



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0080266
(43) 공개일자 2020년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 167/02 (2006.01) C08G 63/668 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
C09D 7/43 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 167/025 (2013.01)
C08G 63/668 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014429
(22) 출원일자(국제) 2018년11월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/058966
(87) 국제공개번호 WO 2019/090083
국제공개일자 2019년05월09일
(30) 우선권주장
17199855.2 2017년11월03일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
피피지 인터스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트
143 스트리트
(72) 발명자
클래거 볼프강
독일 데-71229 레온베르크 아우구스트-램플레-베
크 15
자헤르트 다니엘
독일 루트비히스부르크 74379 잉거샤임 탈스트라
췌 14
켈러 게르트-토비아스
독일 루트비히스부르크 74379 잉거샤임 탈스트라
췌 14
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **기관 상에 다중-성분 복합체 코팅을 형성하는 수성 코팅 조성물 및 공정**

(57) 요약

본 발명은 (a) 폴리에테르폴리올 및 폴리카복실산을 포함하는 단량체로부터 제조된 폴리에스테르로부터 선택된 막-형성 수지로서, 상기 폴리에스테르는 작용기를 보유하고 ASTM D3418-15 (20℃/min의 가열 속도에서 중간점 온도)에 따라 측정된 -10℃ 미만의 Tg를 갖는 것인 막-형성 수; (b) 무기 및 수지성 레올로지 개질제 및 이들의 조합물로부터 선택된 레올로지 개질제; (c) 하나 이상의 색상-부여 안료 또는 효과 안료 또는 이들의 조합물; 및 (d) a)에 따른 막-형성 수지의 작용기와 반응성인 하나 이상의 가교결합제를 포함하는 수성 코팅 조성물로, 상기 코팅 조성물은 ASTM 22196-15 방법 B 스펀들 No X에 따라 측정된 0.1 s⁻¹에서 25℃에서 0.5 내지 40 Pas의 낮은 전단 점도를 나타내는 것인 코팅 조성물, 상기 코팅 조성물을 제조하는 방법, 상기 코팅 조성물을 이용하여 자동차 기판을 코팅하는 방법 및 상기 코팅 조성물로부터 침착된 베이스 코트 층을 포함하는 코팅된 기판에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 5/4423 (2013.01)

C09D 7/40 (2018.01)

C09D 7/43 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수성 코팅 조성물로서,

- (a) 폴리에테르폴리올 및 폴리카복실산을 포함하는 단량체로부터 제조된 폴리에스테르로부터 선택된 막-형성 수지로서, 상기 폴리에스테르는 작용기를 보유하고 ASTM D3418-15 (20°C/min의 가열 속도에서 중간점 온도)에 따라 측정된 -10°C 미만의 Tg를 갖는 것인 막-형성 수지;
- (b) 무기 및 수지성 레올로지 개질제 및 이들의 조합물로부터 선택된 레올로지 개질제;
- (c) 하나 이상의 색상-부여 안료 또는 효과 안료 또는 이들의 조합물; 및
- (d) a)에 따른 막-형성 수지의 작용기와 반응성인 하나 이상의 가교결합제를 포함하고,

상기 코팅 조성물은 ASTM 22196-15 방법 B 스피들 No LV-1에 따라 측정된 0.1 s^{-1} 에서 25°C에서 0.5 내지 40 Pas의 낮은 전단 점도를 나타내는, 수성 코팅 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

- (a) 상기 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체는 지방산 이량체(fatty acid dimmer)가 없고; 및/또는
- (b) 상기 폴리에스테르는 15 - 50 mg KOH/g의 산가를 가지고; 및/또는
- (c) 상기 폴리에스테르는 30 - 90 mg KOH/g의 수산기가를 가지고; 및/또는
- (d) 상기 폴리에스테르는 이동상으로 테트라하이드로푸란과 함께 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피 및 검출 방법으로 굴절률을 사용하여 측정된 10,000 - 100,000의 중량 평균 분자량을 가지고; 및/또는
- (e) 상기 폴리에스테르 성분은 수지 고체의 총 중량을 기준으로 10 내지 30 중량%의 양으로 상기 코팅 조성물에 존재하고; 및/또는
- (f) 상기 폴리에스테르는 분지형 폴리에스테르인, 코팅 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리에테르폴리올은 폴리(테트라하이드로푸란), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 이들의 조합물로부터 선택되고; 바람직하게 상기 폴리에테르폴리올은 폴리(테트라하이드로푸란)인, 코팅 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 상기 폴리카복실산은 적어도 3개의 카복실산 기를 갖는 화합물 또는 이들의 무수물을 포함하고; 및/또는
- (b) 적어도 80 몰 퍼센트의 상기 폴리카복실산은 적어도 3개의 카복실산 기를 갖는 화합물을 포함하고; 및/또는
- (c) 상기 폴리카복실산은 트리멜리트산, 1,3-사이클로헥산디카복실산, 도데칸이산, 세박산, 아젤라산, 말레산, 푸마르산, 석신산, 아디프산, 시트르산, 타르타르산, 2,6-나프탈렌폴리카복실산, 글루타르산, 이타돈산 및 이들의 무수물 및 이들의 조합물로부터 선택되고; 및/또는
- (d) 상기 폴리에스테르에 대한 단량체는 하이드록실기 및 카복실산 기의 조합을 함유한 단량체를 포함하고 하이드록실기 및 카복실산 기의 총수는 적어도 3인, 코팅 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가교결합제는 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수

지로부터 선택되고,

- 바람직하게는 상기 가교결합제 성분 (d)는 적어도 2개의 상이한 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지를 포함하고,
- 바람직하게는 상기 가교결합제 성분 (d)는 15 몰 퍼센트 미만의 NH 함량을 갖는 적어도 하나의 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d1) 및 적어도 15 몰 퍼센트의 NH 함량을 갖는 적어도 하나의 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d2)를 포함하고,
- 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d1) 대 상기 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d2)의 중량 비 90:10 내지 10:90인, 코팅 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 추가로

상기 가교결합제 (d)와 반응성인 작용기를 보유하는 성분 (a)와 상이한 막-형성 수지 (e)를 포함하고,

- 바람직하게는 상기 추가의 막-형성 수지 (e)는 폴리우레탄 수지, 아크릴 수지 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 탄화수소 수지, 에폭시 수지 및 이들 수지 유형으로부터 유래된 하이브리드 수지로부터 선택되고;
- 바람직하게는 (e)는 폴리우레탄폴리올을 포함하고;
- 바람직하게는 성분 (e)는 단지 아크릴 반복 단위만을 포함하는 수지가 없는, 코팅 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 레올로지 개질제는 시트 실리케이트를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅 조성물은 시트 실리케이트와, 폴리우레탄폴리올을 포함하는 추가의 막-형성 수지 (e)를 포함하고, 바람직하게는 상기 폴리우레탄폴리올은 바람직하게는 케토 관능기를 함유한 우레탄 아크릴 하이브리드인, 코팅 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 상기 색상-부여 안료는 백색 안료를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 있어서,

- (a) 상기 코팅 조성물은, 상기 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 8 중량% 미만의 유기 용매를 함유하고; 및/또는
- (b) 상기 코팅 조성물은, 상기 코팅 조성물의 총 부피를 기준으로 적어도 30 부피%의 고형분 함량을 갖는, 코팅 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 코팅 조성물을 제조하는 방법으로서,

성분 (a) 및 (c)를 혼합하여 안료 페이스트를 제공하는 단계; 및

상기 안료 페이스트와 나머지 성분의 상기 코팅 조성물을 임의의 순서로 조합시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 성분 (a)는 상기 안료 페이스트에서 단독 수지 성분인, 방법.

청구항 13

자동차 기관을 코팅하는 방법으로서,

- (A) 전기-코팅된 기관의 경화된 전착 코팅층 상으로 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 코팅 조성물을 침착하는 단계;
- (B) 단계 (A)에서 수득된 코팅층을 선택적으로 플래싱하는 단계;
- (C) 단계 (A) 또는, 단계 (B)가 수행되는 경우에는 단계 (B)에서 수득된 코팅층 상으로 투명 코팅 조성물을 침착하는 단계;
- (D) 단계 (A) 및 (C)에서 적용된 코팅층을 동시 경화하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

복합체 다층 코팅으로서,

- (i) 전기영동으로 적용된 코팅 조성물로부터 침착된 전기코팅층;
- (ii) 상기 전기코팅층 상으로 직접적으로 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 코팅 조성물로부터 침착된 베이스 코팅층; 및
- (iii) 상기 베이스 코팅층 상으로 직접적으로 침착된 투명 코팅층을 포함하는 복합체 다층 코팅.

청구항 15

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항에 따른 코팅 조성물로부터 침착된 경화된 코팅층 또는 청구항 14의, 또는 청구항 13의 방법에 의해 수득가능한 복합체 다층 코팅을 포함하는 코팅된 기관.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수인성 경화성 막-형성 조성물, 이로 제조된 다층 코팅된 기관, 및 기관 상에 복합체 코팅을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 제조에 사용되는 것과 같은 산업 코팅 공정에서, 에너지 소비 및 비용뿐만 아니라 페인팅 공정 동안 방출되는 휘발성 용매에 의해 야기되는 대기 오염을 감소시키기 위한 노력이 지속적으로 이루어지고 있다. 그러나, 각각 자체 경화 요법을 갖는 다수의 코팅층을 적용함이 없이 적절한 물리적 특성을 갖는 높은 품질의 매끄러운 코팅 마감을 달성하는 것은 종종 어렵다. 거의-무결점 외관을 달성하는 것에 부가하여, 자동차 코팅은 역사적으로 각각 그것의 자체 목적을 달성하는 다중 코팅층을 사용함에 의해 가능한, 내구성과 칩 저항성이 있어야 한다.

[0003] 자동차 페인팅 공정 기술의 현황은 비처리되거나 또는 처리된 금속 기관에 페인트 층을 전기영동 적용하고 이어서 그렇게 적용된 층을 완전하게 경화시키는 것을 포함한다. 그 목적이 칩 저항, UV 불투명 및 기관 충전 (표면 결함을 매끄럽게 하기 위함)을 주로 제공하는 것인 충전제 층이 그 다음 적용되고, 다시 전체 경화 주기가 이어진다. 착색된 베이스코트 층이 그런 다음 적용되고, 이어서 일반적으로 가열된 플래시 및 그 다음 최종 클리어 코트 층의 적용이 따른다. 이들 2개의 층은 그 다음 공-경화되어 최종 코팅된 물품을 생산한다. 지난 10년간 얻어진 코팅된 차량의 높은 수준의 광학 품질과 외관을 유지하면서 페인트 부스 풋프린트를 줄이고, 중간 베이크 주기의 횟수와 따라서 에너지 소비를 줄이며, 코팅층의 수와 따라서 시스템 복잡성을 줄이기 위한 경향이 있었다. 이러한 변형된 페인트 공정에 부여된 일반적인 명칭은 콤팩트 공정(Compact Process)이다.

