

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0119894

(43) 공개일자 2019년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 201/02 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)

C09D 201/06 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)

(52) CPC특허분류

C09D 201/025 (2013.01)

C09D 201/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0043411

(22) 출원일자 2018년04월13일

심사청구일자 2018년04월13일

(71) 출원인

주식회사 케이씨씨

서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

최명기

경기도 용인시 기흥구 동백2로 11, 어은목마을 벽산블루밍아파트 4207동 703호

김창혁

경기도 용인시 기흥구 죽현로 12, 죽현마을 동원로얄듀크306동 1202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **도료 조성물****(57) 요약**

본 발명은 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지, 실란 변성 폴리로텍산 수지 및 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지를 포함하는 도료 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 7/63 (2018.01)

(72) 발명자

홍승민

경기도 화성시 동탄반석로 232, 동탄예당마을 신일
유토빌 132동 2402호

형우찬

경기도 성남시 분당구 돌마로 906, SK VIEW 101동
1601호

정재호

부산광역시 해운대구 센텀중앙로 145, 더샵센텀파
크1차아파트 104동 603호

정선화

광주광역시 남구 서문대로678번길 7

서지훈

서울특별시 성북구 인촌로17가길 64, 래미안 안암
110동 403호

서지애

경기도 수원시 장안구 장안로54번길 28-4, 수정아
파트 나동 502호

명세서

청구범위

청구항 1

카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지, 실란 변성 폴리로텍산 수지 및 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지를 포함하는 도료 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

도료 조성물 총 100 중량부를 기준으로,

상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 20 내지 60 중량부의 함량으로 포함되고, 상기 실란 변성 폴리로텍산 수지는 2 내지 25 중량부의 함량으로 포함되며, 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 5 내지 25 중량부의 함량으로 포함되는 도료 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 카바메이트기 당량이 고형분 중량 기준으로 400 내지 800이고, 유리전이온도가 유리전이온도가 -30°C 내지 30°C 인 도료 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 실란 변성 폴리로텍산 수지는 실릴기가 고형분 중량 기준으로 35 내지 70 mgTHF이고, 유리전이온도가 70°C 내지 80°C 인 도료 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 수산기기가 고형분 중량 기준으로 80 내지 170 mgKOH/g이고, 유리전이온도가 -50°C 내지 0°C 인 도료 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 도료 조성물은 멜라민계 경화제를 더 포함하는 도료 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 내스크래치성이 우수한 도료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 자동차 코팅 산업분야에서 상도막(Top coat)은 단일층으로 이루어지거나, 베이스코트와 클리어코트의 이중층으로 이루어질 수 있다. 기재에 색상을 부여하는 베이스코트를 적용시킨 후 투명한 클리어코트를 적용시키는 색조 및 투명 코팅시스템은 통상적으로 사용되는 자동차 도장의 마무리 공정으로서, 자동차에 요구되는 다양하고 엄격한 조건에 견디어 낼 만큼의 성능이 요구된다.
- [0003] 수산기를 포함하는 수지와 아미노 수지를 수지부로 이용하던 종래의 1액형 도료 조성물의 경우, 우수한 코팅 성질을 제공하는 반면, 경화 메커니즘으로 형성되는 에테르 결합이 불량한 내산성을 갖는 것으로 알려져 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법 중 하나로서 카바메이트 작용기를 가진 경화 구조를 주성분으로 하는 코팅 조성물이 당업계에 공지되어 왔다. 카바메이트 경화 구조를 도입한 열경화성 코팅 조성물은 투명성과 DOI(상 구별도)가 높고, 내구성, 경도 및 유연성이 향상될 뿐만 아니라 내스크래치성까지도 향상되는 효과가 있다.
- [0004] 미국 등록특허공보 제5474511호에는 카바메이트 아크릴수지/멜라민 또는 카바메이트 멜라민/옥시졸리딘 블록 DDBSA(dodecylbenzyl sulfonic acid) 측매로 구성되어, 1액형 도료 조성물로 적용이 가능하고, 경도가 강하지만 유연성이 있고 내화학성이 우수한 도료 조성물이 개시되어 있다. 또한, 미국 공개특허공보 제2003-0009052호에는 카바메이트 변성 아크릴 수지, 카바메이트 변성 폴리에스터, 멜라민, 경화제로 이루어진 도료 조성물이 기재되어 있으며, 특히 락톤과 히드록시기를 선 반응시킨 후 카바메이트와 추가 반응을 시키는 형태로 제조되는 카바메이트 폴리에스터는 새깅(Sagging)에 저항하는 성질을 갖는 레올로지 조절제(rheology control agent, RCA)로서 사용될 수 있음이 개시되어 있다.
- [0005] 그러나, 상기와 같은 종래의 조성물들은 멜라민 경화제를 사용하는 1액형 투명 도료에 적용될 때, 여전히 자동 세차 또는 먼지제거, 얼룩제거 등과 같은 생활상의 접촉에 의해 쉽게 스크래치가 발생하는 문제점이 존재하였다. 따라서 멜라민 경화제를 사용하는 1액형 도료 조성물에 적용되는 경우 내스크래치성을 향상시키기 위한 연구가 여전히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) US 5474511 B
(특허문헌 0002) US 2003-0009052 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 내스크래치성이 우수한 도료 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지, 실란 변성 폴리로텍산 수지 및 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지를 포함하는 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 의한 도료 조성물은 멜라민 경화제를 사용하는 1액형 도료 조성물임에도 불구하고, 종래에 비하여 우수한 내스크래치성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.

