 조성물의 임의의 특성에 영향을 미칠 충분한 양으로 존재하지 않음을 의미한다. 이 물질들은 조성물에 필수적이지 않고 따라서 조성물은 상기 물질을 임의의 감지할만한 양 또는 필수량으로 함유하지 않는다. 상기 물질은, 존재하는 경우에는, 단지 부수적인 양, 전형적으로는 조성물 중의 고체의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 미만으로 존재한다.

[0035] 본 발명의 다층-코팅된 기판은

[0036] A) 기판;

[0037] B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머 조성물;

[0038] C) 상기 제1 코팅의 상부에 도포된 실러 조성물; 및

[0039] D) 상기 실러 조성물 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트

[0040] 를 포함할 수 있다.

[0041] 대안적으로, 본 발명의 다층-코팅된 기판은

[0042] A) 기판;

[0043] B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포된 프라이머 또는 실러 조성물을 포함하는 제1 조성물; 및

[0044] C) 제1 코팅 상부에 도포된 하나 이상의 탑코트

[0045] 를 포함할 수 있다. 이 경우에는, 코팅 스택에 단지 프라이머 또는 실러가 존재하고, 이들 둘다가 존재하지는 않는다.

[0046] 비-금속성 기판 A)는 중합체계, 플라스틱, 폴리에스터, 폴리올레핀, 폴리아미드, 셀룰로스계, 폴리스티렌, 폴리아크릴, 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론, EVOH, 폴리(락트산), 다른 "그린(green)" 중합체 기판, 폴리(에틸렌 테레프칼레이트)("PET"), 폴리카보네이트, 폴리카보네이트 아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌("PC/ABS"), 폴리아미드, 중합체 복합체 등을 포함한다. 열가소성 및 열경화성 재료로부터 전형적으로 제조되는 자동차 부품은 범퍼 및 트림(trim)을 포함한다.

[0047] 본 발명에 사용되는 금속 기판은 철 함유(ferrous) 금속, 비철(non-ferrous) 금속 및 이들의 조합을 포함한다. 적합한 철 함유 금속은 철, 강철, 및 이들의 합금을 포함한다. 유용한 강철 재료의 비제한적인 예는, 냉간압연강, 피클링된 강철(pickled steel), 아연 금속, 아연 화합물 및 아연 합금 중 하나로 표면-처리된 강철(전기 아연도금강, 용융 아연도금강, 갈바닐(GALVANNEAL) 강, 및 아연 합금으로 도금된 강철을 포함함) 및/또는 아연-철 합금을 포함한다. 또한, 알루미늄, 알루미늄 합금, 아연-알루미늄 합금 예컨대 갈판(GALFAN), 갈발륨(GALVALUME), 알루미늄 도금된 강철 및 알루미늄 합금 도금된 강철 기판뿐 아니라 마그네슘 금속, 티타늄 금속 및 이들의 합금이 사용될 수 있다. 용접 가능한, 아연-풍부 또는 철 포스파이드-풍부 유기 코팅으로 코팅된 강철 기판(예컨대 냉간압연강 또는 상기 나열된 강철 기판 중 임의의 것)이 또한 본 발명에 사용되기에 적합하다. 이러한 용접 가능한 코팅 조성물은 미국 특허 제 4,157,924호 및 제 4,186,036호에 개시되어 있다. 하기에 기재된 바와 같이, 당업계에 공지된 적절한 용액, 예컨대 금속 포스페이트 용액, 하나 이상의 IIIB족 또는 IVB족 금속을 함유하는 수성 용액, 유기포스페이트 용액, 유기포스포네이트 용액, 및 이들의 조합으로 예비가열되는 경우, 냉간압연강도 적합하다.

[0048] 상기 기판은 대안적으로 하나 초과의 금속 또는 금속 합금을 포함할 수 있으며, 예컨대 기판은, 함께 조립된 둘 이상의 금속 기판의 조합물, 예컨대 알루미늄 기판과 조립된 용융 아연도금강일 수 있다. 대안적으로는, 기판은 섬유 유리(fiberglass) 복합체와 같은 복합 재료를 포함할 수 있다. 금속 및 비금속 부품 둘다에 도포될 수 있는 코팅 시스템을 갖는 것이 바람직하다. 기판은 운송 수단의 부분을 포함할 수 있다. 여기서 "운송 수단"은 그의 가장 넓은 의미로 사용되며, 모든 종류의 운송 수단, 예컨대 비제한적으로 비행기, 헬리콥터, 자동차, 트럭, 버스, 승합차, 골프카트, 오토바이, 자전거, 철도 차량, 탱크 등을 포함한다. 본 발명에 따라 코팅된 운송 수단의 부분은 상기 코팅이 사용되는 이유에 따라 달라질 수 있음이 이해될 것이다.

[0049] 기판의 형태는 시트(sheet), 플레이트(plate), 바(bar), 로드(rod) 또는 임의의 원하는 형태일 수 있으나, 일반적으로는 자동차 부품, 예컨대 몸체, 문, 펜더(fender), 후드 또는 범퍼의 형태이다. 기판의 두께는 원하는 대로 변경할 수 있다.

[0050] 사용되는 기판은 베어(bare) 기판일 수 있다. "베어"는, 종래의 인산처리 조(bath), 중금속 린스 등과 같은 임의의 예비처리 조성물로 처리되지 않은(또는 스트립핑된) 버진(virgin) 기판을 의미한다. 또한, 본 발명에 사용되는 베어 금속 기판은, 절단되지 않은 나머지 부분의 표면은 처리되고/거나 코팅된, 기판의 절단된 가장자리일 수 있다. 기판은 대안적으로는, 상기 경화성 필름-형성 조성물의 적용 전에 종래 기술에서 공지된 하나 이상의 처리 단계를 겪을 수 있다.

[0051] 기판 표면 상에 임의의 코팅 조성물을 증착하기 전에, 표면을 스트립핑, 세척 및 탈지(degrease)함으로써, 이물질 또는 사전 도포된 페인트 예컨대 OEM 코팅을 표면으로부터 완전히 제거하는 것이, 꼭 필요한 것은 아니지만 일반적인 관행이다. 기판이, 존재하는 운송 수단 부품이 아닌 경우, 이러한 세척은 전형적으로 기판을 최종-용도 형태로 형성(각인(stamping), 용접 등)한 후에 일어난다. 기판의 표면은 물리적 또는 화학적 수단, 또는 이들 둘다에 의해, 예컨대 표면을 기계적으로 마모(예컨대, 샌딩)시키거나 당업자에게 잘 알려진 상업적으로 이용

가능한 알칼리 또는 산성 세척제(예컨대 나트륨 메타실리케이트 및 수산화나트륨)로 세척/탈지함으로써 세척될 수 있다. 세척제의 비제한적인 예는, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드(PPG Industries, Inc.)로부터 상업적으로 이용가능한 알카리계 세제, 켐클린(CHEMCLEEN) 163이다.

[0052] OEM 세팅(setting)에서, 금속 기판은 선택적으로, 당업계에 공지된 임의의 적합한 용액, 예컨대 금속 포스페이트 용액, 하나 이상의 3족 또는 4족 금속을 함유하는 수성 용액, 유기포스페이트 용액, 유기포스포네이트 용액, 및 이들의 조합으로 전처리될 수 있다. 상기 전처리 용액은 환경에 해로운 중금속 예컨대 크롬 및 니켈이 본질적으로 없을 수 있다. 적합한 포스페이트 전환 코팅 조성물은, 중금속이 없는, 당업계에 공지된 임의의 것들일 수 있다. 예는 아연 포스페이트(가장 흔히 사용됨), 철 포스페이트, 망간 포스페이트, 칼슘 포스페이트, 마그네슘 포스페이트, 코발트 포스페이트, 아연-철 포스페이트, 아연-망간 포스페이트, 아연-칼슘 포스페이트, 및 하나 이상의 다가(multivalent) 양이온을 함유할 수 있는 다른 종류의 층들을 포함한다. 포스페이트화 조성물은 당업자에게 공지되어 있고, 미국 특허 제4,941,930호, 제5,238,506호, 및 제5,653,790호에 기재되어 있다.

[0053] 본원에서 기재되는 3족 또는 4족 전이금속 및 희토류금속은, 예를 들면 화학과 물리 핸드북(Handbook of Chemistry and Physics), 제63판 (1983)에 나타난 바와 같은 CAS 원소 주기율표에서 그러한 족(3족 및 4족)에 포함되는 원소들이다.

[0054] 전형적인 3족 및 4족 전이금속 화합물 및 희토류금속 화합물은 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 이트륨 및 세륨의 화합물, 및 이들의 혼합물이다. 전형적인 지르코늄 화합물은 헥사플루오로지르콘산, 이의 알칼리금속 및 암모늄 염, 암모늄 지르코늄 카보네이트, 지르코닐 나이트레이트, 지르코늄 카복실레이트 및 지르코늄 히드록시 카복실레이트 예컨대 하이드로플루오로지르콘산, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 옥살레이트, 암모늄 지르코늄 글리콜레이트, 암모늄 지르코늄 락테이트, 암모늄 지르코늄 시트레이트, 및 이들의 혼합물으로부터 선택될 수 있다. 헥사플루오로지르콘산이 가장 흔히 사용된다. 티타늄 화합물의 예는 플루오로티탄산 및 이의 염이다. 하프늄 화합물의 예는 하프늄 나이트레이트이다. 이트륨 화합물의 예는 이트륨 나이트레이트이다. 세륨 화합물의 예는 세륨(cerous) 나이트레이트이다.

[0055] 전처리 단계에서 사용되는 전형적인 조성물은 비-전도성 유기포스페이트 및 유기포스포네이트 전처리 조성물 예컨대 미국 특허 제5,294,265호 및 제5,306,526호에 개시된 것들을 포함한다. 이러한 유기포스페이트 또는 유기포스포네이트 전처리물은, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 상품명 뉴팔(NUPAL)®로 상업적으로 이용가능하다. 리페어(repair) 프라이머 코팅은 관습적으로, 기판에 여러 도포 층으로 도포되고 약 100 내지 150 ㎛의 총 건조 필름 두께를 갖는다. 상기 프라이머 층의 목적은, 본래의 A류 표면이 부분적으로 샌딩되는 때에 생성되어 리페어 층 시스템이 도포되는 곳의 상부의 필름 두께에 구배를 야기하는, 하부층(underlayer) 두께의 약간의 편차를 균일화하는 것이다. 이 균일한 표면을 제공하기 위해서는, 프라이머의 두께의 상당 부분이 샌딩 단계 도중 제거될 수 있다(약 50%). 따라서, 도포 단계 당 50 ㎛ 건조 필름 두께를 획득하는 능력 및 프라이머의 샌딩 특성이, 프라이머 자체의 매끄러운 정도보다도 상당히 더 중요하다.

