

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 33/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년09월11일 10-0623320 2006년09월05일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7011544	(65) 공개번호	10-2001-0108347
(22) 출원일자	2001년09월11일	(43) 공개일자	2001년12월07일
번역문 제출일자	2001년09월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/001953	(87) 국제공개번호	WO 2000/55233
국제출원일자	2000년03월06일	국제공개일자	2000년09월21일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 가나, 감비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	99200741.9	1999년03월12일	유럽특허청(EPO)(EP)
------------	------------	-------------	----------------

(73) 특허권자	아크조 노벨 엔.브이. 네덜란드 아른헴 (우편번호:엔엘-6824 비엠) 벨페르베그 76
-----------	---

(72) 발명자	반케스테렌피터 네덜란드사첸하임크웨커스웨그28 브론스마리에케 네덜란드덴하아그게르스트캄프100 데종코르벨리스 네덜란드사첸하임마리즈커스트라아트26
----------	---

(74) 대리인

김명신

심사관 : 김수미

(54) 충전재 조성물

요약

본 발명은 A) 40~70중량%의 방향족 비닐 단량체 및/또는 메틸 메트아크릴레이트, 25~40중량%의 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체, 알킬기 중에 2개 이상의 탄소 원자들을 갖는 0~20중량%의 (메트)아크릴 단량체 및 0.5~2.5중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 1개 이상의 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트(상기 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 히드록시기가 100~160mg KOH/g 고체 수지이고, 산가가 5~20mg KOH/g 고체 수지이고, 15,000 이상의 분자량(Mw) 및 25℃ 내지 100℃의 유리 전이 온도(Tg)를 갖고, B) 1개 이상의 폴리에소시아네이트 및 C) 1개 이상의 안료(충전재 조성물이 고체를 기준으로 40% 내지 80% 범위의 안료 부피 농도를 가짐)를 포함하는 충전재 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 충전재 조성물은 연마 및 비연마 도포에 사용되고, 많은 다양한 폴리에소시아네이트로 경화되고, 종래의 탑 코트로 피복된다. 충전재는 넓은 온도 범위 및 습도 범위에서 사용된다. 이들의 특성은 상업용 충전재의 특성 또는 이들의 개선된 점과 동일하다.

명세서

본 발명은 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트, 폴리에소시아네이트 및 안료를 포함하는 충전재 조성물에 관한 것이다.

충전재 조성물은 DE-A-35 46 594 및 GB 2 186 281에서 알려져 있다. 두 문헌 모두 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 및 폴리에소시아네이트를 포함하는 충전재 조성물을 개시하고 있다. 상기 충전재 조성물은 경화될 때 너무 부드러워서 중간 정도의 연마성(sandability)이 생긴다.

본 발명은 하기 성분 (A)~(C)를 포함하는 충전재 조성물을 제공한다

A) 40~70중량%의 방향족 비닐 단량체 및/또는 메틸 메트아크릴레이트,

삭제

25~40중량%의 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체,

알킬기 중에 2개 이상의 탄소 원자들을 갖는 0~20중량%의 (메트)아크릴 단량체, 및

0.5~2.5중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 1개 이상의 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트(상기 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 100~160mg KOH/g 고체 수지의 히드록시가, 5~20mg KOH/g 고체 수지의 산가(acid value), 15,000 이상의 분자량(Mw) 및 25℃ 내지 100℃의 유리 전이 온도(Tg)를 가짐);

삭제

B) 1개 이상의 폴리에소시아네이트 화합물; 및

C) 1개 이상의 안료(충전재 조성물은 40% 내지 80% 범위의 안료 부피 농도(pigment volume concentration)를 가짐).