- [0013] 본 발명은 도료 조성물을 제공한다.

- [0014] 본 발명의 도료 조성물은 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지, 실란 변성 폴리로텍산 수지 및 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지를 포함한다.
- [0015] 상기와 같이 구성되는 성분들은 도료 조성물 총 100 중량부를 기준으로 50 내지 80 중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량이 상기 수치 범위를 벗어나는 경우 도장의 외관과 목적하는 기계적 물성 등의 성질을 얻기 어렵다.
- [0016] 이하, 상기 도료 조성물을 구성하는 성분들을 구체적으로 설명한다.
- [0018] 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지(A)
- [0019] 본 발명에서 사용되는 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 도장의 외관과 기계적 물성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.
- [0020] 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들면 에틸렌성 불포화 모노머, 비관능성 아크릴 모노머, 수산기를 함유한 아크릴 모노머 및 알킬 카바메이트 등을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지를 제조하는데 사용될 수 있는 에틸렌성 불포화 모노머는 스티렌 및 그의 유도체, 부타디엔과 C₁ 내지 C₁₂ 알킬의 아크릴 또는 메타크릴산 에스테르가 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지를 제조하는데 사용될 수 있는 비관능성 아크릴 모노머는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 노말부틸메타크릴레이트, 터셔리부틸메타크릴레이트, 노말헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 노말부틸아크릴레이트, 터셔리부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노말옥틸아크릴레이트, 이소보닐아크릴레이트 및 시클로헥실아크릴레이트 등이 사용될 수 있으나, 아크릴 폴리올 수지에 악영향을 미치지 않는 한 특별히 제한되지 않는다.
- [0022] 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지를 제조하는데 사용될 수 있는 수산기를 함유한 아크릴 모노머는 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필아크릴, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌변성 메타크릴레이트, 4-히드록시메틸시크로헥실-메틸아크릴레이트, 4-히드록시메틸시크로-메틸메타크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄이올 모노아크릴레이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄이올 모노메타크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 이소보닐메타아크릴레이트 등일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지를 제조하는데 사용될 수 있는 알킬 카바메이트는 메틸 카바메이트, 에틸 카바메이트, n-프로카바메이트, 이소프로필 카바메이트, n-부틸 카바메이트, 이소부틸 카바메이트, tert-부틸 카바메이트, n-헥실 카바메이트, 2-에틸헥실 카바메이트, 시클로헥실 카바메이트, 페닐 카바메이트, 히드록시프로필 카바메이트 및 히드록시에틸 카바메이트 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 상기 에틸렌성 불포화 모노머, 비관능성 아크릴 모노머, 수산기를 함유한 아크릴 모노머 및 알킬 카바메이트 등을 유기용제에서 라디칼 중합시켜 제조될 수 있다.
- [0025] 상기 유기용제로는 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지의 중합 반응에 악영향을 미치지 않는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 톨루엔, 크실렌, 코코졸 #100, #150과 같은 방향족 탄화수소계 용제, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 에틸프로필케톤과 같은 케톤계 용제, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트 등과 같은 에스테르계 용제, n-부탄올, 프로판올, 1-메톡시2-프로판올 같은 알코올계 용제가 사용될 수 있다.
- [0026] 상기와 같은 라디칼 중합 반응에는 분자량 조절제 및 라디칼 중합 개시제가 이용될 수 있다. 상기 분자량 조절제는 예를 들면 n-도데실 멸갑탄, n-데실 멸갑탄, t-도데실 멸갑탄 등의 멸갑탄류 및 알과 메틸 스티렌 다이머로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 라디칼 중합 개시제는 예를 들면 2,2'-아조비스(2-메틸부틸로니트릴), 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴, 디벤조일 퍼옥사이드, 터셔리부틸퍼옥시 벤조에이

