



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 33/00 (2006.01)  
C08L 67/00 (2006.01)  
C08G 59/40 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0126820  
(43) 공개일자 2006년12월08일

(21) 출원번호 10-2006-7018735

(22) 출원일자 2006년09월12일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/004347

(87) 국제공개번호 WO 2005/087832

국제출원일자 2005년03월11일

국제공개일자 2005년09월22일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00071260 2004년03월12일 일본(JP)  
JP-P-2004-00144881 2004년05월14일 일본(JP)

(71) 출원인 닛본 페인트 가부시끼가이샤  
일본 531 오사카후 오사카시 기따꾸 오요도기따 2쫐메 1방 2고

(72) 발명자 다나베 히사키  
일본 교토후 야와타시 야와타무사시시바 7-9  
쓰지오카 히데아키  
일본 오사카후 히라카타시 고리가오카 2-10-1-1-801

(74) 대리인 김창세

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 2액형 열경화성 수지 조성물, 도막 형성 방법 및 도장물

(57) 요약

본 발명은 산/에폭시 경화계의 도료의 경화 시간을 크게 감소시키는(특히, 반감시키는) 것과 함께, 기타의 성능(특히, 막 성능)의 추가의 개선을 목적으로 하는 것이다. 본 발명의 2액형 열경화성 수지 조성물은

(a) 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시켜 얻어지는 것으로, 산 무수물기 0.08 내지 5.3mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 500 내지 8,000을 갖는 산 무수물기 함유 아크릴 수지,

(b) 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리에스터 폴리올과 산 무수물기 함유 화합물을 반응시켜 얻어지는 것으로, 카복실기 0.8 내지 6.3mmol/g(고형분), 수평균 분자량 400 내지 3,500 및 중량평균 분자량/수평균 분자량 1.8 이하를 갖는 카복실기 함유 폴리에스터 수지, 및

(c) 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 하이드록실기 및 에폭시기 모두를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시켜 얻어지는 것으로, 하이드록실기 0.08 내지 5.4mmol/g(고형분), 에폭시기 1.2 내지 10.0mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 200 내지 10,000을 갖는, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지를 함유한다.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

(a) 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시켜 얻어지는 것으로, 산 무수물기 0.08 내지 5.3mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 500 내지 8,000을 갖는 산 무수물기 함유 아크릴 수지,

(b) 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리에스터 폴리올과 산 무수물기 함유 화합물을 반응시켜 얻어지는 것으로, 카복실기 0.8 내지 6.3mmol/g(고형분), 수평균 분자량 400 내지 3,500 및 중량평균 분자량/수평균 분자량 1.8 이하를 갖는 카복실기 함유 폴리에스터 수지, 및

(c) 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 하이드록실기 및 에폭시기 모두를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시켜 얻어지는 것으로, 하이드록실기 0.08 내지 5.4mmol/g(고형분), 에폭시기 1.2 내지 10.0mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 200 내지 10,000을 갖는, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지를 함유하는 2액형 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

성분 (a)가 10 내지 70중량%이고, 성분 (b)가 5 내지 70중량%이고, 성분 (c)가 10 내지 80중량%인(단, 중량%는 2액형 열경화성 수지 조성물의 총 고형분 중량을 100%로 한 값이다) 2액형 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

성분 (a) 및 (b)를 제 1 패키지로 하고, 성분 (c)를 제 2 패키지로 하며, 도포 전에, 제 1 패키지에 포함되는 산 무수물기 성분과 제 2 패키지에 포함되는 에폭시기 성분의 당량비가 2/1 내지 1/2가 되도록 제 1 패키지와 제 2 패키지를 혼합하는 2액형 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

제 1 패키지 및 제 2 패키지 중 어느 하나 또는 모두가 (d) 경화 촉매를 함유하는 2액형 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 5.

하도 또는 중도 처리한 기관상에 수계 또는 용제계 베이스 도료를 도포하는 공정;

베이스 도막을 경화시키지 않고 그 위에 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 2액형 열경화성 수지 조성물을 도포하는 공정; 및

가열에 의해 베이스 도막과 2액형 열경화성 수지 조성물을 경화시키는 공정을 포함하는 도막 형성 방법.

## 청구항 6.

제 5 항의 방법으로 얻어지는 도장물.

### 명세서

#### 기술분야

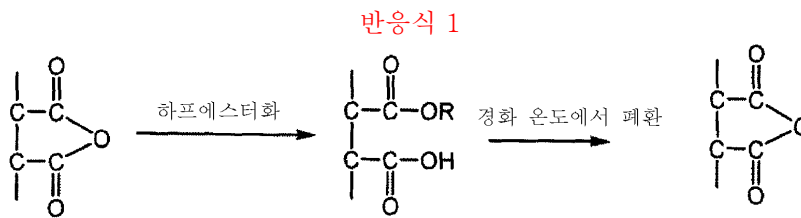
본 발명은 2액형 열경화성 수지 조성물, 이를 사용한 도막 형성 방법 및 도장물에 관한 것이다.

#### 배경기술

자동차 등의 피도물상에는 착색 도막과 그 위에 클리어 도료가 형성되어 있다. 이전에는 이 최외층의 클리어 도료를 위한 바인더 수지로서 하이드록실기 함유 폴리머를 사용하고, 그것을 멜라민 수지 경화제로 경화시키는 것이 일반적이었다. 그러나, 이러한 멜라민 수지를 경화제로서 사용하는 경화 피막은 멜라민 수지의 트리아진 핵에 기인한 것으로 생각되는 내산성이 뒤떨어지는 결점이 있었다. 이 멜라민 수지를 사용하는 멜라민 경화계는 최근 문제가 되고 있는 산성비에 대해 약하여, 대체 기술의 개발이 필요하게 되었다.

이와 같은 내산성이 약한 멜라민 경화계 대신에 개발된 것이 산기와 에폭시기의 반응을 사용하는 산/에폭시 경화계를 사용하는 기술이었다. 산과 에폭시의 반응은, 오래전부터 알려져 있었기 때문에, 많은 선행 기술이 존재한다. 예컨대, 미국 특허 제4,681,811호(특허문헌 1), 미국 특허 제4,816,500호(특허문헌 2) 등이 존재한다.

이와 같은 종래의 기술에 대하여 본 발명자들은 개량을 가하여, 일본 특허3243165호 공보(특허문헌 3), 일본 특허공개 제평8-100149호 공보(특허문헌 4) 등을 중심으로 한 특허군을 완성하여, 현재 많은 자동차 등의 클리어 도료로서 사용되고 있다. 이러한 기술의 근간이 되는 부분은 반응성이 높은 산 무수물기를 하프에스터화하여, 이것을 가열 경화시 폐환시키는 것에 의해 산 무수물기를 재생시키고, 반응 기점으로 하는 경화 기술이었다. 이 반응을 반응식으로 나타내면 하기 반응식 1과 같다.



하프에스터화는 기본적으로 반응성이 높은 산 무수물기를 안정화시키고, 취급이 용이한 1액형의 도료로 하기 위한 것이다. 그러나 최근에 와서, 교토 의정서에도 명시되어 있는 바와 같이, 지구 온난화를 방지하기 위해서 이산화탄소의 배출 규제 또는 자원 절약의 관점에서 도료의 경화시 사용하는 열량도 감소시킬 필요가 생겼다. 자동차 등 도장 라인에 피도물을 일정 속도로 이동시키고 있지만, 가열 경화시에는 100 내지 150m 정도의 길이가 긴 가열로에서 피도물을 이동시키는 방법을 취하고 있다. 열량의 감소는, 알기 쉽게 말하면, 이 가열로의 길이를 단축시키는 것, 특히 절반의 길이로 하는 것을 목표로 생각하고 있다. 이러한 요구는 여러 가지의 기술적 관점에서 달성될 필요가 있지만, 도료로부터 검토하면, 예컨대 경화 시간을 반감시켜 달성할 수 있다.

특허문헌 1: 미국 특허 제4,681,811호

특허문헌 2: 미국 특허 제4,816,500호

특허문헌 3: 일본 특허 3,243,165호

특허문헌 4: 일본 특허공개 제1996-100149호 공보

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 개시

#### 발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명은 지금까지 내산성에서 높은 평가를 받아 온 산/에폭시 경화계의 기술에서 경화 시간을 크게 감소시키는 것(특히, 반감시키는 것)과 함께, 기타의 성능(특히, 막 성능)의 추가의 개선을 목적으로 한다.

