(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0049082
(43) 공개일자 2024년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/81 (2006.01) *C08G 18/38* (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/8175 (2013.01)
C08G 18/3825 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0162455
(22) 출원일자 2022년11월29일
심사청구일자 2022년11월29일
(30) 우선권주장
1020220128839 2022년10월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
정현욱
서울특별시 서대문구 수색로 100, 303동 702호(북가좌동, DMC래미안e편한세상)
노승만
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 303동 405호(구영1차우미린아파트)
문호연
서울특별시 성북구 안암로9가길 85, 303호(안암동5가, 천해)
(74) 대리인
송인호, 윤형근, 최관락

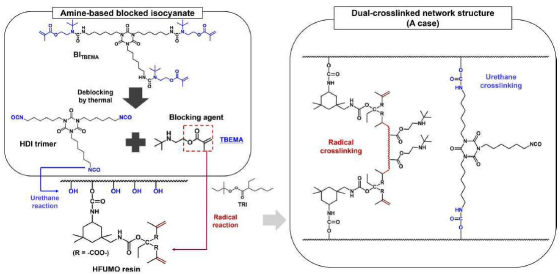
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트를 포함하는 이중경화형 조성물, 자동차용 일액형 클리어코트 조성물, 이를 이용한 코팅 방법 및 상기 방법에 의해 코팅된 클리어코트층**

(57) 요 약

본 발명은 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트를 포함하는 이중경화형 조성물, 자동차용 일액형 클리어코트 조성물, 이를 이용한 코팅 방법 및 상기 방법에 의해 코팅된 클리어코트층을 개시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415179826
과제번호 20010256
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 유리대체 플라스틱 코팅용 고경도 고투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711116959
과제번호 KS2041-00
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국화학연구원
연구사업명 한국화학연구원연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명 산업 선도형 정밀화학소재 기술
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국화학연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

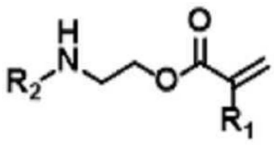
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 화학구조를 가지는 것을 특징으로 하는 라디칼 가교반응이 가능한 아민 유도체 기반의 이소시아네이트 블로킹제:

<화학식 1>

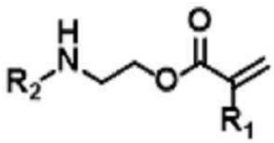


상기 화학식 1에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

청구항 2

하기 화학식 2의 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 우레아 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 지방족, 방향족, 지환식, 또는 방향지방족 화합물로 분자 구조 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 2량체(dimer), 3량체(trimer)를 포함하는 다량체 형태인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌디이소시아네이트 삼량체(Hexamethylene diisocyanate trimer)인 것을 특징으로 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이

소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 부텐 디이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)카르보네이트, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트, 1,3,6-헤키사메치렌트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-이소시아나토메틸 옥탄, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아나토-5-이소시아나토메틸 옥탄, 비스(이소시아나토에틸) 카보네이트, 비스(이소시아나토에틸) 에테르, 1,4-부틸렌글리콜디 프로필 에테르-ω,ω'-디이소시아네이트, 리진 디이소시아나토 메틸에스테르, 리진 트리이소시아네이트,2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토 에틸-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트,2-이소시아나토 프로필-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트, 2,6-디(이소시아나토메틸) 퓨란,1,3,-비스(6-이소시아네이토 헥실)-우레티딘-2,4-디온, 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토 헥실)이소시아누레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지방족 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 티오디에틸 디이소시아네이트, 티오프로필 디이소시아네이트, 티오디헥실 디이소시아네이트, 디메틸설폰 디이소시아네이트, 디티오 디메틸디이소시아네이트, 디티오 디에틸 디이소시아네이트, 디티오 프로필 디이소시아네이트, 디사이클로헥실 설파이드-4,4'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 함황 지방족 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 디페닐 설파이드-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐 설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토 디벤질 티오에테르, 비스(4-이소시아나토메틸 벤젠) 설파이드, 4,4'-메톡시 벤젠 티오 에틸렌글리콜-3,3'-디이소시아네이트 등의 방향족 설파이드계 이소시아네이트, 디페닐 디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 2,2'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디설파이드-6,6'-디이소시아네이트, 4,4'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시 디페닐 디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시 디페닐 디설파이드-3,3'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 디설파이드계 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌메탄 디이소시아네이트(MDI), 2,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 에틸 페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, 나프탈렌 디이소시아네이트, 메틸 나프탈렌 디이소시아네이트, 트리진 디이소시아네이트, 비스(아이소시아나토페닐) 에틸렌, 3,3'-디메톡시비페닐-4-4'-디이소시아네이트,이소프로필렌페닐렌 디이소시아네이트, 디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디에틸페닐렌 디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메치르벤젠 트리이소시아네이트, 벤젠 트리이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 나프탈렌 트리이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4,4'-트리이소시아네이트,3-메틸 디페닐메탄-4,6,4'-트리이소시아네이트, 4-메틸-디페닐메탄-3,5,2',4',6'-펜타이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토에틸) 벤젠, 비스(이소시아나토 프로필) 벤젠, α,α, α',α'-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토 부틸) 벤젠, 비스(이소시아나토메틸) 나프탈렌, 비스(이소시아나토메틸) 디페닐 에테르, 비스(이소시아나토에틸) 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족

이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 디페닐 술폰-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐 술폰-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 설폰-4,4'-디이소시아네이트,4-메틸 디페닐메탄 설폰-2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시 디페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이트 디벤질 설폰, 4,4'-디메틸디페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디-tert-부틸 디페닐 설폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-메톡시 벤젠 에틸렌 디술폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디클로로페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 설폰계 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물은 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI), 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)-4-시클로헥센-1,2-디카르복실레이트, 2,5-노르보르난 디이소시아네이트, 2,6-노르보르난 디이소시아네이트, 2,2-디메틸 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토 프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,1,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,1,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,2,1] -헵탄, 노르보르난 비스(이소시아나토메틸)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지환식 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 12

제2항에 있어서,

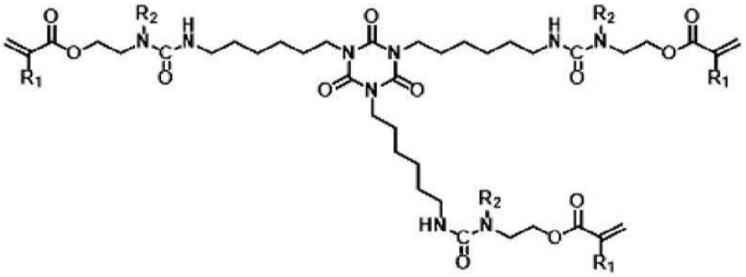
상기 폴리이소시아네이트 화합물은 1,3-비스(이소시아나토메틸) 벤젠(m-크실렌 디이소시아네이트, m-XDI), 1,4-비스(이소시아나토메틸) 벤젠(p-크실렌 디이소시아네이트, p-XDI), 1,3-비스(2-이소시아나토 프로판-2-일) 벤젠(m-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, m-TMXDI), 1,4-비스(2-이소시아나토 프로판-2-일) 벤젠(p-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, p-TMXDI), 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-에틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-5-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-5-tert-부틸 벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-클로로 벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸) -4,5-디클로로벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-2,4,5,6-테트라클로로 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라클로로 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라브로모 벤젠, 1,4-비스(2-이소시아나토에틸) 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸) 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향지방족 이소시아네이트인 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트.

청구항 13

제2항에 있어서,

상기 블록이소시아네이트는 하기 화학식 3의 화학구조를 가지는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트:

<화학식 3>



상기 화학식 3에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

청구항 14

제2항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 블록이소시아네이트;

일부 수산화기에 이중결합 올리고머기가결합된 아크릴계 폴리올, 폴리에스터계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴 카바메이트계 폴리올 및 폴리에스터 카바메이트계 폴리올 중 적어도 하나의 폴리올; 및

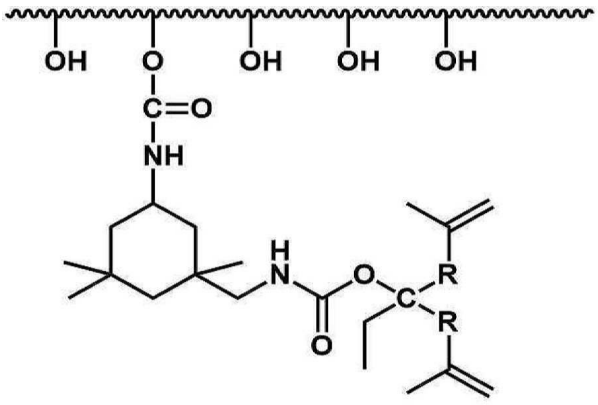
열적 라디칼 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중경화형 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리올은 하기 화학식 4과 같은 아크릴계 폴리올인 이중경화형 조성물:

<화학식 4>



상기 R은 알킬기이다.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 열적 라디칼 개시제는 통상적인 1h 반감기 온도가 90~100° C 사이의 범위를 가지며, tert-Butyl peroxy-isobutyrate, tert-Butyl peroxydiethylacetate, tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, Dibenzoyl peroxide, tert-Amyl peroxy-2-ethylhexanoate 중 어느 하나 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 이중경화형 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서,

이중경화형 조성물은 가교반응 온도가 100 내지 130° C인 것을 특징으로 하는 이중경화형 조성물.

청구항 18

제2항 내지 제13항 중 어느 한 항의 블록이소시아네이트;

일부 수산화기에 이중결합 올리고머기가 결합된 아크릴계 폴리올 또는 폴리에스터계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴 카바메이트계 폴리올, 폴리에스터 카바메이트계 폴리올 중 적어도 하나의 폴리올 30 내지 45 중량%; 및

반응성 희석제, 자외선 흡수제 또는 안정제, 레벨링제 및 용제를 포함하는 혼합물 25 내지 40 중량%;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 폴리올은 이중결합 올리고머기의 함량이 고형분 대비 20 내지 60 중량%, 폴리올 1 그램당 100~200 mg KOH의 범위 수산가를 가지는 것을 특징으로 하는 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물의 가교반응 온도는 100 내지 130° C인 것을 특징으로 하는 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물.

청구항 21

제18항의 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물을 기판 상에 도포하여 미리 설정된 온도 범위에서 제1 열경화 공정을 진행하는 단계;

상기 제1 열경화 공정이 완료된 직후 상기 기판에 미리 설정된 광량을 갖는 광을 조사하여 제1 광경화 공정을 진행하는 단계; 및

상기 제1 광경화 공정이 완료된 후 상기 제1 열경화 공정과 동일한 온도 범위에서 제2 열경화 공정을 진행하는 단계를 포함하는 클리어코트 코팅 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 광경화에 사용되는 광은 UV, EB 및 LED 중 적어도 하나를 포함하는 클리어코트 코팅 방법.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 제1 열경화 공정과 상기 제1 광경화 공정 사이에 상기 제1 열경화 공정과 동일한 온도 범위에서 열경화 공정을 추가로 진행하는 단계를 더 포함하는 클리어코트 코팅 방법.

청구항 24

제21항에 있어서,

상기 제2 열경화 공정이 완료된 직후 상기 기판에 미리 설정된 광량을 갖는 광을 조사하여 제2 광경화 공정을 진행하는 단계를 더 포함하는 클리어코트 코팅 방법.

청구항 25

제21항에 기재된 방법을 통해 제조된 클리어코트층.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트, 아민 유도체

기반의 블록이소시아네이트를 포함하는 이중경화형 조성물, 자동차용 일액형 클리어코트 조성물, 이를 이용한 코팅 방법 및 상기 방법에 의해 코팅된 클리어코트층에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 블록이소시아네이트(blocked isocyanate)는 이소시아네이트기(-NCO)가 상온에서 수분 또는 다른 반응기인 수산화기(-OH) 및 아민기(-NH_2)와 반응하지 않도록 활성수소를 갖는 블로킹제(blocking agent)와 우레아(urea) 결합을 통해 저장 안정성을 높인 경화제(crosslinker)이다.

[0003] 일반적으로 블록이소시아네이트는 고온에서 해리(deblock)되어 이소시아네이트기와 바인더의 수산화기의 우레탄(urethane) 반응을 통해 가교반응(또는 경화반응)이 이루어진다.

[0004] 블록이소시아네이트 경화제는 고온의 경화반응 과정을 통해 가교네트워크를 형성하여 높은 기계적 및 화학적 물성을 제공할 수 있으며, 특히 우수한 저장 안정성을 제공할 수 있다. 이에, 블록이소시아네이트 경화제는 일액형 코팅 조성물에 적용이 가능하여 도료 및 코팅, 필름, 표면보호 등의 다양한 산업분야에 응용되고 있다.