트, 디터서리부틸퍼옥사이드, 터서리부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 터서리부틸퍼옥시 아세테이트, 터서리아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디터서리아밀퍼옥사이드, 큐밀히드로퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드로 동일 수 있다.

[0027] 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 중량평균분자량이 3,000 내지 10,000이고, 유리전이온도가 -30 °C 내지 30 °C이며, 수산기가 고형분 중량을 기준으로 30 내지 70 mgKOH/g일 수 있다. 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지에서 중량평균분자량, 유리전이온도 및 수산기가 상기 범위를 만족하지 못하는 경우에는 최종적으로 제조된 도막의 내스크래치성을 얻을 수 없는 문제가 있다. 또한, 상기 카바메이트 함유 아크릴 폴리올 수지는 고형분 중량 기준으로 카바메이트기의 당량이 400 내지 800일 수 있고, 예를 들어 500 내지 700일 수 있다. 상기 카바메이트기의 당량이 400 미만인 경우에는 극성의 증가로 인하여 외관이 저하되는 문제점이 발생할 수 있고, 800 초과인 경우에는 반응기의 부족으로 인하여 내화화성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0028] 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지는 도료 조성물 총 100 중량부를 기준으로, 20 내지 60 중량부, 예를 들어 30 내지 50 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지의 함량이 20 중량부 미만인 경우, 내화화성 등의 화학적 물성이 저해되는 문제점이 발생할 수 있고, 60 중량부 초과인 경우 내한 치핑성 등 도막이 과도하게 단단해지는 문제가 발생할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 수지 범위 함량을 벗어난 경우에는 기계적 물성과 제조 및 도장 시 작업성이 특히 저하될 수 있다.

[0029] 실란 변성 폴리로텍산 수지(B)

[0030] 본 발명에서 사용되는 상기 실란 변성 폴리로텍산 수지는 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지와 함께 형성된 도막의 내스크래치성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[0031] 상기 실란 변성 폴리로텍산 수지는 폴리로텍산 수지에 실란기가 도입된 것이다.

[0032] 상기 폴리로텍산은, 일반적으로 양쪽 말단에 부피가 큰 블록기를 갖는 직쇄 분자인 덤벨형의 축 분자에, 적어도 하나의 고리 형태의 분자가 관통된 형상의 분자를 의미한다. 즉, 폴리로텍산은 복수의 고리 형태 분자가 하나의 직쇄 분자에 관통된 형태를 갖는 화합물인 것이다. 상기 폴리로텍산의 환상 분자는 직쇄 분자상을 자유롭게 이동하는 것이 가능하지만, 블록기에 의해 직쇄 분자로부터 빠져나갈 수 없는 구조를 갖는 특징으로, 직쇄 분자 및 고리 형태의 분자는 화학적인 결합이 아닌 기계적인 결합에 의하여 형태를 유지하는 구조를 갖는다. 상기 특징에 의하여 폴리로텍산은 고리 형태 분자의 운동성이 높기 때문에 외부로부터 응력이나 내부에 잔류하는 응력을 완화하는 효과를 가질 수 있다.