#### 과제를 해결하기 위한 수단

즉, 본 발명은

(a) 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시켜 얻어지는 것으로, 산 무수물기 0.08 내지 5.3mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 500 내지 8,000을 갖는 산 무수물기 함유 아크릴 수지,

(b) 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리에스터 폴리올과 산 무수물기 함유 화합물을 반응시켜 얻어지는 것으로, 카복실기 0.8 내지 6.3mmol/g(고형분), 수평균 분자량 400 내지 3,500 및 중량평균 분자량/수평균 분자량 1.8 이하를 갖는 카복실기 함유 폴리에스터 수지, 및

(c) 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 하이드록실기 및 에폭시기 모두를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시켜 얻어지는 것으로, 하이드록실기 0.08 내지 5.4mmol/g(고형분), 에폭시기 1.2 내지 10.0mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 200 내지 10,000을 갖는, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지를 함유하는 2액형 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

상기 조성물에서는, 성분 (a) 및 성분 (b)를 제 1 패키지로 하고, 성분 (c)를 제 2 패키지로 하며, 도포 전에, 제 1 패키지에 포함되는 산 무수물기 성분과 제 2 패키지에 포함되는 에폭시기 성분의 당량비가 2/1 내지 1/2가 되도록 혼합하는 것이 바람직하다.

상기의 제 1 패키지 또는 제 2 패키지 중 어느 하나 또는 모두가 추가로 (d) 경화 촉매를 함유하는 것이 일반적이다.

각 성분의 배합량은, 성분 (a)가 20 내지 60중량%, 성분 (b)가 40 내지 70중량%, 성분 (c)가 3 내지 30중량% 및 성분 (d)가 0.1 내지 5.0중량%인(단, 중량%는 성분 (a) 내지 성분 (d)의 총 고형분 중량을 100%로 한 값이다) 경우가 적합하다.

또한, 본 발명은 하도 또는 중도 처리한 기판상에 수계 또는 용제계 베이스 도료를 도포하는 공정;

베이스 도막을 경화시키지 않고 그 위에 상기 2액형 열경화성 수지 조성물을 도포하는 공정; 및

가열에 의해 베이스 도막과 2액형 열경화성 수지 조성물을 경화시키는 공정을 포함하는 도막 형성 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 방법으로 얻어지는 도장물도 제공한다.

### 발명의 기능

본 발명에서는 결과적으로 보면, 본 발명자들이 개발한 산/에폭시 경화계의 산 무수물기의 하프에스터화를 실시하지 않고, 반응성이 높은 산 무수물기 그대로의 형태로 사용하는 것에 의해 1액형 도료로부터 2액형 도료를 생성한 것이지만, 실제로는 많은 고찰과 고안이 필요하였다. 구체적으로는, 1액형으로 하기 위해서 사용되고 있는 반응성을 약하게 하기 위한 기

술('반응성 저해 기술'로 지칭함, 여기서는, 하프에스터화에 해당함)을 실시하지 않은 것이 경화 속도를 증가시키지만, 자동차용 도막의 경화 시스템에서는 문제가 많았다. 예컨대, 반응성이 높고 너무나 갑자기 반응이 진행되기 때문에, 외관 이상(주름 발생)이 발생하였다. 급격한 반응은 조절이 어렵고 그 밖의 기술을 구사하지 않으면 실제의 도장계에서는 사용할 수 없는 경우도 많다. 또한, 반대로, 반응성 저해 기술을 실시하지 않는 경우, 수지의 조합 및 작용기의 양에 대한 연구 없이는 도막의 막 물성의 관점에서 반응 시간을 충분히 단축할 수 없는 것도 있다. 본 발명에서는, 하프에스터를 실시하지 않으면서 2액형 도료로 한 경우 반응 시간을 조절하기 쉽고, 약 절반 정도의 경화 시간으로 단축하더라도 충분한 막 물성을 가진 도막을 얻는 것이 실험적으로 확인된 것이다. 또한, 놀랍게도 이러한 조성물을 클리어 도료에 사용하여 베이스 도막상에 웨트-온-웨트로 도장하는 경우, 하층의 베이스 도막과 클리어 도막의 혼층을 억제할 수 있고 마무리 도막 외관이 현저히 향상된다. 이는 산 무수물기 함유 아크릴 폴리머(a)가 하프에스터화 처리한 아크릴 폴리머보다 저극성이며, 하층 베이스 도막과 클리어 도막의 혼층이 방지될 수 있는 것으로 생각하고 있다.

### 발명의 효과

본 발명에서는 상술한 바와 같이, 1액형으로부터 2액형으로 바뀌서 취급이 불리하게 되었지만, 지구 규모에서의 환경 파괴를 방지하도록 도료의 경화 시간을 약 절반으로 할 수 있고 가열 경화로에서의 필요한 열량도 거의 절반으로 할 수 있다. 또한, 경화에 필요하게 되는 열량이 절반으로 감소되는 점을 고려하면, 가열 경화로의 라인 길이를 절반으로 할 수 있어, 경화 스페이스도 작고 경화 라인 설계도 용이하게 된다.

### 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

#### 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)

본 발명의 열경화성 수지 조성물에서 사용되는 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)는 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시키는 것에 의해 얻을 수 있고, 1분자중에 평균 2개 이상의 산 무수물기를 갖는 수지인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 2 내지 15개의 산 무수물기를 갖는다. 1분자중에 함유되는 산 무수물기가 2개 미만이면, 도료 조성물의 경화성이 불충분하게 된다. 15개를 초과하면, 단단하고 너무 무르게 되며 내후성이 불충분하게 된다.

또한, 상기 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)중의 산 무수물기의 함량으로서는 0.08 내지 5.3mmol/g(고형분)이 되도록 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 4.5mmol/g(고형분), 특히 바람직하게는 0.8 내지 3.6mmol/g(고형분)이다. 산 무수물기의 함량이 하한 미만인 경우, 경화성이 부족하게 되고, 상한을 초과하면, 얻어지는 도막이 단단하고 너무 무르게 되어 내후성이 불충분하게 된다.

또한, 수평균 분자량은 500 내지 8,000인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 800 내지 6,000, 특히 바람직하게는 1,500 내지 4,000을 갖는 산 무수물기 함유 아크릴 수지이다. 분자량이 하한 미만이면, 경화성이 부족하게 되고, 상한을 초과하면, 수지끼리의 상용성이 저하되어 외관이 저하된다.

이러한 산 무수물기 함유 아크릴 수지는 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 5 내지 80중량%, 및 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머 20 내지 95중량%를 공지된 방법으로 공중합시켜 얻는다. 바람직하게는, 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 10 내지 60중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 40중량%, 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머 40 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 85중량%를 공중합시켜 얻는다. 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 함량이 하한 미만인 경우, 경화성이 부족하게 되고, 상한을 초과하면 얻어지는 도막이 단단하고 너무 무르게 되며 내후성이 불충분하게 된다.

상기 공중합은, 예컨대, 라디칼 중합 개시제로서 아조계 개시제 또는 퍼옥사이드계 개시제를 에틸렌성 불포화 모노머의 합계 100중량부에 대하여 0.5 내지 20중량부의 함량으로 사용하고, 중합 온도 80 내지 200℃, 중합 시간 3 내지 10시간으로 상압 또는 가압하에서 실시할 수 있다. 이때 연쇄이동제나 착색방지제 등을 첨가할 수도 있다.

상기 산 무수물기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 구체예로는 무수이타콘산, 무수말레산, 무수시트라콘산 등을 들 수 있다. 도막의 경화성이 우수하고, 얻어지는 도막의 내산성이 향상되기 때문에 이들을 사용한다.

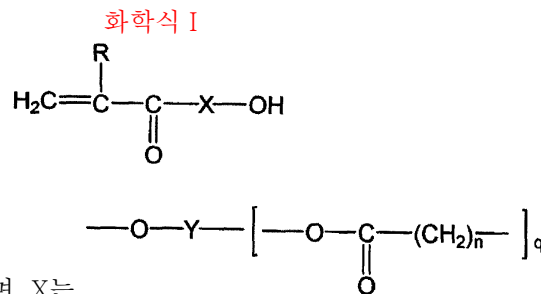
상기 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머는 산 무수물기에 악영향을 주지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 에틸렌성 불포화 결합을 1개 갖는 탄소수 3 내지 15, 특히 3 내지 12의 모노머인 것이 바람직하다. 2종 이상의 에틸렌성 불포화 모노머를 혼합하여 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서 사용하는 것도 가능하다. 이는 수지끼리의 상용성을 향상시키는데 유효하기 때문이다.

