

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C09D 175/04

(11) 공개번호 특2002 - 0003550
(43) 공개일자 2002년01월12일

(21) 출원번호	10 - 2001 - 7011756	(87) 국제공개번호	WO 2000/55270
(22) 출원일자	2001년09월15일	(87) 국제공개일자	2000년09월21일
번역문 제출일자	2001년09월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/06961		
(86) 국제출원출원일자	2000년03월16일		

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 뉴질랜드, 미국, EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 60/124,850 1999년03월17일 미국(US)
 60/183,185 2000년02월17일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 메리 이. 보울러
 미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 율리아누스, 피터, 윌리엄
 미국48065미시건주로머보드맨로드6440
 노드스트롬, 존, 데이비드
 미국48070미시건주헌팅턴우즈라셀블바드10795

(74) 대리인 주성민
 김영

심사청구 : 없음

(54) 내산부식성과 흡집저항성을 갖는 고 고형분의 투명 코팅조성물

요약

본 발명은 투명 톱코트로서의 용도에 가장 적합한 내부식성 및 흡집저항성을 갖는 저 VOC 투명 코팅 조성물을 제공한다. 상기 코팅 조성물은 폴리에스터아네이트, 폴리에스테르 폴리에올 및 멜라민 성분을 포함하는데, 이때 총 조성물 고형분의 절반 이상이 폴리에스테르 폴리에올과 멜라민 성분을 포함한다. 폴리에스터아네이트 성분은 지방족 폴리에스터아네이트를 포함한다. 상기 조성물은 이소시아네이트 관능기가 모노-알콜과 같은 블로킹제로 블로킹된 2-팩 또는 1-팩 코팅 조성물로 배합될 수 있다.

색인어

폴리이소시아네이트, 폴리에스테르 폴리올, 멜라민, 코팅 조성물, 내산부식성, 흡집저항성

명세서**배경기술**

본 발명은 일반적으로, 고 고형분, 저 VOC (volatile organic component, 휘발성 유기 성분)의 코팅 조성물, 보다 구체적으로는 자동차 OEM 및 재마무리 용도에서 사용되는 다층 코팅에 적합한 저 VOC의 투명 코팅 조성물에 관한 것이다.

베이스코트 - 투명코트 계(basecoat - clearcoat system)는 자동차 피니쉬 시장에서 폭넓게 받아들여져 왔다. 훨씬 더 높은 고형분 함량에서도 전체 외관, 톱코트의 투명성, 및 이들 코팅계의 품질 저하에 대한 저항성을 개선시키기 위한 지속적인 노력이 있어 왔다. 또한 저 VOC를 갖는 코팅 조성물의 개발에도 더 많은 노력이 기울어져 왔다. 도포 후 성능 특성들, 특히 높은 고형분 함량과 낮은 코팅 도포 점도에서 내부식성과 흡집저항성 사이의 뛰어난 균형을 갖는 투명 코팅 배합물이 계속적으로 요구되고 있다. 예컨대 멜라민/아크릴계 폴리올 가교되거나 멜라민 자기-축합된 코팅물은 허용가능한 흡집을 갖는 코팅을 제공할 수 있으나, 이러한 코팅은 더 높은 고형분 함량에서 내산부식성이 불량하고 외관도 불량하였다. 다른 한편으로는, 이소시아네이트/아크릴계 폴리올 기재 2K 우레탄 코팅물은 일반적으로 허용가능한 내산부식성을 제공하지만, 이 코팅물은 흡집저항성이 불량하다. 그러므로, 허용가능한 흡집과 내산부식성을 제공할 뿐만 아니라 가능한 가장 낮은 VOC에서 높은 광택과 DOI를 제공하는 코팅물이 여전히 요구되고 있다.

문헌 [Ntsihlete 및 Pizzi의 논문, " Cross - Linked Coatings by Co - Reaction of Isocyanate - Methoxymethyl Melamine Systems" , Journal of Applied Polymer Science, 55권, 153 - 161면, 1995년] 에서 기술된 하나의 접근법은 방향족 디이소시아네이트를 메톡시메틸 멜라민과 반응시키는 것이다. 그러나, 태양광선에 장기간 노출시킬 때 황변하거나 부서지지 않고 낮은 코팅 도포 점성을 제공하는 고 고형분 투명 코팅 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 폴리에스테르 폴리올 성분, 평균 2 내지 6의 이소시아네이트 관능가를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분, 및 멜라민 성분을 포함하나, 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 상기 폴리이소시아네이트 성분과 멜라민 성분의 총량이 50 내지 90 중량%가 되도록 포함하는 투명 코팅 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한,

폴리에스테르 폴리올 성분, 평균 2 내지 6의 이소시아네이트 관능가를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분, 및 멜라민 성분을, 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 상기 폴리이소시아네이트 성분과 멜라민 성분의 총량이 50 내지 90 중량%가 되도록 포함하는 투명 코팅 조성물의 층을 도포하고,

상기 층을 투명 코팅으로 경화시키는 것을 포함하는, 기판 상에 투명 코팅을 생성하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 이점 중 하나는, 미국 환경보호국(EPA)의 현행 지침 이하로 낮은 상기 조성물의 VOC이다.

또 하나의 이점은 본 발명의 코팅 조성물로부터 얻어진 코팅의 흡집저항성, 내부식성 및 경도이다.

또다른 하나의 이점은 본 발명의 코팅 조성물로부터 얻어진 코팅의 투명성 및 고광택이다.

본 명세서에 사용된 "2-팩 코팅 조성물"은 분리된 용기에 각각 저장된 두 가지 성분을 포함하는 열경화성 코팅 조성물을 의미한다. 이들 용기는 전형적으로 코팅 조성물 각 성분들의 저장수명을 증가시키기 위해 밀봉된다. 상기 성분들은 사용되기 전에 혼합되어 포트 혼합물(pot mix)을 형성한다. 상기 포트 혼합물은 전형적으로 수 분 (15분 내지 45분) 내지 수 시간 (4시간 내지 6시간)의 제한된 포트 수명을 갖는다. 상기 포트 혼합물은 자동차 차체와 같은 기판 표면에 원하는 두께의 층으로서 도포된다. 도포 후, 주위 조건 하에서 층을 경화시키거나 높은 온도에서 소성 경화시켜 목적하는 코팅 성질, 예컨대 고광택, 흠집저항성 및 환경적인 부식에 대한 내성을 갖는 코팅을 기판 표면에 형성한다.

"1-팩 코팅 조성물"은 동일한 용기 내에 저장된 두 가지 성분을 포함하는 열경화성 코팅 조성물을 의미한다. 그러나, 초기 가교를 방지하기 위해 한 가지 성분은 블로킹시킨다. 기판 상에 1-팩 코팅 조성물을 도포시킨 후, 이 층을 전형적으로 고온에 노출시켜 블로킹된 성분을 드러낸다. 그 다음, 이 층을 고온에서 소성-경화시켜, 고 광택, 흠집저항성 및 환경적인 부식에 대한 내성과 같은 바람직한 코팅 성질을 갖는 코팅을 기판 표면에 형성한다.

"저 VOC의 코팅 조성물"은, ASTM D3960에 제시된 절차에 따라 측정하였을 때, 조성물 1 리터 당 0 내지 0.472 킬로그램의 유기 용매 (4 파운드/갤론), 바람직하게 조성물 1 리터 당 0.118 킬로그램 (1 파운드/갤론) 내지 0.295 킬로그램 (2.5 파운드/갤론) 범위의 유기 용매를 포함하는 코팅 조성물을 의미한다.

"고 고형분 조성물"은 조성물의 총 중량을 기준으로, 65 내지 100 중량%, 바람직하게 70 중량% 이상의 고형분 성분을 갖는 코팅 조성물을 의미한다.

"투명 코팅 조성물"은, 경화 시 80 이상의 DOI (distinctness of image, 상의 구별성) 등급과 80 이상의 20° 광택 등급을 갖는 투명 코팅을 생성하는, 투명 코팅 조성물을 의미한다.