[0056] 그에 반해서, 리페어 영역 위에 실러를 도포하는 목적은, 리페어 탑코트 층이 도포되는 곳에 매끄럽고 균일한 표면을 제공하는 것이다. 상기 실러는, 본질적으로 샌딩 없이 이 매끄러움을 제공할 것으로 기대되고, 상기 실러는 통상적으로, 약 25 ㎛의 건조 필름 두께로 1-코트로 도포된다. 프라이머를 샌딩할 때에 생성된 샌딩 스크래치 자국을 숨기기 위해, 이전에 도포된 프라이머 상에 실러가 도포될 수 있다. 흔히는, 실러가 없는 상태에서, 이 샌딩 자국은 베이스코트를 통과하여 전달되어 리페어 부분에서 광학적 결함으로 보일 수 있다. 상기 실러는 또한, 복수의 노출된 표면에 의해 형성된 흔히 가변적인 표면 에너지의 효력이 없게 만들기 위해, 부분적인 샌딩-통과 리페어 지점에 도포될 수 있다. 이들 가변적인 표면 에너지는 때때로, 베이스코트 층 내의 가시적인 광학 결함("링 형성(ringing)"으로 알려짐)으로 이어진다. 이 경우, 상기 실러는, 탑코트가 도포되는 곳의 표면을 가로질러서 일정한 표면 에너지 층을 제공한다. 실러는 리페어 탑코트보다 먼저 도포되고 일반적으로는 샌딩되지 않기 때문에, 원래의 샌딩되지 않은 영역으로 인접 실러 필름이 블렌딩되는 리페어의 가장자리 부근의 "점차 진정되는(feather-out)" 영역은, 추가적인 공정 없이 탑코팅되도록 충분히 매끄러워야 한다. 추가적으로, 실러는 도포 후 10 내지 15분 이내에 건조되고 공정처리 가능한 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 다층-코팅된 기판은 추가적으로, B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판 표면에 직접 도포되는 프라이머 조성물; 및 C) 상기 제1 코팅 상부에 도포되는 실러 조성물을 포함할 수 있다. 이후에, 상기 실러 조성물에 탑코트가 도포될 수 있다. 대안적으로는, 본 발명의 다층-코팅된 기판은 추가적으로, B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판 표면에 직접적으로 도포되는 프라이머 또는 실러 조성물을 포함하는 제1 조성물을 포함할 수 있다. 이후에 상기 제1 코팅에 탑코트가 도포될 수 있다. 상기 프라이머 및 실러 조성물 중 적어도 하나는 수계 경화성

필름-형성 조성물을 포함하고, 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0058] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

[0059] i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0060] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0061] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및 선택적으로

[0062] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0063] 를 포함한다.

[0064] 제1 성분 a)의 수성 분산물에 사용되는 적합한 안료는, 프라이머 또는 실러 조성물에서 전형적으로 사용되는 임의의 유기 및/또는 무기 안료를 포함한다. 안료 및/또는 안료 조성물의 예는, 비제한적으로, 카바졸 다이옥사진 조질(crude) 안료, 아조, 모노아조, 디스아조, 나프톨 AS, 염 종류(레이크), 벤즈이미다졸론, 축합물, 금속 착물, 이소인돌리논, 이소인돌린 및 다환형 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 페리논, 다이케토피롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라바트론, 피란트론, 안트란트론, 다이옥사진, 트라이아릴 카르보늄, 퀴노프탈론 안료, 다이케토 피롤로 피롤 레드("DPPBO 레드"), 이산화티타늄, 카본 블랙 및 이들의 혼합물을 포함한다. 용어 "안료" 및 "착색된 충전제"는 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0065] 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물의 제1 성분 a)에서 사용되는 중합체 입자는, i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자를 포함할 수 있으며, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함한다.

[0066] 상기 코어(내부 도메인) 및 쉘(표면 도메인) 중합체는 서로 공유결합으로 결합될 수 있고, 상기 중합체 입자는 전형적으로 수성 매체 중의 유화 중합으로 형성된다. 예시적인 중합 방법은 하기 실시예에 나타나 있다. 코어는 전형적으로 중합체 입자의 30 내지 70 중량%를 구성하고, 쉘은 일반적으로 중합체 입자의 70 내지 30 중량%를 차지한다. 코어 대 쉘의 중량비는 흔히 1 초과:1이다. 또한, 코어는 복수의 에틸렌형 불포화 기를 갖는 단량체, 예컨대 에틸렌 글리콜 다이메트아크릴레이트의 사용을 통해 내부적으로 가교결합될 수 있다. 이 내부적으로 가교결합되는 단량체는 전형적으로, 입자 중의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 예컨대 3 내지 10 중량%의 양으로 사용된다. 쉘 중합체는 히드록실 및 산 기와 같은 작용기를 포함함으로써, 코어보다 더 극성이도록 설계된다. 쉘 중합체는 전형적으로는, 수성 매체 중 중합체 입자의 분산을 허용하기에 충분한 양으로, 폴리이소시아네이트 및 폴리올(산 작용성 폴리올 포함)로부터 형성된다.

[0067] 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어를 제조하기 위해 사용되는 에틸렌형 불포화 단량체는, 소수성 단량체 예컨대 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 및 t-부틸 (메트)아크릴레이트를, 보통 하나 이상의 다른 중합가능한 에틸렌형 불포화 단량체, 예를 들면 복수의 에틸렌형 불포화 기를 갖는 단량체 예컨대 에틸렌 글리콜 다이메트아크릴레이트 및 헥산다이올 다이아크릴레이트와 함께 포함할 수 있다. "소수성"은, 단량체가 무-극성 특성을 갖고, 알칸 및 오일과 같은 무-극성 용매와 상호작용하거나 혼화성이거나 또는 이에 용해되는 경향을 가짐을 의미한다. 정의상, 이원자 분자의 두 원자 사이에 동일한 전자 분배가 있거나, 더욱 복잡한 분자에서는, 극성 결합의 대칭적인 배열 때문에 분자 내에 전체(overall) 쌍극자가 없는 때에, 분자가 무극성일 수 있다.

[0068] 아크릴산 또는 메타크릴산의 다른 유용한 알킬 에스터는, 알킬 기에 1 내지 30개, 일반적으로 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알킬 에스터를 포함한다. 비제한적인 예는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 및 n-부틸 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 적합한 다른 공중합가능한 에틸렌형 불포화 단량체는 비닐 방향족 화합물 예컨대 스티렌 및 비닐 톨루엔을 포함한다. 히드록실 작용성 에틸렌형 불포화 단량체 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트가 또한, 코어의 소수성 정도에 상당히 불리하게 영향을 미치지 않는 양으로 사용될 수 있다.

[0069] 중합체성 우레탄-쉘 입자는 흔히 1차 히드록실 작용기를 함유한다. 보통은, 입자 중의 히드록실 작용기의 50% 초과, 흔히는 75% 초과, 더욱 흔히는 90% 초과가 1차이다. 입자 중의 히드록실 작용기의 100%가 1차일 수 있음이 또한 가능하다. 중합체 입자의 코어 제조에 사용되는 예시적인 단량체 혼합물은 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상, 및 선택적으로는, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다.

[0070] 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은, 산 작용기를 함유하는 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함한다. 폴리우레탄 중합체는 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있고; 중간단계 이소시아네이트 예비중합체에 자유 이소시아네이트 기가 존재하도록 OH/NCO 당량비는 흔히 1 미만:1이다. 적합한 폴리올은 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥실렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올 프로판, 및 펜타에리스리톨을 포함한다. 이작용성을 갖는 폴리올 예컨대 다이메틸올 프로피온산 또한, 생성 폴리우레탄에 산 작용기를 도입시키기에 적합하다. 중합체 폴리올 예컨대 아크릴 및 폴리에스터 폴리올이 또한 사용될 수 있다. 이러한 중합체 폴리올은 추가적으로 산 작용기를 가질 수 있다. 폴리우레탄 제조에 사용되는 유기 폴리이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이 둘의 혼합물일 수 있다. 다이이소시아네이트가 가장 흔히 사용되지만, 고급 폴리이소시아네이트가 다이이소시아네이트 대신에 또는 그와 조합하여 사용될 수 있다. 적합한 방향족 다이이소시아네이트의 예는 4,4'-다이페닐메탄 다이이소시아네이트 및 톨루엔 다이이소시아네이트이다. 적합한 지방족 다이이소시아네이트는 직쇄 지방족 다이이소시아네이트 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트이다. 또한, 지환족(cyloaliphatic) 다이이소시아네이트가 사용될 수 있다. 예는 이소포론 다이이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실 이소시아네이트)를 포함한다. 적합한 고급 폴리이소시아네이트의 예는 1,2,4-벤젠 트라이이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트이다. 이후, 자유 이소시아네이트 말단 기가 폴리올, 예컨대 트라이메틸올 프로판 및 펜타에리스리톨과 반응되어, 복수의 경화성 쇄-말단 히드록실 기를 갖는 우레탄 쉘을 생성한다. 이 분자 구조는 주위 경화 용도에 특히 유리하다.

[0071] 상기 주지된 바와 같이, 폴리우레탄은 미반응된 카복실산 기로 제조될 수 있으며, 이는, 아민과 같은 염기와 중화시에 분산물을 수성 매체로 되게 한다. 중합체 상의 산 기의 중화는, 예를 들면, 무기 염기 예컨대 수산화암모늄, 또는 아민 예컨대 다이메틸에탄올아민, 다이이소프로판올아민, 트라이에틸아민, 등을 사용하여 수행될 수 있다. 효과적인 분산 기법은, 예컨대 균질화에 의한 고속전단 혼합, 유화제의 사용에 의한 유화, 로터/스테이터(rotor/stator) 혼합기의 사용, 코울스(Cowles) 분산기, 또는 적은 부피의 재료를 높은 교반 속도에서 통상의 교반기로 혼합하는 것을 포함할 수 있다.