[0033] 상기 직쇄 분자는 환상 분자의 개구부에 관통하고, 상기 블록기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 분자이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜류와, 폴리부타디엔디올, 폴리이소프렌디올, 폴리이소부틸렌디올, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔)디올, 수소화 폴리부타디엔디올, 폴리에틸렌디올, 폴리프로필렌디올 등의 말단 수산기 폴리올레핀류, 폴리카프로락톤디올, 폴리락트산, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리부틸렌아디페이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르류, 말단 실란올형 폴리디메틸실록산 등의 말단 관능성 폴리실록산류, 말단 아미노기 폴리에틸렌글리콜, 말단 아미노기 폴리프로필렌글리콜, 말단 아미노기 폴리부타디엔 등의 말단 아미노기 쇠상 중합체류 및 상기 관능기를 1분자 중에 3개 이상 갖는 3관능성 이상의 다관능성 쇠상 중합체류일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 또한, 상기 환상 분자는 개구부에 직쇄 분자가 관통할 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 시클로텍스트린류, 크라운에테르류, 크립탄드류, 대환상 아민류, 칼릭스아렌류, 시클로판류 등을 들 수 있다. 시클로텍스트린류는, 복수의 글루코오스가 α -1,4-결합으로 환상으로 이어진 화합물로, α -시클로텍스트린, β -시클로텍스트린, γ -시클로텍스트린 동일 수 있다.

[0035] 본 발명의 상기 시클로텍스트린이 폴리로텍산 내 고리 형태의 분자로 포함되는 경우, 시클로텍스트린을 이루고 있는 글루코스에 포함된 수산기가 적어도 하나 이상의 실릴기로 변성된 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 시클로텍스트린의 수산기는 실릴기를 포함하는 이소시아네이트와 이소시아네이트-알콜 반응에 의해 변성될 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트에 포함되는 실릴기는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기 또는 페닐실릴기, 트리에톡시실릴기 등일 수 있다.

[0036] 예를 들어, 본 발명의 상기 폴리로텍산 수지는 트리에톡시실릴 이소시아네이트로 변성된 α -시클로텍스트린이 실란 변성 고리 형태 분자로서, 직쇄 분자인 폴리에틸렌글리콜을 꿰고 있는 목걸이 형태의 분자일 수 있다. 상

기 실란 변성 폴리로텍산 수지는 중량평균분자량이 35,000 내지 45,000 이고, 유리전이온도가 70 ℃ 내지 80 ℃ 이며, 고형분 중량 기준으로 실릴기가 35 내지 70 mg THF일 수 있다. 실란 변성 폴리로텍산 수지가 상기 범위를 벗어나는 경우 우수한 내스크래치성을 발휘할 수 없다.

[0037] 상기 실란 변성 폴리로텍산 수지는 도로 조성물 총 100 중량부를 기준으로, 2 내지 25 중량부, 예를 들어 10 내지 15 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 실란 변성 폴리로텍산 수지의 함량이 2 중량부 미만인 경우 도막의 탄성, 유연성 및 내스크래치성의 우수한 효과를 발휘할 수 없고, 25 중량부 초과로 포함되는 경우 광택도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0038] 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지(C)

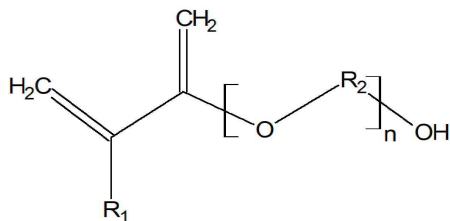
[0039] 본 발명에서 사용되는 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지와 함께 도막의 광택 및 영상선명도 등을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[0040] 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 에틸렌성 불포화 모노머, 비관능성 아크릴 모노머, 수산기 함유 장쇄 중합성 모노머 등을 사용하여 제조될 수 있고, 상기과 같은 모노머를 유기용제 내에서 분자량 조절제, 라디칼 중합 개시제 등을 이용하여 라디칼 중합 시킴으로써 제조될 수 있다.