본 발명은 포트 라이프(pot life)와 건조/연마성 특성, 도포두께(build) 대 건조시간, 및 점도와 유동 사이의 우수한 밸런스(balance)를 갖는 충전재 조성물을 제공한다. 충전재는 연마 용도 및 비연마 용도로 사용되고, 매우 다양한 폴리에소시아

네이트에 의해 경화되고, 종래의 탑 코트(top coat)로 피복된다. 충전재는 넓은 온도 범위 및 습도 범위에서 사용될 수 있다. 연마성, 기재 및 탑 코트에 대한 접착성, 포트 라이프, 내부식성, 내수성, 에나멜 홀드 아웃(enamel hold out), 경도 및 캔 중에서의 안정성과 같은 특성들은 시판되는 충전재들과 동일하거나 또는 그들보다 개선되어 있다.

히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 방향족 비닐 화합물, 메틸 메트아크릴레이트, 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체, 알킬기 중에 2개 이상의 탄소 원자들을 갖는 (메트)아크릴 단량체 및 (메트)아크릴산으로부터 제조된다. 방향족 비닐 화합물들의 예로는 스티렌 및 그의 유도체, 가령 비닐 톨루엔 및 이들의 혼합물들이 있다. 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체는 바람직하게 알킬 성분 중에 2개 내지 4개의 탄소 원자들을 갖는다. 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체의 예로는 히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시 프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시 부틸 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물들이 있다. (메트)아크릴 단량체는 바람직하게 알킬 성분 중에 2개 내지 6개의 탄소 원자들을 갖는다. (메트)아크릴 단량체의 예로는 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물들이 있다. 용어 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산은 각각 메트아크릴레이트 및 아크릴레이트 뿐만 아니라 메트아크릴산 및 아크릴산을 의미한다. 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 종래 방법, 예를 들면, 아조 또는 퍼옥시 개시제와 같은 적당한 중합 개시제의 용액에 적당한 단량체를 천천히 첨가함에 의해 제조된다.

바람직하게, 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는:

47~53중량%의 방향족 비닐 단량체(예컨대, 스티렌) 및/또는 메틸 메트아크릴레이트;

28~33중량%의 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체(예컨대, 히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트);

알킬기 중에 2개 이상의 탄소 원자들을 갖는 14~19중량%의 (메트)아크릴 단량체(예컨대, 부틸 아크릴레이트); 및

0.5~2중량%의 (메트)아크릴산을 포함한다.

히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 100~160mg KOH/g 고체 수지, 바람직하게는 110~130mg KOH/g 고체 수지의 히드록시기를 갖는다. 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트의 산가는 5~20mg KOH/g 고체 수지이다. 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리스티렌을 표준물질(standard)로 갖는 겔 침투 크로마토그래피로 측정할 때, 15,000 이상, 바람직하게는 15,000 내지 30,000이다. 유리 전이 온도 (Tg)는 문헌에 인용된 각 단량체의 단일중합체(homopolymer)의 유리 전이 온도로부터 계산하며, 25℃ 내지 100℃, 바람직하게는 40℃ 내지 60℃이다(폭스식(Fox equation), 예를 들면, Batzer, Polymeric Material, 1935, 307쪽 참조).

폴리이소시아네이트 화합물은 히드록시기와 반응하는 가교제이다. 폴리이소시아네이트는 분자당 2개 이상의 이소시아네이트기들을 갖는 화합물이고, 충전재 분야에 잘 알려져있다. 적당한 폴리이소시아네이트는 지방족 폴리이소시아네이트 가령 트리메틸렌 디이소시아네이트, 1,2-프로필렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 2,3-부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 4-이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, α,α'-디프로필 에테르 디이소시아네이트 및 트랜스비닐리렌 디이소시아네이트; 지환족 폴리이소시아네이트, 가령 1,3-시클로펜틸렌 디이소시아네이트, 1,2-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 4-메틸-1,3-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실렌 디이소시아네이트 메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실렌 디이소시아네이트 메탄, 노르보르난 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트; 방향족 폴리이소시아네이트, 가령 m-페닐렌 디이소시아네이트 및 p-페닐렌 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트 메틸) 벤젠 및 1,4-비스(이소시아네이트 메틸) 벤젠, 1,5-디메틸-2,4-비스(이소시아네이트 메틸) 벤젠, 1,3,5-트리이소시아네이트 벤젠, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4,6-톨루엔 트리이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸 o-, m- 및 p-크실릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트 메탄, 4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디클로로-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트 및 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트; 및 상기 폴리이소시아네이트들의 혼합물이다.