"GPC 중량평균 분자량" 및 "GPC 수평균 분자량"은 각각, 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정했을 때의 중량평균 분자량 및 수평균 분자량을 의미한다. 휴렛-팩커드(Hewlett-Packard; 미국 캘리포니아주 팔로 알토시)에 의해 공급되는 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC)를 사용하였다. 특별한 언급이 없는 한, 사용된 액체 상은 테트라히드로푸란이고 기준 물질은 폴리스티렌이었다.

"중합체 입도"는 브룩헤븐 인스트루먼트 코퍼레이션(Brookhaven Instruments Corporation, 미국 뉴욕주 홀츠빌시)에 의해 공급되는 브룩헤븐 모델 BI-90 입도 측정기를 사용하여 측정한 중합체 입자의 직경을 의미한다. 상기 입도 측정기는 중합체 입자의 크기를 측정하기 위해 준탄성 광산란 기술을 사용한다. 산란 강도는 입도의 함수이다. 가중 평균 강도에 기초한 직경이 사용된다. 상기 기술은 문헌 ["Uses and Abuses of Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing", 웨이너(Weiner) 등, American Chemical Society Symposium series의 1987년판, 3장, 48-61면]에 기술되어 있다.

"중합체 고형분" 또는 "조성물 고형분"은 건조 상태의 중합체 또는 조성물을 의미한다.

본 명세서에서 사용된 "지방족"은 지방족 및 지환족 물질을 포함한다.

"가교성"이란 조성물의 개별 성분들이, 본 발명의 조성물 내에서 반응하여 양호한 외관, 내구성, 경도 및 흠집저항성을 갖는 코팅을 제공하는 관능성을 함유하는 것을 의미한다.

"내산부식성"은 산성비와 같은 환경에 의한 화학적 부식 작용에 저항하여 코팅된 표면에 의해 제공되는 내성을 지칭한다.

"흠집저항성"은, 코팅된 표면을 세척 및 세정하는 동안 전형적으로 발생하는 기계적 마모, 예컨대 자동차 차체와 같은 코팅된 표면의 마모에 대하여 코팅물에 의해 제공된 저항성을 지칭한다.

뜻밖에도, 본 출원인은 전형적인 열경화성 코팅 조성물, 즉 중합체와 가교 성분을 포함하는 조성물에서 사용되었던 통상적인 접근법과는 반대로, 투명성, 흡집저항성 및 내부식성과 같은 월등한 코팅 성질을 갖는 코팅물을 생성하는 독특한 저 VOC 고 고형분의 투명 코팅 조성물을 생성하기 위한 매우 타당성 있는 경로가 전통적으로 가교제로 여겨져 왔던 것들의 조합에 근거한다는 것을 밝혀냈다.

총 조성물 고형분을 기준으로 할 때 멜라민을 50 중량% 이상으로 배합한 폴리이소시아네이트와 멜라민의 코팅 조성물을 사용할 때, 내부식성은 급격히 떨어진다. 풍화가 가속될 때의 내구성도 또한 나빠진다. 이에 대한 신뢰가 없이도, 코팅 조성물에서 멜라민의 중량 퍼센트가 높아지면 자기-축합된 멜라민이 생성되고, 이는 다시 코팅 내구성에 악영향을 미칠 것으로 여겨진다.

다른 한편으로, 헥사메틸 디이소시아네이트의 이소시아누레이트와 같은 폴리이소시아네이트를 총 조성물 고형분을 기준으로 55 중량% 이상으로 투명 코팅 조성물을 배합하면, 수득된 코팅물의 흡집저항성이 나빠진다. 또한, 상기와 같은 수준으로 사용되는 이소포론 디이소시아네이트의 삼량체와 같은 다른 지방족 이소시아네이트는, 이러한 높은 함량이 결과적으로 더 높은 코팅 도포 점도를 일으키고, 이는 다시 더 높은 용매 부하량을 필요로 할 것이기 때문에, 만족스럽지 못하다. 그 결과, 조성물의 VOC는 허용할 수 없을 정도로 높아질 것이다. 그러므로, 양호한 흡집저항성과 내부식성 뿐만 아니라 낮은 코팅 도포 점도를 갖는 저 VOC 코팅 조성물을 제공할 필요가 있다.

뜻밖에도, 본 출원인은 코팅 조성물에서 폴리이소시아네이트와 멜라민 성분의 총량을 실질적으로 증가시키되 두 성분 중 어느 성분도 총 조성물 고형분의 약 1/2 이상이 되지 않음으로써, 또한 폴리에스테르 폴리올이 포함되면, 낮은 도포 점도와 함께 향상된 흡집저항성 및 내부식성을 갖는 저 VOC 투명 코팅 조성물이 얻어진다는 것을 밝혀냈다. 저분자량 폴리에스테르 폴리올이 바람직한데, 이는 훨씬 더 낮은 코팅 도포 점성이 수득될 수 있기 때문이다. 더구나, 앞서 말한 조합은 또한, 다른 중요한 코팅 성질, 예컨대 광택, DOI, 및 다른 원하는 코팅 성질에 악영향을 주지 않는다.

본 발명의 투명 코팅 조성물은 폴리에스테르 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 멜라민 성분을 포함하는데, 이때 폴리이소시아네이트와 멜라민 성분의 총량은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 50 내지 90 중량%, 바람직하게 60 내지 80 중량%, 보다 바람직하게 65 내지 75 중량%이다.

폴리이소시아네이트 성분은 평균 2 내지 6, 바람직하게 2.5 내지 6, 보다 바람직하게 3 내지 4의 이소시아네이트 관능가를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함한다. 상기 코팅 조성물은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 25 내지 55 중량%, 바람직하게 30 내지 50 중량%, 가장 바람직하게 35 내지 45 중량%의 폴리이소시아네이트 성분을 포함한다.

적합한 지방족 폴리이소시아네이트의 예로는, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트와 같은 이소시아누레이트 구조 단위를 갖는 폴리이소시아네이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 디이소시아네이트 2 분자의 부가물; 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 우레티디온; 이소포론 디이소시아네이트의 우레티디온 또는 이소포론 디이소시아네이트; 메타-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트; 헥사메틸렌 디이소시아네이트 3 분자와 물 1 분자의 부가물인 에틸렌 글리콜 (펜실바니아주 피츠버그시에 위치한 바이엘 코포레이션에서 상표명 데스모더(등록상표 Desmodur) N으로 시판됨)과 같은 디올을 포함하여, 지방족 또는 지환족 디-, 트리- 또는 테트라- 이소시아네이트가 포함된다. 디이소시아네이트와 단량체성 폴리올, 예컨대 트리메틸올 프로판과의 저분자량 (400 내지 1500 GPC 수평균 분자량) 부가물도 또한 적합한 폴리이소시아네이트이다.

방향족 폴리이소시아네이트는 본 발명에서 사용되기에 부적합한데, 왜냐하면 이로부터 생성되는 투명 코팅은 너무 빛에 민감하여 시간이 지남에 따라 황변하고 태양광에 장기간 노출되면 갈라지는 경향이 있기 때문이다. 그 결과 이러한 투명 코팅은 내구성이 없다.

필요할 경우, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능기는 1-팩 조성물에서의 조기 가교를 방지하기 위해 단량체성 알콜로 캡핑될 수 있다. 몇몇 적합한 단량체성 알콜로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올, 헥산올, 2-에틸헥산올 및 시클로헥산올이 포함된다.

상기 코팅 조성물은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%, 바람직하게 20 내지 40 중량%, 가장 바람직하게 25 내지 35 중량%의 멜라민 성분을 포함한다. 상기 코팅 조성물의 멜라민 성분은 적합한 단량체성 또는 중합체성 멜라민 또는 이의 조합을 포함한다. 알록시 단량체성 멜라민이 바람직하다.

본 발명의 문맥에서, "알록시 단량체성 멜라민"은 메탄올, n-부탄올 또는 이소부탄올과 같은 C₁₋₅ 1가 알콜로 에테르화된 메틸올기를 트리아진 핵 1 개 당 평균 3 개 이상으로 함유하고, 약 2 이하, 바람직하게 약 1.1 내지 약 1.8의 평균 축합도를 가지며, 단핵 종의 비율이 약 50 중량% 이상인 저분자량 멜라민을 의미한다. 중합체성 멜라민은 1.9 이상의 평균 축합도를 갖는다.

