

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 12 월 30 일 (30.12.2020) WIPO | PCT

WO 2020/262869 A2

(51) 국제특허분류:

C09D 133/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/007754

(22) 국제출원일:

2020 년 6 월 16 일 (16.06.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0075050 2019 년 6 월 24 일 (24.06.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이수완 (LEE, Soo Wan); 16988 경기도 용인시 기흥구 언동로217번길 31, 201동 404호, Gyeonggi-do (KR). 이종택 (LEE, Jong Tack); 16995 경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로 283, 106동 1504호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: CLEAR PAINT COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 클리어 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a clear paint composition comprising: a first acrylic resin; a second acrylic resin; a polyester resin; a melamine resin; and an isocyanate compound, wherein the second acrylic resin has a lower glass transition temperature and a greater weight average molecular weight than the first acrylic resin.

(57) 요약서: 본 발명은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 멜라민 수지 및 이소시아네이트 화합물을 포함하고, 상기 제2 아크릴 수지는 제1 아크릴 수지보다 유리전이온도가 낮고, 중량평균분자량이 큰, 클리어 도료 조성물에 관한 것이다.



WO 2020/262869 A2

명세서

발명의 명칭: 클리어 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 외관 특성 및 내스크래치성이 우수한 클리어 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차의 차체는, 외관 및 외부 환경으로부터 표면을 보호하기 위해, 일반적으로 전착 도장, 중도 도장, 상도 도장 및 클리어 도장과 같은 다회 도장 처리된다. 구체적으로, 차체에 전착 도장 후 중도 도료를 도포하고 경화하고, 중도 코팅층 상에 상도 도료와 클리어 도료를 연속적으로 도장한 후 건조 및 경화시키는 것이 보편화된 자동차 도장 공정이다. 이러한 자동차 도장 공정은 통상적으로 중도 도장 후 1차 경화 및 클리어 도료 도장 후 2차 경화하는 3코트2베이크(3C2B) 도장 공법으로 수행되는 것이 보편적이다.
- [3] 상술한 바와 같은 3C2B의 도장 공법에 대하여, 도장 공정의 설비 투자비, 설비 관리비 및 도장 비용 등의 비용을 절감하고 도료의 친환경성을 향상시키기 위해, 3코트1베이크(3C1B) 도장 공법, 중도 삭제형 도장 공법 등이 제안되었다. 3코트1베이크 도장 공법은 전착, 중도, 상도 및 클리어 코트로 구성되며, 중도 도료는 도장하지만 중도 도장 이후 1차 경화 없이 웨트 온 웨트(Wet on Wet)로 상도 도료와 클리어 도료를 도장하는 공법이고, 중도 삭제형 도장공법은 전착, 상도 및 클리어 코트로 구성되며, 중도 도장 자체를 삭제하고 중도의 기능을 상도 도막에서 구현하는 도장공법이다. 그러나, 종래 3C1B 공법에 이용되는 클리어 도료 조성물은 이로부터 제조된 도막의 내스크래치성, 내충격성 및 내후성 등의 물성이 부족하거나, 외관 특성이 부족한 단점이 있었다.
- [4] 구체적으로, 한국 등록특허 제1,655,621호(특허문헌 1)에는 중량평균분자량 및 수산기가가 상이한 2종의 아크릴릭 폴리올 수지, 폴리에스터 폴리올 수지, 이소시아네이트 경화제 및 반응성 실리콘 첨가제를 포함하는 클리어 도료 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 클리어 도료 조성물은 유성 3C1B용 클리어로 사용하기에는 도막의 외관 및 기계적 물성이 우수하지 않아 차체 도장용으로 적용하기에는 한계가 있었다.
- [5] 따라서, 제조된 도막이 내스크래치성, 내충격성, 내후성 및 외관 특성이 우수한 3C1B용 클리어 도료 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 유성 3C1B 시스템에 적용 가능하여 도장 비용 절감이 가능하고, 제조된 도막이 내스크래치성, 내충격성, 내후성 및 외관 특성이 우수한 클리어

도료 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 멜라민 수지 및 이소시아네이트 화합물을 포함하고, 상기 제2 아크릴 수지는 제1 아크릴 수지보다 유리전이온도가 낮고, 중량평균분자량이 큰, 클리어 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 유리전이온도 및 중량평균분자량이 상이한 2종의 아크릴 수지 및 폴리에스터 수지를 포함하여 제조된 도막의 외관 특성, 내스크래치성, 내충격성 및 내후성이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 유성 3C1B 시스템에 적용 가능하여 도장 비용 절감이 가능하여 경제적이다.