[0072] 중합체 입자의 쉘이 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는 경우, 폴리우레탄 중합체는 상기 기재된 반응물을 사용하여 제조될 수 있으나, 생성물에 자유 이소시아네이트 기가 존재하도록 OH/NCO 당량비는 1 미만:1이다. 수성 매체에서의 입자의 제조 도중에, 폴리우레탄 중합체 쉘 상의 자유 이소시아네이트 기는 수성 매체에 존재하는 (폴리)아민과 반응되어 입자 상에 우레아 결합을 형성할 수 있다.

[0073] "폴리아민"은 둘 이상의 아미노 기를 갖는 아민이다. 예를 들면, 폴리아민은 다이아민일 수 있고, 다이아민 상의 아민 질소는 동등하게 반응성이다(즉, 모든 아민 질소는 또 다른 작용기와 동등한 정도로 반응한다). 대안적으로, 다이아민의 아민 질소는 입체적 방해에 의해 반응성이 같지 않을 수 있다. 적합한 다이아민의 예는 에틸렌 다이아민, 1,2-다이아미노프로판, 1,5-다이아미노-2-메틸펜탄, 1,3-다이아미노펜탄, 1,2-다이아미노사이클로헥산, 1,6-다이아미노헥산, 1,11-다이아미노운데칸, 1,12-다이아미노도데칸, 3-(사이클로헥실아미노)프로필아민, 1-아미노-3,3,5-트라이메틸-5-아미노메틸사이클로헥산, (이소포론 다이아민("IPDA")), 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메탄, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이사이클로헥실 메탄, 3,3'-[1,4-다이부탄다이일비스-(옥시)비스]-1-프로판아민, 메탄다이아민, 및 지방족 결합된 일차 아미노 기를 갖는 다이아미노 작용성 폴리에스터 폴리아민(예는, 헌츠맨 코포레이션(Huntsman Corporation)으로부터 입수가능한 제파민(JEFFAMINE) D-230, 제파민 D-400, 제파민 D-2000, 및 제파민 D-4000을 포함함)을 포함한다.

[0074] 적합한 더 고급 폴리아민은 1 차 및 2 차 트라이아민 및/또는 테트라아민을 포함한다. 적합한 트라이아민의 예는, 비제한적으로, 다이에틸렌 트라이아민, 다이프로필렌 트라이아민, 비스(헥사메틸렌) 트라이아민, 및 지방족 결합된 1 차 아미노기를 갖는 트라이아미노 작용성 폴리에테르폴리아민 (예를 들어, 헌츠만 코포레이션(Huntsman Corporation)으로부터 입수가능한 제파민 T-403, T-3000, T-5000)을 포함한다. 예를 들어, 상기 아민은, 아민 종결된(즉, 각각의 말단 상에 아민이 있어, 아민 2작용성을 나타내는) 폴리에틸렌 또는 폴리 프로필

렌 글리콜, 예컨대 평균 분자량 4000을 갖는 폴리프로필렌 또는 평균 분자량 600을 갖는 폴리에틸렌일 수 있다. 당해 기술 분야의 숙련가는 이러한 유형의 생성물이 비교적 넓은 범위의 분자량, 예컨대 4000+/-500 또는 600+/-200을 갖는(평균 분자량은 4000 또는 6000임) 중합체의 혼합물로 판매되고 있음을 이해할 것이다. 모노아민 또한 이소시아네이트와 반응하여 우레아 결합을 생성하는데 사용될 수 있다. 적합한 모노아민은 에탄올아민 및 다이에탄올아민을 포함한다.

[0075] 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물의 제1 성분 a)에 사용되는 중합체 입자는, 대안적으로, ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자를 포함할 수 있으며, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다.

[0076] 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자와 유사하게, 유사한 단량체 및 기법을 사용하여 제조될 수 있다. 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은, 친수성 에틸렌형 불포화 단량체, 또는 친수성이라고 지칭될 수 있는 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다. "친수성"은, 당업계에서 이해되는 바와 같이, 생성 중합체 내의 단량체 또는 반복 단위가 물 및/또는 다른 극성 물질과 상호작용하거나 혼화성이거나 그에 용해되는 경향을 가짐을 의미한다. 단량체 자신은 극성일 수 있다. 정의에 따르면, 극성 분자는, 그의 구조 내에 비대칭적으로 배열된 극성 결합으로부터의 반대되는 전하(즉, 부분적인 양전하 및 부분적인 음전하를 가짐)의 결과로서, 네트(net) 쌍극자를 갖는다. 산 작용성 단량체가 사용되는 경우에 친수성 단량체는, 중합체의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 45 mg KOH/g 수지 이상, 예컨대 60 mg KOH/g 수지 이상, 또는 125 mg KOH/g 수지 이상의 산가를 상기 결과 중합체에 제공하도록 선택될 수 있다. 적합한 친수성 단량체는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산 중 하나 이상을 포함한다. 히드록실 작용성 에틸렌형 불포화 단량체, 예컨대 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트; 즉, 전형적으로는 히드록시알킬 기 중에 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 히드록시 작용성 부가물뿐만 아니라 다른 베타-히드록시 에스터 작용성 단량체가 사용될 수 있다. 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 및 친수성 (메트)아크릴아미드 예컨대 이소프로필 (메트)아크릴아미드가 또한 적합한 친수성 단량체이다.

[0077] 다른 적합한 친수성 단량체는 아민 작용성 에틸렌형 불포화 단량체 예컨대 다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트 등을 포함한다. 이 단량체들의 양성화된(protonated) (양이온성) 유도체도 사용될 수 있다. 전술된 바와 같이, 중합 이후 친수성을 나타낼 수 있는 기를 함유하는 단량체가 또한 상기 입자의 쉘을 형성하는 데에 사용될 수 있다. 예를 들면, 에폭시 작용성 에틸렌형 불포화 단량체 예컨대 글리시딜 메타크릴레이트 등이 중합체 형성에 사용될 수 있고, 이후에, 공지된 방법을 사용하여, 생성된 중합체 상의 에폭시 작용기가 아미노 알코올과 같은 화합물과 후-반응되어 중합체가 더욱 친수성을 나타내도록 할 수 있다.

[0078] 예시적인 입자에서, 중합체성 아크릴-쉘 입자는 1차 히드록실 작용기를 갖고; 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 스티렌 중 하나 이상 및, 선택적으로 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고; 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 히드록시 작용성 부가물, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴아미드, 다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 및 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다. 이 입자들은 특히 실러 조성물에 유용하다.

[0079] 상기 중합체성 입자 i) 및 ii)는 전술된 바와 같이 코어/쉘 구조를 갖는다. 임의의 이론에 구속되려는 의도는 아니지만, 입자의 상기 코어-쉘 구조는, 통상의프라이머 및 실러 조성물의 그것들과 비교하여, 본 발명의 다층-코팅된 기판에서 프라이머 및/또는 실러로 사용되는 수계 경화성 필름-형성 조성물로부터 달성할 수 있는 보다 높은 필름 빌드(build)에 기여한다고 믿는다.

[0080] 본 발명의 조성물에서 사용되는 입자는 전형적으로, 입자가 나노입자로 여겨지는 크기인 10 내지 300 nm의 평균

입자 크기를 갖는다. 입자 크기는, 하기에 기재되는 방법들과 같은, 당업계에 공지된 수많은 기술들로부터 결정될 수 있다. 입자 크기는, 군집물(aggregation)의 향상된 검출, 및 작거나 희석된 샘플 및 아주 낮거나 높은 농도의 샘플의 측정을 위한, 동적 광산란을 사용하는 고성능 2각 입자 크기 분석기인 맬베른 제타사이저(Malvern Zetasizer)로 측정된다. 동적 광산란의 전형적인 용도는, 액체 내에 분산되거나 용해된 입자, 유제(emulsion) 또는 분자의 특성 평가이다. 현탁물 중의 입자 또는 분자의 브라운 운동은 레이저광을 상이한 강도로 산란되게 한다. 이 강도 변동의 분석은 브라운 운동의 속도를 산출해내고, 따라서 스토크스-아인슈타인(Stokes-Einstein) 관계를 사용하여 입자 크기를 산출해낸다. 모든 실시예에 있어서 보고되는 입자 크기는 Z 평균 중간값이다.

[0081] 제1 성분 a)는 수계 경화성 필름-형성 조성물에, 경화성 필름-형성 조성물 중의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 25 중량% 이상, 예컨대 40 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상의 양, 및 95 중량% 이하, 예컨대 90 중량% 이하, 또는 85 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0082] 수계 경화성 필름-형성 조성물 중의 제2 성분 b)는 폴리이소시아네이트 가교제를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "폴리이소시아네이트"는 블록킹된(또는 캡핑된) 폴리이소시아네이트뿐만 아니라 블록킹되지 않은 폴리이소시아네이트를 포함하도록 의도된다. 폴리이소시아네이트는 지방족, 방향족 또는 이들의 혼합일 수 있다. 더 고급 폴리이소시아네이트 예컨대 다이이소시아네이트의 이소시아누레이트가 흔히 사용되지만, 다이이소시아네이트도 사용될 수 있다. 폴리이소시아네이트 가교제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0083] 가교제로서 이용될 수 있는 폴리이소시아네이트는 다양한 이소시아네이트-함유 물질로부터 제조될 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 하기의 다이이소시아네이트 및 그로부터 제조된 삼량체를 포함한다: 톨루엔 다이이소시아네이트, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 다이이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트의 이성질체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 테트라메틸 자일릴렌 다이이소시아네이트 및 4,4'-다이페닐메틸렌 다이이소시아네이트. 또한, 이소시아네이트 예비중합체, 예를 들어 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물도 사용될 수 있다. 폴리이소시아네이트 가교제는 일반적으로, 본 발명의 수계 경화성 필름-형성 조성물에서 사용하기 위해 수-유화성이거나 수-분산성이다.