이러한 몇몇 적합한 단량체성 멜라민으로는 고도로 알킬화된 멜라민, 예컨대 메틸화, 부틸화, 이소부틸화된 멜라민 및 이들의 혼합물이 포함된다. 보다 구체적으로는 헥사메틸올 멜라민, 트리메틸올 멜라민, 부분적으로 메틸화된 헥사메틸올 멜라민, 및 펜타메톡시메틸 멜라민이 바람직하다. 헥사메틸올 멜라민 및 부분적으로 메틸화된 헥사메틸올 멜라민이 더욱 바람직하고, 헥사메틸올 멜라민이 가장 바람직하다.

상기 적합한 단량체성 멜라민 중 많은 것들이 구입가능하다. 예컨대, 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries Inc., 미국 뉴저지주 웨스트 페터슨시)는, 모두 단량체성 멜라민인, 사이멜(등록상표 Cymel) 301 (중합도 1.5, 95% 메틸 및 5% 메틸올), 사이멜(등록상표) 350 (중합도 1.6, 84% 메틸 및 16% 메틸올), 303, 325, 327 및 370을 공급한다. 적합한 중합체성 멜라민으로는, 솔루티아 인코포레이티드 (Solutia Inc., 미국 미주리주 세인트 루이스시)에 의해 공급되는 레지멘(ResimeneTM) BMP5503 (분자량 690, 다분산성 1.98, 56% 부틸, 44% 아미노) 또는 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드에서 공급되는 사이멜(등록상표) 1158로 공지된, 고 아미노 (부분적으로 알킬화된, -N, -H) 멜라민이 포함된다.

사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드는 또한, 중합체성 멜라민인 사이멜(등록상표) 1130 @ 80% 고형분 (중합도 2.5)과 사이멜(등록상표) 1133 (48% 메틸, 4% 메틸올 및 48% 부틸)도 공급한다.

상기 코팅 조성물은 바람직하게, 경화시에, 성분들의 가교를 향상시키기 위해 하나 이상의 촉매를 포함한다. 일반적으로, 코팅 조성물은, 폴리에스테르 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 멜라민 성분들의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게 0.1 내지 2 중량%, 보다 바람직하게 0.5 내지 2 중량%, 가장 바람직하게 0.5 내지 1.2 중량%의 촉매를 포함한다.

몇몇 적합한 촉매로는 통상적인 산 촉매, 예컨대 방향족 술폰산 (예, 도데실벤젠술폰산, 파라-톨루엔술폰산 및 디노닐 나프탈렌술폰산)이 포함되는데, 이들 모두는 블로킹되지 않거나 디메틸 옥사졸리딘 및 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, n,n-디메틸에탄올아민 또는 이들의 조합과 같은 아민으로 블로킹된다. 사용될 수 있는 다른 산 촉매로는 강산, 예컨대 인산, 더욱 구체적으로는 블로킹되지 않거나 아민으로 블로킹될 수 있는 페닐 산 포스페이트가 있다.

앞서 말한 것 외에, 바람직한 코팅 조성물은 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 주석 옥테이트 및 산화 디부틸주석과 같은 하나 이상의 유기 주석 촉매를 소량으로 포함한다. 디부틸주석 디라우레이트가 바람직하다. 첨가된 유기 주석 촉매의 양은 일반적으로 폴리에스테르 폴리올, 폴리이소시아네이트 및 멜라민 성분의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 0.5 중량%, 바람직하게 0.05 내지 0.2 중량%, 보다 바람직하게 0.1 내지 0.15 중량%이다. 바람직하게, 이들 촉매는 멜라민 성분에 첨가된다.

코팅 조성물은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 5 내지 65 중량%, 바람직하게 10 내지 50 중량%, 가장 바람직하게 20 내지 40 중량%의 폴리에스테르 폴리올 성분을 포함한다.

폴리에스테르 폴리올 성분에서의 용도에 적합한 폴리에스테르 폴리올은 3000 이하, 바람직하게 400 내지 3000, 보다 바람직하게 600 내지 2000, 가장 바람직하게 800 내지 1500의 GPC 중량평균 분자량을 갖는다. 상기 폴리에스테르 폴리올은 2.2 내지 6, 바람직하게 2.5 내지 5, 보다 바람직하게 2.8 내지 4.0의 히드록실 관능가를 갖는다.

본 발명에서의 용도에 적합한 폴리에스테르 폴리올은 통상적으로, 히드록실 관능기를 갖는 폴리에스테르를 제공하기 위해, 지환족 폴리카르복실산 또는 무수물을 포함하는 적합한 다가 산과, 다가 알콜을 포함한 과량의 적합한 폴리올로부터 중합될 수 있다.

적합한 지환족 폴리카르복실산의 예로는 테트라히드로프탈산 (또는 무수물), 헥사히드로프탈산 (또는 무수물), 1,2-시클로헥산디카르복실산 (또는 무수물), 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 4-메틸헥사히드로프탈산 (또는 무수물), 엔도메틸렌테트라히드로프탈산, 트리스클로데칸디카르복실산, 엔도메틸렌헥사히드로프탈산, 캄포르산, 시클로헥산테트라카르복실산, 시클로부탄테트라카르복실산 및 이들의 조합이 있다. 지환족 폴리카르복실산은 시스 형태뿐만 아니라 트랜스 형태로도 사용될 수 있으며 상기 두 가지 형태의 혼합물로서도 사용될 수 있다. 바람직한 지환족 폴리카르복실산은 테트라히드로프탈산 (또는 무수물), 헥사히드로프탈산 (또는 무수물), 1,2-시클로헥산디카르복실산 (또는 무수물), 1,4-시클로헥산디카르복실산 및 4-메틸헥사히드로프탈산 (또는 무수물)이다.

필요할 경우 지환족 폴리카르복실산 (또는 무수물)과 함께 사용될 수 있는 적합한 폴리카르복실산의 예로는 방향족 및 지방족 폴리카르복실산, 예컨대 프탈산; 이소프탈산; 테레프탈산; 할로게노프탈산, 예컨대 테트라클로로 - 또는 테트라브로모프탈산; 아디프산, 글루타르산; 아젤라산; 세바신산; 푸마르산; 말레산; 트리멜리트산 및 피로멜리트산이 있다. 바람직한 폴리카르복실산은 프탈산 및 말레산이다. 일반적으로, 폴리카르복실산 및 지환족 폴리카르복실산 (또는 무수물)의 총 중량을 기준으로 0 내지 25 중량%, 바람직하게 10 내지 20 중량%의 폴리카르복실산이 지환족 폴리카르복실산 (또는 무수물)에 첨가될 수 있다.

적합한 다가 알콜로는 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 헥산디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌 글리콜, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 트리메틸펜탄디올, 에틸부틸프로판디올, 디트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 폴리알킬렌 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이 포함된다. 바람직한 다가 알콜은 디트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이다.

본 발명의 폴리에스테르 폴리올을 제조하는 보다 바람직한 방법은 먼저, 다관능성 알콜, 예컨대 펜타에리트리톨, 헥산디올 또는 트리메틸올프로판을 지환족 단량체성 무수물, 예컨대 헥사히드로프탈산 무수물 또는 메틸헥사히드로프탈산 무수물과 반응시켜 올리고머성 산을 생성하는 것이다. 앞서 말한 무수물의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 비-지환족 무수물, 예컨대 숙신산 무수물 또는 프탈산 무수물도 또한 상기 지환족 단량체성 무수물에 첨가될 수 있다. 다관능성 알콜을 화학양론적 양보다 적은 양의 단량체성 무수물과 반응시킴으로써 생성되는, 하나 이상의 히드록실 관능기를 갖는 올리고머성 산도 또한 적합하다.

그 다음 상기 올리고머성 산을 일관능성 에폭시와 반응시켜 폴리에스테르 폴리올을 생성한다. 올리고머화 반응은 일반적으로 60°C 내지 200°C, 바람직하게 80°C 내지 170°C, 보다 바람직하게 90°C 내지 150°C의 반응 온도에서 수행된다. 전형적인 반응 시간은 1시간 내지 24시간, 바람직하게 1시간 내지 4시간이다.