또한, 상기 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서, 카복실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머를 사용할 수 있고, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 말레산과 같은 카복실기를 갖는 모노머도 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 이들과 ε-카프로락톤의 부가물(예컨대, 아로닉스(Aronix) M-5300)과 같은 에틸렌성 불포화기와 카복실기 사이에 탄소수 5 내지 20개 정도분의 스페이서 부분을 갖는 장쇄 카복실산 모노머를 사용하면, 도막의 내균형성이 향상되어 바람직하다.

또한, 후술하는 화학식 1로 표시되는 하이드록실기를 갖는 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기 함유 화합물의 부가물을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 산 무수물기 함유 화합물은 실온 내지 150℃, 상압과 같은 통상의 반응 조건에서 하이드록실기와 하프에스터화 반응시키는 것에 의해 카복시 작용성을 제공한다. 여기서는, 탄소수 4 내지 12, 특히 8 내지 10를 갖는 환상(불포화 또는 포화)의 기를 갖는 산 무수물기 함유 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물을 사용하면, 얻어지는 수지의 상용성이 양호하기 때문이다.

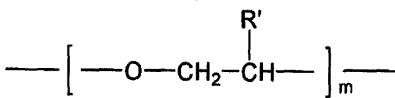
구체적으로는, 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기 함유 화합물을 하이드록실기/산 무수물기의 몰비로 1/0.5 내지 1/1.0, 바람직하게는 1/0.8 내지 1/1.0이 되는 비율의 함량으로 하프에스터화 반응시키는 것에 의해 얻어지는 카복실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머를, 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서 사용할 수 있다. 이 몰비가 1/0.5를 초과하면, 폴리머 점도가 높아져 작업성 불량이다. 1/1.0 미만이면, 과잉의 산 무수물기 함유 화합물이 잔존하게 되어 도막의 내수성이 저하된다.

여기서 사용한 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머의 탄소수는 5 내지 23인 것이 바람직하며, 5 내지 13인 것이 더 바람직하다. 이 쇠 길이가 지나치게 짧으면, 가교점 근방의 가요성이 없어지기 때문에 단단하게 되고, 쇠 길이가 지나치게 길면, 가교점 사이의 분자량이 지나치게 크게 되기 때문이다. 일반적으로는, 하기 화학식 I로 표시되는 구조를 갖는 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머를 들 수 있다:



상기 화학식에서, R은 수소 원자 또는 메틸기이며, X는

로 표시되는 유기 쇠 또는



로 표시되는 유기 쇠이며, 여기서 Y는 탄소수 2 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이며, q는 0 내지 4의 정수이고, R은 수소 원자 또는 메틸기이며, m은 2 내지 50의 정수이다. 구체적으로는 (메트)아크릴산 2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산 2-하이드록시프로필, (메트)아크릴산 2-하이드록시부틸, (메트)아크릴산 4-하이드록시부틸, (메트)아크릴산 6-하이드록시헥실 및 이들 ε-카프로락톤과의 반응물과 같은 화합물, 및 (메트)아크릴산과 대과잉의 다이올(예컨대, 1,4-부테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 폴리에틸렌글라이콜, 폴리프로필렌글라이콜)을 에스터화하는 것에 의해 조제할 수 있는 화합물을 들 수 있다.

이러한 화합물은 시판되고 있고, 예컨대 미쓰비시 가가쿠 가부시킴이사에서 제조한 아크릴산 4-하이드록시부틸 "4HBA" 및 메타크릴산 4-하이드록시부틸 "4HBMA" 등, 다이셀 가가쿠 고교 가부시킴이사에서 제조한 "플라셀(PLACCEL) FM1", "플라셀 FA1" 등을 들 수 있다. 프로필렌 옥사이드계 모노머로서는 니혼 유지 가부시킴이사의 제품 "블레머(BLEMMER) PP-1000"과 "블레머 PP-800"이 있고, 에틸렌 옥사이드계 모노머로서는 "블레머 E-90"이 있다.

여기서 사용하는 산 무수물기 함유 화합물의 구체예로는, 무수프탈산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 4-메틸헥사하이드로무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수숙신산 등을 들 수 있다.

하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 산 무수물기 함유 화합물의 하프에스터화 반응은 통상의 방법에 따라 실온 내지 150℃의 온도에서 실시한다.

그 밖의 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머의 구체예로는, 스타이렌,  $\alpha$ -메틸스타이렌, p-t-부틸스타이렌, (메트)아크릴산 에스터(예컨대, (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 프로필, (메트)아크릴산 n-, i- 및 t-부틸, (메트)아크릴산 2-에틸헥실 및 (메트)아크릴산 라우릴, (메트)아크릴산 사이클로헥실, (메트)아크릴산 아이소보르닐 등), 셀 오일 컴파니, 리미티드에서 제조한 VeoVa-9 및 VeoVa-10 등을 들 수 있다. 카복실기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서 스타이렌 및 스타이렌 유도체를 사용하는 경우, 5 내지 40중량%의 함량으로 사용하는 것이 바람직하다.

산 무수물기 함유 아크릴 수지(a) 성분은 열경화성 수지 조성물중의 총 고형분의 중량을 기준으로 하여 10 내지 70중량%, 바람직하게는 15 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 45중량%의 함량으로 열경화성 수지 조성물에 배합될 수 있다. 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a) 성분의 배합량이 10중량% 미만이면 얻어지는 도막의 내산성이 저하되고, 70중량%를 초과하면 도막이 지나치게 딱딱하게 된다.

#### 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)

본 발명의 열경화성 수지 조성물에 사용되는 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)는 3개 이상의 하이드록실기를 갖는 폴리에스터 폴리올과 산 무수물기 함유 화합물을 하프에스터화 반응시켜 얻는다. 본 명세서에서 '폴리에스터 폴리올'이라는 것은 에스터 결합체를 2개 이상 갖는 다가 알코올을 말한다. 또한, 다가 알코올이라는 것은 하이드록실기를 2개 이상 갖는 알코올을 말한다.

여기서 사용한 폴리에스터 폴리올은 산 무수물기 함유 화합물과 반응시켜 1분자당 2개 이상의 산 작용성 및 하기의 특성을 갖는 카복실기 함유 폴리에스터 수지를 제공한다.

일반적으로, 이러한 폴리에스터 폴리올은 적어도 3개의 하이드록실기를 갖는 탄소수 3 내지 16까지의 저분자량 다가 알코올과 직쇄형 지방족 다이카복실산을 축합시키는 것에 의해 조제된다. 저분자 다가 알코올에 직쇄형 지방족기를 도입함으로써 얻어지는 도막에 가요성이 부여되고, 내충격성이 향상한다.

사용할 수 있는 저분자 다가 알코올로서는, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인, 1,2,4-부테인트라이올, 다이트라이메틸올프로페인, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨, 글리세린 및 이들 혼합물을 들 수 있다.

다이카복실산으로서, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 말레산, 푸마르산 및 이들 혼합물과 같은 2염기산을 들 수 있다. 또한, 무수숙신산, 무수프탈산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 무수힘산(hymic acid), 무수트라이멜리트산, 메틸사이클로헥센트라이카복실산 무수물, 무수피로멜리트산 및 이들 혼합물과 같은 산 무수물기 함유 화합물도 사용할 수 있다.

폴리에스터 폴리올은 보통의 에스터화 반응에 의해 합성된다. 즉, 다가 알코올과 다염기 산에 의한 탈수 축합 반응 또는 다가 알코올과 산 무수물기 함유 화합물 반응에 의한 에스터화 및 추가로 알킬 성분과의 탈수 반응에 의해 폴리에스터화 처리된다. 이러한 조작에 의해 비교적 저분자량의 폴리에스터 폴리올의 올리고머가 얻어지며, 하이 솔리드 도료 조성물이 제공된다.

본 발명에 사용하는 데 특히 바람직한 폴리에스터 폴리올은 저분자 다가 알코올에  $\epsilon$ -카프로락톤과 같은 락톤 화합물을 부가시켜쇄 연장시키는 것에 의해 얻는다. 분자량 분포가 샤프하게 되기 때문에, 추가로 도료 조성물의 하이 솔리드화가 가능해지며 내후성 및 내수성이 우수한 도막이 얻어지기 때문이다. 이 경우에 특히 바람직하게 사용되는 저분자 다가 알코올에는 트라이메틸올프로페인, 다이트라이메틸올프로페인, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용하는 '락톤 화합물'은 환내에 산소 원자를 갖기 때문에, 친핵제와 반응하여 개환되고 말단에 하이드록실기를 생성하는 환상 화합물이면 좋다. 바람직한 락톤 화합물은 탄소수 4 내지 7개를 갖는 것이다. 이는 개환 부가 반응을 일으키기 쉽기 때문이다. 구체적으로는,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\delta$ -발레로락톤 및  $\gamma$ -부티로락톤 등을 들 수 있지만, 바람직하게는  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 및  $\gamma$ -부티로락톤이 사용된다.