[0084] 폴리이소시아네이트가 블록킹되거나 캡핑되는 경우, 당업자에게 공지된 임의의 적합한 지방족, 지환족, 또는 방향족 알킬 모노알콜 또는 페놀계 화합물이 폴리이소시아네이트를 위한 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 블록킹제의 예는 상승된 온도에서 블록킹이 해제되는 물질, 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 n-부탄올을 비롯한 저급 지방족 알코올; 사이클로헥산올과 같은 지환족 알코올; 페닐 카르빈올 및 메틸페닐 카르빈올과 같은 방향족-알킬 알코올; 및 페놀 자체 및 치환된 페놀(이때 치환기는 코팅 작업에 영향을 미치지 않음)과 같은 페놀 화합물 예컨대 크레졸 및 나이트로페놀을 포함한다. 또한, 글리콜 에터도 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 부틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에터, 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 포함한다. 다른 적합한 캡핑제는, 옥심, 예컨대 메틸 에틸 케톡심, 아세톤 옥심 및 사이클로헥사논 옥심; 락탐 예컨대 엡실론-카프로락탐; 피라졸 예컨대 다이메틸 피라졸; 및 아민 예컨대 다이부틸 아민을 포함한다.

[0085] 상기 경화성 필름-형성 조성물 중의 가교제의 양은 일반적으로, 경화성 필름-형성 조성물의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 5 내지 75 중량%이다. 예를 들면, 가교제의 최소량은 5 중량% 이상, 흔히는 10 중량% 이상, 더욱 흔히는 15 중량% 이상일 수 있다. 가교제의 최대량은 75 중량%, 더욱 흔히는 60 중량%, 또는 50 중량%일 수 있다. 가교제의 범위는, 예를 들면, 5 내지 50 중량%, 5 내지 60 중량%, 10 내지 50 중량%, 10 내지 60 중량%, 10 내지 75 중량%, 15 내지 50 중량%, 15 내지 60 중량%, 및 15 내지 75 중량%를 포함할 수 있다.

[0086] 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은 추가적으로, c) 히드록실 작용성 수-분산성 아크릴 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 아크릴 화합물은, 하나 이상의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스터의 선택적으로 하나 이상의 중합가능한 에틸렌형 불포화 단량체와의 공중합체를 포함한다. 아크릴산 또는 메타크릴산의 유용한 알킬 에스터는 알킬 기 중에 1개 내지 30개, 흔히는 4개 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알킬 에스터를 포함한다. 비제한적 예는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트를 포함한다. 다른 적합한 공중합가능한 에틸렌형 불포화 단량체는 비닐 방향족 화합물 예컨대 스티렌 및 비닐 톨루엔; 니트릴 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 비닐 및 비닐리덴 할라이드 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드; 및 비닐 에스터 예컨대 비닐 아세테이트를 포함한다.

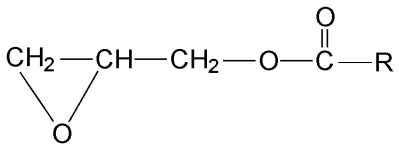
[0087] 상기 수-분산성 아크릴 중합체 c)는 히드록실 작용기를 포함할 수 있으며, 이는 흔히 상기 공중합체 제조에 사용되는 반응물에 하나 이상의 히드록실 작용성 단량체를 포함시킴으로써 중합체 내로 혼입된다. 아크릴 공중합

체 중의 1차 대 2차 히드록실 작용기의 비는 일반적으로 적어도 2.5:1이다. 유용한 히드록실 작용성 단량체는, 히드록시알킬 기에 전형적으로 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 카프로락톤과 히드록시알킬 아크릴레이트의 히드록시 작용성 부가물, 및 대응하는 메타크릴레이트, 뿐만 아니라 하기에 기재되는 베타-히드록시 에스터 작용성 단량체를 포함한다. 또한, 상기 아크릴 중합체는 또한 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 및 N-(알콕시메틸)메타크릴아미드로도 제조될 수 있다.

[0088] 베타-히드록시 에스터 단량체는 에틸렌형 불포화 에폭시 작용성 단량체 및 약 13개 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 카복실산으로부터; 또는 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체 및 상기 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체와 중합가능하지 않은 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 에폭시 화합물로부터 제조될 수 잇다.

[0089] 베타-히드록시 에스터 작용성 단량체 제조에 사용되는 유용한 에틸렌형 불포화 에폭시 작용성 단량체는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에터, 메트알릴 글리시딜 에터, 에틸렌형 불포화 모노이소시아네이트와 히드록시 작용성 모노에폭시드(예컨대 글리시돌)의 1:1(몰비) 부가물, 및 중합가능한 폴리카복실산 예컨대 말레산의 글리시딜 에스터를 포함한다. (주의: 이들 에폭시 작용성 단량체는 또한 에폭시 작용성 아크릴 중합체 제조에도 사용될 수 있음.) 카복실산의 예는 포화 모노카복실산 예컨대 이소스테아르산 및 방향족 불포화 카복실산을 포함한다.

[0090] 상기 베타-히드록시 에스터 작용성 단량체 제조에 사용되는 유용한 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체는 모노카복실산 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산; 다이카복실산 예컨대 이타콘산, 말레산 및 푸마르산; 및 다이카복실산의 모노에스터 예컨대 모노부틸 말레에이트 및 모노부틸 이타코네이트를 포함한다. 에틸렌형 불포화 산 작용성 단량체 및 에폭시 화합물은 전형적으로는 1:1 당량비로 반응된다. 에폭시 화합물은, 불포화 산 작용성 단량체와의 자유 라디칼-개시형 중합에 기여하는 에틸렌형 불포화를 함유하지 않는다. 유용한 에폭시 화합물은 1,2-펜텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 흔히 8개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 글리시딜 에스터 또는 에터, 예컨대 부틸 글리시딜 에터, 옥틱 글리시딜 에터, 페닐 글리시딜 에터 및 파라-(tert-부틸)페닐 글리시딜 에터를 포함한다. 특정 글리시딜 에스터는 하기 화학식의 것들을 포함한다:

[0091] 

[0092] 상기 식에서, R은 약 4개 내지 약 26개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이다. 전형적으로, R은 약 8개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 탄화수소 기, 예컨대 네오펜타노에이트, 네오헵타노에이트 또는 네오데카노에이트이다. 카복실산의 적합한 글리시딜 에스터는, 각각 쉘 케미컬 컴퍼니(Shell Chemical Co.)로부터 상업적으로 입수가능한 베르사틱 산(VERSATIC ACID) 11 및 카듀라(CARDURA) E를 포함한다.

[0093] 아크릴 중합체는 수성 유화 중합 기법을 통해 제조될 수 있고, 수성 코팅 조성물의 제조에 직접 사용될 수 있다. 더욱 흔히는, 아크릴 중합체는 염 형성이 가능한 기(예컨대 산 또는 아민 기)와 유기 용액 중합을 통해 제조될 수 있고, 이 기들을 염기 또는 산으로 중화할 때, 상기 중합체는 수성 매체 내로 분산될 수 있다. 일반적으로, 공지된 양의 단량체를 사용하는, 이러한 중합체를 제조하는 당업자에게 공지된 임의의 방법이 사용될 수 있다. 상기 아크릴 중합체는 전형적으로, 10℃ 초과, 흔히 29℃ 부근의, 계산된 유리 전이 온도(T_g)를 갖는다.

[0094] 수-분산성 아크릴 중합체 c)는 흔히, 아크릴 중합체의 수성 유제 형태로 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물에 첨가되고, 상기 아크릴 중합체는 전형적으로, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 및 아크릴산과 글리시딜 에스터의 반응 생성물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조된다.

[0095] 사용시, 상기 수-분산성 아크릴 중합체 c)는 일반적으로, 수계 경화성 필름-형성 조성물의 제1 성분 내에, 상기 경화성 필름-형성 조성물의 제1 성분의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이하로 존재한다. 상기 수-분산성 아크릴 중합체는 제1 성분의 안료를 위한 연마 비히클(vehicle)로서 사용될 수 있다. 아크릴 중합체의 수성 유제의 적어도 일부분(100% 미만) 또는 100%까지(즉, 그의 전부 이하)가 연마 비히클로서 사용될 수 있다.

[0096] 본 발명에서 사용되는 수계 경화성 필름-형성 조성물은, 코팅 조성물에 관습적으로 사용되는 부가적 성분들을

함유할 수 있다. 선택적인 성분 예컨대, 예를 들어 가소제, 계면활성제, 요변(thixotropic)제, 가스방지제, 유기 공용매, 유동성 조절제, 항산화제, UV 광 흡수제 및 당업계에 관습적인 유사 첨가제가 조성물에 첨가될 수 있다. 이 성분들은 전형적으로 수지 고체의 총 중량을 기준으로 약 40 중량% 이하로 존재한다.

[0097] 본 발명의 수계 경화성 필름-형성 조성물은 일반적으로 50 중량% 이상의 총 고체 함량 및 2.1 이하의 VOC를 갖는다.

[0098] 주위-경화 코팅을 단일-패키지 조성물로 저장하는 것은 흔히 실용적이지 않으며, 오히려 이는 성분들이 사용 전에 경화되는 것을 방지하기 위해 다중-패키지 코팅으로 저장되어야 한다. 용어 "다중-패키지 코팅"은 다양한 성분들이 사용 직전까지 따로 유지되는 코팅을 지칭한다. 본 발명의 조성물은 일반적으로, 다중-패키지 코팅, 예컨대 제1 성분 a)가 제1 패키지이고 제2 성분 b)는 제2 패키지인 2-패키지 코팅이다. 히드록실 작용성 수-분산성 아크릴 중합체 c)가 존재하는 경우, 이는 별도의 제3 패키지이고/거나 상기 다른 두 개의 패키지 중 하나 또는 둘다와 조합될 수 있다. 일반적으로는, 이는 제1 성분의 안료를 위한 연마 비히클로 흔히 사용되기 때문에, 적어도 제1 패키지에 존재한다.

[0099] 프라이머 및 실러 조성물을 둘다 포함하는 본 발명의 다층-코팅된 기판에서는, 하나 또는 둘다가 전술된 임의의 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함한다. 이들이 둘다, 전술된 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하는 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 프라이머 조성물이 전술된 수계 경화성 필름-형성 조성물을 전혀 포함하지 않는 경우에는, 이는 당업계에 공지된 임의의 통상의프라이머 조성물일 수 있다. 마찬가지로, 실러 조성물이 전술된 수계 경화성 필름-형성 조성물을 전혀 포함하지 않는 경우에는, 이는 당업계에 공지된 임의의 통상의실러 조성물일 수 있다. 어떤 경우에도, 이들 중 하나 이상은 전술된 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함한다.