[0005] 자동차 코팅은 다양한 기능을 향상시키기 위해 개발되고 있고, 일렉트로코트, 프라이머, 베이스코트 및 클리어코트를 포함하는 다중층으로 구성된다.

[0006] 각 코팅층은 각각의 역할을 가지고 있으며, 특히 투명하고 최외곽면에 코팅되어 있는 클리어코트층은 차체뿐만 아니라 내부 코팅층을 외부 손상으로부터 보호한다. 따라서 클리어코트층은 화학적 스트레스 및 물리적 손상에 대한 충분한 저항을 보장하기 위해 조밀하게 가교되어야 한다.

[0007] 기존 자동차용 클리어코트 코팅 시스템에 적용되는 고온경화 공정은 조밀한 가교네트워크를 형성하기 위해 150 °C 이상의 고온에서 이루어지는데 이러한 자동차용 클리어코트 코팅 시스템은 다량의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)과 같은 유해물질을 배출하는 동시에 막대한 에너지 소비에 따라 대표적인 온실가스인 이산화탄소를 과량 배출하여 여러 환경문제 및 온난화 이슈를 야기하고 있어 이에 대한 대응기술의 개발이 필요한 실정이다.

[0008] 따라서 이러한 고온 경화 공정을 대체하기 위한 저온경화형 코팅 소재 기술의 발전이 매우 중요하며 다양한 많은 연구들이 이루어져 왔다.

[0009] 기본적으로 저온경화형 코팅 소재 기술에 적용되는 블록이소시아네이트의 해리온도를 낮추는 기술적 방향으로 연구가 주로 진행되고 있다.

[0010] 저온경화 공정을 위한 블록이소시아네이트에 사용되는 블로킹제으로는 대표적으로 피라졸(pyrazole), 이미다졸(imidazole), 아민(amine), 옥심(oxime) 등이 응용되고 있다. 그러나 이러한 저온경화 공정에서 경화되는 코팅 도막의 경우 기존의 고온경화 공정에 비해 저하된 기계적 및 화학적 물성을 제공하는 수준으로 해리된 블로킹제가 별도의 반응에 참여하지 않고 단순 휘발하여 휘발성 유기화합물(VOC)로 대기로 방출되면서 대기환경적인 문제를 발생시키는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2022-0094864

발명의 내용

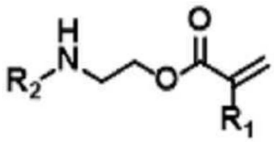
해결하려는 과제

[0012] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 수산화기와 이소시아네이트기 사이의 우레탄 가교반응뿐만 아니라 이중결합 메타크릴레이트 기능기의 라디칼 가교반응을 포함하여 단일경화형에 비해 저온에서도 더 조밀한 가교네트워크를 형성할 수 있는 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트를 포함하는 이중경화형 조성물, 자동차용 일액형 클리어코트 조성물, 이를 이용한 코팅 방법 및 상기 방법에 의해 코팅된 클리어코트층을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 1의 화학구조를 가지는 것을 특징으로 하는 라디칼 가교반응이 가능한 아민 유도체 기반의 이소시아네이트 블로킹제가 제공된다.

[0014] <화학식 1>

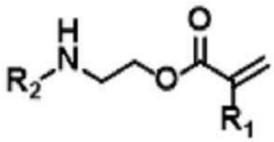


[0015]

[0016] 상기 화학식 1에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 2의 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 우레아 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트가 제공된다.

[0018] <화학식 2>



[0019]

[0020] 상기 화학식 2에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[0021] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 지방족, 방향족, 지환식, 또는 방향지방족 화합물로 분자 구조 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유할 수 있다.

[0022] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 2량체(dimer), 3량체(trimer)를 포함하는 다량체 형태일 수 있다.

[0023] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌디이소시아네이트 삼량체(Hexamethylene diisocyanate trimer)일 수 있다.

[0024] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 부텐 디이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)카르보네이트, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트, 1,3,6-헤키사메치렌트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-이소시아나토메틸 옥탄, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아나토-5-이소시아나토메틸 옥탄, 비스(이소시아나토에틸) 카보네이트, 비스(이소시아나토에틸) 에테르, 1,4-부틸렌글리콜디 프로필 에테르-ω,ω'-디이소시아네이트, 리진 디이소시아나토 메틸에스테르, 리진 트리이소시아네이트,2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토 에틸-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트,2-이소시아나토 프로필-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트, 2,6-디(이소시아나토메틸) 퓨란,1,3,-비스(6-이소시아네이토 헥실)-우레티딘-2,4-디온, 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토 헥실)이소시아누레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지방족 이소시아네이트일 수 있다.

[0025] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 티오디에틸 디이소시아네이트, 티오프로필 디이소시아네이트, 티오디헥실 디이소시아네이트, 디메틸설폰 디이소시아네이트, 디티오 디메틸디이소시아네이트, 디티오 디에틸 디이소시아네이트, 디티오 프로필 디이소시아네이트, 디사이클로헥실 설파이드-4,4'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 함황 지방족 이소시아네이트일 수 있다.

[0026] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 디페닐 설파이드-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐 설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토 디벤질 티오에테르, 비스(4-이소시아나토메틸 벤젠) 설파이드, 4,

4'-메톡시 벤젠 티오 에틸렌글리콜-3,3'-디이소시아네이트 등의 방향족 설파이드계 이소시아네이트, 디페닐 디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 2,2'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디설파이드-6,6'-디이소시아네이트, 4,4'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시 디페닐 디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시 디페닐 디설파이드-3,3'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 디설파이드계 이소시아네이트일 수 있다.

[0027] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌메탄 디이소시아네이트(MDI), 2,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 에틸 페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, 나프탈렌 디이소시아네이트, 메틸 나프탈렌 디이소시아네이트, 트리진 디이소시아네이트, 비스(아이소시아나토페닐) 에틸렌, 3,3'-디메톡시비페닐-4-4'-디이소시아네이트,이소프로필렌페닐렌 디이소시아네이트, 디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디에틸페닐렌 디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메치르벤젠 트리이소시아네이트, 벤젠 트리이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 나프탈렌 트리이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4,4'-트리이소시아네이트,3-메틸 디페닐메탄-4,6,4'-트리이소시아네이트, 4-메틸-디페닐메탄-3,5,2',4',6'-펜타이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토에틸) 벤젠, 비스(이소시아나토 프로필) 벤젠, α,α, α',α'-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토 부틸) 벤젠, 비스(이소시아나토메틸) 나프탈렌, 비스(이소시아나토메틸) 디페닐 에테르, 비스(이소시아나토에틸) 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 이소시아네이트일 수 있다.

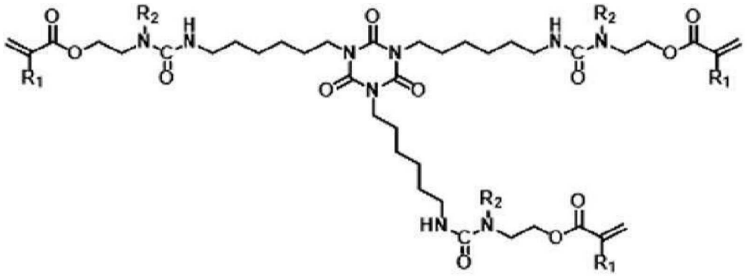
[0028] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 디페닐 술폰-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐 술폰-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 설폰-4,4'-디이소시아네이트,4-메틸 디페닐메탄 설폰-2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시 디페닐 술폰-3,3'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이트 디벤질 설폰, 4,4'-디메틸디페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디-tert-부틸 디페닐 설폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-메톡시 벤젠 에틸렌 디술폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디클로로페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 설폰계 이소시아네이트일 수 있다.

[0029] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI), 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)-4-시클로헥센-1,2-디카르복실레이트, 2,5-노르보르난 디이소시아네이트, 2,6-노르보르난 디이소시아네이트, 2,2-디메틸 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토 프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,1,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,1,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,2,1] -헵탄, 노르보르난 비스(이소시아나토메틸)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지환식 이소시아네이트일 수 있다.

[0030] 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 1,3-비스(이소시아나토메틸) 벤젠(m-크실렌 디이소시아네이트, m-XDI), 1,4-비스(이소시아나토메틸) 벤젠(p-크실렌 디이소시아네이트, p-XDI), 1,3-비스(2-이소시아나토 프로판-2-일) 벤젠(m-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, m-TMXDI), 1,4-비스(2-이소시아나토 프로판-2-일) 벤젠(p-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, p-TMXDI), 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-에틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-5-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-5-tert-부틸 벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-클로로 벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸) -4,5-디클로로벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-2,4,5,6-테트라클로로 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라클로로 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라브로모 벤젠, 1,4-비스(2-이소시아나토에틸) 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸) 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향지방족 이소시아네이트일 수 있다.

[0031] 상기 블록이소시아네이트는 하기 화학식 3의 화학구조를 가질 수 있다.

[0032] <화학식 3>



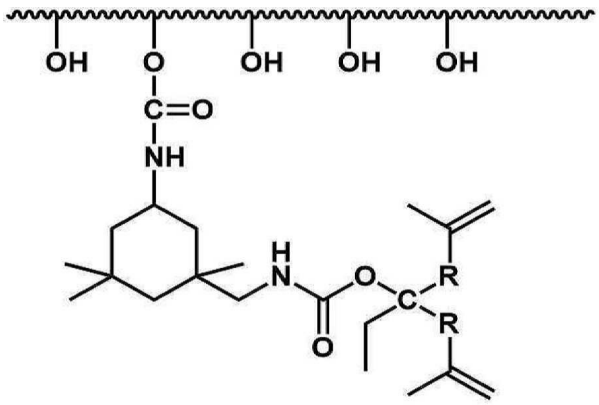
[0033]

[0034] 상기 화학식 3에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기한 블록이소시아네이트; 일부 수산화기에 이중결합 올리고머기가 결합된 아크릴계 폴리올 또는 폴리에스터계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴 카바메이트계 폴리올, 폴리에스터 카바메이트계 폴리올 중 적어도 하나의 폴리올; 및 열적 라디칼 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중경화형 조성물이 제공된다.

[0036] 상기 폴리올은 하기 화학식 4과 같은 아크릴계 폴리올일 수 있다.

[0037] <화학식 4>



[0038]

[0039] 상기 R은 알킬기이다.

[0040] 상기 열적 라디칼 개시제는 통상적인 1h 반감기 온도가 90~100° C 사이의 범위를 가지며, tert-Butyl peroxy-isobutyrate, tert-Butyl peroxydiethylacetate, tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, Dibenzoyl peroxide, tert-Amyl peroxy-2-ethylhexanoate 중 어느 하나 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0041] 이중경화형 조성물은 가교반응 온도가 100 내지 130° C일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기한 블록이소시아네이트; 일부 수산화기에 이중결합 올리고머기가 결합된 아크릴계 폴리올 또는 폴리에스터계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴 카바메이트계 폴리올, 폴리에스터 카바메이트계 폴리올 중 적어도 하나의 폴리올 30 내지 45 중량%; 및 반응성 희석제, 자외선 흡수제 또는 안정제, 레벨링제 및 용제를 포함하는 혼합물 25 내지 40 중량%;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물이 제공된다.

[0044] 상기 폴리올은 이중결합 올리고머기의 함량이 고형분 대비 20 내지 60 중량%, 폴리올 1 그램당 100~200 mg KOH의 범위 수산가를 가질 수 있다.

[0045] 상기 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물의 가교반응 온도는 100 내지 130° C일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기한 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물을 기판 상에 도포하여 미리 설정된 온도 범위에서 제1 열경화 공정을 진행하는 단계; 상기 제1 열경화 공정이 완료된 직후 상기 기판

에 미리 설정된 광량을 갖는 광을 조사하여 제1 광경화 공정을 진행하는 단계; 및 상기 제1 광경화 공정이 완료된 후 상기 제1 열경화 공정과 동일한 온도 범위에서 제2 열경화 공정을 진행하는 단계를 포함하는 클리어코트 코팅 방법이 제공된다.