앞서 말한 2-단계 공정에 의해, 히드록실 관능기가 폴리에스테르 폴리올의 각 올리고머성 사슬 상에 확실히 고르게 분포된다.

본 발명에서의 용도에 적합한 일관능성 에폭시로는 산화 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 같은 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 산화 알킬렌이 포함된다. 엑손 케미칼스(Exxon Chemicals, 미국 텍사스주 휴스턴시)에 의해 공급되는 글리덱스(등록상표 Glydext) N - 10 글리시딜 에스테르와 같은 다른 에폭시드는 단독으로 또는 다른 알킬렌 옥시드 단량체와의 조합으로 사용될 수 있다.

고 고형분 코팅계로 배합되는 본 발명의 코팅 조성물은, 방향족 탄화수소, 예컨대 석유 나프타 또는 크실렌; 케톤, 예컨대 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤; 에스테르, 예컨대 아세트산 부틸 또는 아세트산 헥실; 및 글리콜 에테르 에스테르, 예컨대 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트로 구성된 군으로부터 전형적으로 선택된 하나 이상의 유기 용매를 더 함유한다. 첨가되는 유기 용매의 양은 상기 조성물의 VOC의 목적하는 양뿐만 아니라 목적하는 고형분 수준에 따라서도 다르다. 필요할 경우, 유기 용매는 결합제의 두 성분에도 첨가될 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물은 또한 통상적인 첨가제, 예컨대 안정제, 및 레올로지 조절제, 유동 조절제, 및 강인화제를 포함할 수도 있다. 이러한 추가적인 첨가제는 물론 코팅 조성물의 목적하는 용도에 따라 다르다. 상기 조성물은 투명 코팅으로서 사용되기 때문에, 경화된 코팅의 투명성에 악영향을 주는 어떠한 첨가제도 포함되지 않는다. 앞서 말한 첨가제는 코팅 조성물의 목적하는 용도에 따라 어느 한 성분 또는 성분 둘 다에 첨가될 수 있다.

본 발명의 투명 코팅 조성물은 첫 번째 팩이 폴리이소시아네이트 성분을 포함하고 두 번째 팩은 멜라민 성분을 포함하는 2 - 팩 코팅 조성물 형태로 공급될 수 있다. 일반적으로 첫 번째와 두 번째 팩은 별개의 용기에 저장되었다가 사용 전에 혼합된다. 저장하는 동안 분해되는 것을 방지하기 위해, 용기를 공기가 통하지 않게 밀폐시키는 것이 바람직하다. 혼합은 예컨대 혼합 노즐 또는 용기 내에서 이루어질 수 있다.

별법으로, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능기가 블로킹될 경우, 코팅 조성물의 두 성분은 1 - 팩 코팅 조성물의 형태로 동일한 용기 내에 저장될 수 있다.

본 발명의 코팅 조성물은 임의로 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게 5 내지 35 중량%, 보다 바람직하게 10 내지 30 중량%의 유동 변경 수지, 예컨대 비 - 수성 분산액(NAD)을 함유한다. 유동 변경 수지의 중량평균 분자량은 일반적으로 20,000 내지 100,000, 바람직하게 25,000 내지 80,000, 보다 바람직하게 30,000 내지 50,000의 범위에서 변한다.

비 - 수성 분산액형 수지는 중합체 분산 안정제와 유기 용매의 존재 하에 하나 이상의 비닐 단량체를 분산액 중합시킴으로써 제조된다. 중합체 분산 안정제는 비 - 수성 분산물 분야에서 통상적으로 사용되는 공지된 안정제 중 임의의 것일 수 있으며, 예로서 하기의 물질 (1) 내지 (9)를 포함할 수 있다.

(1) 12 - 히드록시스테아르산과 같은 히드록시 - 함유 지방산의 자기 - 축합 폴리에스테르에 글리시딜 아크릴레이트 또는 글리시딜 메타크릴레이트를 첨가할 때 수득가능한, 분자 내에 약 1.0 개의 중합가능한 이중 결합을 갖는 폴리에스테르 매크로머.

(2) (1)에서 기술된 폴리에스테르 매크로머를 메틸 메타크릴레이트 및/또는 다른 (메트)아크릴 에스테르 또는 비닐 단량체와 공중합시켜 제조한 빗살 - 형 중합체.

(3) (2)에서 기술된 중합체를 소량의 글리시딜 (메트)아크릴레이트와 공중합시킨 다음, 이의 글리시딜기에 (메트)아크릴산을 첨가하여 이중 결합을 도입하는 두 단계에 의해 수득가능한 중합체.

(4) 4 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 일가 알콜의 (메트)아크릴 에스테르를 20 중량% 이상 공중합시켜 제조된 히드록시 - 함유 아크릴계 공중합체.

(5) (4)에서 기술된 공중합체 내로, 수평균 분자량을 기준으로 1 분자 당 0.3 개 이상의 이중 결합을 생성시킴으로써 수득가능한 아크릴계 공중합체. 이중 결합을 도입하는 방법은 예컨대 아크릴계 중합체를 소량의 글리시딜 (메트)아크릴레이트와 공중합시킨 다음 이 글리시딜기에 (메트)아크릴산을 첨가하는 것을 포함한다.

(6) 미네랄 스피리트에 대한 내성이 높은 알킬멜라민 수지.

(7) 15% 이상의 유장(oil length)을 갖는 알키드 수지 및/또는 상기 알키드 수지 내로 중합가능한 이중 결합을 도입함으로써 수득가능한 수지. 이중 결합을 도입하는 방법은 예컨대 글리시딜 (메트)아크릴레이트를 상기 알키드 수지의 카르복실기에 부가 반응시키는 것을 포함한다.

(8) 미네랄 스피리트에 대한 내성이 높은 무 - 오일 폴리에스테르 수지, 15% 미만의 유장을 갖는 알키드 수지, 및/또는 상기 알키드 수지 내로 이중 결합을 도입함으로써 수득가능한 수지.

(9) 중합가능한 이중 결합이 도입된 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트. 이중 결합을 도입하는 일례의 방법은, 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트를 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트에 부가 반응시키는 것을 포함한다.

이들 분산 안정제는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.

앞서 언급한 분산 안정제 중에서, 본 발명의 목적을 위해 바람직한 것은, 필름 성능 요구조건을 어느 정도 보장하기 위해 지방족 탄화수소와 같은 극성이 비교적 낮은 용매 중에 용해될 수 있는 것들이다. 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 분산 안정제로서, (4) 및 (5)에서 언급한 아크릴계 공중합체가, 분자량, 유리 전이 온도, 극성 (중합체 SP 수치), 히드록실기, 산기 및 다른 변수를 잘 조절할 뿐만 아니라 내후성 면에서도 뛰어나다는 점에서 바람직하다. 보다 바람직한 것은, 분산된 입자와 그래프트 공중합되는, 1 분자 당 평균 약 0.2 내지 약 1.2 개의 중합가능한 이중 결합을 함유하는 아크릴계 공중합체이다.

본 발명에 따라 사용되는 비 - 수성 분산액형 수지는, 앞서 기술한 중합체 분산 안정제 및 주로 지방족 탄화수소를 함유하는 유기 용매의 존재 하에, 하나 이상의 비닐 단량체를 분산액 중합시킴으로써 쉽게 제조될 수 있다. 분산 안정제와 비닐 단량체는 유기 용매에 가용성이다. 그러나, 비닐 단량체에 의해 형성된 중합체 입자는 상기 용매에 불용성이다.

중합체 분산 안정제로서 적합한 아크릴계 공중합체를 형성하는 단량체 성분 및 분산된 입자를 형성하는 비닐 단량체는 사실상 임의의 라디칼 - 중합가능한 불포화 단량체일 수 있다. 수많은 단량체가 상기 목적을 위해 이용될 수 있다. 이러한 단량체의 전형적인 예로는 하기가 포함된다.