[0004] 층을 감소시키기 위해, 일반적으로 프라이머 층과 그것의 연관된 오븐이 제거되고, 베이스코트 조성물은 그런 다음 전형적으로 칩 저항 및 기관 충전과 같은 충전제 특성 중 일부를 포함하도록 설계된다. 이 경우, 베이스코트는 전형적으로 2개의 층으로 적용되며 제1 층의 조성은 지금까지 충전제-연관된 특성 일부를 포함하도록 변형된다. 2개의 베이스코트 층의 적용 후, 용매의 일부를 제거하기 위해 가열된 플래시가 이용될 수 있고 클리어코트 적용이 이어진다. 다중-성분 복합체 코팅 조성물 또는 "코팅 스택"이 그런 다음 공-경화되어 최종 물품을 제

공한다. 원하는 베이스코트 불투명 및 전기도포 층의 보호를 제공하기 위해, 베이스코트 층 두께의 합은 일반적으로 완전하게 베이킹된 통상적인 프라이머 위에 적용된 베이스코트의 두께보다 크다.

[0005] 유사한 가능성이 3C1B (3 코트 - 1 베이크)로 알려져 있고 충전제 층은 자체로 유지하지만, 프라이머 층 후 완전한 베이크는 제거하는 것을 포함한다. 3개의 층 (프라이머/베이스코트/클리어코트)은 층들 사이에 가열된 중간 플래쉬를 갖거나 갖지 않는 습식-상-습식-상-습식으로 적용되고, 단일 경화 오븐에서 공-경화되어 최종 물품을 생산한다. 이 공정은 프라이머 층의 기능성을 유지하지만 프라이머 오븐과 연관된 비용을 제거한다.

[0006] 따라서, 코팅 시스템의 필요한 특성 특히 코팅 시스템의 칩 저항 및 외관을 손상함이 없이 고온에서 플래싱 및 복합체 코팅층 시스템의 경화와 관련된 에너지 소비뿐만 아니라 코팅층 또는 코팅층 적용 단계들의 수를 추가로 감소시키는 것이 산업계에서 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러므로, 본 발명의 목적은 원하는 색상 및/또는 효과 특성을 제공하는 단일 적용 단계에서 충분한 코팅층 두께로 전기-코팅된 기관의 경화된 전착 코팅층 상으로 직접적으로 적용될 수 있어 충전제 층 또는 제2 베이스코트 층이 다층 복합체 코팅의 필요한 특성 예컨대 칩 저항을 손상함이 없이 생략될 수 있도록 하는 수성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 발명의 요약

[0009] 본 발명은,

[0010] (a) 폴리에테르폴리올 및 폴리카복실산을 포함하는 단량체로부터 제조된 폴리에스테르로부터 선택된 막-형성 수지로서, 상기 폴리에스테르는 작용기를 보유하고 ASTM D3418-15 (20°C/min의 가열 속도에서 중간점 온도)에 따라 측정된 -10°C 미만의 Tg를 갖는 것인 막-형성 수지;

[0011] (b) 무기 및 수지성 레올로지 개질제 및 이들의 조합물로부터 선택된 레올로지 개질제;

[0012] (c) 하나 이상의 색상-부여 안료 또는 효과 안료 또는 이들의 조합물; 및

[0013] (d) a)에 따른 막-형성 수지의 작용기와 반응성인 하나 이상의 가교결합제를 포함하고,

[0014] 여기서 상기 코팅 조성물은 ASTM 22196-15 방법 B 스핀들 No LV-1에 따라 측정된 0.1 s^{-1} 에서 25°C에서 0.5 내지 40 Pas의 낮은 전단 점도를 나타내는 것인 수성 코팅 조성물에 대한 것이다.

[0015] 본 발명은 더욱이 하기 단계를 포함하는 자동차 기관을 코팅하는 방법에 대한 것이다:

[0016] (A) 전기-코팅된 기관의 경화된 전착 코팅층 상으로 본 발명에 따른 코팅 조성물을 침착하는 단계;

[0017] (B) 단계 (A)에서 수득된 코팅층을 선택적으로 플래싱하는 단계;

[0018] (C) 단계 (A) 또는, 단계 (B)가 수행되는 경우에는 단계 (B)에서 수득된 코팅층 상으로 투명 코팅 조성물을 침착하는 단계;

[0019] (D) 단계 (A) 및 (C)에서 적용된 코팅층을 동시 경화하는 단계.

[0020] 본 발명은 더욱이 하기를 포함하는 복합체 다층 코팅에 대한 것이다

[0021] (i) 전기영동으로 적용된 코팅 조성물로부터 침착된 전기코팅층;

[0022] (ii) 상기 전기코팅층 상으로 직접적으로 본 발명의 코팅 조성물로부터 침착된 베이스 코팅층; 및

[0023] (iii) 상기 베이스 코팅층 상으로 직접적으로 침착된 투명 코팅층.

[0024] 본 발명은 더욱이 본 발명에 따른 코팅 조성물로부터 침착된 경화된 코팅층 또는 본 발명에 따르거나 또는 본 발명에 따른 공정에 의해 수득가능한 복합체 다층 코팅을 포함하는 코팅된 기관에 대한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 발명의 상세한 설명
- [0026] 작동 예 이외에서, 또는 달리 명백하게 명시되지 않는 한, 모든 수치 범위, 양, 값 및 백분율 예컨대 물질의 양, 반응의 시간 및 온도, 양의 비, (수 평균 분자량 (" M_n ")이든 또는 중량 평균 분자량 (" M_w ")이든) 분자량에 대한 값, 및 명세서의 하기 부분에서 기타에 대한 것들은 용어 "약"이 값, 양 또는 범위와 명백하게 나타나지 않을 수 있더라도 단어 "약"이 앞에 나오는 것처럼 판독될 수 있다. 따라서, 상반되게 나타내지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구항들에서 제시된 수치 파라미터는 본 발명에 의해 수득하고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 적어도 그리고 청구범위에 대해 균등론의 적용을 제한하려는 시도는 아니지만, 각각의 수치 파라미터는 적어도 보고된 유효숫자의 수에 비추어 통상적인 반올림 기법을 적용하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0027] 본 발명의 넓은 범위를 나타내는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 예에서 제시된 수치는 가능한 정확하게 보고된다. 그러나, 임의의 수치에는 본질적으로 각각의 각각의 시험 측정에서 발견된 표준 편차로 인해 반드시 발생하는 특정 오류를 함유한다. 게다가, 다양한 범위의 수치 범위가 본 명세서에 제시될 때, 인용된 값을 포함하여 이들 값의 임의의 조합이 사용될 수 있는 것으로 고려된다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 바와 같이 복수의 지시대상은 단수를 포괄하고 그 반대도 마찬가지다. 예를 들어, 본 발명이 에폭시 기능성 아크릴 수지로부터 유도된 "a" 양이온성 아크릴 수지의 관점에서 기재되었지만, 이러한 수지의 혼합물을 포함하는 복수가 사용될 수 있다.
- [0029] 달리 구체화되지 않는 한, 양에 대한 임의의 수치 언급은 "중량 기준"이다.
- [0030] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어들 "열경화성" 및 "경화성"은 교환가능하게 사용될 수 있고 경화 또는 가교시 비가역적으로 "셋팅"되는 수지를 지칭하며, 여기서 폴리머 성분의 폴리머 사슬은 공유결합에 의해 함께 연결된다. 이 특성은 일반적으로 예를 들어 열 또는 방사선에 의해 종종 유도되는 조성물 구성성분의 가교결합 반응과 연관된다. 문헌 Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, Ninth Edition., page 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974)을 참고한다. 경화 또는 가교결합 반응은 또한 주위 조건하에서 수행될 수 있다. 주위 조건은 코팅이 열 또는 다른 에너지의 도움없이, 예를 들어 오븐에서 베이킹, 강제 통풍의 사용, 등이 없이 열경화성 반응을 겪는 것을 의미한다. 일반적으로 주변 온도 범위는 60 내지 90°F (15.6 내지 32.2°C), 예컨대 전형적인 실온인, 72°F (22.2°C)이다. 일단 경화 또는 가교결합되면, 열경화성 수지는 열을 가해도 녹지 않을 것이며 용매에서 불용성이다. 본 명세서 및 첨부된 청구항들에서 사용된 바와 같이, 관사 "a", "an" 및 "the"는 복수의 지시대상을 포함하고 명백하게 그리고 명확하게 일 지시대상에 제한되지 않는 한 용어들 "적어도 하나" 및 "하나 이상"과 상호교환적으로 사용된다.
- [0031] 용어 "반응성"은 자발적으로 또는 열을 가하거나 촉매의 존재하에 또는 당해 분야의 숙련자에게 알려진 임의의 다른 수단에 의해 그 자체 및/또는 다른 작용기와 화학 반응을 겪을 수 있는 작용기를 지칭한다.
- [0032] 물질이 "본질적으로 없다"는 것은 조성물이 주어진 물질의 단지 흔적 또는 수반되는 양만을 가지며, 물질이 조성물의 임의의 특성에 영향을 주기에 충분한 양으로 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 이들 물질은 조성물에 필수적인 것이 아니므로, 따라서 조성물에는 이들 물질이 임의의 주목할 만한 또는 필수적인 양이 없다. 이들이 존재하는 경우, 이것은 단지 의도하지 않은 양으로, 전형적으로는 조성물 중 고형분의 총 중량을 기준으로 0.1 중량 퍼센트 미만이다.
- [0033] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리머"는 예비중합체, 올리고머 및 단일중합체와 공중합체 양자를 지칭하기 위한 것이다; 접두어 "폴리"는 2 또는 그 초과를 지칭한다. "복합 물질"은 2 이상의 상이한 물질의 조합을 의미한다.
- [0034] 본 발명에 따른 수성 코팅 조성물은
- [0035] (a) 폴리에테르폴리올 및 폴리카복실산을 포함하는 단량체로부터 제조된 폴리에스테르로부터 선택된 막-형성 수지로서, 상기 폴리에스테르는 작용기를 보유하고 ASTM D3418-15 (20°C/min의 가열 속도에서 중간점 온도)에 따라 측정된 -10°C 미만의 Tg를 갖는 것인 막-형성 수지;
- [0036] (b) 무기 및 수지성 레올로지 개질제 및 이들의 조합물로부터 선택된 레올로지 개질제;
- [0037] (c) 하나 이상의 색상-부여 안료 또는 효과 안료 또는 이들의 조합물; 및