[0047] 상기 코팅 방법은 상기 제1 열경화 공정과 상기 제1 광경화 공정 사이에 상기 제1 열경화 공정과 동일한 온도 범위에서 열경화 공정을 추가로 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0048] 상기 광경화에 사용되는 광은 UV, EB 및 LED 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0049] 상기 코팅 방법은 상기 제2 열경화 공정이 완료된 직후 상기 기판에 미리 설정된 광량을 갖는 광을 조사하여 제2 광경화 공정을 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기한 방법을 통해 제조된 클리어코트 코팅층이 제공된다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에서는 저온에서 해리되는 아민 유도체 기반의 블로킹제를 이용하여 저온경화 공정이 가능한 장점이 있다.

[0052] 또한, 본 발명에 따르면, 메타크릴레이트 기능화된 블로킹제를 도입하여 이중경화형 시스템을 구축하였으며, 이를 통해 저온에서도 더욱 조밀한 가교네트워크를 형성할 뿐만 아니라 열경화 공정에서 기존에 대기로 방출되던 블로킹제를 직접 가교반응에 참여시켜 휘발성 유기화합물(VOC)를 획기적으로 조절할 수 있는 장점이 있다.

[0053] 이를 통해 블로킹제를 단량체로 반응에 포함시켜 가교반응의 반응성을 높이고 가교네트워크의 구조 및 가교밀도 등을 조절함에 따라 기계적/화학적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 아울러 이러한 열에 의한 이중경화 공정에 더하여 열-광 다중경화형 메커니즘의 도입을 통해 보다 개선된 가교 물성을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 실시예에 따른 메틸아크릴레이트 기능화된 블록이소시아네이트의 이중경화 공정을 나타낸 도면이다.

도 2는 다양한 블록이소시아네이트의 해리 특성을 나타낸 도면이다.

도 3은 다양한 열경화 조건에서 TRI의 존재 여부에 따른 클리어코트의 실시간 유변학적 거동을 나타낸 도면이다.

도 4는 다양한 열경화 조건에서 강체 진자 시험기를 이용하여 TRI의 존재 여부에 따른 박막 투명 코팅 필름의 실시간 가교 거동을 나타낸 도면이다.

도 5는 TGA 분석을 통한 (a) 120℃ 및 (b) 150℃의 열경화 조건에서 클리어코트에 의해 생성된 VOC를 나타낸 도면이다.

도 6은 물리적 모드에서 강체 진자 물성시험기를 사용하여 측정한 (a) 120° C, (b) 130° C, (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 박막의 대수 감쇠비를 나타낸 도면이다.

도 7은 DMA 분석을 통해 (a) 120° C, (b) 130° C 및 (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 저장 탄성률을 나타낸 도면이다.

도 8은 (a) 120° C, (b) 130° C 및 (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 압입 곡선 및 (d) 표면 강도(HIT)를 나타낸 도면이다.

도 9는 (a) 120° C, (b) 130° C 및 (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 스크래치 패턴을 나타낸 도면이다.

도 10은 다양한 열경화 조건에서 경화된 클리어코트 필름의 스크래치 파노라마 이미지 및 임계 하중(Lc1)을 나타낸 도면이다.

도 11은 다양한 열 및 광경화 공정 조건에 따른 기계적 물성 변화를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0058] 본 실시예는 VOC 방출을 효과적으로 감소시키고 가교밀도를 향상시키기 위해 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 새로운 아민 유도체 기반의 이소시아네이트 블로킹제를 제안한다.

[0059] 본 실시예에 따른 블로킹제는 메타크릴레이트 기능기(Blocking agent with methacrylate-functionalized moiety)를 갖는 바람직하다.

[0060] 나아가, 상기한 블로킹제와 폴리이소시아네이트 화합물의 우레아 결합 반응을 통해 제조되며, 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트를 제안한다.

[0061] 또한, 본 실시예는 상기한 블록이소시아네이트, 아크릴계 폴리올 또는 폴리에스터계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴 카바메이트계 폴리올, 폴리에스터 카바메이트계 폴리올 중 적어도 하나의 폴리올 및 열적 라디칼 개시제를 포함하는 이중경화형 조성물을 제안한다.

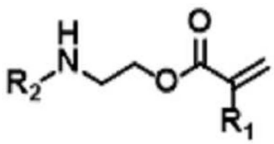
[0062] 본 실시예에 따른 이중경화형 조성물은 자동차용 일액형 클리어코트 조성물로 사용될 수 있으며, 저온경화형으로서 가교 반응온도는 100 내지 130° C 범위를 가질 수 있다.

[0063] 그리고, 본 실시예에 따른 이중경화형 조성물은 단지 열경화 공정뿐만 아니라, 열경화 공정과 광경화 공정의 순차적인 진행을 통해 자동차용 클리어코트층을 형성할 수 있다.

[0064] 이하에서는 본 실시예에 따른 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트, 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트를 포함하는 이중경화형 조성물 및 이를 이용한 코팅 방법을 상세하게 설명한다.

[0066] 본 실시예에서는 하기 화학식 1의 화학구조를 가지는 것을 특징으로 하는 라디칼 가교반응이 가능한 아민 유도체 기반의 이소시아네이트 블로킹제를 제공한다.

[0067] <화학식 1>

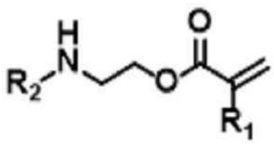


[0068]

[0069] 상기 화학식 1에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[0070] 또한, 본 실시예에서는 화학식 2의 화합물과 폴리이소시아네이트 화합물의 우레아 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트를 제공한다.

[0071] <화학식 2>



[0072]

[0073] 상기 화학식 2에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[0074] 본 실시예에 따르면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 지방족, 방향족, 지환식(alicyclic), 또는 방향지방족 화합물로 분자 구조 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 것일 수 있고, 이때 폴리이소시아네이트 화합물은 2량체(dimer), 3량체(trimer) 등의 다량체 형태를 가질 수 있고, 대표적인 3량체 형태로는 헥사메틸렌디

이소시아네이트 삼량체(Hexamethylene diisocyanate trimer) 등이 있다.

[0075] 본 실시예에 따르면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 에틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 노나메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 2,2-디메틸펜탄 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 데카메틸렌 디이소시아네이트, 부텐 디이소시아네이트, 1,3-부타디엔-1,4-디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌디이소시아네이트, 1,6,11-운데칸 트리이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 리신 디이소시아네이트, 2,6-디이소시아네이트메틸카프로에이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)푸마레이트, 비스(2-이소시아네이트에틸)카르보네이트, 2-이소시아네이트에틸-2,6-디이소시아네이트헥사노에이트, 1,3,6-헤키사메치렌트리이소시아네이트, 1,8-디이소시아나토-4-이소시아나토메틸 옥탄, 2,5,7-트리메틸-1,8-디이소시아나토-5-이소시아나토메틸 옥탄, 비스(이소시아나토에틸) 카보네이트, 비스(이소시아나토에틸) 에테르, 1,4-부틸렌글리콜디 프로필 에테르-ω,ω'-디이소시아네이트, 리진 디이소시아나토메틸에스테르, 리진트리이소시아네이트,2-이소시아나토에틸-2,6-디이소시아나토 에틸-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트,2-이소시아나토 프로필-2,6-디이소시아나토 헥사노에이트, 2,6-디(이소시아나토메틸) 퓨란,1,3,-비스(6-이소시아네이토 헥실)-우레티딘-2,4-디온, 1,3,5-트리스(6-이소시아네이토 헥실)이소시아누레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지방족 이소시아네이트 일 수 있다.

[0076] 또는, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 티오디에틸 디이소시아네이트, 티오프로필 디이소시아네이트, 티오디헥실 디이소시아네이트, 디메틸설폰 디이소시아네이트, 디티오 디메틸디이소시아네이트, 디티오 디에틸 디이소시아네이트, 디티오 프로필 디이소시아네이트, 디사이클로헥실 설파이드-4,4'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 함황 지방족 이소시아네이트 일 수 있다.

[0077] 또는, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 디페닐 설파이드-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐 설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아나토 디벤질 티오에테르, 비스(4-이소시아나토메틸 벤젠) 설파이드, 4, 4'-메톡시 벤젠 티오 에틸렌글리콜-3,3'-디이소시아네이트 등의 방향족 설파이드계 이소시아네이트, 디페닐 디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 2,2'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐 디설파이드-6,6'-디이소시아네이트, 4,4'-디메틸디페닐 디설파이드-5,5'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시 디페닐 디설파이드-4,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시 디페닐 디설파이드-3,3'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 디설파이드계 이소시아네이트 일 수 있다.

[0078] 본 실시예에 따르면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐렌메탄 디이소시아네이트(MDI), 2,4-디페닐메탄 디이소시아네이트, 에틸 페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, 나프탈렌 디이소시아네이트, 메틸 나프탈렌 디이소시아네이트, 트리진 디이소시아네이트, 비스(아이소시아나토페닐) 에틸렌, 3,3'-디메톡시비페닐-4-4'-디이소시아네이트,이소프로필렌페닐렌 디이소시아네이트, 디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 디에틸페닐렌 디이소시아네이트, 디이소프로필페닐렌 디이소시아네이트, 트리메치르벤젠 트리이소시아네이트, 벤젠 트리이소시아네이트, 트리페닐메탄 트리이소시아네이트, 나프탈렌 트리이소시아네이트, 디페닐메탄-2,4,4'-트리이소시아네이트,3-메틸 디페닐메탄-4,6,4'-트리이소시아네이트, 4-메틸-디페닐메탄-3,5,2',4',6'-펜타이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토에틸) 벤젠, 비스(이소시아나토 프로필) 벤젠, α,α, α',α'-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토 부틸) 벤젠, 비스(이소시아나토메틸) 나프탈렌, 비스(이소시아나토메틸) 디페닐 에테르, 비스(이소시아나토에틸) 프탈레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 이소시아네이트 일 수 있다.

[0079] 또는, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 디페닐 술폰-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐 술폰-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 설폰-4,4'-디이소시아네이트,4-메틸 디페닐메탄 설폰-2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-디메톡시 디페닐 술폰-3,3'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이트 디벤질 설폰, 4,4'-디메틸디페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디-tert-부틸 디페닐 설폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-메톡시 벤젠 에틸렌디술폰-3,3'-디이소시아네이트, 4,4'-디클로로페닐술폰-3,3'-디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향족 설폰계 이소시아네이트 일 수 있다.

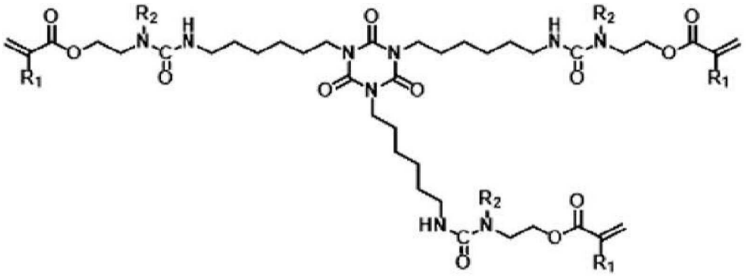
[0080] 본 실시예에 따르면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI), 시클로헥실렌 디이소시아네이트, 메틸시클로헥실렌 디이소시아네이트, 비스(2-이

소시아네이트에틸)-4-시클로헥센-1,2-디카르복실레이트, 2,5-노르보르난 디이소시아네이트, 2,6-노르보르난 디이소시아네이트, 2,2-디메틸 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토 프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,2,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,1,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,1,1] -헵탄,2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비사이클로 [2,2,1] -헵탄, 노르보르난 비스(이소시아나토메틸)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 지환식 이소시아네이트 일 수 있다.

[0081] 본 실시예에 따르면, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 1,3-비스(이소시아나토메틸) 벤젠(m-크실렌 디이소시아네이트, m-XDI), 1,4-비스(이소시아나토메틸) 벤젠(p-크실렌 디이소시아네이트, p-XDI), 1,3-비스(2-이소시아나토 프로판-2-일) 벤젠(m-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, m-TMXDI), 1,4-비스(2-이소시아나토프로판-2-일) 벤젠(p-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트, p-TMXDI), 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-에틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-5-메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,5-디메틸벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-5-tert-부틸 벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-4-클로로 벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸) -4,5-디클로로벤젠, 1,3-비스(이소시아나토메틸)-2,4,5,6-테트라클로로 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라클로로 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸)-2,3,5,6-테트라브로모 벤젠, 1,4-비스(2-이소시아나토에틸) 벤젠, 1,4-비스(이소시아나토메틸) 나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 방향지방족 이소시아네이트 일 수 있다.

[0082] 본 실시예에 따르면, 상기 블록이소시아네이트는 하기 화학식 3의 화학구조를 가지는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 아민 유도체 기반의 이중경화형 블록이소시아네이트일 수 있다.