또한, 상기 화합물들은 폴리이소시아네이트의 부가물, 예를 들면 비우렛(biurets), 이소시아누레이트, 알로파네이트, 우레트디온(uretdiones), 폴리이소시아네이트의 예비중합체(prepolymer) 및 이들의 혼합물들이다. 상기 부가물의 예로는 에틸렌 글리콜과 같은 디올에 대한 2분자의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트의 부가물, 1분자의 물에 대한 3분자의 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 부가물, 3분자의 이소포론 디이소시아네이트에 대한 1분자의 트리메틸올 프로판의 부가물, 트리메틸올 프로판 1몰과 m-α,α,α',α'-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 3몰의 반응 생성물, 4분자의 톨루엔 디이소시아네이트에 대한 1분자의 펜타에리트리톨의 부가물, Bayer제 Desmodur(상표명) N3390 및

Desmodur(상표명) N3600으로 시판되는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, Bayer제 Desmodur(상표명) N3400으로 시판되는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 우레트디온, Bayer제 Desmodur(상표명) LS 2101로 시판되는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 알로파네이트, Bayer제 Desmodur(상표명) L로 시판되는 트리메틸올 프로판 1몰에 대한 톨루엔 디이소시아네이트 3몰의 부가물 및 H₂Is제 Vestanat(상표명) T1890의 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트가 있다. 또한, α,α'-디메틸-m-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트와 같은 이소시아네이트-관능성 단량체의 (공) 중합체가 사용하기에 적당하다. 마지막으로, 상기-언급된 이소시아네이트 및 이들의 부가물들은 당업자에게 알려져 있는 것처럼, 블록 이소시아네이트의 형태로 존재한다.

헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 비우렛, 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 비우렛과 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트의 혼합물, 및 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트의 혼합물이 바람직하다.

폴리이소시아네이트 화합물은 충전재 조성물 중의 히드록시기의 총 수에 대한 이소시아네이트기의 비율이 0.5 내지 2 및 바람직하게는 0.75 내지 1.25의 범위내에 있는 양으로 사용된다.

안료는 본 발명의 충전재 조성물 중에 존재한다. 유용한 안료로는 이산화티탄, 흑연, 카본 블랙, 산화아연, 황화칼슘, 산화 크롬, 황화아연, 크롬산아연, 크롬산스트론튬, 크롬산바륨, 크롬산납, 납 시안아미드, 납 실리코 크로메이트, 황색 니켈 티탄, 황색 크롬 티탄, 적색 산화철, 황색 산화철, 흑색 산화철, 나프톨 레드 및 나프톨 브라운, 안트라퀴논, 디옥사 아연 바이올렛, 이소인돌린 옐로우, 아틸리드 옐로우 및 아틸리드 오렌지, 울트라마린 블루, 프탈로시아닌 착체, 아마란트, 퀴나크리돈, 할로젠화 티오인디고 안료, 체질(extender) 안료, 가령 규산마그네슘, 규산알루미늄, 규산칼슘, 탄산칼슘, 흠드 실리카(fumed silica), 황산바륨 및 인산아연, 및 이들의 혼합물들이 있으며, 당분야에 통상적인 다양한 종류가 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게, 규산마그네슘, 규산알루미늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 이산화티탄, 인산아연(바람직하게는, 조미분쇄됨) 및 이들의 혼합물들이 사용된다. 충전재 조성물 중의 안료 부피 농도는 고체를 기준으로 40% 내지 80%, 바람직하게 40% 내지 60% 범위이다.