쇄 연장은 통상의 개환 부가 반응과 유사한 조건으로 실시할 수 있다. 예컨대, 적당한 용매중에서 또는 무용매로 온도 80 내지 200℃에서 5시간 이내에 반응시켜 저분자 다가 알코올이 쇄 연장된 폴리에스터 폴리올이 얻어진다. 주석계 촉매 등을 사용하더라도 좋다.

이 때, 저분자 다가 알코올 하이드록실기의 몰량에 대한 락톤 화합물의 몰량은 0.2 내지 10배량이며, 바람직하게는 0.25 내지 5배량이며, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 3배량이다. 하이드록실기의 몰량에 대한 락톤 화합물의 몰량이 0.2배량 미만이면, 수지가 단단하게 되어 도막의 내충격성이 저하되고, 10배량을 초과하면 도막의 경도가 저하된다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물에 사용하는 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)는 카복실기의 함량으로서 0.8 내지 6.3mmol/g(고형분), 바람직하게는 1.7 내지 5.4mmol/g(고형분), 더욱 바람직하게는 2.6 내지 4.5mmol/g(고형분) 및 수평균 분자량 400 내지 3,500, 바람직하게는 500 내지 2,500, 더욱 바람직하게는 700 내지 2,000, 중량평균 분자량/수평균 분자량이 1.8 이하, 바람직하게는 1.5 이하, 더욱 바람직하게는 1.35 이하를 갖는다.

6.3mmol/g(고형분)을 초과하면, 도료 조성물의 점도가 높아져 도료 조성물의 고형분 농도의 저하를 초래하고, 카복실기 양이 0.8mmol/g(고형분) 미만이면, 도료 조성물의 경화성이 불충분하게 된다. 분자량이 3,500을 초과하면 도료 조성물의 점도가 높아져 취급이 곤란하게 되며 도료 조성물의 고형분 농도의 저하를 초래하며, 분자량이 400 미만이면 도료 조성물의 경화성이 부족하거나 도막의 내수성이 저하된다. 중량평균 분자량/수평균 분자량이 1.8를 초과하면, 도막의 내수성이 저하되거나 내후성이 저하된다.

폴리에스터 폴리올과 산 무수물기 함유 화합물의 하프에스터화 반응은 무수프탈산, 테트라하이드로무수프탈산, 헥사하이드로무수프탈산, 4-메틸헥사하이드로무수프탈산, 무수트라이멜리트산, 무수숙신산 등과 같은 산 무수물기 함유 화합물을 사용하여 실온 내지 150℃, 상압과 같은 통상의 반응 조건에서 실시할 수 있다. 단, 폴리에스터 폴리올의 모든 하이드록실기를 카복실기로 변성시킬 필요는 없고, 하이드록실기를 남길 수도 있다.

하이드록실기를 갖는 카복실기 함유 폴리에스터 수지는 도막의 표면에 카복실기와 하이드록실기를 동시에 제공하기 때문에, 예컨대, 리코팅되는 것과 같은 경우, 하이드록실기를 갖지 않는 카복실기 함유 폴리에스터 수지에 비하여 우수한 밀착성을 제공하기 때문이다.

이러한 경우, 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)는 하이드록실기를 포함할 수도 있고, 그 함량은 2.6mmol/g(고형분) 이하, 바람직하게는 0.08 내지 1.8mmol/g(고형분), 더욱 바람직하게는 0.18 내지 1.4mmol/g(고형분)을 갖더라도 좋다. 하이드록실기가 2.6mmol/g(고형분)을 초과하면 도막의 내수성이 저하된다.

또한, 하이드록실기와 카복실기를 갖는 카복실기 함유 폴리에스터 수지는, 후술하는 바와 같이, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c) 및 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a) 모두와 반응하여 결합할 수 있기 때문에, 보다 강고한 도막을 얻을 수 있다. 1분자중에 평균 0.1개 이상의 하이드록실기를 갖는 것이 바람직하다.

일반적으로, 폴리에스터 폴리올의 하이드록실기의 몰량에 대한 산 무수물기 함유 화합물의 산 무수물기의 몰량을 0.2 내지 1.0배, 특히 0.5 내지 0.9배로 하는 것이 바람직하다. 하이드록실기의 몰량에 대한 산 무수물기의 몰량이 0.2배 미만이면, 얻어지는 도료 조성물의 경화성이 부족하게 된다.

카복실기 함유 폴리에스터 수지(b) 성분은, 열경화성 수지 조성물중의 총 고형분의 중량을 기준으로 하여 5 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40중량%의 함량으로 배합될 수 있다. 카복실기 함유 폴리에스터 수지의 함량이 5중량% 미만이면 얻어지는 도료의 고형분 농도를 증가시키지 않고, 70중량%를 초과하면 얻어지는 도막의 내후성이 저하된다.

#### 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)

본 발명의 열경화성 수지 조성물에 사용하는 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)는 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머와 하이드록실기 및 에폭시기 모두를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

얻어지는 아크릴 수지의 수평균 분자량은 200 내지 10,000, 바람직하게는 500 내지 8,000, 더욱 바람직하게는 800 내지 5,000이다. 수평균 분자량이 200 미만이면, 얻어지는 도막의 경화성이 저하되고, 10,000을 초과하면, 얻어지는 도료의 고형분이 저하된다.

하이드록실기의 함량으로서는 0.08 내지 5.4mmol/g(고형분), 바람직하게는 0.17 내지 3.6mmol/g(고형분), 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.7mmol/g(고형분)이다. 하이드록실기가 5.4mmol/g(고형분)을 초과하면, 도료 고형분이 저하되거나 경화 도막의 내수성이 충분하지 않고, 0.08mmol/g(고형분) 미만이면 밀착성이 뒤떨어진다. 또한, 에폭시기의 함량은, 1.2 내지 10.0mmol/g(고형분), 바람직하게는 1.6 내지 6.7mmol/g(고형분), 더욱 바람직하게는 2.0 내지 5.0mmol/g(고형분)이다. 에폭시기의 함량이 상기 하한 미만이면, 도료 조성물의 경화성이 불충분해진다. 또한, 상한을 초과하면, 딱딱하게 되어 도막이 깨지기 쉽게 되기 때문에 바람직하지 못하다.

본 발명에 사용하는 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지는, 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 5 내지 70중량%, 바람직하게는 10 내지 30중량%와 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머 10 내지 60중량%, 바람직하게는 15 내지 50중량%와 하이드록실기 및 에폭시기 모두를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머 0 내지 85중량%, 바람직하게는 10 내지 60중량%를 공중합시켜 얻어지는 아크릴 수지이다. 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머가 5중량% 미만이면, 경화성이 부족하게 되며, 70중량%를 초과하면, 도막으로 한 경우의 내수성이 저하된다. 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머가 10중량% 미만이면, 경화성이 부족하게 되고, 60중량%를 초과하면, 딱딱하게 되어 내후성이 불충분하게 된다.

상기 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 이미 성분 (a)의 폴리머를 조제할 때에 설명한 화학식 I로 표시되는 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머를 들 수 있다. 또한, 에폭시기 함유 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 예컨대, 글라이시딜 (메트)아크릴레이트, β-메틸글라이시딜 (메트)아크릴레이트 및 3,4-에폭시시클로헥사닐 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 아크릴레이트 글라이시딜 에터 등을 들 수 있다. 균형이 잡힌 경화성과 저장안정성을 나타내는 도료 조성물을 조제하기 위해서는, 글라이시딜 (메트)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

하이드록실기 및 에폭시기 모두를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서는 산 무수물 함유 아크릴 수지를 조제하기 위해서 산 무수물기를 갖지 않는 에틸렌성 불포화 모노머로서 상술한 에폭시기에 영향을 미치지 않는 모노머를 들 수 있다. 공중합도 상술한 바와 같이 행할 수 있다.

특히, 하이드록실기 함유 에틸렌성 불포화 모노머를 사용한 경우, 얻어지는 도막의 밀착성, 리코트성 등이 향상된다. 또한, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)는, 후술하는 바와 같이 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)와, 하이드록실기 및 에폭시의 양쪽의 작용기에서 반응하여 결합하기 때문에, 보다 강고한 도막을 얻을 수 있다.