(a) 아크릴산 또는 메타크릴산의 에스테르, 예컨대 아크릴산 또는 메타크릴산의 C_{1-18} 알킬 에스테르 (예, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트); 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트; 아크릴산 또는 메타크릴산의 C_{2-8} 알케닐 에스테르 (예, 알릴 아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트); 아크릴산 또는 메타크릴산의 C_{2-8} 히드록시알킬 에스테르 (예, 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트); 아크릴산 또는 메타크릴산의 C_{3-18} 알케닐옥시알킬 에스테르 (예, 알릴옥시에틸 아크릴레이트 및 알릴옥시에틸 메타크릴레이트).

(b) 비닐 방향족 화합물, 예컨대 스티렌, 알파 - 메틸스티렌, 비닐톨루엔, p - 클로로스티렌, 및 비닐피리딘.

(c) α, β - 에틸렌계 불포화 산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 크로톤산.

(d) 아크릴산 또는 메타크릴산의 아미드, 예컨대 아크릴아미드, 메타크릴아미드, n - 부톡시메틸아크릴아미드, N - 메틸올아크릴아미드, n - 부톡시메틸메타크릴아미드, 및 N - 메틸올메타크릴아미드.

(e) 기타: 예컨대, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 메틸 이소프로페닐 케톤, 아세트산 비닐, 베오 바 단량체 (Veol

Va monomer, 셀 케미칼스 컴퍼니 리미티드의 제품; 10 개의 탄소 원자를 함유하는 고도로 분지된 구조의 합성 포화 모노카르복실산의 혼합된 비닐 에스테르), 비닐 프로피오네이트, 비닐 피발레이트, 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실 (메트)아크릴레이트, p - 스티렌술폰아미드, N - 메틸 - p - 스티렌술폰아미드, 및 γ - 메타크릴로일옥시프로필 트리메톡시 실란.

상기에서 언급된 단량체들 중에서, 분산 안정제로서 사용된 아크릴계 공중합체의 제조를 위해 하기의 물질이 특히 유리하게 사용될 수 있다.

비교적 긴 - 사슬, 낮은 - 극성 단량체, 예컨대 n - 부틸 메타크릴레이트, 2 - 에틸헥실 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트를 기재로 하고, 필요할 경우 스티렌, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 2 - 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산으로 보강된, 혼합 단량체. 상기 분산 안정제는 중합가능한 이중 결합의 도입을 위해 단량체의 공중합체에 (메트)글리시딜 아크릴레이트또는 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트를 첨가함으로써 제조될 수 있다.

분산 안정제로서 사용된 아크릴계 공중합체는 공지의 용액 중합 방법에 따라 라디칼 중합 개시제를 사용하여 쉽게 제조될 수 있다.

상기 분산 안정제의 수평균 분자량은 바람직하게 약 1,000 내지 약 50,000, 훨씬 더 나은 결과를 위해서는 약 3,000 내지 약 20,000의 범위에 있다.

상기에서 언급한 단량체 중에서, 분산된 중합체 입자의 형성을 위해 특히 바람직한 비닐 단량체는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n - 부틸 (메트)아크릴레이트 및 아크릴로니트릴과 같은 비교적 높은 - 극성 단량체를 주로 함유하며, 필요할 경우 (메트)아크릴산 및 2 - 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트가 보강된다. 또한 디비닐벤젠 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 소량의 다관능성 단량체를 공중합시키거나, 글리시딜 메타크릴레이트 및 메타크릴산과 같이 서로간에 반응하는 관능기들을 갖는 다수의 단량체를 공중합시키거나, 또는 N - 알콕시메틸화된 아크릴아미드 및 γ - 메타크릴로일옥시프로필 트리메톡시 실란과 같은 자기 - 반응성 단량체를 공중합시킴으로써 분자 중에서 가교된 겔 입자를 제공하는 것도 가능하다.

분산 중합 반응을 수행함에 있어서, 분산 안정제 대 분산된 입자를 형성하는 비닐 단량체의 비는 중량비로 약 5/95 내지 약 80/20, 바람직하게 약 10/90 내지 약 60/40에서 선택되고, 분산 중합 반응은 공지의 방법에 의해 라디칼 중합 개시제의 존재 하에 수행될 수 있다.

수득된 비 - 수성 분산액형 아크릴계 수지의 입도는 일반적으로 약 0.05 μ m 내지 약 2 μ m의 범위에 있지만, 저장 수명의 안정성, 및 필름의 광택, 평활도 및 내후성을 고려할 때 약 0.1 μ m 내지 약 0.7 μ m 범위가 바람직하다.

코팅의 내후성을 향상시키기 위해, 폴리에스테르, 폴리이소시아네이트 및 멜라민 성분의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게 1 내지 2.5 중량%, 보다 바람직하게 1.5 내지 2 중량%의 자외선 안정제 또는 자외선 안정제들의 조합을 첨가할 수 있다. 이들 첨가제는 자외선 흡수제와 입체장애 아민 광 안정제를 포함한다.

전형적인 자외선 안정제로서 유용한 것으로는 하기의 것이 있다.

벤조페논, 예컨대 히드록시도데실벤조페논, 2,4 - 디히드록시벤조페논, 술폰산기를 함유하는 히드로시벤조페논, 2,4 - 디히드록시 - 3',5' - 디 - t - 부틸벤조페논, 디카르복실산의 2,2',4' - 트리히드록시벤조페논 에스테르, 2 - 히드록시 - 4 - 아크릴옥시에톡시벤조페논, 2,2',4' - 트리히드록시 - 4' - 알콕시 - 벤조페논의 지방족 모노 - 에스테르, 2 - 히드록시 - 4 - 메톡시 - 2' - 카르복시벤조페논.

트리아졸, 예컨대 2 - 페닐 - 4 - (2',4' - 디히드록시벤조일)트리아졸, 치환된 벤조트리아졸, 예컨대 2 - (2' - 히드록시 - 5' - 메틸페닐)벤조트리아졸, 2 - (2' - 히드록시페닐)벤조트리아졸, 2 - (2' - 히드록시 - 5' - 옥틸페닐)나프토티리아졸을 포함하는 히드록시페닐트리아졸.

트리아진, 예컨대 트리아진의 3,5 - 디알킬 - 4 - 히드록시페닐 유도체, 디알킬 - 4 - 히드록시페닐트리아진의 황 - 함유 유도체, 히드록시페닐 - 1,3,5 - 트리아진 및 술폰산기를 함유하는 트리아진, 예컨대 아릴 - 1,3,5 - 트리아진, 오르토히드록시아릴 - s - 트리아진.

벤조에이트, 예컨대 디페닐로프로판의 디벤조에이트, 디페닐로프로판의 t - 부틸 벤조에이트, 노닐 페닐 벤조에이트, 옥틸 페닐 벤조에이트, 레조르시놀 디벤조에이트.

사용될 수 있는 다른 자외선 안정제로는 저급 알킬 티오메틸렌 - 함유 페놀, 치환된 벤젠, 예컨대 1,3 - 비스(2' - 히드록시벤조일)벤젠, 3,5' - 디 - t - 부틸 4 - 히드록시페닐프로피온산의 금속 유도체, 비대칭 옥살산 디아릴아미드, 알킬히드록시페닐티오알칸산 에스테르, 디 - 및 트리 - 펜타에리트리톨의 디알킬히드록시페닐알칸산 에스테르, 페닐 - 및 나프탈렌 - 치환된 옥살산 디아미드, 메틸 - 베타 - (3,5 - 디 - t - 부틸 - 4 - 히드록시페닐)프로피오네이트, α, α' - 비스(2 - 히드록시 - 페닐)디이소프로필벤젠, 3,5' - 디브로모 - 2' - 히드록시아세토페논, 방향족 히드록시기의 오르토 위치 중 하나 이상이 치환되지 않은 4,4 - 비스(4' - 히드록시 - 페닐)펜타온산의 에스테르 유도체, 유기인 술파이드, 예컨대 비스(디페닐포스포노티오일) 모노술파이드 및 비스(디페닐 - 포스포노티오일) 디술파이드, 4 - 벤조일 - 6 - (디알킬히드록시벤질)레조르시놀, 비스(3 - 히드록시 - 4 - 벤조일페녹시) 디페닐실란, 비스(3 - 히드록시 - 4 - 벤조일페녹시) 디알킬실란, 1,8 - 나프탈이미드, α - 시아노 β, β - 디페닐아크릴산 유도체, 비스(2 - 벤조사졸릴) 알칸, 아릴 및 헤테로비고리형 치환기를 함유하는 메틸렌 말로니트릴, 알킬렌 비스(디티오)카르바메이트, 4 - 벤조일 - 3 - 히드록시 - 페녹시에틸 아크릴레이트, 4 - 벤조일 - 3 - 히드록시페녹시에틸 메타크릴레이트, 아릴 또는 알킬 - 치환된 아크릴로니트릴, 3 - 메틸 - 5 - 이소프로필페닐 - 6 - 히드록시쿠마론, 8 - 아세틸 - 3 - 도데실 - 7,7,9,9 - 테트라메틸 - 1,3,8 - 트리아자스프리오(4,5)데카놀 - 2, 4 - 디온.