[0083] <화학식 3>



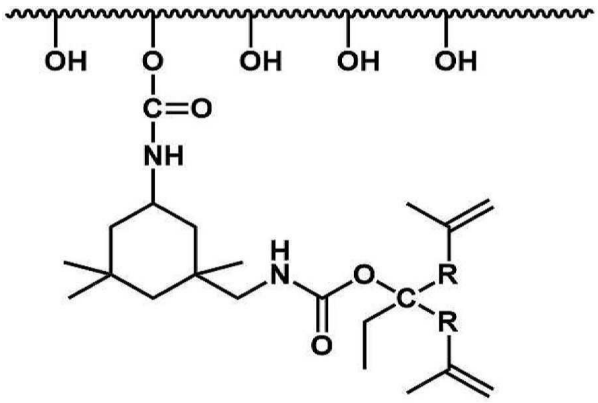
[0084]

[0085] 상기 화학식 3에서 R_1은 수소 또는 메틸기이고, R_2는 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[0086] 또한, 본 실시예에서는 상기 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 이중경화형 아민 유도체 기반의 블록이소시아네이트; 및 일부 수산화기에 이중결합 올리고머기가 결합된 것을 특징으로 아크릴계 폴리올 또는 폴리에스터계 폴리올, 폴리우레탄계 폴리올, 아크릴 카바메이트계 폴리올, 폴리에스터 카바메이트계 폴리올 중 적어도 하나의 폴리올; 및 열적 라디칼 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중경화형 조성물을 제공한다.

[0087] 본 실시예에 따른 폴리올은 하기 화학식 4과 같은 아크릴계 폴리올일 수 있다.

[0088] <화학식 4>



[0089]

[0090] 상기 화학식 4에서 R은 알킬기이다.

[0091] 본 실시예에 따른 조성물에 있어서, 상기 열적 라디칼 개시제는 통상적인 1h 반감기 온도가 90~100° C 사이의 범위를 가진다면 어느 것이라도 무방하나(tert-Butyl peroxy-isobutyrate, tert-Butyl peroxydiethylacetate, tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, Dibenzoyl peroxide, tert-Amyl peroxy-2-ethylhexanoate 등을 사용 가능), 터트-아밀 페록시-2-에틸헥사노에이트(tert-Amyl peroxy-2-ethylhexanoate)가 가장 바람직하다.

[0092] 또한, 본 실시예에서는 상기 저온 및 이중경화형 조성물은 가교반응 온도가 100 내지 130° C인 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 본 실시예에서는 상기 화학식 3의 아크릴계 폴리올 30 내지 45 중량%; 상기한 화학식 1의 블로킹제와 폴리이소시아네이트 화합물의 우레아(urea) 결합 형성 반응을 통하여 제조되는 것을 특징으로 하는 우레탄 및 라디칼 가교반응이 가능한 아민 유도체 기반의 이중경화형 블록이소시아네이트; 및 반응성 희석제, 자외선 흡수제 또는 안정제, 레벨링제 및 용제를 포함하는 혼합물 25 내지 40 중량%;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물을 제공한다.

[0094] 본 실시예에 따른 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 지방족, 방향족, 지환식, 또는 방향지방족 화합물로 분자 구조 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 것 일 수 있고, 상기 아크릴계 폴리올은 이중결합 올리고머기의 함량이 고형분 대비 20 내지 60 중량%, 폴리올 1 그램당 100~200 mg KOH의 범위 수산가를 가지는 것이 바람직하다.

[0095] 본 실시예에 따른 저온 및 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물에 있어, 가교반응 온도가 100 내지 130° C인 것을 특징으로 한다.

[0096] 본 실시예에 따른 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물에 있어, 상기 열 경화 공정 중간과정에서 및 열경화 공정 과정 직후 추가적인 광경화 공정을 도입하여 열-열-광 또는 열-광-열, 열-광-열-광 등 다중경화 공정이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0097] 또한, 본 실시예에 따르면, 상기한 다중경화 공정을 통해 제조되는 클리어코트층을 제공한다.

[0098] 이하에서는 본 실시예에 따른 블로킹제, 블록이소시아네이트, 이중경화형 조성물의 제조 방법 및 클리어코트층에 대한 성능 평가 과정을 상세하게 설명한다.

[0100] **<실시예 1 및 비교예> 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트 합성**

[0101] 헥사메틸렌 디이소시아네이트 삼량체(HDI trimer, Desmodur®N3300, Covestro, Germany)가 블로킹제 없이 유리(free) 이소시아네이트 가교제로 사용되었다.

[0102] HDI 삼량체에서 이소시아네이트기를 각각 메틸아크릴레이트 기능기가 있는 2-(tert-butylamino) ethyl methacrylate(TBEMA)로 블로킹하여 메타크릴레이트 기능화된 블록이소시아네이트(BI_{TBEMA})를 합성하였다.

[0103] 도 1은 본 실시예에 따른 메틸아크릴레이트 기능화된 블록이소시아네이트의 이중경화 공정을 나타낸 도면이며, BI_{TBEMA}의 화학구조는 도 1에 도시된다.

[0104] 먼저 TBEMA를 질소 분위기에서 40° C에서 자일렌(TBEMA 0.58g, 자일렌 1.05g)으로 희석하여 고형분 함량이 60%인 희석된 블로킹제를 획득한다.

[0105] 이어서, 블로킹제의 NH 그룹의 활성수소와 HDI 내의 NCO 그룹의 몰비를 1.1:1로 하여 특정 양의 HDI를 희석된 블로킹제에 첨가하였다.

[0106] 그런 다음, 혼합물을 6시간 동안 교반하여 유리 이소시아네이트 기능기를 완전히 차단하였다.

[0107] 비교를 위해, HDI 삼량체에서 이소시아네이트기를 메틸아크릴레이트 기능기가 없는 n-tert-butylehtylamine(NtBEA)으로 블로킹하여 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트(BI_{NtBEA})를 합성하였다.

[0108] NtBEA(Merck, Germany)를 질소 분위기에서 40° C에서 자일렌(NtBEA 1.04g, 자일렌 1.36g)으로 희석하여 고형분 함량이 60%인 희석된 블로킹제를 획득한다.

[0109] 그런 다음, 혼합물을 6시간 동안 교반하여 유리 이소시아네이트 기능기를 완전히 차단하였다.

[0111] **<실시예 2 및 비교예> 이중경화형 자동차용 일액형 클리어코트 조성물 제조**

[0112] 친환경 자동차 코팅 시스템에 대한 BI_{TBEMA}의 적용 가능성을 결정하기 위해 블록이소시아네이트와 하이드록실 기능화된 우레탄 메타크릴레이트 올리고머(hydroxyl functionalized urethane methacrylate oligomer, HFUMO) 수지를 이중 결합(C=C)과 150 mg KOH/g의 히드록실(OH)을 포함하는 60% 아크릴레이트 백본과 혼합하여 투명 클리어코트 샘플(C_{TBEMA})을 준비하였다.

[0113] 수지와 블록이소시아네이트의 양은 완전한 가교네트워크를 위해 HFUMO 수지의 OH 그룹과 가교제의 NCO 그룹 사이의 몰비 1:1.1을 기준으로 하였다.

[0114] 단일경화형 BI_{NtBEA} 및 상업용 BI_{PL350}(Desmodur®PL350, Covestro, Germany) 가교제를 포함하는 클리어코트 샘플(C_{NtBEA} 및 C_{PL350})도 가교 특성을 비교하기 위해 준비하였다.

[0115] 열적 라디칼 개시제(TRI)(t-armyl peroxy 2-ehtylhexanonate, Luperox 575, Arkema, France)를 사용하여 라디칼 가교반응을 개시하였다. 소량의 BYK 306(BYK Chemie, Germany)을 표면 평탄화 조절제(surface-leveling control agent)로 클리어코트에 첨가하였다.

[0116] 세 가지 클리어코트의 자세한 제형은 표 1과 같다.

표 1

[0117]

Clearcoats		C_{TBEMA} (g)	C_{NtBEA} (g)	C_{PL350} (g)
HFUMO resin (NV = 60 %)		1	1	1
Blocked isocyanate (BI)	BI_{TBEMA}	1.1124	–	–
	BI_{NtBEA}	–	0.8652	–
	BI_{PL350}	–	–	0.9411
TRI		0.032	0.032	–
BYK-306		0.016	0.016	0.016
Total		2.1604	1.9132	1.9571

[0118] C_{PL350}은 본 실시예에 따른 BI_{TBEMA}가 상용 가교제 BI_{PL350}보다 더 나은 성능을 나타내는지 확인하기 위해 TRI 없이 제형되었다.

[0119] 도 1에 도시된 바와 같이, 열경화 과정에서 블로킹제가 해리된 후 자유 이소시아네이트의 NCO 그룹이 HFUMO 수지의 OH 그룹과 반응하였다. 메타크릴레이트 기능기을 가진 TBEMA 블로킹제는 TRI로 열적 라디칼 개시 후 HFUMO 수지 또는 자체 둘 다의 C=C 결합과 라디칼 가교반응에 직접 참여할 수 있다.

[0120] **<실험예 1> 블로킹제의 블로킹 여부 및 블록이소시아네이트의 결합 해리 에너지(Bond dissociation energy,**

BDE)

[0121] HDI에서 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제가 NCO 그룹에 완전히 부착되었는지 확인하기 위해 자유 이소시아네이트 그룹의 2280-2250 cm^{-1}에서 특징적인 피크를 감쇠 전반사 FT-IR 분광기(attenuated total reflectance FT-IR spectroscopy, ATR-FT-IR, Agilent Technology, Santa Clara, USA)로 측정하였다.

[0122] 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제의 결합 해리 에너지는 해리 효율을 평가하기 위해 밀도범함수 이론(Density Functional Theory, DFT) 시뮬레이션을 통해 이론적으로 예측되었다.

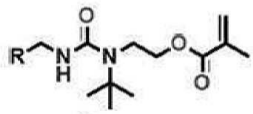
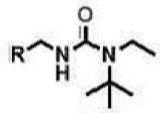
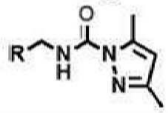
[0123] DFT 계산은 B3LYP/6-31G(d) 수준에서 Gaussian 09 소프트웨어를 사용하여 수행되었다. 먼저, 최적화된 구조 구성 상태를 얻기 위해 블록이소시아네이트의 기하학적 최적화를 수행하였다. 그런 다음, 블록이소시아네이트에서 블로킹제를 해리하기 위한 BDE를 빈도 계산으로 구하여 상대적인 해리 반응성을 예측하였다.

[0124] DFT 시뮬레이션을 통해 다양한 블록이소시아네이트인 BI_{TBEMA} 및 BI_{NtBEA}, 상용 BI_{PL350} 가교제의 반응성 및 해리 효율을 예측하였다.

[0125] 최적화된 기하학적 구성을 통해 단순화된 블록이소시아네이트 구조와 블로킹제를 해리하는데 필요한 BDE를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0126]

Blocked isocyanate (BI)	Structure	NCO deblocking BDE (kcal/mol)
BI_{TBEMA}		11.27
BI_{NtBEA}		10.62
BI_{PL350}		20.78

[0127] BI_{TBEMA} 및 BI_{NtBEA}에 대한 BDE는 BI_{PL350}보다 현저히 낮았으며, 이는 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제의 NH 및 NCO 그룹이 해리 효율을 효과적으로 향상시킨다는 점을 의미하며, 이러한 결과는 저온경화 기술에서 아민 유도체 기반 BI의 잠재적인 응용을 시사한다.

[0128] BI_{TBEMA}의 BDE는 BI_{NtBEA}보다 약간 높았는데, 이는 전자 공여성 그룹인 TBEMA의 메타크릴레이트 그룹이 블로킹제의 음전하를 강화하기 때문이며, 강화된 전하 차이에 따라 NCO 그룹과 NH 그룹 사이의 결합 강도를 증가시켰기 때문이다.

[0129] 블록이소시아네이트의 해리 특성을 정량적으로 분석하기 위해 3200-3600 cm^{-1} 범위의 ATR-FT-IR을 사용하여 다양한 열 조건(110, 120, 130 및 150° C)에서 수지의 OH기 흡광도 변화를 모니터링하였다.

[0130] 도 2는 다양한 블록이소시아네이트의 해리 특성을 나타낸 도면이다.

[0131] 도 2와 같이, 다양한 블록이소시아네이트의 해리 특성은 열경화 전후에 각각의 블록이소시아네이트를 함유한 클리어코트의 FT-IR 분석에 의해 확인되었다.