[10]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [11] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [12] 본 명세서에서 사용된 "중량평균분자량"은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법 등으로 측정할 수 있다. 또한, "유리전이온도"는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC) 등으로 측정할 수 있다. 또한, '산가' 및 '수산기가'와 같은 작용기가는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정(titration)의 방법 등으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [13]
- [14] 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 멜라민 수지 및 이소시아네이트 화합물을 포함한다.
- [15] 제1 아크릴 수지
- [16] 제1 아크릴 수지는 도료 조성물의 메인 수지로서, 제조된 도막의 외관 특성, 특히 광택을 향상시키는 역할을 한다.
- [17] 상기 제1 아크릴 수지는 상기 제2 아크릴 수지보다 유리전이온도(Tg)가 높고 중량평균분자량(Mw)이 작다. 본 발명에 따른 조성물은 유리전이온도 및 중량평균분자량이 상이한 2종의 아크릴 수지를 포함함으로써, 기계적 물성 및 외관이 우수한 효과가 있다.
- [18] 예를 들어, 상기 제1 아크릴 수지의 유리전이온도는 상기 제2 아크릴 수지의 유리전이온도보다 5 내지 30 °C 또는 10 내지 20 °C 높고, 상기 제1 아크릴 수지의 중량평균분자량은 상기 제2 아크릴 수지의 중량평균분자량보다 2,000 내지 6,000 g/mol 또는 3,000 내지 5,000 g/mol 작다.
- [19] 상기 제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 1 내지 20 °C, 5 내지 15 °C, 또는 8 내지

13 °C이고, 중량평균분자량이 5,000g/mol 이하, 1,000 내지 5,000 g/mol, 3,000 내지 5,000 g/mol, 또는 4,000 내지 5,000 g/mol일 수 있다. 상기 제1 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내인 경우 내후성 및 경도가 우수한 효과가 있고, 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 내화화성이 우수한 효과가 있다.

- [20] 또한, 상기 제1 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 120 내지 160 mgKOH/g, 125 내지 155 mgKOH/g, 또는 130 내지 150 mgKOH/g이고, 산가(Av)가 1 내지 20 mgKOH/g, 5 내지 15 mgKOH/g, 또는 8 내지 12 mgKOH/g일 수 있다. 상기 제1 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내인 경우, 경화성 및 부착 물성이 우수한 효과가 있고, 산가가 상기 범위 내인 경우, 외관 및 저장 안정성이 우수한 효과가 있다.
- [21] 상기 제1 아크릴 수지는 제2 아크릴 수지 1 내지 10 중량부에 대하여 20 내지 50 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 아크릴 수지는 제2 아크릴 수지 1 내지 10 중량부에 대하여 25 내지 40 중량부, 또는 28 내지 37 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 제1 아크릴 수지가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 제조된 도막의 외관 및 코팅 물성이 우수한 효과가 있다.

[22]

[23] 제2 아크릴 수지

[24] 제2 아크릴 수지는 조성물에 고형분 함량을 향상시키고 작업성을 향상시키며, 제조된 도막에 외관을 향상시키는 역할을 한다.

[25] 상기 제2 아크릴 수지는 상기 제1 아크릴 수지보다 유리전이온도(Tg)가 낮고 중량평균분자량(Mw)이 크다.

[26] 예를 들어, 상기 제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 -10 내지 -1 °C, -8 내지 -2 °C, 또는 -6 내지 -4 °C이고, 중량평균분자량이 7,000 내지 10,000 g/mol, 7,500 내지 9,500 g/mol, 8,000 내지 9,300 g/mol, 또는 8,500 내지 9,000 g/mol일 수 있다. 상기 제2 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내인 경우, 레벨링 및 우수한 외관 형성에 효과가 있고, 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 내화화성이 우수한 효과가 있다.

[27] 또한, 상기 제2 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 50 내지 110 mgKOH/g, 70 내지 105 mgKOH/g, 또는 80 내지 100 mgKOH/g일 수 있다. 상기 제2 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내인 경우, 부착 물성이 우수한 효과가 있다.