상기 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)는, 1분자중에 에폭시기를 평균 바람직하게는 2 내지 12개, 더욱 바람직하게는 3 내지 10개, 및 하이드록실기를 평균 바람직하게는 0.5 내지 10개, 더욱 바람직하게는 1 내지 8개 갖는다.

하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c) 성분은 열경화성 수지 조성물중의 총 고형분의 중량을 기준으로 하여 10 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 65중량%의 함량으로 배합될 수 있다. 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)의 함량이 10중량% 미만이면 얻어지는 도막의 경화성이 저하되고, 70중량%를 초과하면 내황변성이 악화된다.

이렇게 하여 얻어지는 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a), 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b) 및 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)를 배합하는 것에 의해 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 얻는다. 특히, 내산성이 우수한 도막을 형성하는 고형분의 열경화성 수지 조성물이 얻어진다.

산 무수물기 함유 아크릴 수지(a), 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b) 및 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)의 배합은 당업자에게 공지된 함량 및 방법으로 행할 수 있다.

상기 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a) 및 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)에 함유되는 카복실기와, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)에 함유되는 에폭시기의 몰비가 1/1.4 내지 1/0.6, 바람직하게는 1/1.2 내지 1/0.8이며, 또한 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)에 함유되는 산 무수물기와, 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b) 및 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)에 함유되는 하이드록실기의 몰비가 1/0.1 내지 1/0.1, 더욱 바람직하게는 1/0.9 내지 1/0.2가 되도록 하는 함량으로 배합을 하는 것이 바람직하다.

산 무수물기 함유 아크릴 수지(a) 및 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)에 함유되는 카복실기와, 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지(c)에 함유되는 에폭시기의 비율이 1/0.6를 초과하면, 얻어지는 도료 조성물의 경화성이 저하되고, 1/1.4 미만이면, 도막이 황변한다. 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)에 함유되는 산 무수물기와, 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b) 및 하이드록실기와 에폭시기를 함유하는 아크릴 수지(c)에 함유되는 하이드록실기의 몰비가 1/0.1를 초과하면, 경화 속도가 지나치게 빠르고 외관 이상을 일으키고, 1/1.0 미만이면, 반대로 경화 속도가 늦어지며 하이드록실기가 지나치게 많기 때문에 내수성이 저하된다. 이 배합량은 각각의 폴리머의 산 무수물기, 하이드록실기, 카복실기 및 에폭시기로부터 당업자에 주지의 계산법에 의해 계산할 수 있다.

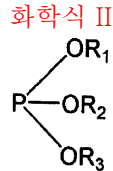
이렇게 하여 얻어지는 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 경화 메카니즘은, 우선 가열에 의해 산 무수물기 함유 아크릴 수지(a)중의 산 무수물기를, 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b) 및 하이드록실기와 에폭시기를 함유하는 아크릴 수지(c)중에 함유되는 하이드록실기와 반응시키는 것에 의해 가교점을 형성하고, 두 번째 카복실기를 형성한다. 이 카복실기와 카복실기 함유 폴리에스터 수지(b)에 존재하는 카복실기는, 하이드록실기와 에폭시기를 함유하는 아크릴 수지(c)중에 존재하는 에폭시기와 반응시키는 것에 의해 가교점을 형성한다. 이와 같이, 3종류의 폴리머가 서로 반응하는 것에 의해 경화가 진행되어 높은 가교 밀도를 제공할 수 있다.

**촉매(d)**

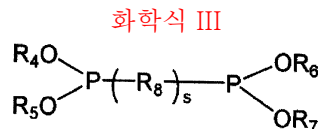
본 발명의 열경화성 수지 조성물은 경화 반응을 촉진하기 위해서 적당한 경화 촉매를 배합할 수 있다. 경화 촉매는 에폭시와 산의 에스터화 반응에 통상적으로 사용되는 것으로, 하기에 나타내는 포스파이트 화합물이나 4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이들에 대하여 설명하고자 한다.

**포스파이트 화합물**

본 발명에 사용되는 포스파이트 화합물은 하기 화학식 II로 표시되는 아인산 트라이에스터 및 하기 화학식 III으로 표시되는 다이아인산 에스터 등이 있다:



상기 화학식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은 알킬기 및/또는 아릴기를 나타낸다. 화학식 II의 아인산 트라이에스터에 있어서 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>이 알킬기인 트라이알킬 포스파이트로서 트라이부틸 포스파이트, 트라이(아이소옥틸) 포스파이트, 트라이(아이소데실) 포스파이트, 트라이라우릴 포스파이트, 트라이올레일 포스파이트, 트라이스테아릴 포스파이트, 트라이알릴 포스파이트 등을, 화학식 II의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>이 알킬기 및 아릴기인 알킬아릴 포스파이트로서는, 모노(아이소옥틸)다이페닐 포스파이트, 모노(아이소데실)다이페닐 포스파이트, 다이(아이소옥틸)모노페닐 포스파이트, 다이(아이소데실) 포스파이트 등을, 화학식 II의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>이 아릴기인 트리아릴 포스파이트로서는, 트라이페닐포스파이트, 트리스(p-페닐페닐) 포스파이트, 트리스(o-사이클로헥실페닐) 포스파이트, 트리스(p-노닐페닐) 포스파이트, 트라이(모노노닐/다이노닐페닐) 포스파이트, 페닐 p-노닐페닐 포스파이트, 트리스(2,4-디-t-뷰틸페닐) 포스파이트 등을 사용할 수 있다. 이들 화합물을 단독 또는 2종 이상 병용할 수도 있다:



상기 화학식에서, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 알킬기 및/또는 아릴기를, R<sub>8</sub>은 페닐렌기, 바이페닐렌기 또는 알킬렌기를 나타내고, s는 1 내지 5이다. 화학식 III의 다이아인산 에스터에서, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> 및 R<sub>7</sub>은 구체적으로는 상술한 화학식 II에서 사용한 것과 동일한 알킬기 및 아릴기를 조합한 화합물이다. 화학식 III의 R<sub>8</sub>은 페닐렌기, 바이페닐렌기 및 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

바람직한 아인산 에스터로서는, 예컨대 트라이페닐 포스파이트, 트리스(2,4-디-*t*-부틸페닐) 포스파이트, 트라이부틸 포스파이트, 트라이라우틸 포스파이트, 모노아이소옥틸다이페닐 포스파이트, 트리스(*p*-노닐페닐) 포스파이트 등을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는, 트라이페닐 포스파이트, 트라이(2,4-디-*t*-부틸페닐) 포스파이트를 들 수 있다.

바람직한 다이아인산 에스터로서는, 예컨대 테트라키스(2,4-디-*t*-부틸페닐)4,4'-비페닐렌 다이포스파이트 등을 들 수 있다.

본 발명의 도료 조성물의 수지 고형분 100 중량부에 대하여 포스파이트 화합물을 0.1 내지 5 고형분 중량부, 바람직하게는 0.2 내지 4 고형분 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 고형분 중량부로 배합한다. 포스파이트 화합물의 배합량이 0.1 고형분 중량부 미만이면, 도막의 황변 방지 효과를 얻을 수 없고, 5 고형분 중량부를 초과하면, 도막의 내수성이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다. 본 발명에 따르면, 도료 조성물중에 포스파이트 화합물을 가하는 것에 의해, 얻어지는 도료 조성물에 의해 도막을 형성함으로써 도막의 내황변성, 특히 도막 형성시의 오버 베이크에 의한 내황변성이 대폭 향상된다.

본 발명에 따라, 도료 조성물중에 포스파이트 화합물을 첨가하면, 산 에폭시 경화계에서 황변 요인인 에폭시기에 대한 포스파이트 화합물의 환원 작용에 의해 산화가 방지되어, 형성된 도막의 황변성을 현저히 저감할 수 있다.

#### 4급 암모늄염

상기 성분 외에도, 본 발명의 열경화성 수지 조성물에는, 예컨대 4급 암모늄염과 같은 산과 에폭시의 에스터화 반응에 통상 사용되는 경화 촉매를 포함하더라도 좋다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물에서 사용되는 기타의 촉매의 구체예로는, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드 또는 브로마이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드 또는 브로마이드, 살리실레이트 또는 글리콜레이트, 파라톨루엔 설포네이트 등을 들 수 있다. 이들 경화 촉매를 혼합하여 사용할 수 있다.