[0100] 실러 조성물의 도포 이후, 실러의 약한 샌딩이 수행될 수 있고(흔히는 필수적인 것은 아님), 적어도 하나의 추가 코팅 조성물이 도포될 수 있다. 일반적으로 이는 하나 이상의 탑코트를 포함한다. 탑코트는, 특히 심미적 특성 예컨대 색을 기판에 제공하고, 모노코트이거나 유색의 베이스코트에 이어 투명 코트를 포함하는 복합 코팅 시스템일 수 있다. 본 발명의 수계 프라이머 및/또는 실러 조성물을 사용하여 제조되는 본 발명의 다층-코팅된 기판은, 돌출부(pop) 및/또는 핀홀(pinhole)의 형태의 필름 결함이 전혀 없거나 최소로 함유한다.

[0101] 각 코팅 조성물(프라이머, 실러 등)은 공지된 도포 기술, 예컨대 딥핑 또는 함침(immersion), 분무, 간헐분무, 침지 후 분무, 분무 후 침지, 브러싱, 또는 롤-코팅으로 도포될 수 있다. 일반적인 분무 기술, 및 공기 분무와 정전기적 분무를 위한 장비가, 수동 또는 자동 방식으로 사용될 수 있다.

[0102] 조성물의 도포 이후, 가열 또는 공기-건조 단계에 의해 용매(즉, 유기 용매 및 물)를 필름으로부터 내보냄으로써 필름이 형성된다. 적합한 건조 조건은 특정 조성물 및/또는 도포에 의존하겠지만, 일부 경우에는 약 실온 내지 60℃의 온도에서 약 5 내지 30분의 건조 시간이면 충분할 것이다. 원하는 경우, 각 조성물의 하나 초과의 코팅 층이 도포될 수 있다. 일반적으로는, 코트들 사이에, 먼저 도포된 코트가 플래쉬(flash)된다 (즉, 원하는 시간 동안 주변 조건에 노출됨).

[0103] 본 발명의 프라이머 조성물은 2개 이하의 코팅으로 도포될 수 있고, 또한 50 ㎛ 이상 또는 60 ㎛ 이상, 또는 100 ㎛ 이상 내지 150 ㎛ 이하, 또는 125 ㎛ 이하의 두께를 나타낸다. 이는, 필적할만한 필름 빌드를 달성하기에 전형적으로 3개 이상의 코트가 필요한 수계 프라이머 조성물로는, 돌출부 및/또는 핀홀을 형성하여 일반적으로 가능하지 않다. 건조 필름 두께는, 주위 온도에서 경화시, 코팅을 도포한지 24시간 후에, 피셔 테크놀로지 인코포레이티드(Fischer Technologies, Inc.)로부터 입수가능한 FD13H 탐침을 갖춘 듀얼스코프(DUALSCOPE) FMP40C를 사용하여 제조업체의 지침에 따라 측정될 수 있다.

[0104] 본 발명의 프라이머 조성물은 전형적으로 60℃ 미만, 흔히는 30℃ 미만의 온도에서 경화성이다. 또한, 이는 도포의 15분 내에 샌딩가능하다. 본 발명의 프라이머 조성물은 밤새 주위 온도에서 경화되거나, 60℃에서 30분 동안 강제 경화될 수 있다.

[0105] 프라이머 및 실러가 둘다 사용되는 경우, 실러 조성물은 프라이머 조성물의 상부에, 일반적으로는 상기 프라이머가 샌딩된 이후에 도포될 수 있다. 본 발명의 실러 조성물은 2개 코트 이하로 도포될 수 있고, 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타낸다. 본 발명의 실러 조성물은 전형적으로 60℃ 미만, 흔히는 30℃ 미만에서 경화성이다. 표면 결함의 약한 샌딩 또는 닙(nib)-제거가 15분의 건조 시간 내로 가능하다.

[0106] 상기 기재된 각 특성 및 예들, 및 이들의 조합은 본 발명에 포함된다고 할 수 있다. 따라서, 본 발명은 하기 비제한적인 태양으로 나타낼 수 있다: 제1 태양에서는, 다층-코팅된 기판이 본 발명에 의해 제공되며, 이는 A) 기

판; B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포되는 프라이머 조성물; C) 상기 제1 코팅의 상부에 도포되는 실러 조성물; 및 D) 상기 실러 조성물의 상부에 도포되는 하나 이상의 탑코트를 포함하고; 이때 상기 실러 조성물은 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하되, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0107] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

[0108] i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0109] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0110] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분;

[0111] 및 선택적으로

[0112] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0113] 를 포함한다.

[0114] 제2 태양에서는, 상기 제1 태양에 따른 다층-코팅된 기판이 제공되되, 이때 상기 프라이머 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0115] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

[0116] i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0117] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0118] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및 선택적으로

[0119] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0120] 를 포함한다.

[0121] 제3 태양에서는, 상기 제2 태양에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 프라이머 조성물이 2개 이하의 코트로 도포되고 50 내지 150 ㎛의 건조 필름 두께를 나타낸다.

[0122] 제4 태양에서는, 상기 태양들 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물의 제1 성분은 안료 및 i)의 중합체성 우레탄-쉘 입자의 수성 분산물을 포함하되, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 1) n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상; 및, 선택적으로, 2) 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다.

[0123] 제5 태양에서는, 상기 제1 내지 제3 태양 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 실러 조성물의 제1 성분이, 안료 및 ii)의 중합체성 아크릴-쉘 입자의 수성 분산물을 포함하되, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어가 1) n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상; 및, 선택적으로, 2) 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고; 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레

이트, 카프로락톤의 히드록시 작용성 부가물, 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴아미드, 다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 및 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다.

[0124] 제6 태양에서는, 상기 태양들 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 실러 조성물이 2개 이하의 코트로 도포되고 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타낸다.

[0125] 제7 태양에서는, 상기 태양들 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 실러 조성물이 60℃ 미만의 온도에서 경화성이다.

[0126] 제8 태양에서는, 상기 태양들 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 실러 조성물이 추가적으로, 수-분산성 아크릴 중합체 c)를 아크릴 중합체의 수성 유제의 형태로 포함하되, 상기 아크릴 중합체가 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 및 아크릴산과 글리시딜 에스터의 반응 생성물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조된다.

[0127] 제9 태양에서는, 상기 제8 태양에 따른 다층-코팅된 기판에서, 아크릴 중합체의 수성 유제의 적어도 일부분이 안료를 위한 연마 비히클로서 사용된다.

[0128] 제10 태양에서는, 본 발명에 의해 A) 기판; B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포되는 프라이머 조성물; C) 제1 코팅의 상부에 도포되는 실러 조성물; 및 D) 상기 실러 조성물의 상부에 도포되는 하나 이상의 탑코트를 포함하는 다층-코팅된 기판이 제공되며, 이때 상기 프라이머 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하되, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0129] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

[0130] i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0131] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0132] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분; 및 선택적으로

[0133] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0134] 를 포함한다.

[0135] 제11 태양에서는, 상기 제10 태양에 따라 다층-코팅된 기판이 제공되되, 이때 상기 실러 조성물이 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0136] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분;

[0137] i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0138] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0139] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분;

[0140] 및 선택적으로

[0141] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0142] 를 포함한다.

[0143] 제12 태양에서는, 상기 제11 태양에 따른 다층-코팅된 기판에서, 실러 조성물은 2개 코트 이하로 도포되고 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타낸다.

[0144] 제13 태양에서는, 상기 제10 내지 제12 태양 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 프라이머 조성물이 2개 코트 이하로 도포되고 50 내지 150 ㎛의 건조 필름 두께를 나타낸다.

[0145] 제14 태양에서는, 상기 제10 내지 제13 태양 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 프라이머 조성물의 제1 성분은 안료 및 i)의 중합체성 우레탄-쉘 입자의 수성 분산물을 포함하고, 이때 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 1) n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상; 및, 선택적으로, 2) 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다.

[0146] 제15 태양에서는, 상기 제10 내지 제14 태양 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 프라이머 조성물이 60℃ 미만의 온도에서 경화성이다.

[0147] 제16 태양에서는, 상기 제10 내지 제15 태양 중 어느 하나에 따른 다층-코팅된 기판에서, 상기 프라이머 조성물이 추가적으로 수-분산성 아크릴 중합체 c)를 아크릴 중합체의 수성 유제의 형태로 포함하되, 상기 아크릴 중합체는 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 및 아크릴산과 글리시딜 에스터의 반응 생성물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조된다.

[0148] 제17 태양에서는, 상기 제16 태양에 따른 다층-코팅된 기판에서, 아크릴 중합체의 수성 유제의 적어도 일부분이 안료를 위한 연마 비히클로서 사용된다.

[0149] 제18 태양에서는, 본 발명에 의해, A) 기판; B) 제1 코팅을 형성하는, 상기 기판의 표면에 직접 도포되는 프라이머 또는 실러 조성물을 포함하는 제1 조성물; 및 C) 제1 코팅의 상부에 도포되는 하나 이상의 탑코트를 포함하는 다층-코팅된 기판이 제공되며; 이때 상기 제1 조성물은 수계 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고, 상기 수계 경화성 필름-형성 조성물은

[0150] a) 안료 및 하기 i) 또는 ii)의 수성 분산물을 포함하는 제1 성분:

[0151] i) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 우레탄-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 우레탄-쉘 입자의 쉘은 폴리우레탄 또는 폴리우레탄-우레아 중합체를 포함하는, 중합체성 우레탄-쉘 입자; 또는

[0152] ii) 코어-쉘 형태를 갖고 히드록실 작용기를 갖는 중합체성 아크릴-쉘 입자로서, 이때 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 코어는 소수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되고, 상기 중합체성 아크릴-쉘 입자의 쉘은 친수성 에틸렌형-불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조되는, 중합체성 아크릴-쉘 입자;

[0153] b) 폴리이소시아네이트 가교제를 포함하는 제2 성분;

[0154] 및 선택적으로

[0155] c) 히드록실 작용성, 수-분산성 아크릴 중합체

[0156] 를 포함하고, 이때

[0157] 상기 제1 조성물이 프라이머 조성물을 포함하는 경우, 상기 제1 코팅은 2개 이하의 코트로 도포되고 50 내지 150 ㎛의 건조 필름 두께를 나타내고,

[0158] 상기 제1 조성물이 실러 조성물을 포함하는 경우, 상기 제1 코팅은 2개 이하의 코트로 도포되고 20 내지 50 ㎛의 건조 필름 두께를 나타낸다.