[28] 상기 클리어 도료 조성물은 상기 제1 아크릴 수지와 상기 제2 아크릴 수지를 3:1 내지 8:1의 중량비로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 클리어 도료 조성물은 상기 제1 아크릴 수지와 상기 제2 아크릴 수지를 4:1 내지 7.5:1의 중량비, 또는 4.5:1 내지 7:1의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 제1 아크릴 수지와 상기 제2 아크릴 수지의 혼합 중량비가 상기 범위를 벗어날 경우, 내수 변색 및 재도장 부착 문제를 초래할 수 있다.

[29] 상기 제2 아크릴 수지는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 아크릴 수지는 제1

아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 3 내지 9 중량부, 또는 5 내지 8 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 제2 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 부착성 및 작업성이 우수한 효과가 있다.

[30]

[31] 폴리에스터 수지

[32] 폴리에스터 수지는 제조된 도막에 내한치핑성, 내충격성 등의 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다. 이때, 상기 폴리에스터 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다.

[33] 또한, 상기 폴리에스터 수지는 중량평균분자량(Mw)이 4,000 내지 6,000 g/mol이고, 유리전이온도(Tg)가 1 내지 20 °C일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리에스터 수지는 중량평균분자량이 4,500 내지 5,500 g/mol, 또는 4,800 내지 5,300 g/mol이고, 유리전이온도가 1 내지 15 °C, 또는 3 내지 10 °C일 수 있다. 상기 폴리에스터 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 외관 및 탄성이 우수한 효과가 있고, 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 코팅 물성 및 레벨링성이 우수한 효과가 있다.

[34] 상기 폴리에스터 수지는 산가(Av)가 15 내지 30 mgKOH/g이며, 수산기가(OHv)가 110 내지 160 mgKOH/g일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리에스터 수지는 산가가 18 내지 28 mgKOH/g, 또는 20 내지 25 mgKOH/g이며, 수산기가 120 내지 150 mgKOH/g, 또는 130 내지 145 mgKOH/g일 수 있다. 상기 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우, 저장안정성 및 내한치핑성이 우수한 효과가 있고, 수산기가 상기 범위 내일 경우, 부착 물성 및 외관이 우수한 효과가 있다.

[35] 또한, 상기 폴리에스터 수지는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리에스터 수지는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 1 내지 8 중량부, 또는 2 내지 6 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 폴리에스터 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 우수한 레벨링으로 인해 외관 및 내한치핑성이 우수한 효과가 있다.

[36]

[37] 멜라민 수지

[38] 멜라민 수지는 경화제로서, 클리어 도료 조성물의 각 성분들과 가교 반응하여 조성물을 경화시키는 역할을 한다.

[39] 상기 멜라민 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 멜라민 수지는 알콕시기를 포함할 수 있다.

[40] 또한, 상기 멜라민 수지는 25°C에서의 점도가 500 내지 1,500 mPa·s이고, 산가(Av)가 0.1 내지 5 mgKOH/g이며, 중량평균분자량(Mw)이 500 내지 5,000 g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 멜라민 수지는 25°C에서의 점도가 550 내지 1,300 mPa·s, 또는 600 내지 1,000 mPa·s이고, 산가가 0.2 내지 4 mgKOH/g, 또는

0.3 내지 3 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 1,000 내지 4,000 g/mol, 또는 2,000 내지 3,000 g/mol일 수 있다. 멜라민 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 저장 안정성이 우수한 효과가 있고, 산가가 상기 범위 내일 경우, 저장 안정성 및 물성이 우수한 효과가 있으며, 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 도료의 가교 밀도 향상에 효과가 있다.

- [41] 상기 멜라민 수지는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 멜라민 수지는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 15 내지 35 중량부, 또는 18 내지 30 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 멜라민 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 경도 향상 및 외관특성이 우수한 효과가 있다.

[42]

[43] 이소시아네이트 화합물

- [44] 이소시아네이트 화합물은 이를 포함하는 조성물 내의 다른 성분들과 가교 반응하여 조성물을 경화시키는 역할을 한다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기는 도료 조성물 내의 다른 성분들의 수산기와 반응하여 우레탄 결합을 형성함으로써, 도료 조성물을 경화시킨다.

- [45] 상기 이소시아네이트 화합물은 도료용 경화제에 사용될 수 있는 통상적인 이소시아네이트 화합물이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 화합물은 내황변성 및 내후성이 우수한 헥사메틸렌다이소시아네이트(HMDI)계를 사용할 수 있다.