충전재 조성물은 이소시아네이트-히드록시 반응을 위한 촉매, 가령 디부틸 주석 디라우레이트, 디메틸 주석 디라우레이트, 디옥틸 주석 디라우레이트 디아자비스클로옥탄(DABCO), 지르코늄 옥토에이트, 트리에틸 아민 및 이들의 혼합물들을 또한 포함한다. 바람직하게, 디부틸 주석 디라우레이트와 지르코늄 옥토에이트의 혼합물이 사용된다. 촉매는 고체 수지를 기준으로 0.001중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1중량% 내지 2.5중량%의 양으로 사용된다. 디부틸 주석 디라우레이트와 지르코늄 옥토에이트의 혼합 비율은 1:5~1:100, 바람직하게는 1:15~1:75 범위이다.

조성물은 종래의 중합체, 가령 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 선택적으로 히드록시-관능성 수지 및 이들의 혼합물들을 추가로 포함한다. 또한 접착 촉진제, 가령 아미노, 머캅토, 및 에폭시 실란 및 탄성 촉진제, 가령 Elast-o-Actif(상표명, Akzo Nobel Coatings BV제, 네덜란드)가 포함된다.

바람직하게, 니트로-셀룰로즈는 도포두께를 개선하기 위해 충전재 조성물에 첨가된다. 니트로-셀룰로즈는 충전재 조성물을 기준으로, 0.01중량% 내지 5중량%의 양으로 사용된다.

조성물은 종래의 첨가제, 가령 안정제, 계면활성제, UV-흡수제, 촉매 블로킹제(blocker), 산화방지제, 안료 분산제, 유동첨가제, 리올로지(rheology) 조절제, 평준화제(levelling agent) 및 용매를 추가로 포함할 수 있다. 용매는 당 분야에 알려진 용매, 즉 지방족 및/또는 방향족 탄화수소일 수 있다. 그 예로는 Solvesso(상표명) 100, 톨루엔, 크실렌, 부탄올, 이소프로판올, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메톡시프로필 아세테이트, 아세톤, 아세틸 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메톡시 프로판알, 디아세톤 알콜, 부틸 글리콜 아세테이트, 에틸 에톡시 프로피오네이트, 테트라히드로나프탈렌 및 이들의 혼합물들이 있다.

바람직하게, 충전재 조성물은 ISO 11890에 따라 측정할 때, 전체 조성물을 기준으로, 휘발성 유기 용매의 600g/l이하, 더 바람직하게는 550g/l이하, 가장 바람직하게는 525g/l이하를 포함한다.

충전재 조성물은 시스템에 유리 이소시아네이트 또는 블로킹된 이소시아네이트기의 선택 및 계(system) 중의 촉매의 존재에 따라 다르며, 1-성분, 2-성분 또는 3-성분 시스템에서 배합된다.

본 발명의 충전재 조성물은 코팅된 기재의 제조에 사용된다. 상기 기재는 목재, 플라스틱 및 금속을 포함한다. 기재는 충전재 조성물의 도포에 앞서 프라이머로 사전 코팅된다. 충전재 조성물은 재도장 산업, 특히 자동차 수리를 위한 차체 공장에 사용가능하다. 충전재 조성물은 대형 차량, 예컨대 기차 및 버스를 도장하는 자동차 산업에 또한 적용될 수 있고, 비행기에도 사용될 수 있다. 충전재 조성물은 종래 분무 장치 또는 고-부피 저-압력 분무 장치를 사용하여 도포되어, 고품질의 도장을 얻을 수 있다. 다른 도포 방법은 롤러 코팅, 브러싱(brushing), 스프링클링(sprinkling), 유동 코팅, 딥핑(dipping), 정전기 분무 또는 전기영동이고, 분무가 바람직하다. 전형적인 금속 기재는 강철, 아연도금된 강철, 알루미늄, 구리, 아연, 마그네슘 및 이들의 합금들을 포함한다. 경화 온도는 0 °C 내지 80 °C, 보다 바람직하게는 20 °C 내지 60 °C이다. 경화는 IR 광하에 또한 실시될 수 있다.