[0041] 상기 유기용제, 라디칼 중합 개시제, 에틸렌성 불포화 모노머 및 비관능성 아크릴모노머는 상기 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지에서 설명한 바와 동일하므로 구체적인 설명은 생략한다.

[0042] 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지를 제조하기 위한 수산기 함유 장쇄 중합성 모노머는 하기 화학식 1의 화학 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0043] [화학식 1]



[0044]

[0045] 상기 화학식 1에서, R₁은 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, 상기 R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기 및 탄소수 5 내지 7의 시클로알킬기로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 상기 R₁은 수소 및 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0046] 상기 화학식 1에서 R₂는 탄소수 1 내지 40의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 40개의 시클로알킬기로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 상기 R₂는 탄소수 2 내지 20의 알킬기 및 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기로 구성되는 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 알킬기 또는 시클로알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸부틸, 1-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 2-메틸헥실, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헵틸, 시클로헵틸메틸, 시클로헵틸메틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헵틸, 2-프로필헵틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 이소헵틸, 4-메틸헵틸, 5-메틸헵틸 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 또한, 상기 화학식 1에서 n은 1 내지 20의 정수일 수 있고, 상기 n은 1 내지 10의 정수, 1 내지 5의 정수일 수 있다.

[0048] 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지를 제조하기 위한 수산기 함유 장쇄 중합성 모노머는 예를 들면, 폴리알킬렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트 모노머일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 고형분 함량이 50 내지 80 중량%이고, 수산기가가 고형분 중량 기준으로 80 내지 170 mgKOH/g 일 수 있다. 상기과 같이 수산기가가 80 mgKOH/g 미만 및 170 mgKOH/g 초과로 포함되는 경우 도막의 탄성을 확보할 수 없다. 또한, 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 중량평균분자량이 10,000 내지 30,000, 유리전이온도가 - 50 ℃ 내지 0 ℃일 수 있다. 상기 수치 범위를 만족하는 경우 도막의 탄성 및 내스크래치성을 확보할 수 있다.