4급 암모늄염은 열경화성 수지 조성물의 수지 고형분에 대하여 일반적으로 0.1 내지 5.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5중량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.2중량%의 배합량으로 사용할 수 있다. 사용한 촉매의 함량이 0.01중량% 미만이면 경화성이 저하되고, 3.0중량%를 초과하면, 저장 안정성이 저하된다.

또한, 일본 특허공개 제1990-151651호 공보 및 일본 특허공개 제1990-279713호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 주석계의 화합물을 이들과 병용할 수도 있다. 주석계 촉매로는, 예컨대, 다이메틸주석 비스(메틸 말레에이트), 다이메틸주석 비스(에틸 말레에이트), 다이메틸주석 비스(부틸 말레에이트), 다이부틸주석 비스(부틸 말레에이트) 등을 들 수 있다.

주석계의 화합물은 도료 조성물의 수지 고형분에 대하여 일반적으로 0.1 내지 5.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 4.0중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.0중량%의 배합량으로 사용할 수 있다. 사용한 주석계의 화합물의 함량이 0.05중량% 미만이면, 저장 안정성이 저하되고, 5.0중량%를 초과하면, 내후성이 저하된다. 경화 촉매와 주석계 화합물을 병용하는 경우는 경화 촉매와 주석 화합물의 중량비는 1/4 내지 1/0.2로 하는 것이 바람직하다.

#### 패키지의 형태

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 2액형이어서 2개의 패키지로 저장하고, 도장 전에 모두를 혼합함으로써 사용한다. 상기 성분 (a) 내지 (d)가 주된 성분이기 때문에 이들을 2개의 패키지로 나눌 수도 있지만, 서로 반응하는 성분을 한 개의 패키지로 할 수는 없다. 성분 (c)가 성분 (a)와 성분 (b)의 경화제 성분이기 때문에, 성분 (c)는 성분 (a)와 성분 (b)와는 분리해야 한다. 따라서, 보통, 성분 (a)와 성분 (b)는 하나의 패키지(제 1 패키지로 지칭함)로 하고, 성분 (c)를 별도의 패키지(제 2 패키지로 지칭함)로 한다. 성분 (d)는 어느 쪽 패키지라도 좋지만, 일반적으로는 제 1 패키지에 배합하는 것이 바람직하다.

2개의 패키지의 혼합 시기에 관해서는 사용 직전에 제 1 패키지와 제 2 패키지를 혼합하여 통상의 도장 건(coating gun)으로 도장할 수도 있다. 또한, 2액 혼합 건(two liquid mixing gun)으로 각각의 액체를 건까지 송액하여 건의 옛지에서 혼합하는 방법으로 도장할 수도 있다.

#### 기타의 (임의) 성분

본 발명의 2액형 열경화성 수지 조성물에서는 가교 밀도를 증가시켜 내수성을 향상시키기 위해서, 블록화 아이소사이아네이트를 가하더라도 좋다. 또한, 도장막의 내후성 향상을 위해, 자외선 흡수제 및 힌더드 아민 광안정제, 산화방지제 등을 가하더라도 좋다. 또한, 유동 조절제로서 가교 수지 입자나, 외관의 조정을 위해 표면 조정제를 첨가하더라도 좋다. 또한, 점도 조정 등을 위해 희석제로서 알코올계 용제(예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올 등), 하이드로카본계 및 에스테르계 등의 용제를 사용하더라도 좋다.

가교 수지 입자를 사용하는 경우는, 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 수지 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부의 함량으로 첨가된다. 가교 수지 입자의 첨가량이 10 중량부를 초과하면, 외관이 악화되고, 0.01 중량부 미만이면, 유동 조절 효과가 얻어지지 않는다.

본 발명은, 상기 열경화성 수지 조성물을 바인더 성분으로서 함유하는 도료 조성물도 제공한다. 본 발명의 도료 조성물의 제조법은 특별히 한정되지 않고, 당업자에게 공지된 모든 방법을 사용할 수 있다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물에는 착색 안료를 포함하더라도 좋다. 착색 안료로서는, 예컨대 유기계 안료 및 무기계 안료를 들 수 있다. 또한, 체질 안료(filler pigment), 또한 알루미늄 가루, 마이카 가루 등의 박편형 안료를 병용하더라도 좋다.

#### 도막 형성 방법

본 발명의 도막 형성 방법은 피도물에 전착 도막 등의 하도 도막을 형성한 후, 중도 도료에 의해 중도 처리하여 도막을 형성하여 경화한 후, 기관상에 수계 또는 용제계 베이스 도료에 의해 베이스 도막을 도포하는 공정, 베이스 도막을 경화시키지 않고 그 위에 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 도포하는 공정, 및 가열함으로써 베이스 도막과 클리어 도막을 경화시키는 공정을 포함하는 적층 도막의 형성 방법에 있어서, 상기 열경화성 수지 조성물이 (a) 산 무수물기 함유 아크릴 수지 및 (b) 카복실기 함유 폴리에스터 수지를 함유하는 주제(主劑)와 (c) 하이드록실기와 에폭시기를 갖는 아크릴 수지를 함유하는 경화제를 도포전에 상기 주제에 포함되는 산 무수물기 성분을, 상기 경화제에 포함되는 에폭시기 성분의 당량비가 2/1 내지 1/2가 되도록 혼합하여 조정하는 것을 특징으로 하는 2액형 열경화성 수지 조성물이다.

본 발명의 도막 형성 방법은 여러 가지의 기재, 예컨대 금속, 플라스틱, 발포체 등, 특히 금속 표면 및 구조물에 유리하게 사용할 수 있지만, 양이온 전착 도장가능한 금속 제품에 대하여 특히 적합하게 사용할 수 있다. 상기 금속 제품으로서, 예컨대, 철, 구리, 알루미늄, 주석, 아연 등 및 이들 금속을 포함하는 합금을 들 수 있다. 구체적으로는, 승용차, 트럭, 오토바이, 버스 등의 자동차 차체 및 부품을 들 수 있다. 이들 금속은 미리 인산염, 크롬산염 등으로 화성 처리된 것이 특히 바람직하다.

상기 하도 도막을 형성하는 전착 도료로서는, 양이온형 및 음이온형을 사용할 수 있지만, 양이온형 전착 도료 조성물이 방식성에 있어서 우수한 적층 도막을 산출한다.

상기 중도 도막을 형성하는 중도 도료는 유기계, 무기계의 각종 착색 안료, 체질 안료 등, 도막 형성성 수지 및 경화제 등을 함유한다. 중도 도막은 베이스를 은폐하고, 상도 도장 후의 표면 평활성을 확보(외관 향상)하여 도막 물성(내충격성, 내칩핑성 등)을 부여할 수 있다.

상기 중도 도료에 사용되는 착색 안료로서는, 예컨대 유기계의 안료 및 무기계의 안료를 들 수 있다. 또한, 체질 안료, 추가로 알루미늄 가루, 마이카 가루 등의 박편 안료를 병용하더라도 좋다. 표준적으로는 카본 블랙과 이산화타이타늄을 주요 안료로 한 그레이(gray)계 중도 도료가 사용된다. 또한, 상도 도색과 명도 또는 색상 등을 합친 세트 그레이나 각종의 착색 안료를 조합시킨, 이른바 컬러 중도 도료를 사용할 수 있다.

상기 중도 도료에 사용되는 도막 형성성 수지로서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 알키드 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지 등을 사용할 수 있으며, 이들은 아미노 수지 및/또는 블록 아이소사이아네이트 수지 등의 경화제와 조합하여 사용된다. 안료 분산성 또는 작업성의 점에서, 알키드 수지 및/또는 폴리에스터 수지와 아미노 수지와 조합이 바람직하다.

베이스 도료를 자동차 차체 등에 도장하는 경우, 의장성을 높이기 위해서 에어 정전 스프레이 도장, 또는 통칭 '마이크로마이크로 벨( $\mu$  bell)', '마이크로 벨( $\mu$  bell)' 또는 '메타 벨(meta bell)' 등으로 통상적으로 지칭되는 회전 분무 정전 도장기에 의한 복수의 단계 도장, 바람직하게는 2 단계를 적합하게 사용한다.

본 발명의 도막 형성 방법에 있어서, 상기 베이스 도막을 형성한 후에 도장되는 클리어 도막은, 상기 베이스 도막에 포함되는 광회성 안료에 기인하는 요철, 깜빡임(flickering) 등을 평활화 및 보호하기 위해서 형성된다. 도장 방법으로서 구체적으로는, 상기에서 언급한  $\mu\text{m}$  벨,  $\mu$  벨 등의 회전 분무 정전 도장기에 의해 도막 형성하는 것이 바람직하다.