사용될 수 있는 특히 유용한 자외선 안정제는 피페리딜 유도체의 입체장애 아민, 예컨대 무라야마 등에 의해 1977년 12월 6일자로 발표된 미국특허 제 4,061,616호, 2단 65줄 내지 4단 2줄에 개시된 것들, 및 니켈 화합물, 예컨대 [1 - 페닐 - 3 - 메틸 - 4 - 데카노일피라졸레이트(5)] - Ni, 비스[페닐디티오카르바메이트] - Ni(II), 및 상기 특허의 8단 44줄 내지 55줄에 기술된 다른 것들이다.

사용 시, 2 - 팩 코팅 조성물에서 폴리이소시아네이트를 함유하는 첫 번째 - 팩과, 멜라민과 폴리에스테르 폴리올 성분을 함유하는 두 번째 - 팩은 사용되기 직전에 혼합되거나 사용되기 약 5 내지 30분전에 혼합되어 약 10분 내지 약 6시간의 제한된 포트 수명을 갖는 포트 혼합물을 형성한다. 이에 따라, 너무 점성으로 되어 분무와 같은 통상적인 도포 시스템을 통해 도포되지 않는다. 상기 포트 혼합물 층은 전형적으로, 분무, 정전기적 분무, 롤러 코팅, 침지 또는 솔질과 같은 통상적인 기술에 의해 기판에 도포된다. 일반적으로, 25 마이크로미터 내지 75 마이크로미터의 두께를 갖는 투명 코트층이, 종종 전착 코트(electrocoat), 프라이머 및 베이스코트와 같은 다른 코팅층으로 예비 - 코팅된, 자동차 차체와 같은 금속 기판 상에 도포된다. 2 - 팩 코팅 조성물은 도포될 때 약 80°C 내지 160°C의 온도에서 약 60 내지 10분 동안 소성될 수 있다.

블로킹된 폴리이소시아네이트를 함유하는 1 - 팩 코팅 조성물이 사용될 때, 상기 기재된 도포 기술을 사용하여 기판 상에 도포된 상기 조성물의 층을 80°C 내지 200°C, 바람직하게 80°C 내지 160°C의 소성 온도에서 약 60 내지 10분 동안 경화시킨다. 실제 소성 온도는 촉매 및 그의 양, 경화될 층의 두께, 및 코팅 조성물에서 사용되는 블로킹된 이소시아네이트 관능기와 멜라민에 따라 변하는 것이 이해될 것이다. 앞서의 소성 단계의 사용은 OEM(Original Equipment Manufacture) 조건 하에서 특히 유용하다.

필요할 경우, 상기 조성물을 착색하여 착색된 피니쉬 또는 프라이머를 형성할 수 있다. 통상적인 기술을 사용하여, 결합제의 중량을 기준으로 약 0.1 - 200 중량%의 통상적인 안료를 첨가할 수 있고, 여기서 먼저 안료, 분산제 및 용매를 함유하는 밀 베이스(mill base)를 형성한다. 그 다음 상기 밀 베이스를 상기 조성물과 혼합하여 착색된 조성물을 형성한다. 이 조성물을 상기 나타난 대로 도포하고 경화시킬 수 있다.

본 발명의 투명 코팅 조성물은 금속, 목재 및 콘크리트 기판과 같은 각종 기판 상에 투명 코팅을 제공하는데 적합하다. 본 발명은 특히 자동차 OEM에서의 투명 코팅을 제공하거나 또는 자동차를 코팅하는데 전형적으로 사용되는 재 - 마무리 도포를 제공하는데 적합하다. 이들 조성물은 또한 공업적 코팅 작업 및 보수 코팅 작업에서의 투명 코팅으로서도 적합하다.

본 발명은 하기의 실시예에서 예증된다.

실시예

<폴리에스테르 폴리올 A>

이것은 트리메틸올 프로판, 메틸 헥사히드로프탈산 무수물 및 산화 에틸렌의 반응 생성물이다. 각 성분은 하기의 표 1에서 보여진다. PGMEA, TMP 및 TEA를, 고압으로 설정되고 140°C로 가열된 용기에 충전시켰다. 이 반응기에 1시간에 걸쳐 MHHPA를 첨가한 다음 이 배치를 140°C에서 6시간 동안 그대로 유지하였다. 그 다음 이 배치를 25°C로 냉각하였다. 상기 용기를 밀봉하고 EO를 첨가하였다. 상기 배치를 110°C로 가열하고 6시간동안 그대로 유지하였다. 질소를 사용하여 과량의 EO를 반응기로부터 퍼지시켰다. 상기 물질은 가드너 홀트 점도(Gardner Holdt viscosity)가 F이고 고형분은 64.3%였다. 산가는 10이었다. 그 다음 상기 배치를 증류하여 휘발분을 빼내서 85% 고형분으로 만들었다.

[표 1]

TMP	트리메틸올 프로판	134 그램
PGMEA	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트	565 그램
MHHPA ¹	메틸 헥사히드로프탈산 무수물	491 그램
TEA	트리에틸아민	0.23 그램
EO	산화 에틸렌	198 그램
1 밀리켄 케미칼(Milliken Chemical)에 의해 공급되는 밀드리드(등록상표 Milldride) 무수물		

<폴리에스테르 폴리올 B>

이것은 TMP, MHHPA 및 글리시딜 에스테르의 반응 생성물이다. 각 성분의 양은 하기의 표 2에서 보여진다.

TMP와 PGMEA (프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트)를 응축기, 교반기, 적하 깔대기 및 온도계가 장치된 4 - 목 플라스크에 충전시켰다. 상기 배치를 가열 환류시켰다 (약 145°C). 60분에 걸쳐 고르게 MHHPA를 첨가하였다. 그 다음 환류 온도에서 4시간동안 반응을 계속하였다. 반응 온도를 120°C로 감소시키고, DMEA를 첨가한 다음 카르두라(등록상표 Cardura) E 글리시딜 에스테르를 60분에 걸쳐 고르게 첨가하였다. 반응 온도를 140°C로 올리고 4 미만의 산가가 달성될 때까지 그대로 유지하였다. 수득된 생성물은 가드너 홀트 점도가 Z였고 고형분 퍼센트는 80%였다.

[표 2]

TMP	트리메틸올 프로판	268 그램
PGMEA	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트	690 그램
MHHPA ¹	메틸 헥사히드로프탈산 무수물	974 그램
DMEA	디메틸에탄올아민	0.4 그램
카르두라(등록상표) E	C9 지방족 산의 글리시딜 에스테르	1520 그램
1 밀리켄 케미칼에 의해 공급되는 밀드리드(등록상표) 무수물		

비교예와 함께 하기의 실시예는 본 발명의 투명코트 조성물 뿐만 아니라 이 조성물이 베이스코트 상으로 분무되고 경화 될 때 이로부터 수득되는 투명코트의 성질을 설명한다.

각 실시예에서 A 부분의 성분들을 잘 혼합하고, B 부분 물질 (폴리이소시아네이트)과 섞은 다음 30분의 혼합 시간 이 내에 베이스코트 상으로 분무하였다. 베이스코트는, 15.2마이크로미터 (0.6mil)의 필름 두께를 갖도록 분무되는, 시판하는 수성 블랙 베이스코트였다. 상기 베이스코트를 82°C (180°F)에서 10분간 예비소성하였다. 투명코트가 51± 5.1마이크로미터 (2.0±0.2mil)의 필름 두께를 가지도록 분무한 다음 141°C (285°F)에서 30분동안 소성하였다.