본 발명의 충전재 조성물의 또다른 잇점은 다른 문제 없이 25 μ 내지 250 μ 의 층을 제공할 수 있다는 점이다. 언급된 두께는 건조 막 두께를 의미한다. 상기 층 두께는 새김(sagging) 및 블리스터(blister) 없이 달성될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예로 또한 설명된다.

실시예

다른 지시가 없는 한 하기 방법을 사용했다:

점도는 DIN 53221-1987 (DinC 4)에 따라 DIN 점도 컵 제4호로 측정한다. 점도는 초(seconds)로 표시한다.

포트 라이프는 모든 성분들의 초기 혼합시점과 점도가 초기 점도의 2배로 증가된 시점 사이의 시간이다.

충전재 조성물의 VOC는 ISO 11890에 따라 측정한다.

페르소즈(Persoz) 강도는 실시예에 지시된 바와 같이 처리된 강판이 유리판 대신에 사용되는 것외에는 ISO 1522-1973에 따라 측정하였다.

접착성은 ISO 2409에 따라 측정한다. 접착성은 0(=박리 없음) 내지 5(=전체 박리)의 단계로 육안 평가한다.

탄성은 ISO 1520(에릭슨(Erichsen) 시험) 및 ASTM D2974(충격 시험)에 따라 측정한다.

스톤 내충격성(stone chip resistance)은 Ford BI 157-04에 따라 측정한다. 패넌들은 0(=양호) 내지 7(=불량) 단계로 육안 평가한다. 1차 시험은 처리되지 않은 패넌에 실시하였다. 패넌 상의 같은 장소에서의 2차 시험은 ASTM D870에 따라 물 속에 72시간 동안 침지한 후에 실시하였다.

내수성은 ASTM D4585(응축 시험 QTC 40°C)에 따라 측정한다.

내부식성은 ASTM B117(염 분무 시험)에 따라 측정되었다.

하기 화합물들을 사용하였다:

하기의 단량체 조성을 갖는 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 A: 53중량%의 스티렌, 28중량%의 히드록시 에틸 메트아크릴레이트, 18중량%의 부틸 아크릴레이트, 및 1중량%의 아크릴산. 분자량(M_w)=21,000(폴리스티렌을 표준물질로 갖는 GPC); 히드록시기가=120mg KOH/g 고체 수지, 산가=8mg KOH/g 고체 수지, 유리 전이 온도(T_g)=47°C 및 고체 함량=52중량%(크실렌 중).

하기의 단량체 조성을 갖고, DE 35 46 594 및 GB 2 186 281에 개시된 공중합체 1에 따라 제조된 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 B: 30중량%의 스티렌, 18.4중량%의 메틸 메트아크릴레이트, 30중량%의 히드록시 에틸 메트아크릴레이트, 20.3중량%의 부틸 아크릴레이트 및 1.3중량%의 아크릴산. 분자량(M_w)=6750(폴리스티렌을 표준물질로 갖는 GPC); 히드록시기가=120mg KOH/g 고체 수지, 고체함량=71중량%.

하기의 단량체 조성을 갖는 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 C: 30중량%의 스티렌, 18.4중량%의 메틸 메트아크릴레이트, 30중량%의 히드록시 에틸 메트아크릴레이트, 20.3중량%의 부틸 아크릴레이트 및 1.3중량%의 아크릴산. 분자량(Mw)=33400(폴리스티렌을 표준물질로 갖는 GPC); 히드록시가=120mg KOH/g 고체 수지, 고체함량=62중량%.

하기의 단량체 조성을 갖고, DE 35 46 594 및 GB 2 186 281에 개시된 공중합체 7에 따라 제조된 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 D: 50.5중량%의 스티렌, 17.6중량%의 메틸 메트아크릴레이트, 15중량%의 히드록시 에틸 아크릴레이트, 15.2중량%의 2-에틸 헥실 아크릴레이트 및 1.8중량%의 아크릴산. 분자량(Mw)=28900(폴리스티렌을 표준물질로 갖는 GPC); 히드록시가=80mg KOH/g 고체 수지, 고체함량=51중량%.