[0132] 도 2를 참조하면, 클리어코트의 OH 신축 진동의 변화는 110, 120, 130, 150 ° C에서 3200에서 3600 cm^{-1}로 관찰되었다. HFUMO 수지에서 미반응 OH기의 넓은 흡광도 피크는 3300에서 3450 cm^{-1}까지 날카로운 NH 흡광도 피크를 포함하고 있기 때문에, 우레탄 반응을 통한 OH기의 흡광도 변화는 3450-3600 cm^{-1}의 범위에서 명확하게 관찰할

수 있었다.

[0133] DFT 계산에서 낮은 BDE 값과 관련하여 C_{TBEMA}와 C_{NtBEA}는 110, 120 및 130° C의 낮은 경화 온도에서 C_{PL350}보다 OH 흡광도에서 더 큰 감소를 나타내었다(도 2의 (a)-2(c)).

[0134] 열경화 전과 후의 OH 스트레칭을 비교하여 우레탄 반응의 전환율을 다음 식에 의해 추정하였다.

수학식 1

[0135]
$$\text{Conversion}\,(\%) = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$$

[0136] 여기서 A는 OH 스트레칭 흡광도의 면적이고 아래 첨자 0과 f는 각각 초기 및 최종 열경화 상태를 나타낸다.

[0137] 상기 식을 이용하여 열경화 전후의 OH 신축 흡광도 면적 변화로부터 우레탄 반응의 전환율을 추정하였다(도 2의 (d)).

[0138] 150° C에서 모든 클리어코트 샘플은 높은 수준의 우레탄 반응을 보여 우레탄 반응을 촉진하기에 충분한 열 에너지를 제공하였다. 120 및 130° C의 저온에서 C_{TBEMA}와 C_{NtBEA}의 전환율은 C_{PL350}의 전환율보다 훨씬 높았으며, 이는 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트의 더 나은 해리 성능을 나타낸다.

[0139] 또한, 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트 중 메타크릴레이트 기능화된 블록이소시아네이트를 포함하는 클리어코트 조성물 C_{TBEMA}이 메타크릴레이트 기능기를 갖지 않는 클리어코트 조성물 C_{NtBEA}에 비해 저온에서 더 나은 해리 성능을 나타낸다.

[0140] **<실험예 2> 클리어코트의 가교 특성**

[0141] 상기한 바와 같이 다양한 블록이소시아네이트를 함유한 클리어코트의 거시적 이중경화 거동을 온도조절챔버가 장착된 MCR-302 회전 레오미터(Anton Paar, Graz, Austria)를 사용하여 조사하였다.

[0142] 특히, TRI 없이 클리어코트의 우레탄 반응만 포함하는 단일경화 공정과 이중경화 공정을 비교하여 부가적인 라디칼 가교반응의 효과를 조사하였다.

[0143] 저장 탄성률(storage modulus G')은 5Hz의 각 주파수와 1% 변형률로 SAOS(small amplitude oscillatory shear, 소진폭 진동 전단력) 모드에서 실시간으로 측정되었다.

[0144] 클리어코트 샘플은 8mm 직경과 500㎛ 측정 갭을 갖는 평행 플레이트 사이에 로드되었다. 온도조절챔버 온도는 30° C에서 목표 온도인 120, 130, 150° C까지 10° C의 승온속도로 상승시킨 후 유지하였다. 강체 진자 물성시험기(rigid-body pendulum tester, RPT, RPT-3000 W, AND, Japan)는 클리어코트 필름의 열경화 거동을 추가로 조사하기 위해 사용되었다.

[0145] 바 코팅법(bar coating method)을 이용하여 강판 위에 습윤 두께 100㎛의 클리어코트를 도포하였다. 경화된 필름의 목표 두께는 30-40㎛ 범위였으며, 이는 열경화 중 용매 증발로 인해 자동차 코팅 산업에서 자주 채택된다. FRB-300 진자 몸체에 부착된 RBE-160 칼날형을 젖은 클리어코트 필름 위에 놓고 외부 전자기력에 의해 흔들었다. 반응성 클리어코트의 경화 거동을 나타내는 진자 진동 주기는 유변학적 측정에서와 동일한 열경화 조건에서 측정되었다.

[0146] 도 3은 다양한 열경화 조건에서 TRI의 존재 여부에 따른 클리어코트의 실시간 유변학적 거동을 나타낸 도면이다.

[0147] 도 3과 같이, 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트를 함유한 클리어코트의 거시적 경화 거동에 대한 TRI의 라디칼 가교의 영향을 회전 레오미터를 사용하여 조사하였다.

[0148] 실시간 저장 탄성률(G')은 3가지 다른 경화온도(120, 130 및 150° C)에서 측정되었다. 먼저, 낮은 경화 온도에서 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트의 해리 성능을 평가하기 위해 우레탄 반응만 발생하는 단일경화 공정을 TRI가 없는 클리어코트에 대해 분석하였다(도 3의 열린 기호 참조).

[0149] C_{TBEMA}와 C_{NtBEA}는 120과 130° C에서도 어느 정도 G'의 진화를 보였다. 이는 아민 유도체 기반 이소시아네이트 블로킹제가 더 낮은 온도에서 블록이소시아네이트로부터 효과적으로 해리되었음을 의미한다(도 3의 (a) 및 (b)).

[0150] 한편, C_{PL350}의 가교반응은 120° C와 130° C에서 일어나지 않았다. C_{TBEMA}는 120° C및 130° C에서 C_{NtBEA}보다 약간 더 빠른 개시시간(onset time)을 가지며, 이는 표 2의 BDE 결과와 일치한다.

[0151] 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트가 있는 클리어코트에 TRI를 추가하면 모든 온도에서 G'의 진화가 극적으로 바뀌었고(도 3의 닫힌 기호 참조), 단일경화의 경우에 비해 가교의 시작을 가속화하고 G'를 증가시켰다. 블로킹제의 메타크릴레이트 기능기가 없는 C_{NtBEA}의 경우 초기 급속 라디칼 가교 후 우레탄 반응에 의해 저장 탄성률이 점차 증가하였고, 온도가 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하였다.

[0152] 대조적으로, C_{TBEMA}의 거시적 경화 거동은 온도 조건에 상관없이 모든 온도에서 가장 빠른 개시시간과 가장 높은 G'를 나타냈다. 이는 라디칼 가교에 TBEMA 블로킹제의 추가 참여로 인한 고밀도 가교네트워크에 기인한다. 실시간 유변학적 결과는 메타크릴레이트 기능기를 갖는 TBEMA 블로킹제에 의한 추가적인 라디칼 가교 반응이 저온경화 조건에서 클리어코트의 가교 특성 개선에 기여함을 보여준다.

[0153] 도 4는 다양한 열경화 조건에서 강체 진자 시험기를 이용하여 TRI의 존재 여부에 따른 박막 투명 코팅 필름의 실시간 가교 거동을 나타낸 도면이다.

[0154] 도 4에 도시된 바와 같이, 바 코팅된 다양한 블록이소시아네이트를 가진 클리어코트 필름 샘플의 실시간 경화 거동은 유변학적 시험에서와 동일한 열경화 조건에서 진자 진동 주기의 관점에서 나타내었다.

[0155] 우레탄 반응만 있는 단일경화의 경우, 유변학적 결과와 유사하게, 120 및 130° C에서 우레탄 반응을 통한 C_{TBEMA}의 가교보다 C_{NtBEA}의 가교가 더 빨랐다(도 4의 (a) 및 (b)). 또한, C_{PL350}은 150° C에서만 경화 개시 거동을 나타내었고 낮은 가교 밀도로 인해 더 높은 진동 주기를 나타냈다.

[0156] 흥미롭게도 이중경화의 경우 C_{TBEMA}의 진자 진동 주기는 처음에는 라디칼 가교를 통해 급격히 감소한 다음 후속 우레탄 반응으로 인해 온도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다.

[0157] C_{NtBEA}의 경우 블록이소시아네이트의 해리에 의해 우레탄 가교가 시작되기 전 분자 이동성으로 인해 진동 주기가 급격히 감소한 후 진동 주기가 약간 증가하였다. 이것은 약한 라디칼 가교네트워크의 형성을 명확하게 보여준다.

[0159] **<실험예 3> 열경화 공정 중 VOC 배출 측정**

[0160] 열경화 공정 중 클리어코트의 VOC 배출(예: 용매 및 블로킹제)을 조사하기 위해 TGA(thermogravimetric analysis, TGA Q500, TA Instruments, USA)를 수행하였다. 클리어코트 샘플의 중량 손실은 경화 거동 시험과 동일한 열 조건에서 측정되었고, 온도는 10° C의 승온속도로 30° C에서 120, 130 및 150° C로 상승시켰다.

[0161] 도 5는 TGA 분석을 통한 (a) 120℃ 및 (b) 150℃의 열경화 조건에서 클리어코트에 의해 생성된 VOC를 나타낸 도면이다.

[0162] VOC(예: 용매 및 블로킹제)는 열경화 과정에서 클리어코트에서 생성된다.

[0163] 도 5와 같이, 대기 중으로 방출되는 VOCs를 나타내는 클리어코트의 중량 손실을 TGA를 사용하여 우레탄 및 라디칼 반응을 모두 사용한 이중경화 공정의 결과와 우레탄 반응만을 갖는 단일경화 공정의 결과를 비교하여 정량적으로 분석하였다.

[0164] 단일경화 공정(도 5에서 열린 기호)에서 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트를 사용한 클리어코트는 낮은 수준의 BDE로 인해 모든 경화 온도에서 거의 동일한 중량 손실을 나타낸다. 더 높은 BDE와 해리온도를 가진 C_{PL350}의 경우, 블로킹제의 더 낮은 증발로 인해 다른 클리어코트에 비해 무게 손실이 훨씬 적었다. 당연히 경화 온도가 높을 때(예: 150° C) 모든 클리어코트는 높은 해리 효율을 고려할 때 상대적으로 높은 중량 손실을 보였다.

[0165] 이중경화 공정에서 C_{NtBEA} 및 C_{PL350}은 단일경화 공정에서와 유사한 중량 손실을 나타냈다. C_{TBEMA}에서 해리된 TBEMA 블로킹제가 TRI와의 라디칼 가교 반응에 직접 참여하기 때문에 주어진 온도에서 중량 손실이 크게 감소하였다.

이중경화 공정을 통해 C_{TBEMA}의 VOCs가 현저히 감소한 것은 새로 개발된 BI_{TBEMA}가 친환경 자동차 클리어코트 코팅 시스템에 적용될 수 있음을 나타낸다.

[0167] **<실험예 4> 경화된 클리어코트 필름의 기계적 특성**

[0168] 클리어코트 필름의 기계적 특성을 분석하기 위해 120, 130, 150° C에서 경화시킨 후 실온에서 밤새 방치하였다. 열역학적 특성은 강체 진자 물성시험기를 이용하여 동적 물리적 테스트 모드에서 스윙 진자(swinging pendulum)의 대수 감쇠비(logarithmic damping ratio)를 측정하여 분석되었다. RBP-020 원형 모서리가 있는 FRB-200 진자 몸체는 경화된 필름 표면에 적용되었다.

[0169] 온도는 3° C의 승온 속도로 20° C에서 200° C로 증가되었다. 코팅 필름의 유리 전이 온도(T_g)는 최대 대수 감쇠비에서의 온도로 결정하였다.

[0170] 다양한 온도에서 경화된 클리어코트 필름의 저장탄성계수(G')를 DMA(DMA Q800, TA Instruments, USA)를 이용하여 측정하여 점탄성 물성과 T_g 값을 평가하였다. DMA 테스트를 위해 투명 코팅 필름을 테플론 몰드(4.0cm × 1.0cm × 0.1cm)에서 준비하고 대류 오븐에서 120, 130 및 150° C에서 1시간 동안 경화하였다. 온도 범위는 -50 ° C ~ 150 ° C이고 승온 속도는 5° C이다. 1Hz의 주파수에서 0.05%의 진동 변형률이 적용되었다. 가교 부위 사이의 평균 분자량은 다음 방정식에 의해 DMA 테스트를 통한 점탄성 결과로부터 결정되었다.

수학식 2

[0171] $$M_C = \frac{\rho RT}{G_N^0}$$

[0172] 여기서 ρ, R, T, G^0_N은 경화된 클리어코트 필름의 밀도, 기체 상수(8.3145 J/mol·K), 절대 온도, 120° C의 특정 온도에서 고무상 평탄역 영역(rubbery plateau regime)의 탄성 계수이다. 각각. 가교밀도(X_c)는 M_c의 역수로부터 산출하였다.