- [0050] 상기 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지는 도료 조성물 총 100 중량부를 기준으로, 5 내지 25 중량부, 예를 들어 10 내지 20 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지의 함량이 5 중량부 미만인 경우 도막의 탄성, 유연성 및 내스크래치성 향상의 효과를 발휘할 수 없고, 25 중량부 초과로 포함되는 경우 도막의 경도를 확보하기 어려울 수 있다.
- [0051] 경화제(D)
- [0052] 상기 도료 조성물은 경화제를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 경화제는 멜라민 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들면 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민 등일 수 있다.
- [0054] 상기 경화제는 도료 조성물 총 100 중량부를 기준으로 6 내지 25 중량부, 예를 들면, 12 내지 18 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 경화제의 함량이 6 중량부 미만인 경우에는 경화제와 상기 도료 조성물의 성분들이 반응할 때 불완전한 경화가 발생하여, 경도 및 내용제성 등에 영향을 미칠 수 있고, 25 중량부 초과로 포함되는 경우 과경화로 인하여 부착성 및 내충격성 등의 도막 물성에 영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라, 도막 내 미반응 멜라민 화합물이 잔존함으로써 기타 물성에 악영향을 미칠 수 있다.
- [0055] 기타성분(E)
- [0056] 상기 도료 조성물은 경화 촉매, 유기 용제 및 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 경화 촉매는 경화제에 의한 상기 도료 조성물의 성분들의 경화를 촉진하는 것으로, 예를 들어 도데실벤젠술폰산, 술폰산, 디노닐나프탈렌디술폰산, 디노닐나프탈렌술폰산 등이 이용될 수 있다.
- [0058] 상기 유기 용제는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 코코줄 #100, 부탄올, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트 및 이들의 혼합물 등이 이용될 수 있다.
- [0059] 상기 첨가제는 표면 조정제, 광안정제, 내후성 첨가제, 외관 조절제, 소포제, 레벨링제로 등이 이용될 수 있다.
- [0060] 상기와 같은 성분을 갖는 본 발명의 도료 조성물은 고형분 함량이 40 내지 70 중량%이고, 점도는 25℃에서 포트컵 #4번 기준으로 18초 내지 50초를 충족시키는 것일 수 있다. 상기 점도는 도장 작업성에 적합한 점도 범위이며, 18초보다 낮을 경우 수직면에 흘러내림 등의 문제가 발생할 수 있고, 50초를 초과하는 경우 도장기에 부하가 걸려 도장기 고장의 원인이 될 수 있으며, 고점도로 인하여 도장된 물체의 외관에 저해를 유도할 수 있다.
- [0061] 상기와 같은 본 발명의 도료 조성물은 1액형의 도료로 제공될 수 있다. 1액형 도료의 경우, 2액형 도료에서 발생하는 2가지 액상 물질을 혼합해야 하는 번거로움과 경화에 상당한 시간이 소요되는 등의 문제점을 해소할 수 있다.
- [0063] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [0064] 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0066] **실시예**
- [0067] **합성예 1: 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지(A)의 제조**
- [0068] 온도계, 교반장치, 콘덴서, 가열장비를 구비한 합성용 4구 플라스크에 코코줄 #100을 215 중량부 삽입하고, 환류온도 165 ℃까지 승온시켰다. 환류가 안정된 뒤, 2-히드록시에틸아크릴레이트 206 중량부, 스티렌모노머 190 중량부, 노말부틸아크릴레이트 100 중량부, 알파메틸스티렌 타이머 40 중량부를 균일하게 혼합하고, 터셔리부틸퍼옥시벤조에이트 15 중량부, 코코줄#100 40 중량부를 별도로 균일하게 혼합하여 각각 180분, 195분간 균일하게 분리 적가한 뒤, 60분간 환류 유지시켰다. 유지 종료 후 코코줄 #100으로 희석하고, 반응물을 80 ℃로 냉각한 뒤, 메틸카바메이트 80 중량부, 디부틸틴옥사이드 1.3 중량부를 투입하고, 약 145℃에서 유출되는 메탄올을 별도로 포집하였다. 총 30 중량부 정도의 메탄올이 포집되면, 질소를 주입하여 1 시간 동안 잔여 메틸카바메이트를 제거한 뒤 냉각시켜 반응을 종료하였다.
- [0069] 상기 과정을 통해 고형분 63%, 점도 Z2, 수산기가가 50 mgKOH/g, 중량평균분자량이 5,000, 유리전이온도 10 ℃,

카바메이트기 당량이 고휘분 중량 기준으로 600에 해당하는 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지(A)를 얻었다.

비교 합성예 1: 아크릴 폴리올 수지(A-1)의 제조

온도계, 교반장치, 콘텐서, 가열장비를 구비한 합성용 4구 플라스크에 코코졸 #100을 215 중량부 삽입하고 환류 온도 165 ℃까지 승온시켰다. 환류가 안정된 뒤, 히드록시프로필아크릴레이트 203 중량부, 스티렌모노머 152 중량부, 노말부틸메타크릴레이트 132 중량부, 노말부틸아크릴레이트 127 중량부와, 터셔리부틸퍼록시벤조에이트 10 중량부, 코코졸 #100 52 중량부를 180분 및 195분간 균일하게 분리 적가한 후 60분간 환류 유지시켰다. 유지 종료 후 코코졸 #100으로 희석하고, 반응물을 60 ℃로 냉각한 뒤, 고휘분 70%의 아크릴 폴리올 수지(A-1)를 얻었다.