- [46] 한편, 상기 이소시아네이트 화합물은 말단의 이소시아네이트기가 봉지된 블록 이소시아네이트 화합물일 수 있다. 구체적으로, 상기 이소시아네이트 화합물은 말단의 이소시아네이트기가 봉지된 블록 알리파틱 이소시아네이트 화합물일 수 있다.

- [47] 또한, 상기 이소시아네이트 화합물은 25°C에서의 점도가 2,000 내지 8,000 mPa·s이고, 고형분 함량이 수지 총 중량에 대하여 50 내지 80 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 화합물은 25°C에서의 점도가 3,000 내지 6,000 mPa·s, 또는 4,000 내지 5,500 mPa·s이고, 고형분 함량이 수지 총 중량에 대하여 55 내지 75 중량%, 또는 58 내지 68 중량%일 수 있다.

- [48] 상기 이소시아네이트 화합물의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막이 적절한 레올로지 확보가 가능하고, 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 작업성이 양호한 효과가 있다.

- [49] 상기 이소시아네이트 화합물은 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 화합물은 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 3 내지 9 중량부, 또는 5 내지 8 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 이소시아네이트 화합물의 함량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 외관 특성, 특히 광택, 및 기계적 물성 향상 효과가 있다.

[50]

[51] 용제

[52] 상기 클리어 도료 조성물은 용제를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 용제는 클리어 도료 조성물의 점도를 조절하고 조성물의 속건성을 조절하는 역할을 하며, 클리어 도료 조성물에 사용되는 통상적인 용제를 사용할 수 있다.

[53] 상기 용제는, 예를 들어, 알코올계, 아세테이트계, 알킬벤젠계, 케톤계 및 카보네이트계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 용제는 n-헵탄, 톨루엔, 자일렌, 석유계 화합물 및 n-헥산 등의 비극성 용제; 부탄올, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 이염기성 에스테르, 3-메톡시 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 부틸글리콜 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 아세톤, 디이소부틸 케톤, 이소포론 및 사이클로헥사논 등의 극성 용제; 및 상기 비극성 용제와 극성 용제의 혼합물 등을 들 수 있으며, 조성물에 포함되는 수지의 특성이나 휘발 속도에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[54] 또한, 상기 용제는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 용제는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 12 내지 28 중량부, 또는 15 내지 25 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 용제의 함량이 상기 범위 내일 경우, 흐름성 및 작업성이 우수한 효과가 있다.

[55]

[56] 첨가제

[57] 상기 클리어 도료 조성물은 황변방지제, 수분흡수제, 표면조정제, 흐름방지제, 자외선 흡수제, 편광방지제 및 유분방지제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[58] 상기 첨가제는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 2 내지 20 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제는 제1 아크릴 수지 20 내지 50 중량부에 대하여 3 내지 15 중량부, 또는 5 내지 12 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 첨가제의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 제조된 도막의 외관 및 경화 밀도가 저하될 수 있다.

[59] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 유리전이온도 및 중량평균분자량이 상이한 2종의 아크릴 수지 및 폴리에스터 수지를 포함하여 제조된 도막의 외관 특성, 내스크래치성, 내충격성 및 내후성이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 유성 3C1B 시스템에 적용 가능하여 도장 비용 절감이 가능하여 경제적이다.

[60]

발명의 실시를 위한 형태

[61] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[62] [실시예]

[63] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 4. 클리어 도료 조성물의 제조

[64] 제1 아크릴 폴리올 수지, 제2 아크릴 폴리올 수지, 폴리에스터 수지, 멜라민 수지, 이소시아네이트 화합물, 용제 및 첨가제를 표 1 및 2의 함량대로 혼합하여 클리어 도료 조성물을 제조하였다.

[65] [표1]

성분(중량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
제1 아크릴 수지	32	36.7	28	39.2	32	31.5
제2 아크릴 수지	6	5.3	6	5	9	7
폴리에스터 수지	4	2	4	3	3.6	7.2
멜라민 수지	25	25	25	25	25	25
이소시아네이트 화합물	6	6	6	6	6	6
황변방지제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
수분흡수제	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
표면조정제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
흐름방지제	3	3	3	3	3	3
자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2
용제	20.4	18.4	24.4	15.2	17.8	16.7
총량	100	100	100	100	100	100

[66]

[67] [표2]

성분 (중량부)	실시 예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
제1 아크릴 수지	18.5	31.6	29.2	-	35.9	36	45
제2 아크릴 수지	8	12	3	10	-	7	9
폴리에스터 수지	6	3	12	10	8	-	5
멜라민 수지	25	25	25	38	25	25	-
이소시아네이트 화합물	6	6	6	6	6	6	10
황변방지제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
수분흡수제	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
표면조정제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
흐름방지제	3	3	3	3	3	3	3
자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2
용제	29.9	15.8	18.2	29.4	18.5	19.4	24.4
총량	100	100	100	100	100	100	100

[68]

[69] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 각 구성요소의 성분 및 제품명은 표 3에 나타냈다.