[0173] 경화된 클리어코트 필름의 표면 경도는 수직력을 적용하여 나노 압입 시험기(NHT^3, Anton Paar, Switzerland)를 사용하여 평가되었다. Berkovich-type indentation tip은 로딩 속도 80mN/min에서 최대 40mN의 수직력을 가하여 경화된 필름 표면에 적용하였으며, 최대 힘에서 30초 정지 후 동일한 속도로 언로딩하였다. 경화된 클리어코트 필름의 하중-변위 곡선으로부터, Oliver and Pharr 방법으로 경화된 필름의 표면 경도를 나타내는 압입 경도(HIT) 값을 다음과 같이 얻었다.

수학식 3

[0174] $$\mathrm{HIT} = \frac{F}{A_p}$$

[0175] 여기서 F와 A_p는 각각 최대 힘과 예상 접촉 면적을 나타낸다.

[0176] 나노 스크래치 시험기(NST^3, Anton Paar, Switzerland)를 사용하여 경화된 필름의 수평 하중에 대한 내스크래치성을 조사하였다. 스크래치 테스트 동안 경화된 필름 표면은 반경 2μm의 다이아몬드 구형 원추형 팁으로 스크래치되었다.

[0177] 적용된 스크래치 하중은 79.8 mN/min의 속도로 0.1 mN에서 40 mN으로 점진적으로 증가하였다. 클리어코트 필름의 기계적 특성을 보다 자세히 비교하기 위해 광학현미경으로 촬영한 스크래치 패턴의 파노라마 이미지에서 소성변형을 나타내는 첫 번째 파단 시의 임계하중(Lc1)을 설정하였다.

[0178] 도 6은 물리적 모드에서 강체 진자 물성시험기를 사용하여 측정한 (a) 120° C, (b) 130° C, (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 박막의 대수 감쇠비를 나타낸 도면이다.

[0179] 도 6과 같이, 경화된 클리어코트 필름의 열역학적 특성을 조사하기 위해 강체 진자 물성시험기의 동적 스캐닝 모드를 사용하여 대수 감쇠비를 결정하였다.

[0180] 열에너지에 대한 가교 고분자 연쇄 운동 응답(chain motion response)은 대수 감쇠비 피크로 표시된다. 가교 필름의 열안정성과 관련된 유리전이온도(T_g)는 표 3과 같이 대수 감쇠비의 최대 피크 온도에서 결정하였다.

표 3

[0181]

		Cured at 120 °C		Cured at 130 °C		Cured at 150 °C		
		C_{TBEMA}	C_{NtBEA}	C_{TBEMA}	C_{NtBEA}	C_{TBEMA}	C_{NtBEA}	C_{PL350}
$T_{g,RPT}$	°C	62.6	54.1	76.5	61.6	97.6	85.6	52.1
$T_{g,DMA}$	°C	61.0	49.8	71.1	55.8	89.2	71.5	47.5
M_c	g/mol	158.9	1337.4	118.8	448.4	96.2	337.8	3851.8
X_c	mol/g ($\times 10^{-3}$)	6.29	0.748	8.42	2.23	10.39	2.96	0.260

[0182] C_{PL350}은 120 및 130° C의 낮은 경화 온도에서 거의 경화되지 않았기 때문에 측정에서 제외되었다.

[0183] 모든 온도에서 C_{TBEMA} 및 C_{NtBEA} 필름은 대수 감쇠비 피크를 보여 낮은 경화 온도에서도 조밀한 가교네트워크를 나타내는 점을 확인하였다.

[0184] 경화 온도가 증가함에 따라 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트를 사용한 경화된 클리어코트 필름의 T_g 값은 더 높은 가교 반응 전환율로 인해 증가하였다.

[0185] 또한, C_{TBEMA} 필름의 열역학적 특성은 C_{NtBEA} 필름의 특성을 능가하여 TBEMA가 라디칼 가교 반응에 보조적으로 참여하여 가교 특성을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

[0186] 도 7은 DMA 분석을 통해 (a) 120° C, (b) 130° C 및 (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 저장 탄성률을 나타낸 도면이다.

[0187] 도 7과 같이, 120, 130, 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 점탄성 특성(viscoelastic properties)은 - 50 ~ 150° C의 온도 범위에서 DMA에 의한 저장 탄성률(G')을 측정하여 평가하였다. 120 및 130° C의 낮은 경화 온도에서 C_{PL350} 필름은 약한 가교네트워크 때문에 DMA 측정에서 제외되었다.

[0188] 모든 측정에서 C_{TBEMA}는 추가적인 라디칼 가교 반응으로 인해 C_{NtBEA}보다 고무상 평탄역 영역에서 더 높은 저장 탄성률을 나타냈다. C_{TBEMA}는 저온에서도 이중경화를 통해 조밀하게 가교될 수 있으므로 탄성 거동은 C_{NtBEA}와 달리 모든 온도에서 유사하였다.

[0189] 투명 코팅 필름에 대한 Tg, M_c 및 X_c 값은 표 3에 설명되어 있다.

[0190] 강체 진자 물성시험기 및 DMA에서 얻은 T_g 값은 경화된 필름 두께 및 실험 방법의 차이로 인해 약간 차이가 있다.

[0191] 도 7의 점탄성 특성에서 언급한 바와 같이, 모든 온도에서 경화된 C_{TBEMA}의 M_c 값은 고무상 평탄역 영역에서 유사한 저장 탄성률로 인해 크게 다르지 않았다.

[0192] C_{TBEMA}는 다른 필름보다 현저히 낮은 M_c와 큰 X_c를 나타내어 C_{TBEMA}의 모든 열적 및 기계적 특성이 활성 라디칼 가교 반응을 통해 우수함을 나타낸다.

[0193] 나노 압입 시험기를 이용하여 강체 진자 물성시험기 시험으로부터 제조된 경화된 클리어코트 필름의 표면 경도를 측정하였다.

[0194] 도 8은 (a) 120° C, (b) 130° C 및 (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 압입 곡선 및 (d) 표면 강도를 나

타낸 도면이다.

[0195] 도 8을 참조하면, C_{PL350} 필름은 120° C 및 130° C의 낮은 경화 온도에서 완전히 경화되지 않았기 때문에 압입 깊이 프로파일은 기계적 특성이 좋지 않았으며 수직력은 최대 힘 40 mN에 도달하지 못했다.

[0196] 열에너지가 두 가교 반응 모두에 대해 조밀하게 가교된 네트워크를 형성하기에 충분히 높은 150° C의 높은 경화 온도에서 C_{TBEMA} 및 C_{NtBEA} 필름은 유사한 압입 곡선을 나타냈다. 그러나 C_{TBEMA} 필름은 120 및 130° C의 낮은 경화 온도에서 C_{NtBEA} 필름보다 얕은 압입 침투 깊이를 나타냈다.

[0197] 이 결과는 TBEMA 블로킹제가 라디칼 가교 반응에 참여하여 낮은 온도에서도 외부 응력에 대한 표면 저항성을 향상시킬 수 있음을 명확히 보여준다. 또한, 클리어코트 필름의 표면 압입 경도 데이터는 Oliver 및 Pharr 방법에 기반한 압입 곡선에서 계산된 HIT 값의 관점에서 비교되었다(도 8(d)).

[0198] C_{PL350} 필름의 HIT 값은 BI_{PL350}이 저온에서 거의 해리되지 않았기 때문에 경화 온도가 150° C에서 130° C로 감소함에 따라 82.36MPa에서 11.71MPa로 크게 감소하였다.

[0199] 압입 곡선의 결과와 유사하게 모든 경화 온도 조건에서 C_{TBEMA}의 HIT 값이 다른 필름의 HIT 값보다 높았으며 이는 더 큰 표면 경도를 나타낸다. 특히 120° C에서 C_{TBEMA}의 HIT 값은 150° C에서 C_{PL350}보다 우수했으며 이는 클리어코트 코팅 산업의 참조 수준이다.

[0200] 열경화 클리어코트 필름의 내스크래치성을 평가하기 위해 나노-스크래치 테스터를 사용하여 스크래치 침투 깊이 프로파일을 측정하였다.

[0201] 도 9는 (a) 120° C, (b) 130° C 및 (c) 150° C에서 경화된 클리어코트 필름의 스크래치 패턴을 나타낸 도면이다.

[0202] C_{PL350}의 스크래치 침투 깊이 프로파일은 매우 열악한 내스크래치성과 외부 수직력에 대한 큰 변동 패턴을 보였다(도 9의 (a) 및 (b)). 이 변동 패턴은 낮은 가교 밀도와 직접 연결된 심각한 파괴 변형을 나타낸다.

[0203] 모든 경화 온도에서 도 8의 NHT 결과와 달리 C_{TBEMA} 및 C_{NtBEA} 필름은 하중에 대해 유사한 내스크래치성을 나타내어 C_{PL350}보다 훨씬 우수했다.

[0204] 도 10은 다양한 열경화 조건에서 경화된 클리어코트 필름의 스크래치 파노라마 이미지 및 임계 하중(Lc1)을 나타낸 도면이다.

[0205] 도 10과 같이, 스크래치 저항 거동을 시각화하고 첫 번째 파단에서 임계 하중(Lc1)을 결정하기 위해 광학 현미경을 사용하여 클리어코트 필름의 스크래치 패턴에 대한 파노라마 이미지를 캡처했다. 스크래치 침투 깊이 프로파일(도 9)에서와 같이 C_{PL350}은 수평 스크래치에 대한 저항이 가장 작았으며 낮은 경화 온도에서 파괴 변형으로 인해 크게 변동하는 스크래치 패턴을 나타낸다. 아민 유도체 기반 블록이소시아네이트를 사용한 클리어코트 필름의 스크래치 패턴은 매끄럽고 모든 온도에서 Lc1 포인트를 나타낸다. C_{TBEMA}의 모든 Lc1 지점은 C_{NtBEA}에 비해 상대적으로 높았으며, 이는 더 낮은 균열 분포와 더 높은 내스크래치성을 확인시켜주었다. 이러한 결과는 적절하게 변형되고 기능화된 블로킹제가 저온 조건에서도 이중경화 공정을 통해 조밀하게 가교된 중합체 네트워크를 통해 가교 특성 및 열적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있음을 입증한다.

[0206] 실제 자동차 코팅 산업에 활용하기 위해 클리어코트 도장 이전 베이스코트를 먼저 도장하고 클리어코트를 도장하였다.

[0207] 본 실시예에 따르면, 베이스코트에 의한 물성 저해를 막기 위하여 단순 열경화 공정 조건 뿐만 아니라 추가적인 광경화(열-광, 열-광-열, 열-광-열-광 등) 공정을 추가하여 물성을 보강한다.

[0208] 여기서 광경화에서 사용되는 광은 UV(Ultra Violet), EB(Electron Beam) 및 LED를 포함할 수 있다.

[0209] 본 실시예에서는 필수 공정인 열경화 직후 뜨거운 상태의 도막에서 광경화를 도입하였기 때문에 미반응 물질의 유동성이 확보되어 광경화를 통한 추가적인 반응이 이뤄지고 그로 인해 가교밀도가 상승하게 된다.

[0210] 이를 확인하기 위해 다양한 열 및 광경화 공정 조건에 따라 만들어진 도막의 기계적 물성을 나노 압입 시험기 및 나노 스크래치 시험기를 이용하여 측정하고 비교 분석하였다.

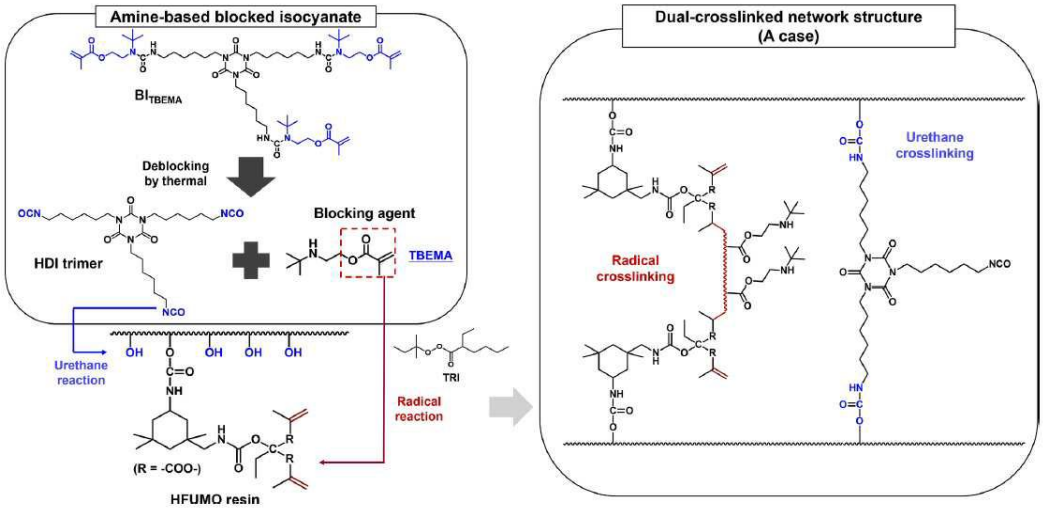
[0211] 도 11은 다양한 열 및 광경화 공정 조건에 따른 기계적 물성 변화를 나타낸 도면이다.