- [0038] (d) a)에 따른 막-형성 수지의 작용기와 반응성인 하나 이상의 가교결합제를 포함하고,
- [0039] 여기서 상기 코팅 조성물은 ASTM 22196-15 방법 B 스펀들 No LV-1에 따라 측정된 0.1 s^{-1} 에서 25℃에서 0.5 내지 40 Pas의 낮은 전단 점도를 나타낸다.
- [0040] 폴리에스테르 (a):
- [0041] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지는 폴리에테르폴리올 및 폴리카복실산을 포함하는 단량체로부터 제조된다. 적합한 폴리에테르폴리올은 분자당 2개 이하의 하이드록실기를 가질 수 있고 폴리(테트라하이드로푸란), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 특히, 폴리에테르폴리올은 폴리(테트라하이드로푸란)류로부터 선택될 수 있다. 적합한 폴리에테르폴리올 특히 폴리(테트라하이드로푸란)류의 수 평균 분자량은 이동상으로 테트라하이드로푸란 및 검출 방법으로 굴절률과 함께 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정될 때 200 내지 2000, 적합하게 200 내지 1000 또는 200 내지 600의 범위일 수 있다.
- [0042] 적합한 폴리카복실산은 트리멜리트산, 1,3-사이클로헥산디카복실산, 도데칸이산, 세박산, 아젤라산, 말레산, 푸마르산, 석신산, 아디프산, 시트르산, 타르타르산, 2,6-나프탈렌폴리카복실산, 글루타르산, 이타돈산 및 이들의 무수물 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체는 지방산 이량체가 실질적으로 또는 완전히 없을 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따른 폴리에스테르는 분지형 폴리에스테르일 수 있다. 분지화는 본 발명에 따른 폴리에스테르의 제조에 적어도 3개의 하이드록실기 및/또는 카복실산 기를 갖는 단량체를 이용함으로써 달성될 수 있다.
- [0044] 적합하게, 본 발명에 따른 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체는 적어도 3개의 폴리카복실산 기를 갖는 폴리카복실산 또는 이들의 무수물, 예컨대 트리멜리트산 및/또는 그것의 무수물을 포함한다. 적어도 3개의 폴리카복실산 기를 갖는 폴리카복실산 또는 이들의 무수물 예컨대 트리멜리트산 및/또는 그것의 무수물의 비율은 폴리카복실산의 총량을 기준으로 적어도 45 몰%, 적합하게 적어도 60 몰% 또는 적어도 80 몰%일 수 있다. 적어도 3개의 폴리카복실산 기 또는 이들의 무수물 예컨대 트리멜리트산 및/또는 그것의 무수물을 갖는 폴리카복실산은 또한 본 발명에 따른 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체 혼합물에서 단독 폴리카복실산일 수 있다. 존재할 경우 다른 카복실산이 상기 주어진 것들로부터 선택될 수 있다.
- [0045] 분지화를 달성하기 위해 적어도 3개의 폴리카복실산 기를 갖는 폴리카복실산 또는 이들의 무수물 대신에 또는 이에 부가하여 적어도 3개의 하이드록실기를 갖는 단량체를 이용하는 것이 또한 가능하다. 적어도 3개의 하이드록실기를 갖는 적합한 폴리올의 예는 트리메틸올 프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 및 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트이다. 하이드록실기 및 카복실산 기의 총수가 디메틸올 프로피온산과 같이 적어도 3개인 하이드록실기와 카복실산 기의 조합을 보유하는 단량체가 또한 사용될 수 있다.
- [0046] 폴리에테르폴리올에 부가하여 본 발명에 따른 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체 혼합물은 폴리에테르폴리올 이외의 단량체성 폴리올 및/또는 올리고머성 폴리올을 포함할 수 있다. 적합한 단량체성 폴리올의 예는 에틸렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 사이클로헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 사이클로헥산 디메탄올, 이소소르바이드, 및 2,2,4-트리메틸-1,3-프로판디올이다. 적합한 올리고머성 폴리올의 예는 폴리우레탄 폴리올 및 폴리카보네이트 폴리올이다.
- [0047] 본 발명에 따른 폴리에스테르를 제조하기 위해 트리멜리트산 및/또는 그것의 무수물 및 단독 폴리올 성분으로 폴리에테르폴리올을 포함하는 단량체 혼합물을 사용하는 것이 특히 적합하다.
- [0048] 본 발명에 따르면 본 발명에 따른 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체는 ASTM D3418-15 (20℃/min의 가열 속도에서 중간점 온도)에 따라 측정된 -10℃ 미만의 T_g를 갖는 폴리에스테르를 제공하도록 선택된다. 적합하게 T_g는 -20° 미만, 또는 -30℃ 미만, 또는 -40℃ 미만, 또는 -45℃ 미만, 또는 -50℃ 미만, 또는 -55℃ 미만, 또는 -60℃ 미만이다. 본 발명에 따른 폴리에스테르에 적합한 T_g 범위의 하한은 -100℃, 또는 -90℃, 또는 -85℃ 또는 -80℃이다.
- [0049] 본 발명에 따른 폴리에스테르는 하이드록실기, 카복실산 기 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있는 작용기를 포함한다. 그것에 의해 폴리에스테르는 폴리에스테르 상의 작용기와 반응성인 가교결합제에 의해 경화성이다. 본 발명에 따른 폴리에스테르는 15 - 50 mg KOH/g, 또는 15 - 45 mg KOH/g, 또는 20 - 40 mg KOH/g, 또는 25 - 35 mg KOH/g의 산가를 가질 수 있다. 본 발명에 따른 폴리에스테르는 30 - 90 mg KOH/g, 또는 30 - 85 mg

KOH/g, 또는 35 - 80 mg KOH/g, 또는 35 - 75 mg KOH/g, 또는 35 - 70 mg KOH/g, 또는 35 - 65 mg KOH/g, 또는 35 - 60 mg KOH/g, 또는 40 - 55 mg KOH/g, 또는 40 - 50 mg KOH/g의 수산기가를 가질 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 폴리에스테르는 이동상으로 테트라하이드로푸란 및 검출 방법으로 굴절률과 함께 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정될 때 10,000 - 100,000의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 중량 평균 분자량의 적합한 범위는 15,000 - 95,000, 또는 20,000 - 90,000, 또는 25,000 - 85,000, 또는 30,000 - 80,000, 또는 35,000 - 75,000, 또는 40,000 - 70,000, 또는 45,000 - 65,000, 또는 50,000 - 60,000이다.

[0051] 본 발명에 따른 폴리에스테르는 당해 기술의 숙련자에게 알려진 폴리에스테르의 제조에 대한 임의의 표준 방법에 의해 제조될 수 있다. 적합한 방법은 축합 반응으로부터 유래하는 물을 제거하면서 단량체의 순수한 중합이다. 후속으로 제거될 수 있는, 불활성 유기 용매에서 중합 방법을 사용하는 것이 또한 가능하다. 본 발명에 따른 폴리에스테르는 카복실산 기를 중화함에 의해 물에 분산될 수 있다. 중화를 위해 사용되는 적합한 염기는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 같은 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 금속 카보네이트, 암모니아, 아민 특히 삼차 아민 예를 들어 디메틸 에탄올 아민 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 폴리에스테르의 수성 분산물을 형성하기 위한 물은 폴리에스테르의 중화와 동시에 및/또는 후속으로 첨가될 수 있다.

[0052] 가교결합제 (d)

[0053] 본 발명에 따라 적합하게 사용될 수 있는 가교결합제는 본 발명에 따른 폴리에스테르 상의 작용기와 반응성인 임의의 가교결합제일 수 있다. 하이드록실 및/또는 카복실산 기와 반응성인 가교결합제가 특히 유용하다. 이와 같은 가교결합제의 예는 완전하게 알킬화된 아미노플라스트 (예를 들어, 총 작용기의 10 몰% 미만까지 구성되는 아미노 작용기를 갖는 적어도 부분적으로 알킬화된 아미노플라스트 수지), 높은 이미노 아미노플라스트 (즉, 적어도 15 몰 퍼센트 이미노 작용기를 포함하는 이미노 기능성 아미노플라스트)를 포함한, 적어도 부분적으로 알킬화된 아미노플라스트, 차단된 이소시아네이트를 포함한 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드, 베타-하이드록시알킬아미드, 다중산, 디하이드라자이드, 카보디이미드, 폴리올 및 전술한 임의의 것의 혼합물을 포함하고, 임의의 이들 물질에 대해 당해 분야에서 알려진 것들을 포함한다.

[0054] 유용한 아미노플라스트는 아민 또는 아미드와 포름알데하이드의 축합 반응으로부터 수득될 수 있다. 아민 또는 아미드의 비제한적인 예는 멜라민, 우레아 및 벤조구아나민을 포함한다.

[0055] 멜라민, 우레아 또는 벤조구아나민과 알코올 및 포름알데하이드의 반응으로부터 수득된 축합 생성물이 가장 흔하지만, 다른 아민 또는 아미드와 축합물이 사용될 수 있다. 포름알데하이드가 가장 통상적으로 사용된 알데하이드이지만, 다른 알데하이드 예컨대 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 및 벤즈알데하이드가 또한 사용될 수 있다.

[0056] 아미노플라스트는 이미노 및 메틸을 기를 함유할 수 있다. 특정 사례에서, 메틸을 거의 적어도 일부분은 반응을 개질하기 위해 알코올로 에테르화될 수 있다. 메탄올, 에탄올, n-부틸 알코올, 이소부탄올, 및 헥산올과 같은 임의의 1가 알코올이 이러한 목적을 위해 이용될 수 있다. 적합한 아미노플라스트 수지의 비제한적인 예는 상표명 CYMEL® 으로 Cytec Industries, Inc. 및 상표명 RESIMENE® 으로 Solutia, Inc.에서 시판된다.