각 실시예는 세 가지 성분 (폴리에스테르 폴리올, 멜라민 수지 및 폴리이소시아네이트)의 양과 유형에서의 변화를 보여 준다.

비교예 1 및 실시예 2 내지 4

[표 3]

실시예	비교예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
비 (폴리올/멜라민/이소시아네이트)	15/20/65	25/20/55	35/20/45	45/20/35
A 부분				
폴리에스테르 폴리올 A ¹	17.6	29.4	41.2	52.9
사이멜(등록상표) 1158 멜라민 ³	25.0	25.0	25.0	25.0
티누빈(등록상표 Tinuvin) 928 UV 흡수제 ⁴	2.0	2.0	2.0	2.0
티누빈(등록상표) 152 광안정제 ⁴	1.0	1.0	1.0	1.0
% Byk(등록상표) 301 유동 조절 첨가제 ⁵	1.0	1.0	1.0	1.0
10% 촉매 ⁷	0.5	0.5	0.5	0.5
페닐 산 포스페이트 (촉매)	0.7	0.7	0.7	0.7
에톡시에틸 프로피오네이트 (용매)	8.0	12.0	12.0	12.0
솔베소 100 용매			3.0	6.0
B 부분				
83% 폴리이소시아네이트 ⁸	78.3	66.3	54.2	45.2
점도 (A 부분) ⁹ (초)				
	58	60	55	51
투콘 경도 (Tukon Hardness, ASTM D1474)				
	5.6	12.2	13.5	15.7
크로크미터(Crockmeter) 흡집 ¹⁰				
	78	85	78	82
내부식성 ¹¹				
	0동일함	- 4약간 양호함	- 6약간 양호함	- 3동일함
(1) 앞서 기술한 폴리에스테르 폴리올 A(3) 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries, Inc., 미국 코네티컷주 스탬포드시)의 제품(4) 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corp., 미국 뉴욕주 타리타운시)의 제품(5) BYK - 쉬미(Chemie) USA (미국 코네티컷주 왈링포드시)의 제품(7) 에톡시에틸프로피오네이트 (EEP) 중 디부틸주석 디라우레이트의 10% 용액(8) 톨로네이트 (등록상표 Tolonate) HDT - LV의 83% 용액, 로디아(Rhodia, 미국 뉴저지주 크란버리시)의 제품(9) #4 포드 컵(Ford cup)(10)크로크미터 - 건조 흡집저항성 - 블랙 베이스코트 상에 경화된 투명코트를 갖는 패널을 폴트리스 스타치/본 아미 코포레이션(Faultless Starch/Bon Ami Corporation, 미국 미주리주 캔자스시티)에 의해 공급되는 본 아미 연마제의 얇은 층으로 코팅시켰다. 이 투명코트는 50 마이크론의 코팅 두께를 가졌다. 그 다음 이 패널을 A.A.T.C.C. 크로크미터(모델 CM - 1, 아틀라스 일렉트릭 디바이스 코포레이션(Atlas Electric Devices Corporation, 미국 일리노이주 시카고시)의 초록색 펠트로 감싼 손가락끝으로 10회 중복해서 문지르는 동안의 흡집 손상에 대해 시험하였다. 건조 흡집저항성은 코팅된 패널의 흡집난 영역 대 흡집이 없는 영역의 20 ° 광택을 측정함으로써 광택 보유 퍼센트로서 기록하였다.(11) 온도 구배 오븐에 있는 패널에 적용된 pH 1 용액의 반점으로 인한 손상. 반점은 40°C부터 85°C까지 5°C 간격으로 30분간 적용하였다. 손상정도는 시판하는 2 - 성분 우레탄 자동차 투명코트와 비교하였다. 음수는 대조군보다 적은 손상을 의미한다. 음수값이 클수록 기준물질 대비 내부식성이 더 양호하다. 기준물질로부터 4 단위의 편차는 유의한 것으로 간주된다.				

실시예 5 및 6

[표 4]

실시예	5	6
비 (폴리올/멜라민/이소시아네이트)	40/30/30	20/30/50
A 부분		
폴리에스테르 폴리올 B ²	51.0	25.5
사이멜(등록상표) 1158 멜라민 ³	37.5	37.5
티누빈(등록상표) 928 UV 흡수제 ⁴	2.0	2.0
누빈(등록상표) 152 광안정제 ⁴	1.0	1.0
폴리부틸 아크릴레이트 ⁶	0.5	0.5
10% 촉매 ⁷	0.5	0.5
페닐 산 포스페이트 (촉매)	0.7	0.7
에톡시에틸 프로피오네이트 (용매)	10.0	10.0
솔베소 100 용매	6.0	5.0
B 부분		
83% 폴리아이소시아네이트 ⁸	36.1	42.2
점도 (A 부분) ⁹ (초)		
	60	60
투론 경도 (ASTM D1474)		
	12.7	10.4
크로크미터 흡집 ¹⁰		
	86	83
내부식성 ¹¹		
	- 10더 양호함	- 10더 양호함
(2) 앞서 기술한 폴리에스테르 폴리올 B(3) 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드의 제품(4) 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션의 제품(6) 크실렌 중 60% 고형분의 부틸 아크릴레이트의 중합체, Mw=8400(7) 에톡시에틸프로피오네이트 (EEP) 중 디부틸주석 디라우레이트의 10% 용액(8) 톨로네이트(등록상표) HDT - LV의 83% 용액, 로디아의 제품(9) #4 포트 컵(10)크로크미터 - 건조 흡집저항성 - 블랙 베이스코트 상에 경화된 투명코트를 갖는 패널을 폴트리스 스타치/본 아미 코포레이션에 의해 공급되는 본 아미 연마제의 얇은 층으로 코팅시켰다. 이 투명코트는 50 마이크론의 코팅 두께를 가졌다. 그 다음 이 패널을 A.A.T.C.C. 크로크미터(모델 CM - 1, 아틀라스 일렉트릭 디바이스 코포레이션)의 초록색 펠트로 감싼 손가락끝으로 10회 중복해서 문지르는 동안의 흡집 손상에 대해 시험하였다. 건조 흡집저항성은 코팅된 패널의 흡집난 영역 대 흡집이 없는 영역의 20 ° 광택을 측정함으로써 광택 보유 퍼센트로서 기록하였다.(11) 온도구배 오븐에 있는 패널에 적용된 pH 1 용액의 반점으로 인한 손상. 반점은 40°C부터 85°C까지 5°C 간격으로 30분간 적용하였다. 손상정도는 시판하는 2 - 성분 우레탄 자동차 투명코트와 비교하였다. 음수는 대조군보다 적은 손상을 의미한다. 음수값이 클수록 기준물질 대비 내부식성이 더 양호하다. 기준물질로부터 4 단위의 편차는 유의한 것으로 간주된다.		

다음의 성질이 허용가능한 코팅 성질로 여겨진다: 코팅 조성물 점도: 80초 이하, 수득된 코팅물의 투론 경도: 7.5 이상, 수득된 코팅물의 크로크미터 흡집 표시 도수: 75 이상.

앞서의 실시예로부터, 폴리아이소시아네이트가 코팅 조성물의 50 중량% 이상으로 사용될 때 (비교예 1), 코팅 경도가 나빠짐을 알 수 있다. 폴리에스테르 폴리올의 양이 증가함에 따라, 다른 성질에는 실질적으로 영향을 주지 않으면서 코팅 조성물 점도는 떨어진다 (실시예 2, 3 및 4). 폴리아이소시아네이트의 양이 증가함에 따라, 내부식성은 향상된다 (실시예 5 및 6).