[0212] 도 11을 참조하면, 단지 열경화 공정만을 수행하는 것에 비해, 열경화 공정 이후 광경화 공정을 도입하는 경우, 더 높은 가교밀도와 더 우수한 도막의 기계적 물성을 확보할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 특히, 열경화 공정과 광경화 공정을 순차적으로 반복하는 경우(T+UV+T+UV), 매우 높은 가교밀도와 기계적 물성을 확보할 수 있다.

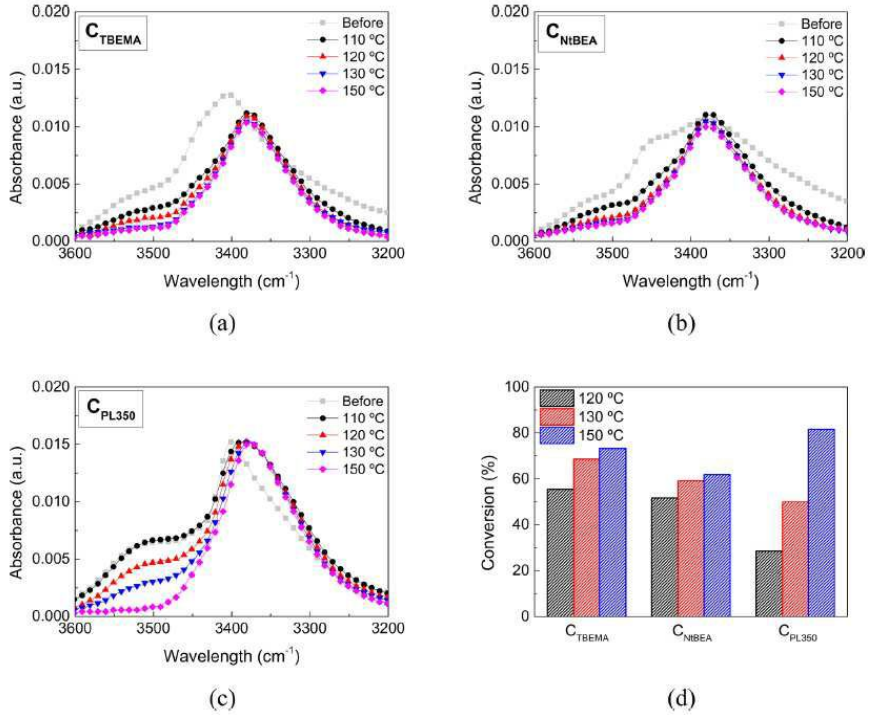
[0213] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

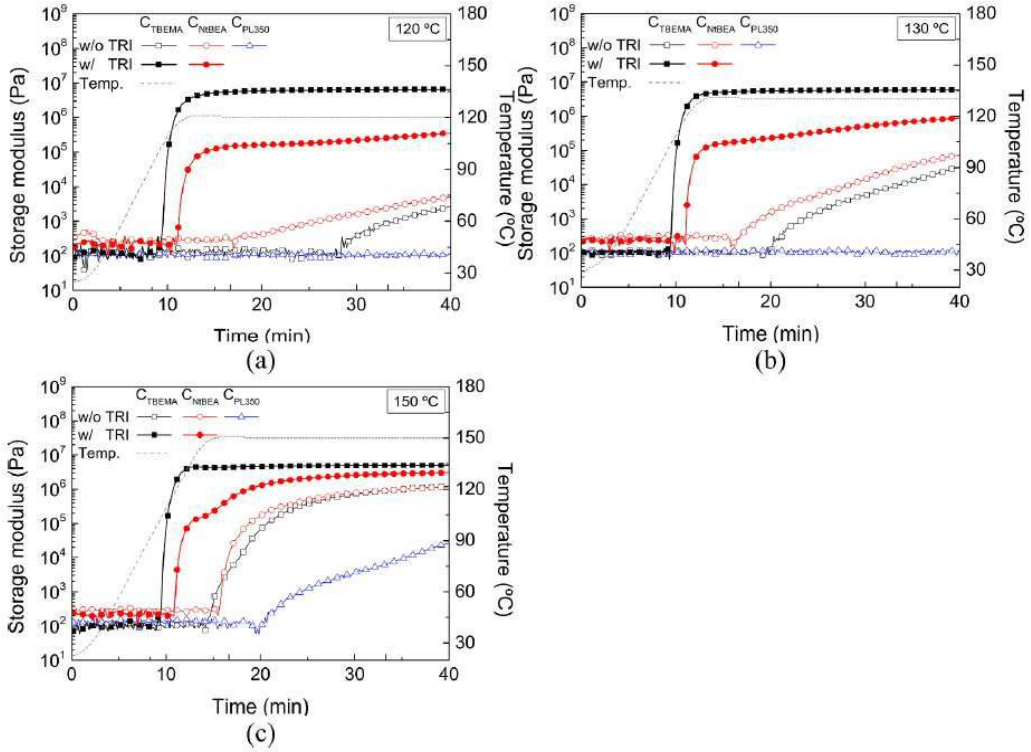
도면1



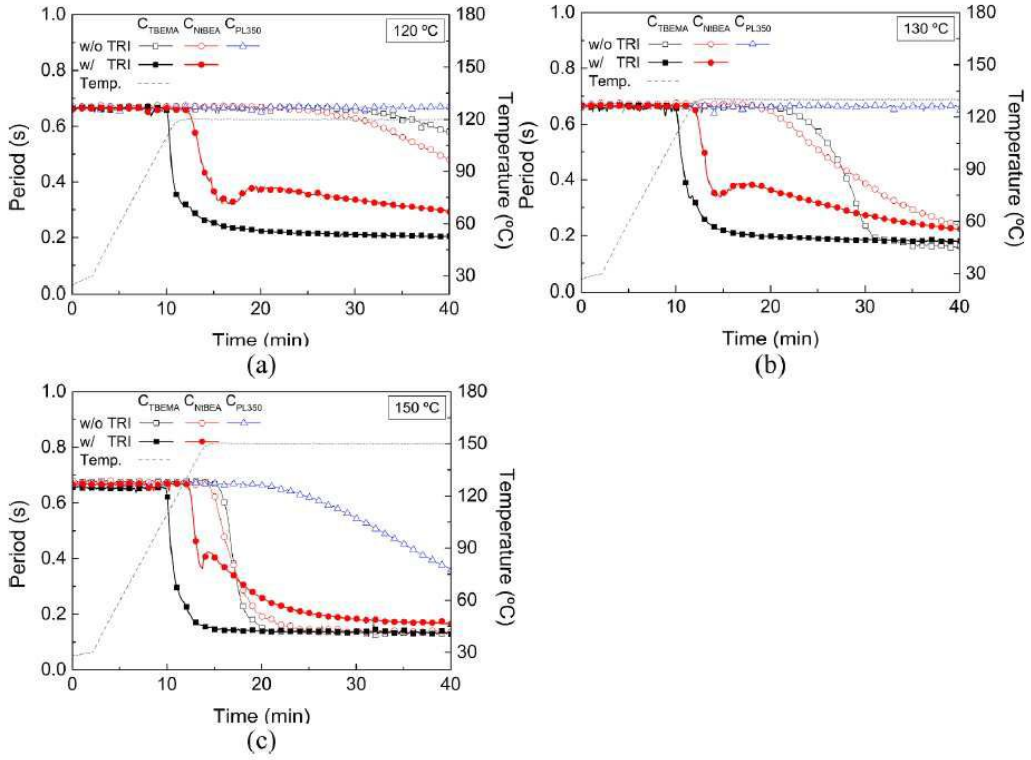
도면2


C TBEMA
Before
110 °C
120 °C
130 °C
150 °C
Absorbance (a.u.)
Wavelength (cm-1)
(a)
C NtBEA
(b)
C PL350
(c)
Conversion (%)
C TBEMA
C NtBEA
C PL350
(d)

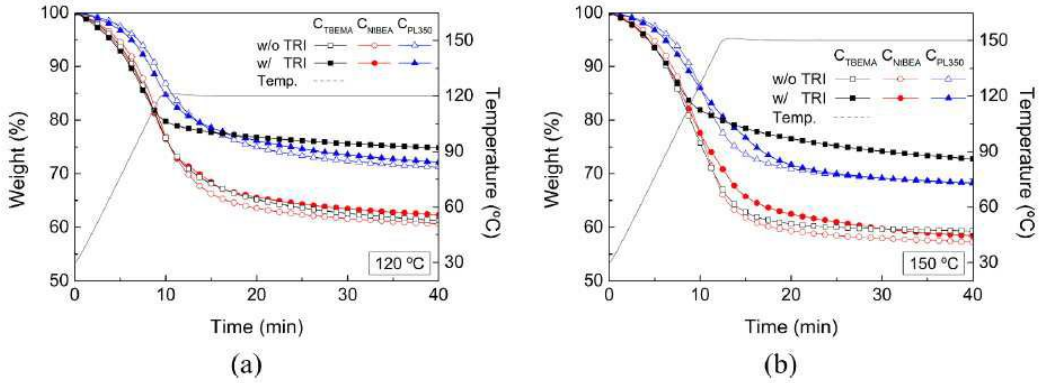
도면3


C TBEMA C NtBEA C PL350
w/o TRI
w/ TRI
Temp.
120 °C
130 °C
150 °C
Storage modulus (Pa)
Temperature (°C)
Time (min)
(a)
(b)
(c)

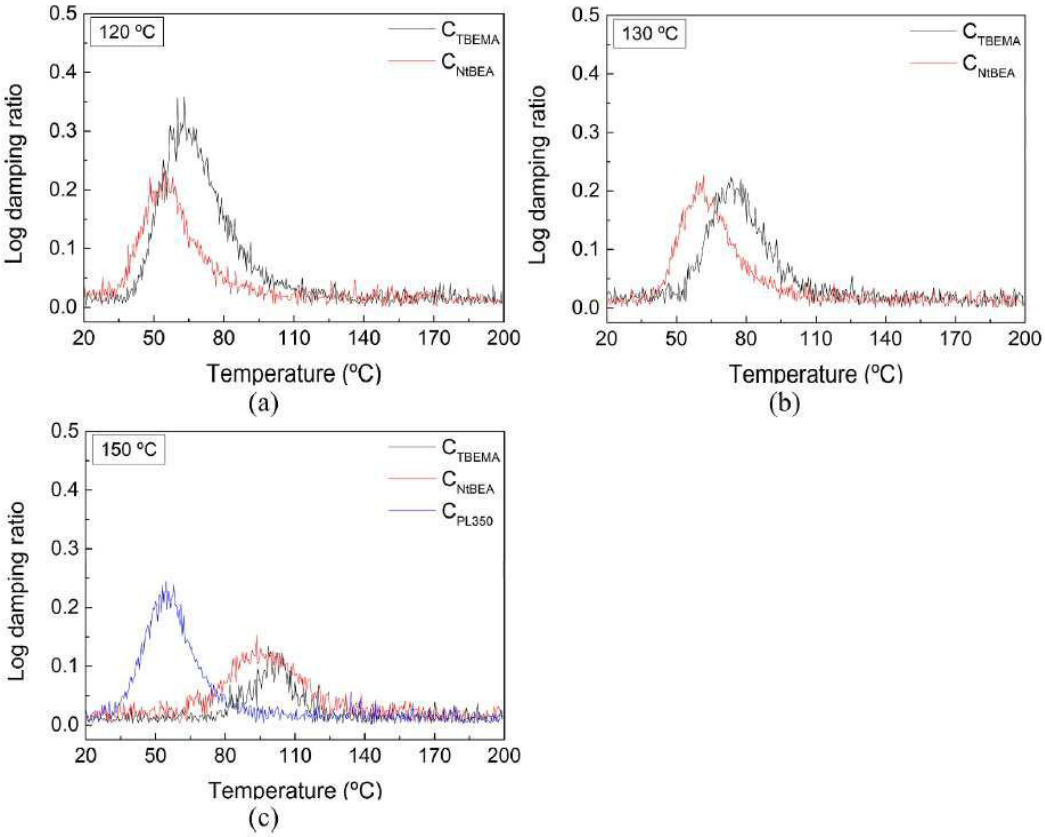
도면4


C_TBEMA C_NIBEA C_PL350
w/o TRI
w/ TRI
Temp.
120 °C
130 °C
150 °C
Period (s)
Temperature (°C)
Time (min)
(a)
(b)
(c)