[0057] 종종 가교결합제는 15 몰 퍼센트 미만의 이미노 작용기를 포함하는 적어도 부분적으로 알킬화된 아미노플라스트 수지 (즉, "낮은 이미노" 아미노플라스트) 및 선택적으로 적어도 15 몰 퍼센트 이미노 작용기를 포함하는 이미노 기능성 아미노플라스트 (즉, "높은 이미노" 아미노플라스트)를 포함하고, 여기서 적어도 부분적으로 알킬화된 아미노플라스트 수지 대 이미노 기능성 아미노플라스트의 질량비는 100:0 내지 10:90, 예컨대 90:10 내지 10:90, 또는 80:20 내지 20:80, 또는 70:30 내지 30:70, 또는 60:40 내지 40:60이다. 적어도 부분적으로 알킬화된 아미노플라스트 수지는 개선된 외관 특성을 제공하고 반면에 높은 이미노 아미노플라스트는 이들 아미노플라스트를 함유하지 않는 막-형성 조성물에 비교하여 더 빠른 필름 경화 속도 및 더 높은 경화된 필름 경도에 기여한다.

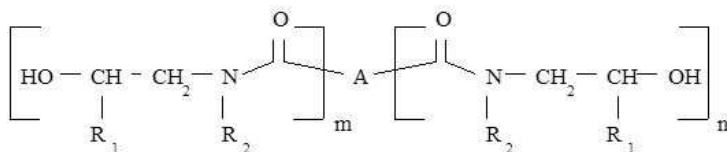
[0058] 사용하기에 적합한 다른 가교결합제는 폴리이소시아네이트 가교결합제를 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "폴리이소시아네이트"는 차단된 (또는 캡핑된) 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라 차단되지 않은 폴리이소시아네이트를 포함하는 것으로 의도된다. 폴리이소시아네이트는 지방족, 방향족, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 디이소시아네이트의 이소시아누레이드와 같은 더 높은 폴리이소시아네이트가 종종 사용되지만, 디이소시아네이트가 또한 사용될 수 있다. 이소시아네이트 예비중합체, 예를 들어 폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이 또한 사용될 수 있다. 폴리이소시아네이트 가교결합제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0059] 폴리이소시아네이트는 다양한 이소시아네이트-함유 물질로부터 제조될 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 하기 디이소시아네이트로부터 제조된 삼량체를 포함한다: 톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 디이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이성질체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트 및 4,4'-디페닐메틸렌 디이소시아네이트. 또한, 다양한 폴리올 예컨대 폴리에스테르 폴리올의 차단된 폴리이소시아네이트 예비중합체가 또한 사용될 수 있다.

[0060] 이소시아네이트기는 원하는 대로 캡핑되거나 또는 캡핑되지 않을 수 있다. 폴리이소시아네이트가 차단되거나 또는 캡핑되어야 하는 경우, 당해 분야의 숙련자에게 알려진 임의의 적합한 지방족, 지환족, 또는 방향족 알킬 모노알코올 또는 페놀계 화합물이 폴리이소시아네이트에 대한 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 차단제의 예는 고온에서는 차단하지 않는 이들 물질 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 n-부탄올을 포함한 저 지방족 알코올; 지환족 알코올 예컨대 사이클로헥산올; 방향족-알킬 알코올 예컨대 페닐 카비놀 및 메틸페닐 카비놀; 및 치환체가 코팅 작업에 영향을 주지 않는 페놀계 화합물 예컨대 페놀 자체 및 치환된 페놀, 예컨대 크레졸 및 니트로페놀을 포함한다. 글리콜 에테르가 또한 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 글리콜 에테르는 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함한다. 다른 적합한 캡핑제는 옥심 예컨대 메틸 에틸 케톡심, 아세톤 옥심 및 사이클로헥산온 옥심, 락탐 예컨대 엡실론-카프로락탐, 피라졸 예컨대 디메틸 피라졸, 및 아민 예컨대 디부틸 아민을 포함한다.

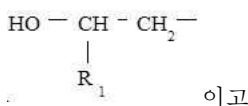
[0061] 폴리에폭사이드는 카복실산 기 및/또는 아민 기를 갖는 폴리머에 대한 적합한 경화제이다. 적합한 폴리에폭사이드는 저분자량 폴리에폭사이드 예컨대 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-메틸) 아디페이트를 포함한다. 상기 기재된 다가 페놀 및 알코올의 폴리글리시딜 에테르를 포함한, 더 높은 분자량 폴리에폭사이드가 또한 가교결합제로 적합하다.

[0062] 베타-하이드록시알킬아미드는 카복실산 기를 갖는 폴리머에 대한 적합한 경화제이다. 베타-하이드록시알킬아미드는 아래와 같이 구조적으로 도식될 수 있다:



[0063] 식 중 R_1 은 H 또는 C_1 내지 C_5 알킬이고; R_2 는 H, C_1 내지 C_5 알킬이거나, 또는:

[0064]



[0066] 식 중 R_1 은 상기에 기재된 바와 같고; A는 결합 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 탄화수소 라디칼을 포함하는 포화된, 불포화된, 또는 방향족 탄화수소로부터 유래된 다가 유기 라디칼이고; m은 1 또는 2이고; n은 0 또는 2이고, 그리고 m+n은 적어도 2이며, 일반적으로 2부터 최대 4까지로 이를 포함한 범위 내이다. 가장 흔하게는, A는 C_2 내지 C_{12} 의 2가 알킬렌 라디칼이다.

[0067] 경화제로 유용한 적합한 다중산 및 폴리올은 폴리에스테르의 제조에 대해 본 명세서에서 기재된 것과 같은 임의의 당해 분야에서 알려진 것들을 포함한다.

[0068] 디하이드라자이드의 예는 말레산 디하이드라자이드, 푸마르산 디하이드라자이드, 이타콘산 디하이드라자이드, 프탈산 디하이드라자이드, 이소프탈산 디하이드라자이드, 테레프탈산 디하이드라자이드, 옥살산 디하이드라자이드, 아디프산 디하이드라자이드 및 세박산 디하이드라자이드이다.

[0069] 적합한 카보디이미드 가교결합제는 일반화된 구조: $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}_1$ 의 카본산의 지방족 및/또는 지환족 디니트로젠 유사체이고 식 중 R 및 R_1 는 독립적으로 지방족 또는 지환족 기이다. 지방족 기는 1-6개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 그 예는 디부틸 카보디이미드 및 디사이클로헥실 카보디이미드를 포함한다. 올리고머성 또는 폴리머 카보디이미드 가교결합제가 또한 사용될 수 있다. 이러한 물질의 예는 US 2009/0246393A1에서 개시되어 있다. 지방족 카보디이미드는 수인성 코팅 조성물이 모노코트 사용될 때 특히 유용하다.

- [0070] 수분산성 카보다이미드 가교결합체의 제조는 당해 분야에 공지되어 있다. 적합한 수분산성 카보다이미드 가교결합체는 소량의 아민, 예컨대 디메틸 아미노프로필아민, 및 알킬 설포네이트 또는 설페이트를 카보다이미드 구조 안으로 합체함에 의해 제조될 수 있다. 적합한 수분산성 카보다이미드는 또한 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드를 카보다이미드 구조 안으로 합체함에 의해 제조될 수 있다.
- [0071] 적합한 수분산성 카보다이미드가 시판된다. 예를 들어, UCARLINK XL-29SE, XL-20이 Union Carbide에서 시판되고 CARBODILITE V02-L2가 Nisshinbo Industries, Inc에서 시판된다.
- [0072] 가교결합체의 적절한 혼합물이 또한 본 발명에서 사용될 수 있다. 경화성 막-형성 조성물에서 가교결합체의 양은 일반적으로 경화성 막-형성 조성물 내 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 3 내지 50 중량 퍼센트의 범위이다. 예를 들어, 가교결합체의 최소량은 적어도 3 중량 퍼센트 또는 적어도 5 중량 퍼센트, 종종 적어도 10 중량 퍼센트 그리고 더욱 종종 적어도 15 중량 퍼센트일 수 있다. 가교결합체의 최대량은 50 중량 퍼센트, 더욱 종종 45 중량 퍼센트, 또는 40 중량 퍼센트, 또는 35 중량 퍼센트일 수 있다. 가교결합체의 범위는, 예를 들어, 5 내지 45 중량 퍼센트, 5 내지 40 중량 퍼센트, 10 내지 40 중량 퍼센트, 10 내지 45 중량 퍼센트, 10 내지 15 중량 퍼센트, 15 내지 35 중량 퍼센트, 15 내지 40 중량 퍼센트, 및 15 내지 45 중량 퍼센트를 포함할 수 있다.
- [0073] 안료 (c)
- [0074] 본 발명의 코팅 조성물은 하나 이상의 색상-부여 안료 또는 효과 안료 또는 이들의 조합물을 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 효과 안료는 조성물에 다른 불투명 및/또는 다른 시각적 효과를 부여하는 임의의 서브스틴스를 의미한다. 안료는 임의의 적합한 형태, 예컨대 별개의 입자, 분산물, 용액 및/또는 플레이크로 코팅에 첨가될 수 있다. 단일 안료 또는 2개 또는 그 초과 안료의 혼합물이 본 발명의 코팅물에 사용될 수 있다.
- [0075] 실시예 안료는 안료, 염료 및 염색약, 예컨대 페인트 산업에서 사용된 것들 및/또는 건조 색상 제조자 협회 (Dry Color Manufacturers Association; DCMA)에 열거된 것들뿐만 아니라 특별한 효과 조성물을 포함한다. 안료는, 예를 들어, 불용성이지만 사용 조건 하에서 습윤성일 수 있는 미세하게 분쇄된 고체 분말을 포함할 수 있다. 안료는 유기 또는 무기일 수 있고 덩어리화되거나 또는 비-덩어리화될 수 있다. 안료는 연삭하거나 또는 단순한 혼합에 의해 코팅물 안으로 함유될 수 있다. 안료는 그라인드 비히클, 예컨대 아크릴 그라인드 비히클 또는 보다 적합하게는 본 발명에 따른 폴리에스테르 (a)의 사용에 하여 코팅 내로 연삭함에 의해 혼입될 수 있으며, 이의 사용은 당해 분야의 숙련자에게 친숙할 것이다.
- [0076] 실시예 안료 및/또는 안료 조성물은, 비제한적으로, 카바졸 디옥사진 조 안료, 아조, 모노아조, 디스아조, 나프톨 AS, 염 유형 (레이크), 벤즈이미다졸론, 축합, 금속 착물, 이소인돌리논, 이소인돌린 및 다환형 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 페리논, 디케토피롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라반트론, 파이란트론, 안트라트론, 디옥사진, 트리아릴카보늄, 퀴노프탈론 안료, 디케토 피롤로 피롤 레드 ("DPPBO red"), 이산화티타늄, 카본블랙 및 이들의 혼합물을 포함한다. 용어들 "안료" 및 "착색된 충전제"는 상호교환적으로 사용될 수 있다.
- [0077] 실시예 염료는, 비제한적으로, 용매 및/또는 수성인 것들 예컨대 산 염료, 아조 염료, 염기성 염료, 직접적인 염료, 분산 염료, 반응성 염료, 용매 염료, 황 염료, 매염제 염료, 예를 들어, 비스무트 바나데이트, 안트라퀴논, 페릴렌, 알루미늄, 퀴나크리돈, 티아졸, 티아진, 아조, 인디고이드, 니트로, 니트로소, 옥사진, 프탈로시아닌, 퀴놀린, 스틸벤, 및 트리페닐 메탄을 포함한다.
- [0078] 무기 안료의 적합한 예는 이산화티타늄, 바륨 설페이트, 산화아연, 황화아연, 염기성 납 카보네이트, 안티몬 트리옥사이드, 산화철, 카본블랙, 흑연, 아연 황색, 아연 녹색, 울트라마린, 망간 블랙, 안티몬 블랙, 바이올렛 망간, 파리(Paris) 블루 또는 슈바인푸르트(Schweinfurt) 그린이다.
- [0079] 전술한 바와 같이, 착색제는 비제한적으로, 나노입자 분산물을 포함한 분산물의 형태일 수 있다. 나노입자 분산물은 원하는 가시적인 색상 및/또는 불투명 및/또는 시각적 효과를 생성하는 하나 이상의 고도로 분산된 나노입자 착색제 및/또는 착색제 입자를 포함할 수 있다. 나노입자 분산물은 150 nm 미만, 예컨대 70 nm 미만, 또는 30 nm 미만의 입자 크기를 갖는 착색제 예컨대 안료 또는 염료를 포함할 수 있다. 나노입자는 0.5 mm 미만의 입자 크기를 갖는 연삭 매체로 스톱 유기 또는 무기 안료를 밀링함에 의해 생산될 수 있다. 이들을 제조하기 위한 실시예 나노입자 분산물 및 방법은 미국 특허 번호 6,875,800 B2에서 확인되고, 이것은 본 명세서에 참고로 편입된다. 나노입자 분산물은 또한 결정화, 침전, 기상 축합, 및 화학 마멸 (즉, 부분적인 용해)에 의해 생산될