DBTL은 크실렌 중에서 1중량%인 디부틸 주석 디라우레이트이다.

더람 지르코늄(Durham Zirconium) 18은 Exxsol D60 중의 63중량%의 지르코늄 옥토에이트이다.

NCO-X: 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트,

NCO-Y: 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 비우렛과 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트의 4:1중량 혼합물

NCO-Z: 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트와 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트의 5:1중량 혼합물

실시예 1 ~ 24

충전재 조성물은 폴리이소시아네이트 및 DBTL 이외에는 하기 화합물로부터 제조한다:

27.6 g 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 A

14.8 g 이산화티탄

10 g 초미분쇄된 인산아연

10 g 탄산칼슘

21.8 g 규산알루미늄

14 g 부틸 아세테이트 및 메톡시프로필 아세테이트

1.25g 종래 첨가제

0.5 g 더람 지르코늄 18

[표 1]
충전재 조성물

		경화제	DBTL 양(g)	Zr:Sn 비율	DinC 4 (초)	NCO:OH 가교 비율	VOC (g/ ℓ)
A	연마	NCO-Y	0.9	35:1	20	0.8	527
B	연마	NCO-X	1.1	30:1	20.8	1	522
C	연마	NCO-Z	1.5	20:1	19.2	0.9	507
D	비연마	NCO-X	0.5	64:1	14.2	1.15	<540

기재:

강철: 강철 패널을 M600 탈지기(Degreaser)(Akzo Nobel Coatings BV제, 네덜란드)로 탈지하고 P180을 사용하여 기계로 연마한다.

알루미늄:알루미늄 패널을 M600 탈지기로 탈지하고 레드 스카치 브라이트(Scotch Brite) 패드 타입 A로 문질렀다.

아연도금된 스틸: 아연도금된 스틸 패널을 M600 탈지기로 탈지하고 레드 스카치 브라이트 패드 타입 A로 문질렀다. 그 후 패널을 M600로 다시 탈지했다.

프리코트(precoat):

충전재를 도포하기 전에 워시프라이머(Washprimer) CR(Akzo Nobel Coatings BV제, 네덜란드)로 패널을 처리하였다.

탑 코트(top coat):

B/C=베이스(base)/클리어(clear):

오토베이스(Autobase, Akzo Nobel Coatings제)

오토클리어(Autoclear) MS 2000(Akzo Nobel Coatings제)

고형 착색제

AC: 오토크릴(Autocryl, Akzo Nobel Coatings제)

AC+: 오토크릴 플러스(Autocryl Plus, Akzo Nobel Coatings제)

AC LV: 오토크릴(Autocryl) LV 480(Akzo Nobel Coatings제)

연마 충전재

프리 코팅된 기재에 연마 충전재를 분무하고, 실온에서 1시간 동안 건조시켰다. 그 후 코팅된 기재를 P500으로 연마하고, 다른 탑 코트로 코팅했다. 충전재의 건조 층 두께는 70 μ 내지 100 μ 이었다.

연마는 실온에서 3시간 건조, 60℃에서 30분 건조, 10℃에서 16시간 건조 또는 IR 광 아래서 15분 건조후 가능하였다. 따라서, 건조 시간은 연마 충전재에 관하여 우수하다.

비연마 충전재

프리 코팅된 기재에 비연마 충전재를 분무하고 다른 탑 코트로 직접 코팅했다(웨트-온-웨트(wet-on-wet)). 충전재의 측정된 건조 층 두께는 35 μ 내지 50 μ 이었다.