[70] [표3]

성분	구성 요소, 물성 또는 화합물명
제1 아크릴 수지	고형분: 60.3중량%, Tg: 11.8°C, Mw: 4,600g/mol, Av: 9.3mgKOH/g, OHv: 145mgKOH/g
제2 아크릴 수지	고형분: 60중량%, Tg: -5°C, Mw: 8,784g/mol, OHv: 92mgKOH/g
폴리에스터 수지	고형분: 70중량%, Tg: 6°C, Mw: 5,180g/mol, Av: 23mgKOH/g, OHv: 137mgKOH/g
멜라민 수지	고형분: 58중량%, 25°C에서의 점도: 800mPa·s, Av: 1mgKOH/g, Mw: 2,500g/mol
이소시아네이트 화합물	블록 알리파틱 폴리이소시아네이트(25°C에서의 점도: 4,700mPa·s, 고형분: 63중량%)
황변방지제	벤젠 프로판산(Benzene propanoic acid)
수분 흡수제	트리메틸 오르소아세테이트(Trimethyl orthoacetate)
표면조정제	실리콘계 계면활성제(BYK-331)
흐름방지제	제조사: Aerosil, 제품명: R-805
자외선 흡수제	제조사: BASF, 제품명: TINUVIN5151
용제	부탄올(코코졸 #100)

[71]

[72] 시험예: 제조된 도막의 특성 평가

[73] 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물의 물성을 하기와 같은 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[74] 구체적으로, 시편에 유성 프라이머 도료(제조사: KCC, 제품명: FU2280)를 두께 20 μ m로 도포하고 건조한 후 유성 베이스 도료(제조사: KCC, 제품명: TT6680)를 두께 20 μ m로 도포하고, 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물을 두께 40 μ m로 도포하고 150°C에서 30분 동안 건조 및 경화하여 클리어 도막층을 형성하였다.

[75] (1) 도막 외관

[76] 최종 도막을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 이용하여 CF값을 측정하였으며, 상기 CF값은 높을수록 도막의 외관 특성이 우수한 것으로 판단하였다. 구체적으로, CF값이 70 이상일 경우 우수(◎), 65 이상 70 미만일 경우 양호(○), 60 이상 65 미만일 경우 보통(△), 60 미만일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[77] (2) 경도

[78] 연필 경도법으로 클리어 도막의 경도를 측정하였다. 구체적으로, 3B, 2B, B,

HB, F, H, 2H 및 3H 각각의 연필을 이용하여 클리어 도막에 손상을 주지 않는 최대 정도를 측정하였다(3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H: 열세⇔우수).

[79] (3) 부착성

[80] 시편을 열처리하고 상온에서 24시간 동안 방치한 후 바둑목법으로 부착성을 평가하였다.

[81] 구체적으로, 상기 바둑목법은 클리어 도막 표면을 칼로 가로 2mm 및 세로 2mm의 정사각형 100개를 만든 후 테이프를 사용하여 정사각형을 떼어내어 부착성을 측정하였다. 이때, 측정된 부착성은 100개의 정사각형이 100% 온전히 붙어있는 경우 M-1(매우 우수), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 M-2(우수), 50% 이상 70% 미만인 경우 M-3(보통), 30% 이상 50% 미만인 경우 M-4(나쁨), 30% 미만인 경우 M-5(매우 나쁨)로 나타냈다.

[82] 또한, 상기 열처리는 150°C에서 20분간 열처리 후 상온에서 20분간 방치하는 것을 1사이클로, 총 3사이클 반복하였다.

[83] (4) 내수성

[84] 시편을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 항목 (3)의 바둑목법과 동일한 방법으로 박리 시험을 수행했으며, 평가 기준도 동일하게 적용하였다.