[0159] 하기 실시예들은 본 발명의 변형을 나타내기 위한 것이며, 어떤 방향으로도 본 발명을 제한하도록 이해되어서는 안된다. 달리 지시되지 않은 한, 모든 부(parts)는 중량부이다.

[0160] 실시예

[0161] **실시예 A**

[0162] 우레탄 분산물의 제조에 사용되는 폴리에스터다이올을 하기와 같이 제조하였다:

[0163] 교반기, 기체 주입구(inlet), 패킹된 컬럼, 온도계, 및 응축기가 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에, 2478 g의 1,6-헥산다이올, 1456 g의 네오펜틸 글리콜, 1533 g의 아디프산, 2324 g의 이소프탈산, 343 g의 말레산 무수물, 7.2 g의 부틸주석산(butylstannoic acid) 및 7.2 g의 트라이페닐 포스파이트를 첨가하였다. 반응 혼합물을 비활성 N_2 분위기 하에서 단계적으로 230℃의 최대 온도로 가열하였고, 이때 헤드(head) 온도가 100℃를 초과하지 않도록 하였다. 산가(acid value)가 10에 도달한 때에, 상기 플라스크에 딘 스타크 트랩(Dean Stark trap)을 장착하고 100 g의 톨루엔을 첨가하여 최종량의 물의 제거를 용이하게 하였다. 잔여 산가가 2 미만일 때까지 반응을 유지하고, 이후 반응물을 180℃로 식히고 30분 동안 진공을 인가하였다. 생성된 점성(viscous) 수지는 99%의 고체, Z1의 부틸 글리콜 중의 80% 고체에서의 점도(가드너-홀트), 및 110의 이론적 OH 값을 가졌다.

[0164] **실시예 B**

[0165] 우레탄-쉘 입자의 제조에 사용되는 우레탄 분산물을 하기와 같이 제조하였다:

[0166] 교반기, 기체 주입관, 부가 깔때기, 온도계, 및 응축기가 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에, 120.6 g의 다이메틸올프로피온산, 616.2 g의 실시예 A의 폴리에스터다이올, 1.5 g의 트라이페닐포스파이트, 1.9 g의 이온올(ionol), 1.5 g의 다이부틸틴 딜라우레이트를 첨가하였다. 반응 혼합물을 30분 동안 80℃로 가열하여 다이메틸올프로피온산을 용해하였다. 이후, 613.5 g의 부틸 메타크릴레이트를 첨가하고 혼합물을 50℃로 식히고, 공기 분위기 하에 유지하였다. 이후, 466.2 g의 이소포론 다이이소시아네이트를 부가 깔때기를 통해 20분에 걸쳐 첨가하고, 이때 온도가 70℃를 초과하지 않도록 하였다. 이후, 30 g의 부틸 메타크릴레이트로 상기 부가 깔때기를 세척하고, 혼합물을 100℃로 가열하였다. NCO 값이 정지될 때까지 100℃에서 2 내지 3시간 동안 반응을 유지하였다. 이후, 160.8 g의 트라이메틸올 프로판 및 81.6 g의 펜타에리스리톨을 첨가하고, 1시간 동안 반응을 유지하였다. 이 시간 후에, 적외선 분석은 이소시아네이트의 완전한 소모를 나타냈다. 용액을 90℃로 식히고, 145 g의 부틸글리콜 및 48.1 g의 다이메틸 에탄올아민을 첨가하고, 10분 동안 교반하였다. 상기 용액 중 1923 g을, 공기 분위기 하에서, 4-목 둥근바닥 플라스크에서 30℃로 예비가열된 2176 g의 탈이온수 내로 분산시켰다. 생성되는 작은 입자 크기의 수계 분산물은 31.5%의 고체 농도, 228 cps의 점도, 6.7의 pH 값, 및 약 50 nm의 입자 크기를 가졌다.

[0167] **실시예 C**

[0168] 우레탄-쉘 입자의 분산물을 하기와 같이 제조하였다:

[0169] 교반기, N_2 살포용 기체 주입구, 온도계, 및 응축기가 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에, 2750 g의 실시예 B의 우레탄 분산물, 410 g의 탈이온수, 74.3 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 11 g의 부틸 메타크릴레이트, 222.8 g의 스티렌, 및 165 g의 히드록시에틸 메타크릴레이트를 첨가하였다. 용액을 35℃로 가열하고 30분 동안 N_2를 살포하여 용존 산소를 제거하였다. 이후, 25 g의 탈이온수 중의 0.0033 g의 황산 제1철 암모늄 용액을 첨가하고, 그 다음 75 g의 탈이온수 중의 3.18 g의 이소아스코르브산, 3.21 g의 다이메틸 에탄올아민의 용액을 첨가하였다. 용액을 5분 동안 교반하고, 120 g의 탈이온수에 희석된 14.5 g의 35% 과산화수소수의 용액의 약 80%를 약 5분에 걸쳐 첨가하였다. 68℃의 최대 온도를 갖는 급속 발열이 뒤따랐다. 이후, 30분 동안 65℃에서 반응을 유지하고, 이후 30℃로 냉각하였다. 상기 과산화수소 용액의 나머지를 2 내지 3분 동안 첨가하였다. 35 g의 탈이온수 중의 17.8 g의 다이메틸 에탄올아민의 용액을 첨가하였다. 거의 투명한 분산물은 43%의 고체 함량, 290 cps의 점도, 7.5의 pH 값, 및 약 60 nm의 입자 크기를 가졌다.

[0170] **실시예 D**

[0171] 우레탄-쉘 입자의 분산물을 하기와 같이 제조하였다:

[0172] 교반기, N_2 살포용 기체 주입구, 온도계, 및 응축기가 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에, 500 g의 실시예 B의 우레탄 분산물, 95 g의 탈이온수, 22.5 g의 부틸 아크릴레이트, 7.5 g의 부틸 메타크릴레이트, 56.2 g의 스티렌, 및 75 g의 히드록시프로필 메타크릴레이트를 첨가하였다. 이후, 20 g의 탈이온수 중의 0.7 g의 메르캅토프로피온산, 0.6 g의 다이메틸 에탄올아민의 수용액을 첨가하였다. 용액을 35℃로 가열하고 30분 동안 N_2를 살포하여 용존 산소를 제거하였다. 이후, 15 g의 탈이온수 중의 0.43 g의 루퍼록스(LUPEROX) TBH70x(t-부틸 하이드로퍼옥사이드)의 용액을 첨가하였다. 이후, 50 g의 탈이온수 중의 0.0069 g 황산 제1철 암모늄, 0.43 g의 메타중아황산나트륨 및 0.21 g의 다이메틸 에탄올아민의 용액을 약 5분에 걸쳐 첨가하여 중합을 개시하였다. 70

℃의 최대 온도를 갖는 급속 발열이 뒤따랐다. 이후, 30분 동안 65℃에서 반응을 유지하고, 이후 30℃로 냉각하였다. 5 g의 탈이온수 중의 2.5 g의 다이메틸 에탄올아민의 용액을 첨가하였다. 거의 투명한 분산물은 44%의 고체 함량, 224 cps의 점도, 8.2의 pH 값을 가졌다.

[0173] **실시예 E**

[0174] 수계 경화성 필름-형성 조성물에 성분 c)로서 사용하기 위한 아크릴 분산물을 하기와 같이 제조하였다:

[0175] 교반기, N_2 살포용 기체 주입구, 온도계, 및 응축기가 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에, 289 g의 카듀라(Cardura) E 및 190 g의 다우안올(DOWANOL) PM을 첨가하고, 혼합물을 가열 환류(약 135℃)하였다. 하나의 부가 깔때기에, 80 g의 t-부틸 퍼아세테이트(루퍼록스(LUPEROX) 7M50) 및 40 g의 다우안올 PM을, 제2 부가 깔때기에는 238 g의 부틸 아크릴레이트, 190.4 g의 메틸 메타크릴레이트, 428.4 g의 스티렌, 375.7 g의 히드록시에틸 메타크릴레이트, 및 86.7 g의 아크릴산을 첨가하였다. 상기 개시제 용액은 총 4시간에 걸쳐 첨가하였고, 단량체 첨가물은 총 3시간에 걸쳐 첨가하였다(중단되지 않음 - 하기 참조). 개시제 및 단량체 첨가 둘다를 시작하였다. 40분 후에, 단량체 첨가를 중단하고, 추가적인 30.6 g의 아크릴산 및 5 g의 다우안올 PM을 첨가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 단량체 첨가를 재시작하였다(50분). 추가 30분 후(총 80분), 단량체 첨가를 중단하고, 30.6 g의 아크릴산 및 5 g의 다우안올 PM을 첨가하고 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 단량체 첨가를 재시작하였다(90분). 추가 40분 후, 단량체 첨가를 중단하고, 30.6 g의 아크릴산 및 5 g의 다우안올 PM을 첨가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 단량체 첨가를 재시작하고(140분), 40분 후에 단량체 첨가를 완료하였다. 둘다의 첨가를 완료한 후, 반응을 1.5 시간 동안 유지하였다. 이후 수지를 90℃로 식히고, 이어서 90.8 g의 DMEA를 첨가하였다. 이후, 상기 아크릴 1845 g을, 70℃로 예비가열된 2185 g의 탈이온수에 분산시킴으로써 미세 입자 크기 분산물을 생성하였다. 최종 분산물은 40%의 고체 함량, 700 cps의 점도, 7.5의 pH 값 및 약 90 nm의 입자 크기를 가졌다.