수 있다. 코팅 내에서 나노입자의 재-응집을 최소화하기 위해, 수지-코팅된 나노입자의 분산물이 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "수지-코팅된 나노입자의 분산물"은 나노입자 및 나노입자 상의 수지 코팅을 포함하는 별개의 "복합체 극미립자"가 분산된 연속상을 지칭한다. 이들을 제조하기 위한 수지-코팅된 나노입자 및 방법의 실시예 분산물은 본 명세서에 참고로 편입된, 2004년 6월 24일 출원된 미국 출원 번호 10/876,031 및, 또한 본 명세서에 참고로 편입된, 2003년 6월 24일 출원된 미국 가출원 번호 60/482,167에서 확인된다.

[0080] 본 발명의 코팅에 사용될 수 있는 실시예 특별한 효과 조성물은 하나 이상의 외관 효과 예컨대 반사율, 진주광, 금속 광택, 인광, 형광, 광변색, 광감성, 열변색, 고니크로미즘 및/또는 색상-변화를 생성하는 안료 및/또는 조성물을 포함한다. 추가의 특별한 효과 조성물은 다른 인지가능한 특성, 예컨대 반사율, 불투명 또는 텍스처를 제공할 수 있다. 특별한 효과 조성물은 코팅이 상이한 각도에서 관찰될 때 코팅의 색상이 변하도록 색상 전이를 생성할 수 있다. 실시예 색상 효과 조성물은 본 명세서에 참고로 편입된 미국 특허 번호 6,894,086에서 확인된다. 추가의 색상 효과 조성물은 투명한 코팅된 마이카 및/또는 합성 마이카, 코팅된 실리카, 코팅된 알루미늄, 투명한 액정 안료, 액정 코팅, 및/또는 간섭이 물질의 표면과 공기 사이의 차별적인 굴절률 때문이 아니고 물질 내의 차별적인 굴절률로부터 기인하는 임의의 조성물을 포함할 수 있다.

[0081] 하나 이상의 광원에 노출될 때 그것의 색상을 가역적으로 변화시키는 광감성 조성물 및/또는 광호변성 조성물이 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다. 광호변성 및/또는 광감성 조성물은 명시된 파장의 방사선에 노출되는 것에 의해 활성화될 수 있다. 조성물이 여기될 때, 분자 구조가 변화되고 변경된 구조는 조성물의 최초 색상과 상이한 새로운 색상을 나타낸다. 방사선에 대한 노출이 제거될 때, 광호변성 및/또는 광감성 조성물은 조성물의 최초 색상을 복원하는 휴지기의 상태로 복귀될 수 있다. 일 예에서, 광호변성 및/또는 광감성 조성물은 비-여기 상태에서 무색일 수 있고 여기 상태에서 유색을 나타낼 수 있다. 전체 색상-변화는 밀리초 내지 몇 분, 예컨대 20초 내지 60초 내에 나타날 수 있다. 실시예 광호변성 및/또는 광감성 조성물은 광호변성 염료를 포함한다.

[0082] 광감성 조성물 및/또는 광호변성 조성물은 중합성 성분의 폴리머 및/또는 폴리머성 물질과 연관될 수 있고/있거나, 예컨대 공유결합에 의해 이들에 적어도 부분적으로 결합된다. 광감성 조성물이 코팅의 외부로 이동하여 기판 안으로 결정화될 수 있는 일부 코팅물에 대조적으로, 폴리머 및/또는 중합성 성분에 연관 및/또는 적어도 부분적으로 결합된 광감성 조성물 및/또는 광호변성 조성물은 코팅의 외부로 최소의 이동을 갖는다. 이들을 제조하기 위한 실시예 광감성 조성물 및/또는 광호변성 조성물 및 방법은 2004년 7월 16일자로 출원되고 본 명세서에 참고로 편입된 미국 출원 일련 번호 10/892,919에서 확인된다.

[0083] 일반적으로, 안료는 원하는 특성, 시각적 및/또는 색상 효과를 부여하기에 충분한 임의의 양으로 코팅 조성물에 존재할 수 있다. 안료는 본 조성물의 1 내지 65 중량 퍼센트, 예컨대 조성물의 총 중량을 기준으로 중량 퍼센트로 3 내지 40 중량 퍼센트 또는 5 내지 35 중량 퍼센트를 구성할 수 있다. 적합한 안료 대 수지 비율(w/w)은 0.1:1 내지 2:1 예컨대 0.2:1 내지 1.4:1이다.

[0084] 본 발명의 코팅 조성물은 특히 색상-부여 안료가 백색 안료를 포함하는 경우 적합하게 사용될 수 있다. 적합한 백색 안료는 이산화티타늄, 바륨 설페이트, 산화아연 및 황화아연으로부터 선택될 수 있다.

[0085] 레올로지 개질제 (b)

[0086] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 무기 및 수지성 레올로지 개질제 및 이들의 조합물로부터 선택된 레올로지 개질제를 포함한다. 적합한 무기 레올로지 개질제는 점토, 혼중 실리카 및 시트 실리케이트로부터 선택될 수 있다. 시트 실리케이트가 특히 유용한 레올로지 개질제이다.

[0087] 본 발명에 따라 유용한 수지성 레올로지 개질제는 셀룰로스 증점제, 아크릴 증점제 및 폴리우레탄 증점제로부터 선택될 수 있다.

[0088] 레올로지 개질제의 유형 및 양은 ASTM 22196-15 방법 B 스펀들 No LV-1에 따라 측정된 0.1 s^{-1} 에서 25°C 에서 0.5 내지 40 Pas의 낮은 전단 점도를 나타내는 수성 코팅 조성물을 얻기 위해 본 발명의 코팅 조성물의 다른 성분과 조합하여 선택된다. 낮은 전단 점도에 대한 적합한 범위는 0.1 s^{-1} 에서 25°C 에서 1 내지 30 Pas, 또는 1 내지 25 Pas, 또는 1 내지 20 Pas, 또는 1 내지 15 Pas, 또는 2 내지 12 Pas이다.

[0089] 추가의 막-형성 수지 (e)

[0090] 본 발명에 따른 코팅 조성물에 선택적으로 존재할 수 있는 추가의 막-형성 수지는 전술한 바와 같이 산 및/또는

하이드록실기를 포함한, 가교결합체 (d)와 반응성인 작용기를 갖는다. 추가의 폴리머는 아크릴 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리올레핀, 폴리에폭사이드 및 폴리에테르 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다. 폴리머는 또한 이들 폴리머의 상이한 유형의 하이브리드 공중합체, 예컨대 폴리에스테르 또는 폴리우레탄 폴리머에 그래프팅된 아크릴 폴리머일 수 있다. 일반적으로, 이들 폴리머는 폴리머가 수분산성, 에멀션가능, 또는 제한된 수용해도의 것인 당해 분야의 숙련자에게 알려진 임의의 방법에 의해 제조된 임의의 이들 유형의 폴리머일 수 있다. 다른 작용기가 아민 기, 에폭사이드 기, 티올 기, 카바메이트 기, 아미드 기, 우레아 기, 및 머캡탄 기 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.

[0091] 적합한 아크릴 폴리머는 선택적으로 하나 이상의 다른 중합성 에틸렌성 불포화 단량체와 함께 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 알킬 에스테르의 공중합체를 포함한다. 아크릴산 또는 메타크릴산의 유용한 알킬 에스테르는 알킬 기에 1 내지 30개, 및 일반적으로 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알킬 에스테르를 포함한다. 비-제한적인 예는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트를 포함한다. 적합한 다른 공중합성 에틸렌성 불포화 단량체는 비닐 방향족 화합물 예컨대 스티렌 및 비닐 톨루엔; 니트릴 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 비닐 및 비닐리덴 할라이드 예컨대 염화비닐 및 비닐리덴 플루오라이드 및 비닐 에스테르 예컨대 비닐 아세테이트를 포함한다.