연마 충전재 및 비연마 충전재 모두의 포트 라이프는 60분 내지 120분이었다. 포트 라이프와 건조/연마성 특성 사이의 밸런스 뿐만 아니라 도포두께 대 건조시간도 우수했다. 유동 특성은 특히 연마가 적은 연마 충전재에 대해 우수하였다. 예나멜 홀드 아웃은 양호했다.

계 특성의 결과는 하기 표 2 및 표 3에 요약한다.

[표 2]

프리코트를 갖는 강철 상의 연마 충전재 및 비연마 충전재 특성

			페르 소즈	기선목시험	Erichsen	충격 시험	스톤	응축 시험 QCT 40℃		염 분무	
실시에	충전재	탑 코트	경도	(Gitterschnitt)	시험		내충격성	블리스터링 (Blistering)		접착성 지하 (mm)	
			(kg/mm ²)	2mm	(mm)	(kg/cm)	157-04	1일	10일	1일	10일
1	A	AC	164	GT 1	4.3	32.5	2-3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
2	A	B/C	145	GT 1	9.1	>100	3-4/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
3	B	AC+	181	GT 1	4.8	27.5	2-3/4	8F	8F	<1/2	<1/2
4	B	B/C	155	GT 1	9.1	82.5	2-3/5	8F	7M	<1/2	<1/2
5	C	AC LV	168	GT 1	5.4	25.0	2-3/4	8F	8F	<1/2	<1/2
6	C	B/C	174	GT 0	8.3	87.5	3/6-7	8F	8-9F	<1/2	<1/2
7	D	AC LV	210	GT 1	5.9	32.5	3/4	8F	8F	<1/2	<1/2
8	D	B/C	175	GT 2-3	8.0	62.5	3-4/4-5	8F	5F/M	<1/2	<1/2

본 발명의 연마 충전재 및 비연마 충전재는 사용되는 경화제와 상관 없이 우수한 강도, 탄성, 접착성, 내수성 및 내부식성을 제공한다.

[표 3]

프리코트를 갖는 아연도금된 강철 및 알루미늄 상의 연마 충전재 및 비연마 충전재 특성

No.	충전재	탑 코트	기재	기선목	스톤	응축 시험 QCT 40℃		염 분무	
				시험	내충격성	블리스터링		접착성 지하(mm)	
				2mm	157-04	1일	10일	1일	10일
9	A	AC	아연도금된 강철	GT 1	2-3/4-5	8F	8MD	<1/2	1/2-1 1/2
10	A	B/C	아연도금된 강철	GT 1	3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
11	B	AC+	아연도금된 강철	GT 1	2-3/4	8F	8F	<1/2	1/2-1 1/2
12	B	B/C	아연도금된 강철	GT 0	2-3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
13	C	AC LV	아연도금된 강철	GT 1	2-3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2-1/2
14	C	B/C	아연도금된 강철	GT 2	2-3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
15	D	AC LV	아연도금된 강철	GT 2	3/3-4	8F	8F	<1/2	1-1 1/2
16	D	B/C	아연도금된 강철	GT 2	3-4/5	8F/M	6-7M	<1/2	<1/2
17	A	AC	알루미늄	GT 0	2/4	8F	8F	<1/2	<1/2
18	A	B/C	알루미늄	GT 0	2-3/5	8F	8F	<1/2	<1/2
19	B	AC+	알루미늄	GT 0	2/4	8F	8F	<1/2	<1/2
20	B	B/C	알루미늄	GT 0	2/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
21	C	AC LV	알루미늄	GT 0	2/4	8F	8F	<1/2	<1/2
22	C	B/C	알루미늄	GT 1	2-3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2
23	D	AC LV	알루미늄	GT 0	2-3/3	8F	8F	<1/2	<1/2
24	D	B/C	알루미늄	GT 2	3/4-5	8F	8F	<1/2	<1/2

또한, 연마 충전재 및 비연마 충전재로 코팅된 패널의 계 특성은 우수하다.