[85] (5) 내산성

[86] 시편의 도막 표면에 0.1N 황산을 0.2ml 적하한 후 40°C 이상으로 예열된 오븐에서 150분 동안 처리했다. 이때 시편에 황산을 떨어뜨린 부분의 에칭(etching), 얼룩 또는 부풀음의 발생여부를 육안으로 관찰하여 시편에 손상이 생기지 않은 최고 온도를 내산성 온도로 판정했다.

[87] (6) 내스크래치성

[88] 시편의 20° 광택을 측정하고(초기 광택 측정), 내세차성 시험기(Amtect Kistler사 제품)를 이용하여 시편의 표면을 10회 왕복 처리한 후 20° 광택을 측정하였다. 이후 초기 광택과 표면처리 후 광택을 하기 수학식 1을 이용하여 광택유지율을 계산하였다.

[89] [수학식 1]

[90] $\text{광택유지율} = \text{표면처리 후 광택} / \text{초기 광택} \times 100$

[91] (7) 내용제성

[92] 시편의 도막에 자일렌을 묻힌 면포를 올려둔 뒤 매 1분마다 2Kg 힘으로 4회 긁어 하층 도막면이 나타난 시간을 기록했다.

[93]

[94] [표4]

	도막 외관	경도	부착성	내수성	내산성	초기 광택	내스크래 치성	내용제성
실시예 1	⊙	F	M-1	M-1	45°C	91%	65%	10분
실시예 2	⊙	F	M-1	M-1	43°C	92%	65%	10분
실시예 3	⊙	F	M-1	M-1	45°C	90%	64%	10분
실시예 4	○	HB	M-1	M-2	41°C	86%	62%	9분
실시예 5	○	HB	M-1	M-2	40°C	87%	62%	9분
실시예 6	○	HB	M-1	M-2	42°C	85%	60%	9분
실시예 7	△	B	M-1	M-2	39°C	84%	58%	8분
실시예 8	○	B	M-2	M-2	38°C	86%	59%	8분
실시예 9	△	B	M-1	M-2	39°C	87%	57%	8분
비교예 1	X	2B	M-2	M-4	36°C	80%	54%	5분
비교예 2	△	2B	M-3	M-3	35°C	77%	52%	4분
비교예 3	△	B	M-3	M-4	34°C	79%	52%	5분
비교예 4	X	2B	M-3	M-3	35°C	75%	53%	5분

[95]

[96] 표 4에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 9의 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 경도, 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성이 우수했다.

[97] 반면, 제1 아크릴 수지를 포함하지 않는 비교예 1의 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 내수성, 내산성 및 내용제성이 부족했다. 또한, 제2 아크릴 수지를 포함하지 않는 비교예 2의 클리어 도막 조성물로부터 제조된 도막은 부착성, 초기 광택, 내스크래치성 및 내용제성이 부족했다. 또한, 폴리에스터 수지를 포함하지 않는 비교예 3의 클리어 도막 조성물로부터 제조된 도막은 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성이 부족했다. 또한, 멜라민 수지를 포함하지 않는 비교예 4의 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 경도 및 내스크래치성이 부족했다.

청구범위

- [청구항 1] 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 멜라민 수지 및 이소시아네이트 화합물을 포함하고,
상기 제2 아크릴 수지는 제1 아크릴 수지보다 유리전이온도가 낮고,
중량평균분자량이 큰, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 1 내지 20 °C이고, 수산기가가 120 내지 160 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 5,000g/mol 이하인,
클리어 도료 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 -10 내지 -1 °C이고, 수산기가가 50 내지 110 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 7,000 내지 10,000 g/mol인,
클리어 도료 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에스터 수지는 중량평균분자량이 4,000 내지 6,000 g/mol이고, 산가가 15 내지 30 mgKOH/g이며, 유리전이온도가 1 내지 20 °C인, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 멜라민 수지는 25°C에서의 점도가 500 내지 1,500 mPa·s이고, 산가가 0.1 내지 5 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 500 내지 5,000 g/mol인,
클리어 도료 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 조성물은 20 내지 50 중량부의 제1 아크릴 수지, 1 내지 10 중량부의 제2 아크릴 수지, 1 내지 10 중량부의 폴리에스터 수지, 10 내지 40 중량부의 멜라민 수지 및 1 내지 10 중량부의 이소시아네이트 화합물을 포함하는, 클리어 도료 조성물.