합성예 2: 실란 변성 폴리로텍산 수지(B)의 제조

온도계, 교반장치를 구비한 합성용 2구 플라스크에 3차 증류수를 76 중량부 삽입하고, 환류온도 40℃까지 승온시켰다. 환류가 안정된 후, α-시클로텍스트린 10 중량부, 폴리에틸렌 글리콜 비스아민 2 중량부를 균일하게 혼합하고, 24시간 동안 환류를 유지시켰다. 반응물은 동결건조를 통해 고휘분으로 회수한 후, 상기 합성용 2구 플라스크에 에탄올 70 중량부를 삽입하고 환류온도 60 ℃까지 승온시켰다. 환류가 안정된 후 디메톡시트리아지닐 메틸몰포리늄 클로라이드 2 중량부, 디티로신 2 중량부를 혼합하고, 24시간 동안 환류를 유지시켰다. 반응물을 25 ℃로 냉각한 뒤, 미반응물은 투석을 통해 제거시키고, 동결건조를 통해 고휘분을 회수하였다. 회수된 폴리로텍산 10 중량부를 디메틸설폭사이드 200 중량부에 넣고 환류온도 40 ℃까지 승온시켰다. 환류가 안정된 후 트리 에톡시실릴프로필아이스시아네이트 120 중량부를 혼합하고, 24시간 동안 환류를 유지하였다. 반응물을 회수하여 디메틸설폭사이드를 테트라히드로퓨란으로 치환 시키고 미반응물을 제거하였다. 상기 과정을 통해 고휘분 50 내지 80%이고, 실릴기가 고휘분 중량 기준으로 35 내지 70mgTHF이며, 중량평균분자량이 35,000 내지 45,000인 실릴기 함유 폴리로텍산(B)을 얻었다.

합성예 3: 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지(C)의 제조

온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 부틸아세테이트 66 중량부를 삽입하고 환류온도 약 130℃까지 승온시켰다. 환류가 안정된 후 Miramer M100(카프로락톤 아크릴레이트, 미원사) 141 중량부, 메틸메타크릴레이트 39 중량부, 메타아크릴산 2 중량부를 균일 혼합하고 벤조일퍼옥사이드 7 중량부, 부틸아세테이트 7 중량부를 균일 혼합한 후, 300분간 균일하게 분리 적가한 후 60분간 환류 유지시켰다. 부틸아세테이트로 희석하고 반응물을 60℃로 냉각하여 고휘분 63%, 수산기가 고휘분 중량 기준으로 130 mgKOH/g, 중량평균분자량이 22,000 이고, 유리전이온도가 -30 ℃인 수산기 함유 장쇄 아크릴 폴리올 수지(C)를 얻었다.

제조예

실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 4

상기 합성예 1 내지 3과 비교 합성예 1을 하기 표 1에 나타낸 조성으로 1500 rpm으로 20분 이상 교반 혼합하여, 도료 조성물을 제조하였다.

표 1

(단위: 중량%)						
성분	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
A 수지	43	40	65	-	50	49
A-1 수지	-	-	-	50	-	-
B 수지	12	15	-	-	-	1
C 수지	10	10	-	15	15	15
경화제	15	15	15	15	15	15
경화촉매	1	1	1	1	1	1

표면조정제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
광안정제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
UV흡수제	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
코코졸#100	12.2	12.2	10.7	10.7	10.7	10.7
부탄올	5	5	6.5	6.5	6.5	6.5
합계	100	100	100	100	100	100
1) 경화제: 알킬레이티드 멜라민(Cymel 1161) 2) 경화촉매: 도데실벤젠술폰산 (Nacure XP 221) 3) 표면 조정제: 실리콘 계면활성제(BYK-331 10%sol'n) 4) 광안정제: 힌더드아민 광안정제(Tinuvin 123) 5) UV 흡수제: Tinuvin 384						

[0084]

실험예

[0085]

도료 도장조건

[0086]

도막 물성 측정을 위하여, 상기 표 1의 조성으로 혼합하여 제조된 도료 조성물 각각을 하기 조건으로 도장하였다.

[0087]

① 핸드건(Handgun) 스프레이를 사용하였다.

[0088]

② 노즐구경: 1.5 mm, 공기압: 4.5 kgf/cm² 내외로 일정 유지하였다.

[0089]

③ 노즐입구와 시편의 거리를 2 내지 30 cm 범위에서 일정하게 유지하여 수평으로 40 내지 50 cm/sec 속도로 등속으로 움직이며 도장하였다.