상기 클리어 도료에 의해 형성되는 클리어 도막의 건조막 두께는 원하는 용도에 따라 변화되지만, 많은 경우 10 내지 80  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 20 내지 60 $\mu\text{m}$  정도이다. 상한을 초과하면, 선명도가 저하되거나 도장시 불균일, 핀홀 또는 흐름 등의 불량 발생할 수 있고, 하한 미만이면, 베이스가 은폐되지 않고 막조각이 발생한다.

상기 클리어 도막의 도장후, 도막을 경화시키는 경화 온도를 80 내지 180 $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 120 내지 160 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정함으로써 높은 가교도의 경화 도막을 얻을 수 있다. 상한을 초과하면, 도막이 단단하고 깨지기 쉽게 되고, 하한 미만에서는 경화가 충분하지 않다. 경화 시간은 경화 온도에 따라 변화되지만, 120 $^{\circ}\text{C}$  내지 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 15분, 바람직하게는 7 내지 10분이 적당하다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 종래 일반적인 18 내지 20분의 경화 시간을 5 내지 15분으로 단축하는 것에 의해 효과상의 의의를 갖는다.

본 발명에서 형성되는 적층 도막의 막 두께는 대부분의 경우 30 내지 300 $\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 50 내지 250 $\mu\text{m}$ 이다. 상한을 초과하면 냉열 사이클 등의 막 물성이 저하되고, 하한 미만이면 막 자체의 강도가 저하된다.

### 실시예

본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

#### 합성예 1

##### 산 무수물기 함유 아크릴 수지의 합성(성분 (a))

온도계, 교반기, 냉각관, 질소도입관, 적하 깔때기를 구비한 반응조에 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트 46.5 중량부, 솔베소(Solvesso) 100(엑손 모빌 유젠 가이샤 케미칼 디비전 제품, 방향족계 탄화수소 용매) 51.8중량부를 투입, 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켰다. 상기의 용기에 적하 깔때기를 사용하여, 스타이렌 모노머 16.4중량부, 아크릴산 n-부틸 18.86중량부, 아크릴산 아이소보르닐 7.7중량부, 메타크릴산 사이클로헥실 22.53중량부, 아크릴산 2-에틸헥실 13.94중량부, 무수 말레산 18중량부 및 아크릴산 2.57중량부, 및 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트 8.5중량부와 5.2중량부의 솔베소 100로 이루어지는 용액을 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료후 30 분간에 걸쳐 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트 1중량부 및 2.2중량부의 솔베소 100로 이루어지는 용액을 30분간 적하하였다. 이 적하 종료후, 추가로 1시간 동안 130 $^{\circ}\text{C}$ 로 반응을 지속시켜, 수평균 분자량 3,100, 산 무수물기 1.84mmol/g(고형분)의 산 무수물기 함유 아크릴 수지를 포함하는 비휘발분 58%의 바니쉬를 수득했다.

#### 합성예 2

##### 카복실기 함유 폴리에스터 수지의 합성(성분 (b))

온도계, 교반기, 냉각관, 질소도입관을 갖춘 반응조에 펜타에리트리톨 8.85중량부, 플라셀 M(다이셀 가가쿠 고교 가부시 키가이샤에서 제조한  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머, 상품명) 57.5중량부, 리카시드(Rikacid) HH-A(신일본 케미컬사 제품, 헥사하이드로무수프탈산, 상품명) 33.92중량부, 산화다이부틸주석 0.1부를 투입하고, 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시켰다.

2시간에 걸쳐 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후, 가열하여 용해시킨 헥사하이드로무수프탈산 616중량부를 가하고, 1시간 동안 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지한 후 냉각하고, 3-에톡시에틸 프로피오네이트 33.4중량부로 희석하여, 수평균 분자량 2,500, 중량평균 분자량/수평균 분자량 1.3, 카복실기 2.2mmol/g(고형분) 및 하이드록실기 0.32mmol/g(고형분)의 카복실기 함유 폴리에스터 수지를 포함하는 비휘발분 75%의 바니쉬를 얻었다.

#### 합성예 3

##### 하이드록실기와 에폭시기를 함유하는 아크릴 수지의 합성(성분 (c))

온도계, 교반기, 냉각관, 질소도입관, 적하 깔때기를 구비한 오토클레이브에 3-에톡시에틸 프로피오네이트 23.7중량부를 투입하고, 170℃로 승온시켰다.

상기의 반응조에 송액 펌프를 사용하여, 스타이렌 25중량부, 메타크릴산 글라이시딜 30.3중량부, 아크릴산 n-부틸 8중량부, 아크릴산 아이소보르닐 23.9중량부, 4-하이드록시뷰틸 아크릴레이트 12.8중량부 및 디-t-아밀 퍼옥사이드 3.0부와 3-에톡시에틸 프로피오네이트 2.6부로 이루어지는 용액을 3시간에 걸쳐 적하하였다.

적하 종료후 30분간에 걸쳐 170℃로 유지한 후, 디-t-부틸 퍼옥사이드 0.4부와 3-에톡시에틸 프로피오네이트 1.5부로 이루어지는 용액을 송액 펌프를 사용하여 30분간 적하하였다.

이 적하 종료후, 추가로 1시간 동안 170℃에서 반응을 지속시킨 후, 수평균 분자량 2,200, 에폭시기 2.1mmol/g(고형분), 하이드록실기 0.9mmol/g(고형분)의 아크릴 수지를 포함하는 비휘발분 76%의 바니쉬를 수득했다.

#### 합성예 4

##### 에폭시기를 함유하는 아크릴 수지의 합성

온도계, 교반기, 냉각관, 질소도입관, 적하 깔때기를 구비한 오토클레이브에 3-에톡시에틸 프로피오네이트 23.7중량부를 투입하고, 170℃로 승온시켰다.

상기의 반응조에 송액 펌프를 사용하여, 스타이렌 25중량부, 메타크릴산 글라이시딜 30.3중량부, 아크릴산 n-부틸 19.67중량부 및 아크릴산 아이소보르닐 25.03중량부 및 디-t-아밀 퍼옥사이드 3.0중량부와 3-에톡시에틸 프로피오네이트 2.6중량부로 이루어지는 용액을 3시간에 걸쳐 적하하였다.

적하 종료후 30분간에 걸쳐 170℃로 유지한 후, 디-t-부틸 퍼옥사이드 0.4부와 3-에톡시에틸 프로피오네이트 1.5부로 이루어진 용액을 송액 펌프를 사용하여 30분간 적하하였다.

적하 종료후, 추가로 1시간 동안 170℃에서 반응을 지속시킨 후, 수평균 분자량 2,350, 에폭시기 2.1mmol/g(고형분)의 아크릴 수지를 포함하는 비휘발분 76%의 바니쉬를 수득했다.

#### 합성예 5

##### 폴리아크릴산 수지의 합성

온도계, 교반기, 냉각관, 질소도입관, 적하 깔때기를 구비한 반응조에 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트 46.5부, 솔베소 100(엑손 모빌 유젠 가이샤 케미칼 디비전 제품 방향족계 탄화수소 용매) 51.8중량부를 투입하고, 130℃로 승온시켰다. 상기의 용기에 적하 깔때기를 사용하고, 스타이렌 모노머 16.45중량부, 아크릴산 n-부틸 37.84중량부, 아크릴산 아이소보르닐 16.45중량부, 메타크릴산 사이클로헥실 13.46중량부 및 아크릴산 15.8중량부 및 t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트 8.5중량부와 5.2중량부의 솔베소 100으로 이루어지는 용액을 3시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료후 30분간에 걸쳐 130℃로 유지한 후, t-부틸퍼옥시 2-에틸헥사노에이트 1중량부 및 2.2중량부의 솔베소 100으로 이루어지는 용액을 30분간 적하하였다. 이 적하 종료후, 추가로 1시간 동안 130℃에서 반응을 지속시켜, 수평균 분자량 2,600, 카복실기 2.2mmol/g(고형분)의 폴리아크릴산 수지를 포함하는 비휘발분 58%의 바니쉬를 수득했다.