[0092] 하이드록실 작용기는 종종 공중합체를 생산하기 위해 사용된 반응물에 하나 이상의 하이드록실 작용성 단량체를 포함함에 의해 아크릴 폴리머 안으로 함입된다. 유용한 하이드록실 작용성 단량체는 전형적으로 하이드록시알킬 기에 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 카프로락톤 및 하이드록시알킬 아크릴레이트의 하이드록시 기능성 부가물, 및 상응하는 메타크릴레이트, 뿐만 아니라 하기에 기재된 베타-하이드록시 에스테르 작용성 단량체를 포함한다. 아크릴 폴리머는 또한 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 및 N-(알콕시메틸)메타크릴아미드로 제조될 수 있다.

[0093] 베타-하이드록시 에스테르 작용성 단량체는 전술한 바와 같이 제조될 수 있다.

[0094] 카바메이트 작용기는 메타크릴산의 카바메이트 작용성 알킬 에스테르와 같은, 카바메이트 관능기 비닐 단량체로 아크릴 단량체를 공중합화함에 의해, 하이드록실 관능기 아크릴 폴리머를 저분자량 카바메이트 관능기 물질과 반응시킴에 의해 아크릴 폴리머에 포함될 수 있고, 예컨대 트랜스카바모일화 반응을 통해 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유래될 수 있다. 대안적으로, 카바메이트 관능기는 하이드록실 관능기 아크릴 폴리머를 저분자량 카바메이트 관능기 물질과 반응시킴에 의해 아크릴 폴리머 안으로 도입될 수 있고, 예컨대 트랜스카바모일화 반응을 통해 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유래될 수 있다. 이 반응에서, 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유래된 저분자량 카바메이트 관능기 물질은 아크릴 폴리올의 하이드록실기와 반응되어, 카바메이트 관능기 아크릴 폴리머 및 최초 알코올 또는 글리콜 에테르를 생성한다. 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유래된 저분자량 카바메이트 관능기 물질은 촉매의 존재에서 알코올 또는 글리콜 에테르를 우레아와 반응시킴에 의해 제조될 수 있다. 적합한 알코올은 저분자량 지방족, 지환족, 및 방향족 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올, 및 3-메틸부탄올을 포함한다. 적합한 글리콜 에테르는 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함한다. 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및 메탄올이 가장 흔하게 사용된다. 당해 분야의 숙련자에게 알려진 바와 같은 다른 카바메이트 작용성 단량체가 또한 사용될 수 있다.

[0095] 아미드 작용기는 폴리머의 제조에 작용성 단량체를 적합하게 사용함에 의해, 또는 당해 분야의 숙련자에게 알려진 기술을 사용하여 다른 작용기를 아미도-기로 전환함에 의해 아크릴 폴리머에 도입될 수 있다. 마찬가지로, 다른 작용기는 이용가능한 경우 작용성 단량체를 적합하게 사용하거나 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 원하는 대로 함입될 수 있다.

[0096] 아크릴 폴리머는 수성 유화 중합 기술을 통하여 제조될 수 있고 수성 코팅 조성물의 제조에 직접적으로 사용될 수 있거나, 또는 용매매개 조성물에 대한 유기 용액 중합 기술을 통하여 제조될 수 있다. 산 또는 아민 기와 같은 염을 형성할 수 있는 기로 유기 용액 중합을 통해 제조될 때, 염기 또는 산으로 이들 기를 중화시킴으로써 폴리머는 수성 매질에 분산될 수 있다. 일반적으로, 당업자에게 인식된 양의 단량체를 이용하여 당해 분야의 숙련자에게 알려진 이러한 폴리머를 제조하는 임의의 방법이 사용될 수 있다.

[0097] 본 발명에 따른 추가의 피름(firm)-형성 수지 (e)가 아크릴 반복 단위만을 포함하는 수지성 성분의 총 수지 고형분을 기준으로 5% 미만, 예컨대 1% 미만을 함유하는 것이 유용할 수 있다.

- [0098] 아크릴 폴리머 외에, 추가의 수지 (e)는 알키드 수지 또는 폴리에스테르일 수 있다. 이와 같은 폴리머는 다가 알코올과 폴리카복실산의 축합에 의해 알려진 방식으로 제조될 수 있다. 적합한 다가 알코올은, 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥실렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올 프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 적합한 폴리카복실산은, 비제한적으로, 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 및 트리멜리트산을 포함한다. 상기 언급된 폴리카복실산 외에, 산의 관능기 등가물 예컨대 존재하는 경우 무수물 또는 산의 저급 알킬 에스테르 예컨대 메틸 에스테르가 사용될 수 있다. 공기-건조 알키드 수지를 생산하는 것이 요구되는 경우, 적합한 건조 오일 지방산이 사용될 수 있으며, 예를 들어 아마인 오일, 대두 오일, 톨유, 탈수된 피마자유, 또는 동유로부터 유래된 것들을 포함한다.
- [0099] 마찬가지로, 폴리아미드는 다중산 및 폴리아민을 이용하여 제조될 수 있다. 적합한 다중산은 상기에 열거된 것들을 포함하고 폴리아민은 에틸렌 디아민, 1,2-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 2-메틸-1,5-펜탄 디아민, 2,5-디아미노-2,5-디메틸헥산, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸-1,6-디아미노-헥산, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸, 1,3- 및/또는 1,4-사이클로헥산 디아민, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸-사이클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루일렌 디아민, 2,4'- 및/또는 4,4'-디아미노-디사이클로헥실 메탄 및 3,3'-디아일킬4,4'-디아미노-디사이클로헥실 메탄 (예컨대 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-디사이클로헥실 메탄 및 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노-디사이클로헥실 메탄), 2,4- 및/또는 2,6-디아미노톨루엔 및 2,4'- 및/또는 4,4'-디아미노디페닐 메탄 중 적어도 하나로부터 선택될 수 있다.
- [0100] 카바메이트 작용기는 폴리에스테르 또는 폴리아미드를 형성하는데 사용된 다중산 및 폴리올/폴리아민과 반응될 수 있는 하이드록시알킬 카바메이트를 먼저 형성함에 의해 폴리에스테르 또는 폴리아미드 안으로 함입될 수 있다. 하이드록시알킬 카바메이트는 폴리머 상의 산 작용기와 응축되어 말단 카바메이트 관능기를 생성한다. 카바메이트 작용기는 또한 아크릴 폴리머 안으로 카바메이트 기의 함입과 연계하여 상기에 기재된 것에 유사한 트랜스카바모일화 공정을 통해 저분자량 카바메이트 관능기 물질과 폴리에스테르 상의 말단 하이드록실기를 반응시킴에 의해, 또는 이소시아나 산을 하이드록실 관능기 폴리에스테르와 반응시킴에 의해 폴리에스테르 안으로 함입될 수 있다.
- [0101] 다른 작용기 예컨대 아민, 아미드, 티올, 및 우레아는 이용가능한 경우 기능성 반응물을 적합하게 사용하거나, 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 원하는 대로 폴리아미드, 폴리에스테르 또는 알키드 수지 안으로 혼합될 수 있어 원하는 작용기를 생성한다. 이와 같은 기술은 당해 분야의 숙련가에게 알려져 있다.
- [0102] 폴리우레탄이 또한 추가의 수지 (e)로서 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 폴리우레탄 중에는 일반적으로 OH/NCO 당량 비가 1:1보다 크게 되어 유리 하이드록실기가 생성물에 존재하도록 폴리이소시아네이트와 폴리에스테르 폴리올 또는 아크릴 폴리올 예컨대 상기에서 언급된 것들과 반응시킴에 의해 제조된 폴리머 폴리올이 있다. 폴리우레탄 폴리올을 제조하기 위해 사용되는 유기 폴리이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 2개의 혼합물일 수 있다. 더 높은 폴리이소시아네이트가 디이소시아네이트 대신에 또는 조합하여 사용될 수 있지만, 디이소시아네이트가 전형적으로 사용된다. 적합한 방향족 디이소시아네이트의 예는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트이다. 적합한 지방족 디이소시아네이트의 예는 직쇄 지방족 디이소시아네이트 예컨대 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트이다. 또한, 지환족 디이소시아네이트가 이용될 수 있다. 그 예는 이소포론 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실 이소시아네이트)를 포함한다. 적합한 더 높은 폴리이소시아네이트의 예는 1,2,4-벤젠 트리아이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트이다. 폴리에스테르와 같이, 폴리우레탄은 염기 예컨대 아민으로 중화시 수성 매질 안으로 분산을 허용하는 미반응된 카복실산 기로 제조될 수 있다.
- [0103] 말단 및/또는 매달린 카바메이트 작용기는 말단/매달린 카바메이트 기를 함유하는 폴리머 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시킴에 의해 폴리우레탄 안으로 함입될 수 있다. 대안적으로, 카바메이트 작용기는 별도 반응물로서 폴리올 및 하이드록시알킬 카바메이트 또는 이소시아나 산과 폴리이소시아네이트를 반응시킴에 의해 폴리우레탄 안으로 함입될 수 있다. 카바메이트 작용기는 또한 아크릴 폴리머 안으로 카바메이트 기의 함입과 연계하여 상기에 기재된 것에 유사한 트랜스카바모일화 공정을 통해 저분자량 카바메이트 관능기 물질과 하이드록실 관능기 폴리우레탄을 반응시킴에 의해 폴리우레탄 안으로 함입될 수 있다. 추가로, 이소시아네이트 관능기 폴리우레탄은 하이드록시알킬 카바메이트와 반응되어 카바메이트 관능기 폴리우레탄을 생성할 수 있다.
- [0104] 다른 작용기 예컨대 아미드, 티올, 및 우레아는 이용가능한 경우 기능성 반응물을 적합하게 사용하거나, 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 원하는 대로 폴리우레탄 안으로 혼합될 수 있어 원하는 작용기를 생성한다.

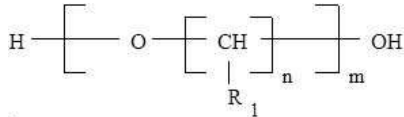
이와 같은 기술은 당해 분야의 숙련자에게 알려져 있다.

[0105] 본 발명에 따른 코팅 조성물에 추가의 수지 (d)로 사용될 수 있는 적합한 폴리우레탄 수지는 우레탄 아크릴 하이드리드 수지일 수 있는 폴리우레탄폴리올이다. 본 발명에 따른 코팅 조성물에 레올로지 개질제 (b)로 시트 실리콘과 폴리우레탄폴리올의 조합을 포함하는 것이 특히 유용하다.