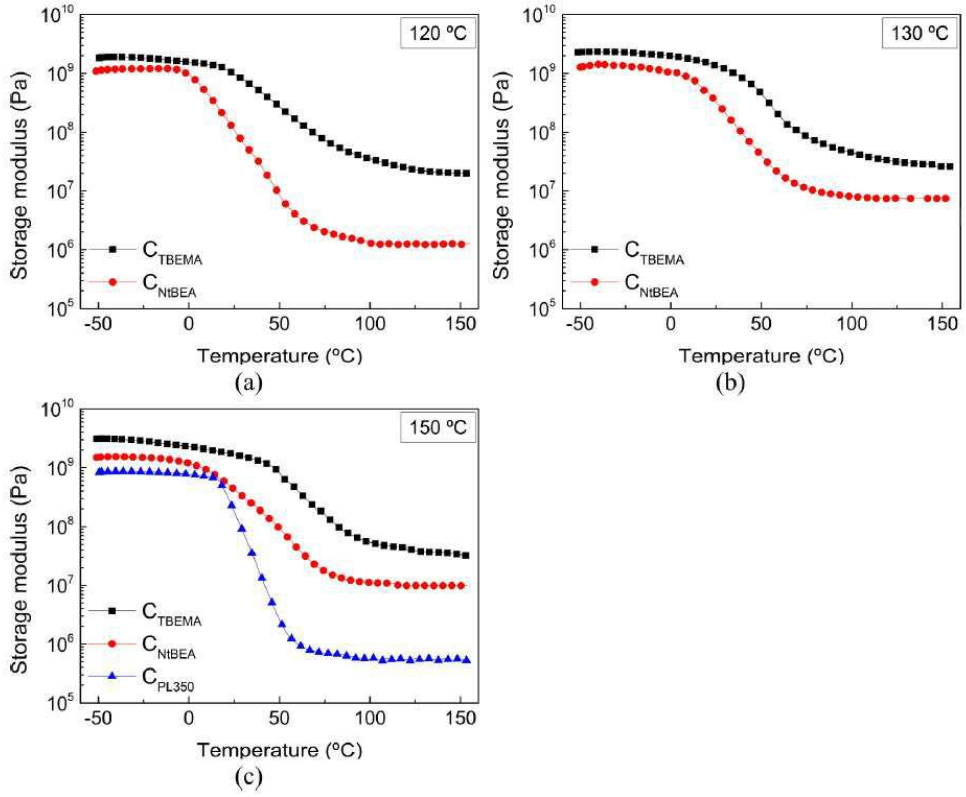
도면5


C_TBEMA C_NIBEA C_PL350
w/o TRI
w/ TRI
Temp.
120 °C
150 °C
Weight (%)
Temperature (°C)
Time (min)
(a)
(b)

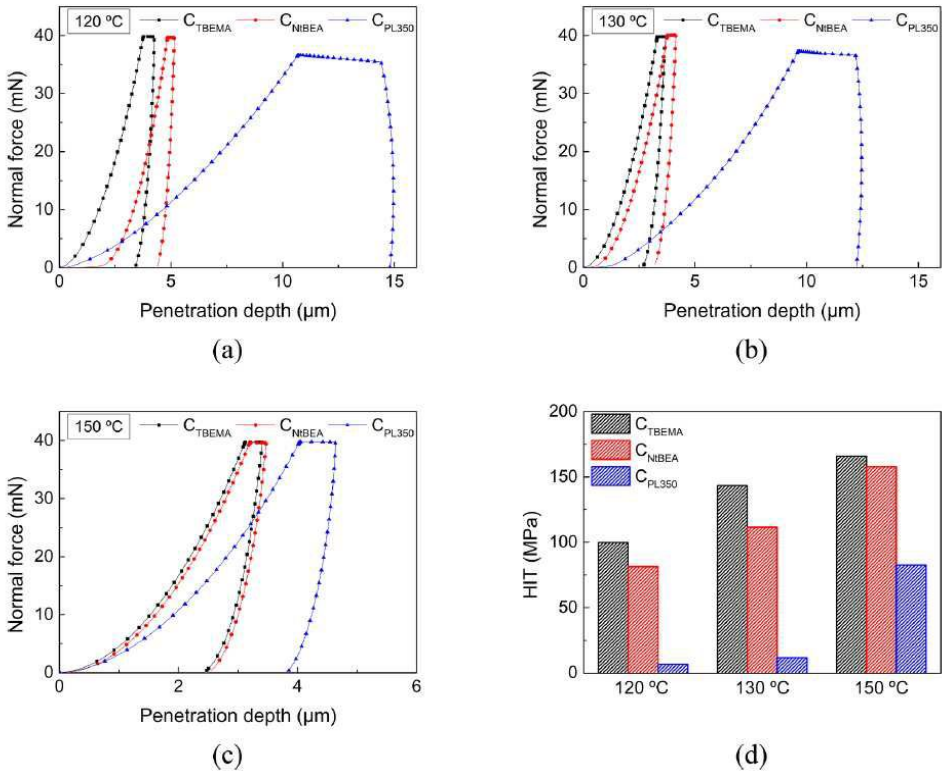
도면6


120 °C
130 °C
150 °C
C_{TBEMA}
C_{NtBEA}
C_{PL350}
Log damping ratio
Temperature (°C)
(a)
(b)
(c)

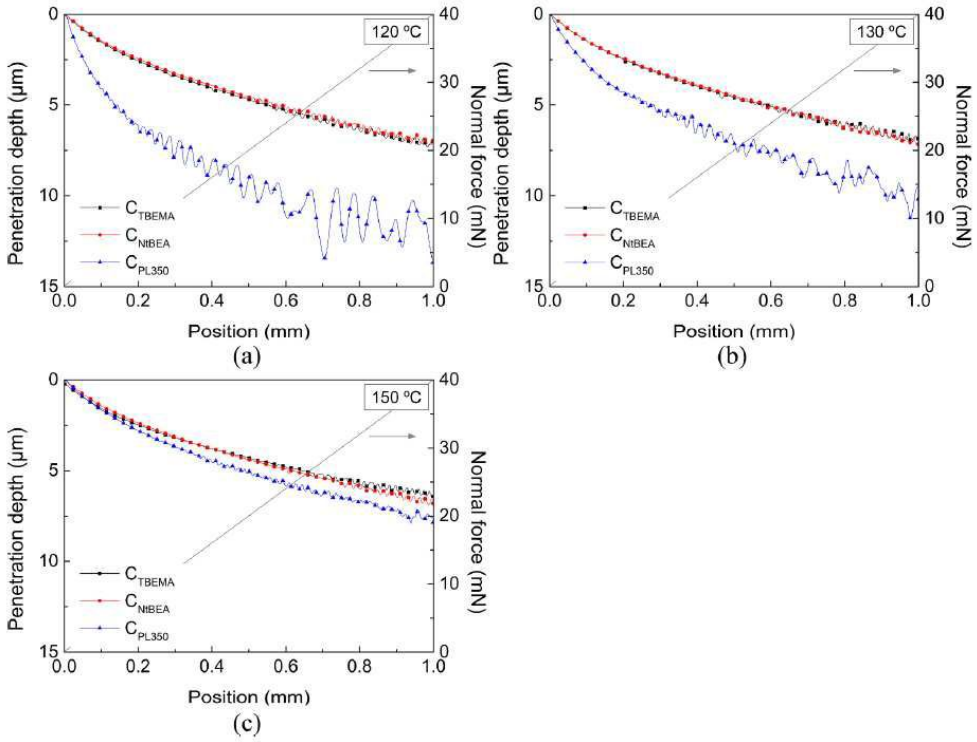
도면7


120 °C
130 °C
150 °C
C_{TBEMA}
C_{NtBEA}
C_{PL350}
Storage modulus (Pa)
Temperature (°C)
(a)
(b)
(c)

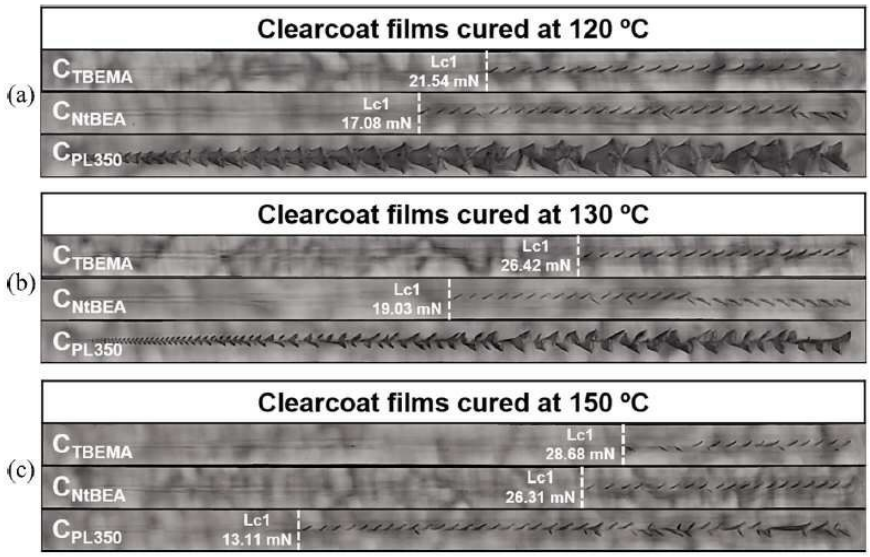
도면8


120 °C
130 °C
150 °C
C_TBEMA
C_NtBEA
C_PL350
Normal force (mN)
Penetration depth (μm)
HIT (MPa)
120 °C
130 °C
150 °C
(a)
(b)
(c)
(d)

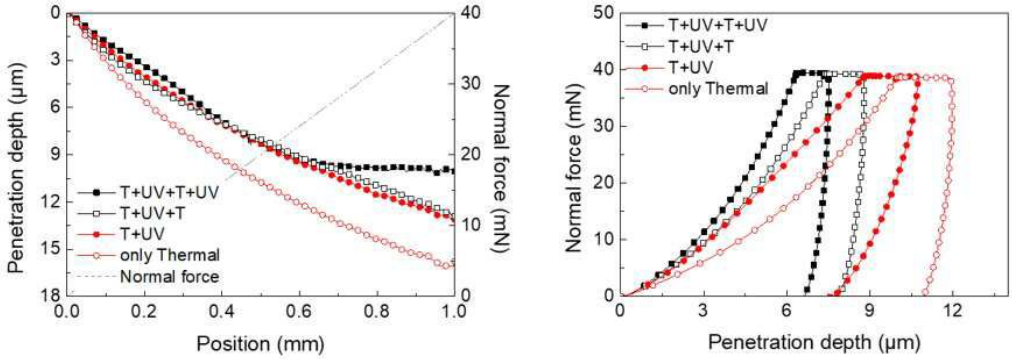
도면9


120 °C
130 °C
150 °C
C_TBEMA
C_NtBEA
C_PL350
Penetration depth (μm)
Normal force (mN)
Position (mm)
(a)
(b)
(c)

도면10


Clearcoat films cured at 120 °C
(a)
C TBEMA
Lc1 21.54 mN
C NtBEA
Lc1 17.08 mN
C PL350
Clearcoat films cured at 130 °C
(b)
C TBEMA
Lc1 26.42 mN
C NtBEA
Lc1 19.03 mN
C PL350
Clearcoat films cured at 150 °C
(c)
C TBEMA
Lc1 28.68 mN
C NtBEA
Lc1 26.31 mN
C PL350
Lc1 13.11 mN

도면11


Penetration depth (μm)
Normal force (mN)
Position (mm)
T+UV+T+UV
T+UV+T
T+UV
only Thermal
Normal force
Normal force (mN)
Penetration depth (μm)
T+UV+T+UV
T+UV+T
T+UV
only Thermal