비교예 7 및 8

비교예 7 및 8은 본 발명의 기본 성분 (폴리에스테르 폴리올, 멜라민 및 폴리아이소시아네이트) 중 어느 하나가 없을 때 코팅 성질이 어떻게 영향을 받는지 보여준다. 비교예 7에서는 멜라민 수지가 없다. 이로부터 얻어진 코팅은 단지 최저의 내부식성을 가지며 흡집 내성은 매우 불량하였다. 비교예 8에서는 폴리아이소시아네이트가 없었다. 이 경우, 흡집 내성은 양호하나 내부식성은 불량하였다. 그러므로, 본 출원인은, 바람직한 도포 점도를 가지면서 양호한 내부식성 및 흡

집저항성을 제공하는 것은 고 고형분 저 VOC 코팅 조성물 중에 존재하는 상기 성분들의 조합이라는 것을 예기치 않게 밝혀냈다.

[표 5]

비교예	7	8
비 (폴리올/멜라민/이소시아네이트)	58/0/42	65/35/0
A 부분		
폴리에스테르 폴리올 A ¹	68.2	76.5
사이멜(등록상표) 303 멜라민 ³		35.0
티누빈(등록상표) 928 UV 흡수제 ⁴	2.0	2.0
티누빈(등록상표) 152 광안정제 ⁴	1.0	1.0
폴리부틸 아크릴레이트 ⁶	0.5	0.5
도데실벤젠술폰산		1.3
페닐 산 포스페이트 (촉매)	0.7	
에톡시에틸 프로피오네이트 (용매)	12.0	12.0
솔베소 100 용매	6.090.4	15.0141.3
B 부분		
83% 폴리이소시아네이트 ⁸	50.6	
점도 (A 부분) ⁹ (초)		
	52	60
투과 정도 (ASTM D1474)		
	12.3	14.5
크로크미터 흡집 ¹⁰		
	24	85
내부식성 ¹¹		
	0동일함	+10불량
(1) 앞서 기술한 폴리에스테르 폴리올 A(3) 사이텍 인터스트리즈 인코포레이티드의 제품(4) 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션의 제품(6) 크실렌 중 60% 고형분의 부틸 아크릴레이트의 중합체, Mw=8400(8) 톨로네이트(등록상표) HDT - LV의 83% 용액, 로디아의 제품(9) #4 포트 컵(10)크로크미터 - 건조 흡집저항성 - 블랙 베이스코트 상에 경화된 투명코트를 갖는 패널을 폴트리스 스타치/본 아미 코포레이션에 의해 공급되는 본 아미 연마제의 얇은 층으로 코팅시켰다. 이 투명코트는 50 마이크론의 코팅 두께를 가졌다. 그 다음 이 패널을 A.A.T.C.C. 크로크미터(모델 CM - 1, 아틀라스 일렉트릭 디바이스 코포레이션)의 초록색 펠트로 감싼 손가락끝으로 10회 중복해서 문지르는 동안의 흡집 손상에 대해 시험하였다. 건조 흡집저항성은 코팅된 패널의 흡집난 영역 대 흡집이 없는 영역의 20 ° 광택을 측정함으로써 광택 보유 퍼센트로서 기록하였다.(11) 온도구배 오븐에 있는 패널에 적용된 pH 1 용액의 반점으로 인한 손상. 반점은 40°C부터 85°C 까지 5°C 간격으로 30분간 적용하였다. 손상정도는 시판하는 2 - 성분 우레탄 자동차 투명코트와 비교하였다. 음수는 대조군보다 적은 손상을 의미한다. 음수값이 클수록 기준물질 대비 내부식성이 더 양호하다. 기준물질로부터 4 단위의 편차는 유의한 것으로 간주된다.		

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리에스테르 폴리올 성분, 평균 2 내지 6의 이소시아네이트 관능가를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트 성분, 및 멜라민 성분을 포함하되, 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 상기 폴리이소시아네이트 성분 및 멜라민 성분의 총량이 50 내지 90 중량%가 되도록 포함하는 투명 코팅 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 이소시아네이트 관능기를 단량체성 알콜과 반응시킴으로써 상기 이소시아네이트 관능기가 블로킹되는 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 단량체성 알콜이 지방족 알콜인 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올 성분이 2.5 내지 6의 히드록실 관능가를 갖고 중량평균 분자량이 3000 미만인 하나 이상의 히드록실 폴리에스테르를 포함하는 조성물.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 조성물이 하나 이상의 유기 주석 또는 산 촉매를 더 포함하는 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 유기 주석 촉매가 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 주석 옥테이트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 산 촉매가 도데실벤젠술폰산, 아민으로 블로킹된 도데실벤젠술폰산, 파라 - 톨루엔술폰산, 아민으로 블로킹된 파라 - 톨루엔술폰산, 페닐 산 포스페이트, 아민으로 블로킹된 페닐 산 포스페이트, 디노닐나프탈렌술폰산, 아민으로 블로킹된 디노닐나프탈렌술폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 아민이 디메틸옥사졸리딘, 2 - 아미노 - 2 - 메틸 - 1 - 프로판올, n,n - 디메틸에탄올아민 또는 이들의 조합인 조성물.

청구항 9.

제 5 항, 제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 촉매를 폴리에스테르 폴리올, 폴리아소시아네이트 및 멜라민 성분의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5.0 중량% 포함하는 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아소시아네이트 성분이 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메타 - 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트 또는 이들의 조합의 하나 이상의 삼량체를 포함하는 조성물.

청구항 11.

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 상기 폴리아소시아네이트 성분을 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 25 내지 55 중량% 포함하는 조성물.

청구항 12.

제 1 항, 제 2 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 폴리아소시아네이트 성분이 평균 2.5 내지 6 개의 이소시아네이트 관능기를 갖는 조성물.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 상기 멜라민 성분이 단량체성 멜라민, 중합체성 멜라민, 또는 이들의 조합을 포함하는 조성물.

청구항 14.

제 1 항 또는 제 13 항에 있어서, 상기 멜라민 성분을 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 10 내지 40 중량% 포함하는 조성물.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 유동 변형 수지를 더 포함하는 조성물.

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리에스테르 폴리올 성분을 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 5 내지 65 중량% 포함하는 조성물.

청구항 17.

제 1 항에 있어서, 첫 번째 팩은 상기 멜라민 성분 및 상기 폴리에스테르 폴리올 성분을 포함하고, 두 번째 팩은 상기 폴리이소시아네이트 성분을 포함하는, 2 - 팩 조성물 형태의 조성물.

청구항 18.

제 1 항에 있어서, 상기 조성물의 VOC (휘발성 유기 성분)가 조성물 1 리터 당 유기 용매 0.0 내지 0.472 킬로그램 범위에서 변하는 조성물.

청구항 19.

제 1 항에 있어서, 상기 조성물로부터 생성된 기관 상의 투명 코팅이 80 이상의 DOI 등급을 갖는 조성물.

청구항 20.

제 1 항에 있어서, 자외선 안정제, 광 흡수제 또는 이들의 조합을 더 포함하는 조성물.

청구항 21.

폴리에스테르 폴리올, 평균 2 내지 6의 이소시아네이트 관능가를 갖는 지방족 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리이소시아네이트, 및 멜라민 성분을, 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 상기 폴리이소시아네이트 성분 및 멜라민 성분이 50 내지 90 중량%가 되도록 포함하는 투명 코팅 조성물의 층을 도포하고;

상기 층을 투명 코팅으로 경화시키는 것을 포함하는, 기관 상에 투명 코팅을 생성하는 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서, 상기 코팅이 80 이상의 DOI 등급을 갖는 것인 방법.

청구항 23.

제 21 항에 있어서, 상기 코팅이 80 이상의 20 ° 광택을 갖는 것인 방법.

청구항 24.

제 21 항에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트를 단량체성 알콜과 반응시킴으로써 상기 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능기가 블로킹되는 것인 방법.

청구항 25.

제 24 항에 있어서, 상기 단량체성 알콜이 시클로헥산올, 2 - 에틸헥산올 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 26.

제 24 항 또는 제 25 항에 있어서, 상기 층의 경화가 80°C 내지 160°C의 높은 소성 온도에서 발생하는 방법.

청구항 27.

제 21 항에 있어서, 상기 조성물이 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 5 내지 65 중량%의 상기 폴리에스테르 폴리올 성분을 포함하는 것인 방법.