실시에 25 및 비교예 A 및 B

하기 충전재 조성물을 제조하였다:

27.6g 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 C(부틸 아세테이트 첨가에 의해

고체 함량이 51%에 이름)

14.8g 이산화티탄

10 g 초미분쇄된 인산아연

10 g 탄산칼슘

21.8g 규산알루미늄

14 g 부틸 아세테이트 및 메톡시프로필 아세테이트

1.25g 종래 첨가제

0.5g 더람 지르코늄 18

0.5g DBTL

NCO-X를 첨가하여 1의 NCO:OH 비율을 얻었다. 상기 충전재 조성물을 강철 패넬에 도포하였다. 연마 특성 및 MEK 내성은 실온에서 3시간 건조후 측정하였다. 51중량%의 고체 함량에서 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 C 대신에 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트 B 또는 D를 사용한 것 외에는 실험을 반복하였다. 시험의 결과는 표 4에 집계된다.

[표 4]
다른 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트를 포함하는 연마 충전재의 특성

실시예	수지	분자량(Mw)	OH가	P400에 의한 연마성	MEK 내성	경도
A	B	6,750	120	4	4	5
25	C	33,400	120	9	9	9
B	D	28,900	80	6	5	5

등급: 0 = 가장 나쁨, 10 = 가장 양호함

연마성: 연마지(sanding paper)의 클로깅(clogging)으로 판단, 즉 연마지에 묻어있는 단단하고 밝은색 덩어리의 형성으로 판단한다.

MEK 내성: 메틸 에틸 케톤에 적신 솜을 1분 동안 코팅재 상에 놓고; 솜을 제거한 후에 손톱으로 경도를 판단한다.

경도: 손톱으로 판단.

표 4에 결과로 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 충전재 조성물은 종래에 따른 충전재 조성물보다 더 양호한 결과를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 성분 (A)~(C)를 포함하는 충전재 조성물:

A) 40~70중량%의 방향족 비닐 단량체 및/또는 메틸 메트아크릴레이트,

25~40중량%의 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체,

알킬기 중에 2개 이상의 탄소 원자들을 갖는 0~20중량%의 (메트)아크릴 단량체, 및

0.5~2.5중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 1개 이상의 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트(상기 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 100~160mg KOH/g 고체 수지의 히드록시가, 5~20mg KOH/g 고체 수지의 산가, 15,000 이상의 분자량(Mw), 25℃ 내지 100℃의 유리 전이 온도(Tg)를 가짐);

B) 1개 이상의 폴리이소시아네이트 화합물; 및

C) 1개 이상의 안료(충전재 조성물은 고체를 기준으로 40% 내지 80% 범위의 안료 부피 농도(pigment volume concentration)를 가짐).

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는

47~53중량%의 방향족 비닐 단량체 및/또는 메틸 메트아크릴레이트,

28~33중량%의 히드록시-관능성 (메트)아크릴 단량체,

알킬기 중에 2개 이상의 탄소 원자들을 갖는 14~19중량%의 (메트)아크릴 단량체, 및

0.5~2중량%의 (메트)아크릴산을 포함하는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

히드록시기-함유 폴리아크릴레이트는 110~130mg KOH/g 고체 수지의 히드록시가, 15,000 내지 30,000의 분자량(Mw), 및 40℃ 내지 60℃의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 비우렛 및 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리이소시아네이트 화합물은 충전재 조성물 중의 히드록시기의 총 수에 대한 이소시아네이트기의 비율이 0.75 내지 1.25의 범위가 되도록 하는 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

안료는 규산마그네슘, 규산알루미늄, 황산바륨, 탄산칼슘, 이산화티탄, 인산아연 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

충전재 조성물은 디부틸 주석 딜라우레이트 및 지르코늄 옥토에이트 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 이소시아네이트-히드록시 반응을 위한 촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

충전재 조성물은 고체를 기준으로 40% 내지 60% 범위의 안료 부피 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 충전재 조성물.

청구항 9.

대형 차량의 (재)도장(refinishing) 및 자동차의 재도장에 사용되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 충전재 조성물.