[0106] 폴리우레아는 상기에 기재된 임의의 폴리이소시아네이트를 폴리아민과 반응시킴에 의해 제조될 수 있다.

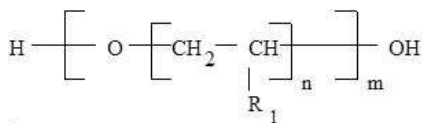
[0107] 폴리에테르 폴리올의 예는 하기 구조식을 갖는 것들을 포함하는 폴리알킬렌 에테르 폴리올이다:

[0108] (i)



[0109]

[0110] 또는 (ii)



[0111]

[0112] 여기서 치환체 R₁은 수소 또는 혼합된 치환체를 포함한 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 저급 알킬이고, n은 전형적으로 2 내지 6이고 m은 8 내지 100이거나 또는 더 높다. 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 폴리(옥시테트라에틸렌) 글리콜, 폴리(옥시-1,2-프로필렌) 글리콜, 및 폴리(옥시-1,2-부틸렌) 글리콜이 포함된다.

[0113] 다양한 폴리올, 예를 들어, 디올 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 비스페놀 A 및 동종의 것, 또는 다른 더 높은 폴리올 예컨대 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 및 기타 동종의 것의 옥시알킬화로부터 형성된 폴리에테르 폴리올이 또한 유용하다. 나타낸 바와 같이 이용될 수 있는 고차 관능기의 폴리올은, 예를 들어, 수크로스 또는 소르비톨과 같은 화합물의 옥시알킬화에 의해 제조될 수 있다. 하나의 통상적으로 이용된 옥시알킬화 방법은 산성 또는 염기성 촉매의 존재에서 알킬렌 옥사이드, 예를 들어, 프로필렌 또는 에틸렌 옥사이드와 폴리올의 반응이다. 특정 폴리에테르는 E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc.로부터 이용가능한 명칭 TERATHANE 및 TERACOL 및 Great Lakes Chemical Corp의 자회사인 Q O Chemicals, Inc.로부터 이용가능한 명칭 POLYMEG 하에서 시판되는 것들을 포함한다.

[0114] 매달린 카바메이트 작용기는 트랜스카바모일화 반응에 의해 폴리에테르 안으로 함입될 수 있다. 다른 작용기 예컨대 산, 아민, 에폭사이드, 아마이드, 티올, 및 우레아는 이용가능한 경우 적합하게 기능성 반응물, 또는 필요에 따라 전환 반응을 사용하여 원하는 대로 폴리에테르 안으로 함입될 수 있어 원하는 작용기를 생성한다.

[0115] 추가의 폴리머로서 사용하기 위해 적합한 에폭시 작용성 폴리머는 사슬을 연장하거나 또는 폴리에폭사이드의 분자량을 증강하기 위해 알코올성 하이드록실기-함유 물질 및 페놀계 하이드록실기-함유 물질로부터 선택된 폴리하이드록실 기-함유 물질과 폴리에폭사이드를 함께 반응시킴에 의해 연장된 폴리에폭사이드 사슬을 포함할 수 있다.

[0116] 사슬 연장된 폴리에폭사이드는 순수한 또는 메틸 이소부틸 케톤 및 메틸 아밀 케톤, 방향족화합물 예컨대 톨루엔 및 자일렌, 및 글리콜 에테르 예컨대 디에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르를 포함한, 케톤과 같은 불활성 유기 용매의 존재에서 폴리에폭사이드 및 폴리하이드록실 기-함유 물질을 함께 반응시킴에 의해 전형적으로 제조된다. 상기 반응은 일반적으로 에폭시 기-함유 수지성 반응 생성물이 수득될 때까지 약 30 내지 180분 동안 약 80℃ 내지 160℃의 온도에서 수행된다,

[0117] 반응물의 당량 비; 즉, 에폭시:폴리하이드록실 기-함유 물질은 전형적으로 약 1.00:0.75 내지 1.00:2.00이다.

[0118] 정의에 의한 폴리에폭사이드는 적어도 2개의 1,2-에폭시 기를 갖는다. 일반적으로, 폴리에폭사이드의 에폭사이드 당량은 100 내지 약 2000, 전형적으로 약 180 내지 500의 범위일 것이다. 에폭시 화합물은 포화 또는 불포화된, 환형 또는 비환형, 지방족, 지환족, 방향족 또는 복소환형일 수 있다. 이들은 치환체 예컨대 할로젠, 하이드록실, 및 에테르기를 함유할 수 있다.

[0119] 폴리에폭사이드의 예는 1 초과 및 일반적으로 약 2의 1,2-에폭시 당량원자수를 갖는 것들; 즉, 분자당 평균적으

로 2개 에폭사이드 기를 갖는 폴리에폭사이드이다. 가장 통상적으로 사용된 폴리에폭사이드는 환형 폴리올의 폴리글리시딜 에테르, 예를 들어, 다가 페놀 예컨대 비스페놀 A, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 벤젠디메탄올, 플로로글루시놀, 및 카테콜의 폴리글리시딜 에테르; 또는 다가 알코올 예컨대 지환족 폴리올, 특히 지환족 폴리올 예컨대 1,2-사이클로헥산 디올, 1,4-사이클로헥산 디올, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시사이클로헥실)에탄, 2-메틸-1,1-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-삼차부틸사이클로헥실)프로판, 1,3-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산 및 1,2-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산의 폴리글리시딜 에테르이다. 지방족 폴리올의 예는, 특히, 트리메틸펜탄디올 및 네오펜틸 글리콜을 포함한다.

- [0120] 사슬 연장하거나 또는 폴리에폭사이드의 분자량을 증가시키기 위해 사용된 폴리하이드록실 기-함유 물질은 추가로 폴리머 폴리올 예컨대 상기에 개시된 것들일 수 있다.
- [0121] 에폭시 기능성 막-형성 수지는 대안적으로 에폭시 작용성 단량체 예컨대 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 및 메탈릴 글리시딜 에테르로 제조된 아크릴 폴리머일 수 있다. 글리시딜 알코올 또는 글리시딜 아민으로 제조되거나 또는 에피할로히드린과 반응된 폴리에스테르, 폴리우레탄, 또는 폴리아미드가 또한 적합한 에폭시 기능성 수지이다.
- [0122] 추가의 막-형성 수지 (e)는 당업계에서 알려진 통상적인 기술을 사용하여 수성 매질에 분산될 수 있다.
- [0123] 추가의 막-형성 수지 (e)는 코팅 조성물 내 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 0 - 70 중량 퍼센트, 예컨대 적어도 10 - 65 중량 퍼센트, 또는 20 - 60 중량 퍼센트의 양으로 본 발명의 수성 코팅 조성물에 존재할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 수성 코팅 조성물은 코팅 조성물에서 종래에 사용된 보조물 성분을 추가로 함유할 수 있다. 선택적인 성분 예컨대, 예를 들어, 당업계에서 통상적인 가소제, 계면활성제, 접착 촉진제, 항-가스발생 제제, 유기 보조용매, 흐름 제어기, 산화방지제, UV 광 흡수제 및 유사한 첨가제가 본 조성물에 포함될 수 있다. 이들 성분은 전형적으로 수지 고형분의 총 중량을 기준으로 최대 약 40 중량%로 존재한다.
- [0125] 본 발명의 수성 코팅 조성물은 일반적으로 코팅 조성물의 총 부피를 기준으로 적어도 30 부피%, 예컨대 적어도 35 부피%, 또는 적어도 40 부피%, 또는 적어도 45 부피%의 총 고형분 함량을 갖는다. 코팅 조성물은 일반적으로 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 8 중량% 미만 예컨대 6 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만, 또는 4 중량% 미만 또는 3 중량%미만, 또는 2 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 유기 용매를 함유한다. 본 발명에 따른 코팅 조성물은 또한 유기 용매가 완전히 없을 수 있다.
- [0126] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 장식용 및 보호 코팅 조성물의 당해 기술에서 관례적인 임의의 방법에 의해 생산될 수 있다. 코팅 조성물의 성분은 당해 분야의 숙련가에 의해 적합한 것으로 고려된 임의의 순서로 조합될 수 있다. 성분 (a) 및 (c)를 혼합하여 안료 페이스트를 제공하고; 그런 다음 상기 안료 페이스트와 코팅 조성물의 나머지 성분을 임의의 순서로 조합시키는 것이 유용할 수 있다. 성분 (a)는 안료 페이스트에서 단독 수지 성분일 수 있다.
- [0127] 본 발명의 복합체 다층 코팅물은 하기를 포함한다:
- [0128] (i) 전기영동으로 적용된 코팅 조성물로부터 침착된 전기코팅층;
- [0129] (ii) 상기 전기코팅층 상으로 직접적으로 본 발명의 코팅 조성물로부터 침착된 베이스 코팅층; 및
- [0130] (iii) 상기 베이스 코팅층 상으로 직접적으로 침착된 투명 코팅층.
- [0131] 상기에 기재된 복합체 다층 코팅을 포함하는 기판은 하기를 포함하는, 본 발명에 따라 기판 상에 복합체 코팅을 형성하는 방법을 사용하여 제조될 수 있다:
- [0132] (A) 전기-코팅된 기판의 경화된 전착 코팅층 상으로 본 발명에 따른 코팅 조성물을 침착하는 단계;
- [0133] (B) 단계 (A)에서 수득된 코팅층을 선택적으로 플레싱하는 단계;
- [0134] (C) 단계 (A) 또는, 단계 (B)가 수행되는 경우에는 단계 (B)에서 수득된 코팅층 상으로 투명 코팅 조성물을 침착하는 단계;
- [0135] (D) 단계 (A) 및 (C)에서 적용된 코팅층을 동시 경화하는 단계.
- [0136] 비-금속 기판 A)는 폴리머, 플라스틱, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드, 셀룰로스, 폴리스티렌, 폴리아크

릴산, 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론, EVOH, 폴리(락트산), 다른 "그린" 폴리머 기관, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) ("PET"), 폴리카보네이트, 폴리카보네이트 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 ("PC/ABS"), 폴리아미드, 폴리머 복합체 및 기타 동종의 것을 포함한다. 열가소성 및 열경화성 물질로부터 전형적으로 형성된 차 부품은 범퍼 및 트림을 포함한다.