[0090]

④ 도장 후, 130℃20분 소부 경화 하고 난 뒤 도막의 물성(경도, 부착성, 내수성, 내산성 및 내스크래치성)을 측정하였다.

[0092]

물성 측정방법

[0093]

1. 경도

[0094]

측정방법: 연필 경도법으로 측정하였다. 구체적으로, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H 각각의 연필로 도막에 손상을 주지 않는 경도 측정하였다.

[0095]

연필경도가 열세에서 우수한 순서로 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H로 표기하였다.

[0096]

2. 부착성

[0097]

측정방법: 상도 도장까지 완성된 도장시편을 열처리 사이클로 처리한 뒤 상온 24시간 방치 후 0.2 mm 간격의 바둑목법으로 부착력 측정하였다.

[0098]

열처리 사이클: 150 ℃20분, 20분 상온방치의 과정을 3번 반복하고, 그 결과 부착성이 우수에서 열세한 순서로 M-1, M-2, M-3, M-4, M-5로 표기하였다.

[0099]

3. 내수성

[0100]

측정방법: 시편을 40 ℃ 항온수조에 240시간 침적 후 1시간 상온에서 방치한 뒤 바둑목 부착성 평가로 박리시험을 행하며 외관의 이상 유무를 육안 관찰하였다.

[0101]

관정방법: 시험 후 외관은 연화, 백화, 광택불량, 벗겨짐, 부풀음, 변색 등이 없어야 하며 침적부와 미침적부 외관 차이가 없어야 하고 부착성 평가를 실시하여 총 박리면적이 5% 미만이어야 한다. 내수성의 우수에서 열세한 순서로 M-1, M-2, M-3, M-4, M-5로 평가하였다.

[0102]

4. 내산성

[0103]

측정방법: 시험편에 0.1 N 황산 0.2 ml씩 적하한 후 승온오븐(Gradient Oven)의 온도를 35 내지 40 ℃로 설정하여 150분간 가열하였다.

[0104]

관정방법: 황산용액을 떨어뜨린 시험편의 부위에 육안으로 에칭, 얼룩, 부풀음의 발생여부를 확인하여 손상이

생기지 않은 최고온도를 내산성 온도로 판정하였다.

[0105] 5. 내스크래치성

[0106] 측정방법: Amtec Kistler 장비를 이용하여 10회 왕복 실시하였다.

[0107] 판정방법: 시편의 초기 20도 광택을 측정하고, 10회 왕복실시 후 20도 광택을 측정하였다. 측정 실시 전의 광택을 측정 후의 광택으로 나누어 광택 유지율을 계산하였다.

표 2

[0108]

성분	실시예		비교예			
	1	2	1	2	3	4
경도	F	HB	F	B	F	F
부착성	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
내수성	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
내산성	43 ℃	43 ℃	43 ℃	39 ℃	43 ℃	43 ℃
내스크래치성	74 %	78 %	53 %	51 %	60 %	63 %

[0109] 상기 표 2에서 확인된 결과, 도료 조성물 내에 아크릴 폴리올 수지(A-1)을 포함한 경우(비교예 2)에 비하여, 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지(A)를 포함한 경우(비교예 3)에서 내스크래치성이 향상되었다.

[0110] 나아가, 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지와 실란 변성 폴리로텍산 수지를 더 포함하는 실시예 1 및 2의 경우 내스크래치성이 각각 74 % 및 78 %로 매우 우수해졌다. 반면, 카바메이트기 함유 아크릴 폴리올 수지를 포함하지만, 실란 변성 폴리로텍산 수지를 1 중량% 포함하는 비교예 4의 경우 내스크래치성이 63 %에 불과하였다.

[0111] 상기 결과를 통해 실란 변성 폴리로텍산 수지를 포함하는 경우 내스크래치성에 우수한 효과를 발휘함을 알 수 있다.

[0112] 이상에서 본 발명은 기재된 실시예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 청구범위에 속함은 당연한 것이다.