#### 실시에 1 내지 3

##### 열경화성 수지 조성물의 제조

표 1에 나타내는 배합으로, 합성예 1에서 얻어지는 산 무수물기 함유 아크릴 수지(성분 (a)), 합성예 2에서 얻어지는 카복실기 함유 폴리에스터 수지(성분 (b)), 테트라부틸암모늄 브로마이드 경화 촉매 0.5부를 혼합하여 제 1 패키지로 하였다. 합성예 3에서 얻어지는 아크릴 수지(성분 (c)), 시바 스페셜티 케미칼스 제품인 자외선 흡수제 티뉴빈(Tinubin) 900 2부, 산료 라이프테크 컴파니, 리미티드 제품인 광 안정화제 사놀(Sanol) LS-440 1부 및 UCB 컴파니 제품인 표면조정제 모다

플로우(Modaflow) 0.1부를 혼합하여 제 2 패키지로 하였다. 이러한 2액의 상태로 저장하면, 실온 조건하에서는 반응하지 않았다. 상기에서 수득한 제 1 패키지 및 제 2 패키지를 사용 직전에 혼합하고, 아세트산뷰틸/자일렌=1/1으로 이루어지는 혼합 용제로 포드(Ford) 컵 넘버 4로 28초에서 점도 조정하여 도장에 사용하였다.

### 도막 형성

두께 8mm의 인산 처리 강판에 양이온 전착 도료(니혼 페인트 가부시키가이샤 제품인 파워 탑(Power Top) U-50, 상품명) 및 중도 도료(니혼 페인트 가부시키가이샤 제품인 오가(Orga) P-2, 상품명)를 각각 건조 두께 25 $\mu$ m 및 40 $\mu$ m가 되도록 도장한 공정 시험판에 수성 베이스 도료(니혼 페인트 가부시키가이샤 제조, AR-2000 실버 메타릭(Silver Metallic), 상품명)을 건조 도막의 두께가 약 16 $\mu$ m가 되도록 에어 스프레이 도장하고, 80 $^{\circ}$ C에서 5분간 예열하여 베이스 도막을 형성하였다.

그 위에, 점도 조정한 열경화성 수지 조성물을, 건조 막 두께가 약 40 $\mu$ m가 되도록 도장하고, 약 7분간 경화한 후, 140 $^{\circ}$ C에서 9분간 베이킹하였다. 또한, 동일한 시료를 하나 더 준비하고, 이를 150 $^{\circ}$ C에서 9분간 베이킹하였다. 수득된 2개의 도막의 경화성(내용제성 및 내산성) 및 외관(플립 플롭성(FP 성), 표면 및 혼층성)을 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

평가 방법은 이하와 같다.

### 내용제성

시료 표면에 자일렌을 마이크로피펫으로 약 0.2ml 적하하고, 20 $^{\circ}$ C에서 30분간 방치하였다. 30분 방치후, 잔류 자일렌을 닦아 내고, 24시간 후의 도막의 상태를 육안 평가하였다. 평가는 하기와 같다.

×: 팽윤 및 수축이 현저한 것.

△: 팽윤 및 수축이 확인된 것.

○: 이상이 없는 것.

### 내산성

시료 표면에 40중량% 황산 수용액을 마이크로피펫으로 0.5ml 적하하고, 열풍 건조기로 60 $^{\circ}$ C에서 15분간 가열하였다. 15분 가열후, 시료를 물로 씻고, 육안으로 평가하였다. 평가는 하기와 같다.

×: 얼룩, 백화, 팽윤이 현저한 것.

△: 얼룩이 확인된 것.

○: 이상이 없는 것.

### 플립-플롭성 (FP 성)

코니카 미놀타 홀딩스, 인코포레이티드에서 제조한 분광색차계 CM-512M3(상품명)의 수광 각도 25 $^{\circ}$ (하이라이트)와 75 $^{\circ}$ (셰이드)의 L값의 비로 평가하였다. 한편, 평가한 도색은 담채 실버로 수광 각도 25 $^{\circ}$ (정면)의 L값이 약 105인 것으로 하였다. 평가는 하기와 같다.

×: 25 $^{\circ}$ 에 대한 75 $^{\circ}$ 의 L값의 비가 2.2인 것.

△: 25 $^{\circ}$ 에 대한 75 $^{\circ}$ 의 L값의 비가 2.2 내지 2.5인 것.

○: 25 $^{\circ}$ 에 대한 75 $^{\circ}$ 의 L값의 비가 2.5인 것.

### 표면

육안에 의해 판단하였다. 평가는 하기와 같다.

×: 주름 및 수축이 존재하며, 윤기감도 뒤떨어짐.

△: 평활한 표면이지만, 미세한 요철(평편한 느낌)이 있고, 윤기감이 뒤떨어짐.

○: 평활한 표면이며, 윤기감 양호.

### 혼층성

#### 비교용 베이스 단층 도막의 형성

상기 실시예의 도막 형성 방법과 동일한 순서로 작성한 중도 도판에 상기의 실시예와 동일한 방법으로 동일한 베이스 도료를 건조막 두께가 같도록 도장하여, 베이스 도막만의 (클리어 도막이 없음) 도판을 작성하였다. 이어서, 실시예와 같은 조건으로 예열 및 베이킹하여, 베이스 단층의 적층 도막을 작성하였다.

### 평가 방법

베이스 단층 도막을 기준으로 2 코팅 1 베이킹 도장 방법에 의해 얻은(클리어 도료를 베이스 도막상에 웨트-온-웨트로 도장함) 실시예의 적층 도막과의 색차( $\Delta L$ )를 측정하고, 코니카 미놀타 홀딩스, 인코포레이티드 제조의 분광색차계 CM-512M3(상품명)으로 측정하고, 색차의 값을 혼층성 평가로서 하였다. 수치가 작을수록 혼층성이 우수하다는 것을 나타낸다.

### 판단 기준

○:  $\Delta L$ 값이 0.5 이하임.

△:  $\Delta L$ 값이 0.5를 초과하고, 2 이하임.

×:  $\Delta L$ 값이 2를 초과함.

### 비교예 1

성분 (b)의 카복실기 함유 폴리에스터 수지를 사용하지 않고, 성분 (a)의 배합량을 49중량%로 하고, 성분 (c)의 배합량을 51중량%로 한 것 이외에는 실시예와 유사하게 처리하여 도막을 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

### 비교예 2

성분 (a)와 성분 (b)의 수지를 사용하지 않고, 산 성분으로서 합성예 5의 폴리아크릴산을 49중량% 사용한 것 이외에는 실시예와 유사하게 처리하여, 도막을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

### 비교예 3

본 비교예는 선행예인 미국 특허 제4,816,500호에 근접한 예이다. 성분 (b)와 (c) 대신에 합성예 4에서 합성한 폴리글라이시딜 메타크릴레이트를 51중량%로 한 것 이외에는 실시예와 유사하게 처리하여 도막을 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	실시예			비교예				
	1	2	3	1	2	3		
합성예 1의 수지(성분 a)	32	24	44	49		49		
합성예 2의 수지(성분 b)	15	25	5					
합성예 3의 수지(성분 c)	53	51	51	51	51			
합성예 4의 수지						51		
합성예 5의 수지					49			
경화 촉매(TBABr)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
경화 조건 150℃ 9분	경화성	내용제성	○	○	○	○	×	○
		내산성	○	○	○	○	×	○
	외관	FF성	○	○	○	○	×	○
		표면	○	○	○	×	○	×
		혼층성	○	○	○	○	×	○
경화 조건 130℃ 9분	경화성	내용제성	○	○	○	○	×	△
		내산성	○	○	○	○	×	△
	외관	FF성	○	○	○	○	×	○
		표면	○	○	○	△	○	△
		혼층성	○	○	○	○	×	○

주: 배합란의 수치는 고형분 중량을 나타냄

상기 실시예와 비교예를 살펴보면, 130℃ 또는 150℃ 중 어느 쪽의 경화 온도에서도 실시예의 성분 (a), 성분 (b) 및 성분 (c)를 포함하는 예에서는 9분간의 짧은 경화 시간에서 충분한 경화성과 외관(FF성, 표면, 혼층성)이 얻어져, 종래 사용되는 18 내지 20분의 경화 시간의 절반에 가까운 경화 시간으로 충분한 성능을 발휘한다는 것을 알 수 있다. 또한, 비교예 3에서 산/에폭시 경화계의 종래 기술의 하이드록실기를 포함하지 않는 에폭시 함유 아크릴을 사용한 예에서는 150℃의 경화 온도에서도 외관이 불충분하며 130℃의 경화 온도에서는 역시 경화가 악화되었다. 비교예 2는 산 성분으로서 폴리아크릴산을 사용한 예이지만, 본 발명과 같이 산 성분으로서 성분 (a)와 성분 (b) 모두를 사용하지 않는 경우에는 경화성 및 외관이 모두 부족하게 된다. 비교예 1은 성분 (b)의 카복실기 함유 폴리에스터 수지를 포함하지 않는 예이지만 외관(표면)이 부족하다.