[0176] **실시예 F**

[0177] 아크릴-쉘 입자의 제조에 사용되는 초분지형(hyperbranched) 아크릴 중합체를 하기와 같이 제조하였다:

[0178] 내부 냉각 코일을 갖는, 300 cm^3의 전기-가열형 연속 교반 탱크 반응기에 부틸 글리콜를 채우고, 온도를 210℃로 조절하였다. 하기 부하물을, 100 mL/분의 속도로 반응기에 부하하였다 - 1600 g의 메틸 메타크릴레이트, 1460 g의 부틸 아크릴레이트, 400 g의 히드록시에틸 메타크릴레이트, 400 g의 아크릴산 및 140 g의 알릴 메타크릴레이트, 320 g의 부틸 글리콜, 및 160 g의 다이3차 부틸 퍼옥사이드(100 mL/분의 속도). 반응기 체류 시간은 약 3분이었다. 반응기는, 400 내지 600 psi의 압력에서 체적 분석적으로 채워진 상태를 유지하고 온도는 약 210℃로 일정하게 유지하였다. 반응기 유출물을, 압력 방출 밸브를 갖춘 3000 cm^3의 연속적 교반 탱크 반응기로 배출하고, 170℃로 조절하였다. 이후, 체이스(chase) 개시제 용액을 상기 탱크 반응기의 내용물에 3 mL/분의 속도로 첨가하였다. 이 체이스 용액의 조성은 80 g의 부틸 그리콜 및 40 g의 다이-3차부틸 퍼옥사이드였다. 생성물의 약 1500 g가 제2 반응기에서 수집된 때에, 출구 밸브를 열고, 물질을 수집 용기로, 일정한 채움 정도를 유지하는 속도(20분의 체류시간을 갖게 함)로 투여하였다. 생성된 초분지형 아크릴 중합체는 87.5%의 고체 함량, 65의 산가, 1870의 수평균 분자량 및 18000의 중량평균 분자량을 가졌다.

[0179] **실시예 G**

[0180] 아크릴-쉘 입자의 분산물을 하기와 같이 제조하였다:

[0181] 교반기, N_2 살포용 기체 주입구, 온도계, 및 응축기가 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에, 527 g의 실시예 F, 47 g의 다이메틸 에탄올아민, 및 50℃로 예비가열된 1914 g의 탈이온수를 첨가하였다. 용액을 50℃에서 유지하고 30분 동안 N_2를 살포하여 용존 산소를 제거하였다. 20 g의 탈이온수 중의 3.46 g의 아스코르브산 및 5.2 g의 다이메틸 에탄올아민의 용액을 첨가하고, 이어서 4 g의 탈이온수 중의 0.027 g의 황산암모늄 제1철의 용액을 첨가하였다. 제1 부가 깔때기에서는 114 g의 탈이온수 중의 6 g의 t-부틸 하이드로퍼옥사이드(루퍼록스 TBH70X)를 첨가하였다. 별도의 부가 깔때기에서는 316.8 g의 부틸 아크릴레이트, 316.8 g의 메틸 메타크릴레이트, 316.8 g의 스티렌, 및 158.3 g의 히드록시에틸 메타크릴레이트를 첨가하였다. 이후, 개시제 및 단량체 용액을 2.5시간에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 첨가를 완료한 후에, 중합체를 50℃에서 1시간 동안 유지하였다. 이후, 10 g의 탈이온수 중의 11.7 g의 다이메틸 에탄올아민의 용액을 첨가하였다. 최종 분산물은 42.5%의 고체 함량, 170 cps의 점도, 7.8의 pH 값, 및 75 nm의 입자 크기를 가졌다.

[0182] **실러**:

[0183] 우레탄 아크릴레이트 실러 코팅을, 우선 하기 성분들로 제조된 연마 페이스트(실시예 H 및 I)를 제조함으로써 제조하였다. 연마 페이스트의 결합제 부분은 실시예 C의 우레탄-쉘 입자 또는 실시예 E의 아크릴 분산물로 이루어질 수 있다.

표 1

[0184] 폴리우레탄 아크릴레이트 실러 코팅용 연마 페이스트

		실시예 H	실시예 I
부하물	성분명	중량 (g)	중량 (g)
1(a)	실시예 C의 우레탄-쉘 입자	833	---
1(b)	실시예 E의 아크릴 분산물	---	527
2	디스퍼빅(DISPERBYK) 024[1]	16	10
3	디스펙스(Dispex)® 울트라(Ultra) PA 4550[2]	21	13
4	설피놀(SULFYNOL) 104E[3]	25	16
5	카본 블랙	25	15
6	이산화티타늄	546	343
7	황산 바륨	614	390
8	활석(talc)	437	277
9	탄산칼슘	240	152
10	탈이온수	94	142
11	10 DMEA/90 탈이온수	53	30
12	탈이온수	287	121

[0185] [1] 비와이케이(BYK)로부터 입수가능

[0186] [2] 바스프(BASF)로부터 입수가능

[0187] [3] 에어 프로덕츠(Air Products)로부터 입수가능

[0188] 부하물 1 내지 10의 성분들을 먼저, 고속 카울스(Cowles) 혼합기로 30분 동안 분산시켰다. 부하물 11을 첨가하고 교반을 30분 동안 계속하였다. 부하물 12를 첨가하고, 7 헤그맨(Hegman)이 달성될 때까지 호크마이어(Hockmeyer) 미세 연마기(Micro Mill)에서 혼합물을 배스킷 연마하였다.

[0189] 본 발명의 실러 코팅 조성물을 하기와 같이 제조하였다:

표 2

[0190] 폴리우레탄 아크릴레이트 실러 코팅 조성물

		실시예 J	실시예 K
부하물	성분명	중량 (g)	중량 (g)
1(a)	실시예 H의 연마 페이스트	375	---
1(b)	실시예 I의 연마 페이스트	---	367
2	실시예 C의 우레탄-쉘 입자	254	244
4	EHW8224 경화제(hardener)[1]	97	103
5	T494 환원제[2]	73	88

[0191] [1] 피피지 인더스트리즈(PPG Industries)로부터 입수가능한 수-환원성 이소시아네이트

[0192] [2] 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한 수계 환원제

[0193] 최종 페인트는 도포시 53%의 고체 함량 및 20초 #4 DIN 컵의 상온 점도를 가졌다.

[0194] 주위 조건에서, 실시예 J 및 실시예 K의 실러 코팅 조성물을 그레이 코일(gray coil) 코팅 위의 24" × 34" × 0.04"의 알루미늄 도어스킨(door skin) 패널 상에 분사-도포하였다. 기판 패널은 오하이오주 웨스트레이크 소재의 Q-랩으로부터 얻었다. 먼저 상기 그레이 코일 코팅에 스카치-브라이트(Scotch-Brite) 닦는 스펀지를 사용하여 흠집을 냈다. 코팅 조성물을 1-코트로 도포하고, 이후 강제 공기 나이프(forced air knife)로 송풍 건조하였다. 건조 필름 두께는 25 내지 33 ㎛였다. 대조군 코팅은, 피피지 인더스트리즈로부터 ECS25로 상업적으로 입수가능한 용매계 재처리(Refinish) 실러였다. 이를 1-코트로 도포하고, 주위 조건에서 플래시시켜 광택성에서 무광으로 되도록 하였다. 필름 두께는 약 25 내지 28 ㎛였다. 모든 코팅의 필름 두께는, 피셔 테크놀로지 인코포레이티드로부터 입수가능한, FD13H 탐침을 갖춘 듀얼스코프 FMP40C를 사용하여 제조업체의 지침에 따라 측정되었다.

[0195] 상기 실러 코팅을, 닙-제거(de-nibbing)로 불리는 바디-샵(body-shop) 공정을 통해, 공기-건조 능력에 대하여 시험하였다. 실러 상의 닙-제거는, 제거되어야 하는 먼지 또는 다른 아주 작은 입자(닙)가 있는 경우, 베이스코트의 도포 이전에 수행된다. 이는 손에 의한 아주 약한 샌딩이다. 코팅이 무광 마감된 지 10분 후에, 쓰리엠(3M)으로부터 입수가능한 800 그릿(grit) 사포로 실러 상의 닙-제거를 수행하였다. 코팅이 끈적거리지 않고, 사포가 드래그되지 않고, 사포 아래에 분말이 생성되는 경우에, 닙-제거는 통과한 것으로 여겨진다. 또한, 실러 코팅의 경도(hardness)는 ASTM D4366을 사용하여 쾨니히(Konig) 진자 경도계를 통해 측정될 수 있다.

[0196] 약 30분 후, 실러 코팅 위에 탑코트를 코팅하였다. 탑코트의 제1 층은, 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한, T409 베이스코트였으며, 이는 도어스킨 패널에 2-코트로 도포되고 각 코팅 후에 강제-공기 건조되었다. 총 건조 필름 두께는 4 내지 6 ㎛였다. 이후, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 DC2000으로 상업적으로 입수가능한 2K 재처리 투명 코트를, 코트 사이에 플래시를 수행하면서 2-코트로 상기 코팅된 패널 상에 도포하였다. 투명 코팅된 패널을 밤새 플래시시켰다. 건조 필름 두께는 약 50 ㎛였다.

[0197] 코팅 스택의 외관을 비와이케이-웨이브스캔(WAVESCAN)으로 측정하고, DOI/du/Wa/Wb/Wc/Wd로 결과를 보고하였다. Wa 측정치는 단파장 구조(0.01 내지 0.3 mm), Wc는 중간 파장(1 내지 3 mm), 및 We는 장파장 구조(10 내지 30 mm)에 관한 것이다. 평탄도(smoothness)는 자동차 코팅에 있어서 특히 중요한 특성이며, 코팅 스택의 모든 층의 상대적인 거칠기에 의존할 수 있다. 낮은 du 및 W 값 및 높은 DOI 값이 보다 평탄한 필름을 나타낸다.

표 3

[0198] 닙-제거 평가 및 외관 값

	닙-제거	DOI	du	Wa	Wb	Wc	Wd
실시예J	통과	87.9	6.4	25.2	39.5	28	35.2
실시예 K	통과	88.9	6.8	25.1	35.6	24.2	26.8
대조군 ECS25	통과	85	3.1	19.1	49.9	40.6	34.4

[0199] 하기 성분들로 만든 연마 페이스트(실시예 L)를 먼저 제조함으로써 아크릴 실러 코팅을 제조하였다. 연마 페이스트의 결합제 부분은 실시예 E의 아크릴 분산물로 이루어질 수 있다.

표 4

[0200] 아크릴 실러 코팅용 연마 페이스트

		실시예 L
부하물	성분명	중량 (g)
1	실시예 E의 아크릴 분산물	490
2	디스퍼빅 024[1]	9
3	디스퍽스® 울트라 PA 4550[2]	12
4	서피놀 104E[3]	15
5	카본 블랙	5
6	이산화티타늄	321
7	황산 바륨	361

8	활석	257
9	탄산칼슘	141
10	탈이온수	131
11(a) 11(b)	10 DMEA/90 탈이온수 5 DMEA/95 탈이온수	--- 57
12	탈이온수	131

[0201] [1] 비와이케이로부터 입수가능

[0202] [2] 바스프로부터 입수가능

[0203] [3] 에어 프로덕츠로부터 입수가능

[0204] 부하물 1 내지 10의 성분들을 먼저, 고속 카울스 혼합기로 30분 동안 분산시켰다. 부하물 11(a) 및/또는 11(b)를 첨가하고 교반을 30분 동안 계속하였다. 부하물 12를 첨가하고, 7 헤그맨이 달성될 때까지 호크마이어 미세 연마기에서 혼합물을 연마하였다.

[0205] 본 발명의 실러 코팅 조성물을 하기와 같이 제조하였다:

표 5

[0206] 아크릴 실러 코팅 조성물

		실시예 M
부하물	성분명	중량 (g)
1	실시예 L의 연마 페이스트	63
2	실시예 G의 아크릴-쉘 입자	47
3	EHW8224 경화제[1]	13
4	T494 환원제[2]	8

[0207] [1] 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한 수-환원성 이소시아네이트

[0208] [2] 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한 수계 환원제

[0209] 최종 페인트는, 53%의 고체 함량 및 900 rpm에서 브룩필드(Brookfield) CAP 2000 스핀들 #1 상에서 34 cPs의 도포 점도를 가졌다. 주위 조건에서, 실시예 M의 실러 코팅 조성물을 그레이 전착(gray electrodeposition) 코팅으로 12" × 4" × 0.032"의 강철 패널 상에 분사-도포하였다. 기판 패널은 미시간주 힐스데일 소재의 ACT 래보러토리즈 인코포레이티드 엘엘씨로부터 얻었다. 코팅 조성물을 1-코트로 도포하고, 이후 강제 공기 나이프로 불어 건조하였다. 건조 필름 두께는 28 내지 38 ㎛였다. 대조군 코팅은, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 ECS25로 상업적으로 입수가능한 재처리 용매계 실러였다. 이를 2-코트로 도포하고, 주위 조건에서 광택성에서 무광으로 플래시시켰다. 필름 두께는 약 40 내지 45 ㎛였다.

[0210] 약 30분 후에, 실러 코팅 위에 탑코트를 코팅하였다. 탑코트의 제1 층은, 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한, T409 베이스코트였으며, 이는 패널에 2-코트로 도포되고 각 코팅 후에 강제-공기 건조되었다. 건조 필름 두께는 4 내지 6 ㎛였다. 이후, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 DC2000으로 상업적으로 입수가능한 2K 재처리 투명 코트를, 코트들 사이에 플래시를 수행하면서 2-코트로 상기 코팅된 패널 상에 도포하였다. 투명 코팅된 패널을 밤 사이에 플래시하도록 하였다. 건조 필름 두께는 약 57 내지 60 ㎛였다.

[0211] 표 6에 경도 및 외관 시험의 결과를 나열하였다.

표 6

[0212] 아크릴 실러 쾨니히 경도 및 코팅 스택의 외관

	쾨니히 (초)	du	Wa	Wb	Wc	Wd	We
실시예 M	94	3.5	12.2	30.1	18.4	30.3	13.5

대조군 ECS25	64	1.5	11.1	26.0	14.3	20.5	13.1

[0213] 표 3 및 6에 나타난 데이터로부터, 본 발명의 실러 제형은 재처리 리페어 공정에서 용매계 대조군에 필적하거나 초과하는데 요구되는 건조 속도뿐만 아니라 외관을 가진다고 결론지을 수 있다.

[0214] **프라이머:**

[0215] 먼저, 하기 성분들로 만든 연마 페이스트(실시예 N)를 제조함으로써 프라이머 코팅을 제조하였다. 연마 페이스트의 결합제 부분은 실시예 D의 우레탄-쉘 입자의 분산물로 이루어질 수 있다.

표 7

[0216] 우레탄 아크릴레이트 프라이머 코팅용 연마 페이스트

		실시예 N
부하물	성분명	중량 (g)
1	실시예 D의 우레탄-쉘 입자	741
2	디스퍼빅 024[1]	16
3	디스퐥스® 울트라 PA 4550[2]	21
4	서피놀 104E[3]	25
5	카본블랙	23
6	이산화티타늄	524
7	황산 바륨	607
8	활석	432
9	탄산칼슘	238
10	탈이온수	323
11	10 DMEA/90 탈이온수	53
12	탈이온수	323

[0217] [1] 비와이케이로부터 입수가능

[0218] [2] EFKA로부터 입수가능

[0219] [3] 에어 프로덕츠로부터 입수가능

[0220] 부하물 1 내지 10의 성분들을 먼저, 고속 카울스 혼합기로 30분 동안 분산시켰다. 부하물 11을 첨가하고 교반을 30분 동안 계속하였다. 부하물 12를 첨가하고, 7 헤그맨이 달성될 때까지 호크마이어 미세 연마기에서 혼합물을 연마하였다.

[0221] 본 발명의 프라이머 코팅 조성물을 하기와 같이 제조하였다:

표 8

[0222] 프라이머 코팅 조성물

		실시예 O	실시예 P	실시예 Q
부하물	성분명	중량 (g)	중량 (g)	중량 (g)
1	실시예 N의 연마 페이스트	122	122	122
2	실시예 D의 우레탄-쉘 입자	77	77	77
4	EHW8224 경화제[1]	28	28	28
5	T494 환원제[2]	9	17	28
% 고체		52	55	57

점도	(cPs)	32	40	55

[0223] [1] 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한 수-환원성 이소시아네이트

[0224] [2] 피피지 인더스트리즈로부터 입수가능한 수계 환원제

[0225] **웨지(Wedge) 패널**

[0226] 일-성분 수계 프라이머에 대해 기상조건의 함수로, 새그(sag) 저항 특성을 시험하였다. 대조군은 PPG 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 상업적으로 입수가능한 프라이머 EPW115였다. 표 8에서와 동일한 T494 환원제를 사용하여 5, 10 및 15 중량%로 환원시켰다. 본 발명의 프라이머 코팅 조성물 및 대조군을 2개의 대기 조건 하에서, 17개의 균등하게 이격된 천공 구멍을 갖는, 아연 포스페이트 예비처리된 4" × 18" × 0.026"의 강철 패널(새그 패널) 상에 분사-도포하였다. 상기 새그 패널은 미시간주 힐스데일 소재의 ACT 래보러토리즈 인코포레이티드 엘엘씨로부터 얻었다. 이 새그 패널들을 사용하여, 코팅의 웨지를 분사-도포함으로써 코팅의 새그 저항 능력을 측정하였다. 상기 웨지는, 패널의 하부에서 시작하여 더 천천히 이동시키고 도포가 상부를 향해 계속됨에 따라 더 빨라지게 함으로써 형성하였다. 이는, 하부에 가장 두꺼운 필름 두께 영역 및 상부에 더 낮은 필름 두께를 형성한다. 주위 조건에서 5분 동안 코팅을 수직으로 플래시하도록 하고, 이후 60℃에서 30분 동안 베이킹하였다. 새그에 대하여, 패널의 홀 주변에서 코팅을 평가하였다. 홀 주변의 새그 영역 부근에서 건조 필름 두께를 측정하였다. 이 방법에 의해, 새그가 나타나는 최소 건조 필름 두께를 기록하였다.

표 9

[0227] 새그에서의 DFT (㎛)

도포 조건	점도	실험군 (실시예 O, P, Q)	EPW 115
	낮음	13	10
65 °F	중간	22	11
80% RH	높음	39	15
77 °F	낮음	41	24
24% RH	중간	69	23
	높음	74	33

[0228] **프라이머 도포**

[0229] 주위 조건에서 실시예 P의 프라이머 코팅 조성물을 그레이 전착 코팅으로 12" × 4" × 0.032"의 강철 패널 상에 분사-도포하였다. 상기 기판 패널은 미시간주 힐스데일 소재의 ACT 래보러토리즈 인코포레이티드 엘엘씨로부터 얻었다. 대조군 코팅은, 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 D839로 상업적으로 입수가능한 재처리 용매계 프라이머였다. 코팅 조성물을 2-코트로 도포하면서 사이에 5분의 주위 플래시를 주고, 이어서 60℃에서 30분 동안 베이킹하였다.

[0230] 상기 프라이머 코팅을, ASTM D4366 및 샌딩에 대한 반응의 평가를 통해 쾨니히 경도에 대하여 시험하였다. 베이킹 공정 후에 프라이머를 매우 빨리 샌딩할 수 있는 것이 바디 샵 생산에 있어서 중요하다. 전형적으로는, 바디 샵은 프라이머를 샌딩하여 표면 상의 불순물을 제거할뿐만 아니라 후속 층의 접착력에 대한 물리적인 링크를 형성할 것이다. 코팅을 오븐으로부터 꺼낸 지 5분 이내에, 허칭스 엠에프지 캄파니(Hutchings Mfg. Co.)로부터 입수가능한 공기 구동 디스크 샌더(sander)를 사용하여, 쓰리엠으로부터 입수가능한 320 그릿 사포로 본 발명의 프라이머를 샌딩하였다. 코팅이 끈적거리지 않고, 사포가 달라붙지 않고, 사포 아래에 분말이 생성되는 경우에, 샌딩능력은 합격한 것으로 여겨진다.

표 10

[0231] 프라이머 코팅 쾨니히 및 샌딩능력 평가

	쾨니히 (초)	샌딩능력
실시예 P	36	우수

대조군 D839	47	우수

[0232] 표 9 및 10으로부터, 본 발명의 2-성분 프라이머가 매우 넓은 범위의 상대 습도에서 종래의 1-성분 수계 프라이머보다 우수한 새그 저항을 나타냄을 확인할 수 있다. 본 발명의 프라이머는 용매계 대조군과 경도 측면에서 아주 유사하다. 이는 오븐에서 금방 꺼내고 식혔을 때 용매계 대조군과 동등하게 샌딩된다.