[0137] 본 발명에 사용된 금속 기관은 철 금속, 비-철 금속 및 이들의 조합물을 포함한다. 적합한 철 금속은 철, 강철, 및 그것의 합금을 포함한다. 유용한 강철 물질의 비-제한적인 예는 냉간 압연된 강철, 피클링 강철, 임의의 아연 금속, 아연 화합물 및 아연 합금 (전기아연도금된 강철, 핫-침지된 아연도금된 강철, GALVANNEAL 강철, 및 아연 합금으로 플레이팅된 강철을 포함함,) 및/또는 아연-철 합금으로 표면-처리된 강철을 포함한다. 또한, 알루미늄, 알루미늄 합금, 아연-알루미늄 합금 예컨대 GALFAN, GALVALUME, 알루미늄 플레이팅된 강철 및 알루미늄 합금 플레이팅된 강철 기관뿐만 아니라 마그네슘 금속, 티타늄 금속, 및 그것의 합금이 사용될 수 있다. 용접가능한, 아연-풍부 또는 철 포스파이드-풍부 유기 코팅으로 코팅된 강철 기관 (예컨대 냉간 압연된 강철 또는 상기에 열거된 임의의 강철 기관)이 또한 본 발명에 사용하기에 적합하다. 그와 같은 용접가능한 코팅 조성물은 아래에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 4,157,924 및 4,186,036. 당업계에서 알려진 적절한 용액, 예컨대 아래에 논의된 바와 같은 금속 포스페이트 용액, 적어도 하나의 IIIB 또는 IVB 족 금속을 함유하는 수용액, 유기 인산염 용액, 오르가노포스포네이트 용액, 및 이들의 조합물로 사전처리된 경우 냉간 압연된 강철이 또한 적합하다.

[0138] 기관은, 기관이 알루미늄 기관으로 조립된 핫-침지된 아연도금된 강철과 같이 함께 조립된 2 이상의 금속 기관의 조합일 수 있다는 점에서 대안적으로 1 초과 금속 또는 금속 합금을 포함할 수 있다. 기관은 대안적으로 복합 물질 예컨대 유리섬유 복합체를 포함할 수 있다. 금속 및 비-금속 부분 둘 모두에 적용될 수 있는 코팅 시스템을 갖는 것이 바람직하다. 기관은 비히클의 일부를 포함할 수 있다. "비히클"은 본 명세서에서 그것의 가장 넓은 의미에서 사용되고 모든 유형의 비히클, 예컨대 비제한적으로 비행기, 헬리콥터, 자동차, 트럭, 버스, 밴, 골프 카트, 오토바이, 자전거, 철도 차량, 탱크 및 기타 동종의 것을 포함한다. 본 발명에 따라 코팅된 비히클의 부분은 코팅이 사용되는 이유에 의존하여 다양할 수 있다는 것이 인정될 것이다.

[0139] 기관의 형상은 시트, 플레이트, 바, 막대의 형태 또는 원하는 임의의 형상으로 될 수 있지만, 일반적으로는 자동차 부품, 예컨대 차체, 도어, 펜더, 후드 또는 범퍼의 형태이다. 기관의 두께는 원하는 대로 다양할 수 있다.

[0140] 사용될 기관은 베어 기관일 수 있다. "베어"는 통상적인 인산염처리 배스, 중금속 린스, 등과 같은 임의의 전처리 조성물로 처리되지 않은 (또는 박리된) 처너 기관을 의미한다. 추가로, 본 발명에 사용되는 베어 메탈 기관은 달리는 그것의 표면의 나머지 상에 처리 및/또는 코팅된 기관의 절단 가장자리일 수 있다. 대안적으로, 기관은 전착성 막-형성 조성물의 적용 전에 당업계에서 알려진 하나 이상의 처리 단계를 거칠 수 있다.

[0141] 상기 기관의 표면 상에 임의의 코팅 조성물을 침착하기 전에, 필수적이지는 않지만, 표면을 철저하게 스트립핑, 세척 및 탈지함에 의해 표면으로부터 외래 물질 또는 이전에 적용된 페인트 예컨대 OEM 코팅물을 제거하는 것이 일반적인 실시이다. 기관이 존재하는 비히클 일부가 아닌 경우, 이러한 세척은 전형적으로 최종 용도 형상으로 기관을 형성 (스탬핑, 용접, 등) 후 발생한다. 상기 기관의 표면은 물리적 또는 화학적 수단, 또는 둘 모두, 예컨대 표면을 기계적으로 연삭 (예를 들어, 샌딩) 또는 당해 분야의 숙련자에게 잘 알려진 상업적으로 이용가능한 알칼리성 또는 산성 세정제, 예컨대 나트륨 메탈실리케이트 및 수산화나트륨으로 세척/탈지함에 의해 세정될 수 있다. 세정제의 비-제한적인 예는 PPG Industries, Inc으로부터 상업적으로 이용가능한 알칼리성-계 클리너인 CHEMKLEEN 163이다.

[0142] OEM 셋팅에서, 금속 기관은 당업계에서 알려진 임의의 적합한 용액, 예컨대 금속 포스페이트 용액, 적어도 하나의 IIIB 또는 IVB 족 금속을 함유하는 수용액, 유기인산염 용액, 오르가노포스포네이트 용액, 및 이들의 조합물로 선택적으로 전처리될 수 있다. 전처리 용액에는 환경적으로 해로운 중금속 예컨대 크롬 및 니켈이 본질적으로 없을 수 있다. 적합한 포스페이트 전환 코팅 조성물은 중금속이 없는 임의의 당해 분야에서 알려진 것들일 수 있다. 그 예는 가장 흔히 사용되는 아연 포스페이트, 철 포스페이트, 망간 포스페이트, 인산칼슘, 마그네슘 포스페이트, 코발트 포스페이트, 아연-철 포스페이트, 아연-망간 포스페이트, 아연-인산칼슘, 및 하나 이상의 다가 양이온을 함유할 수 있는 다른 유형의 층을 포함한다. 인산염처리 조성물이 당해 분야의 숙련자에게 알려져 있고, 미국 특허 4,941,930, 5,238,506, 및 5,653,790에 기재되어 있다.

[0143] 본 명세서에서 언급된 IIIB 또는 IVB 전이 금속 및 희토금속은, 예를 들어, the Handbook of Chemistry and Physics, 63판 (1983)에 나타난 바와 같은 원소의 CAS 주기율표에서 이러한 그룹에 포함된 이들 원소이다.

- [0144] 전형적인 IIIB 및 IVB 족 전이 금속 화합물 및 희토금속 화합물은 지르코늄, 티타늄, 하프늄, 이트륨 및 세륨 및 이들의 혼합물의 화합물이다. 전형적인 지르코늄 화합물은 헥사플루오로지르콘 산, 이들의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 암모늄 지르코늄 카보네이트, 지르코닐 니트레이트, 지르코늄 카복실레이트 및 지르코늄 하이드록시 카복실레이트 예컨대 하이드로플루오로지르콘 산, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 옥살레이트, 암모늄 지르코늄 글리콜레이트, 암모늄 지르코늄 락테이트, 암모늄 지르코늄 시트레이트, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 헥사플루오로지르콘 산이 가장 흔히 사용된다. 티타늄 화합물의 예는 플루오로티탄 산 및 그것의 염이다. 하프늄 화합물의 예는 하프늄 니트레이트이다. 이트륨 화합물의 예는 이트륨 니트레이트이다. 세륨 화합물의 예는 세로우스 니트레이트이다.
- [0145] 전처리 단계에서 사용될 전형적인 조성물은 비-전도성 유기인산염 및 오르가노포스포네이트 전처리 조성물 예컨대 미국 특허 5,294,265 및 5,306,526에 개시된 것들을 포함한다. 그와 같은 유기인산염 또는 오르가노포스포네이트 전처리는 명칭 NUPAL®으로 PPG Industries, Inc.에서 시판된다.
- [0146] 본 발명의 다층 코팅된 기관의 제조에 사용하기 위한 기관은 본 발명의 수성 코팅 조성물을 적용하기 전에 상기 기관의 표면 상에 침착된 전착된 코팅 (i)을 추가로 포함한다. 그와 같이 코팅된 기관은 0.3 내지 0.4, 예컨대 0.3 내지 0.35의 초기 R_a 값을 입증한다. R_a 는 산술 평균 표면 조도를 나타내며, 제조자의 지침에 따라 2.5 컷오프 파장으로, Mitutoyo America Corporation으로부터 이용가능한 조면계를 사용하여 측정될 수 있다. 본 발명의 수성 코팅 조성물은 그 다음 전착된 코팅 (i) 상에 직접적으로 적용되어 베이스 코팅층 (ii)을 형성한다.
- [0147] 본 발명의 다층 코팅된 기관은 상기 베이스 코팅층 (ii)에 직접적으로 적용된 투명 코팅층 (iii)을 더 포함한다.
- [0148] 각각의 코팅 조성물은 알려진 적용 기술, 예컨대 침지 또는 액침, 분무, 간헐적 분무, 침지 이어서 분무, 분무 이어서 침지, 브러싱, 또는 롤-코팅에 의해 적용될 수 있다. 수동 또는 자동 방법 중 어느 하나인, 공기 분무 및 정전 분무에 대한 일반적인 분무 기술 및 설비가 사용될 수 있다.
- [0149] 본 발명의 방법의 단계 (A)에서, 본 발명의 코팅 조성물은 실질적으로 미경화된 베이스 코팅층을 형성하기 위해 코팅 조성물을 실질적으로 경화시키지 않고 전기-코팅된 기관의 경화된 전착 코팅층 상에 도포된다. 본 발명에 따른 코팅 조성물의 이점은, 하나의 코팅 단계에서 25 내지 40 μm , 예컨대 30 내지 35 μm 의 건조 필름 두께로 적용될 수 있다는 것이다.
- [0150] 선택적으로, 적용된 베이스 코팅층은 단계 (B)에서 플래싱될 수 있으며 예를 들어 베이스 코팅층은 약 1 내지 20분 동안 주변 조건에 노출된다. 플래싱은 또한 베이스 코팅층의 경화에 실질적으로 영향을 미치지 않는 시간 동안 승온에서, 예를 들어 80°C 이하 또는 70°C 미만의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0151] 본 발명의 방법의 단계 (C)에서, 투명 코팅 조성물은 그 다음 베이스 코팅의 적어도 일부분에 적용되어 그 위에 실질적으로 미경화된 복합체 코팅을 형성한다. 투명 코팅 조성물이 수인성 또는 용매매개인 경우, 이것은 습식-상-습식 적용에 적용된다. 투명 코팅은 일차 조성물을 적용하기 위해 상기 논의된 임의의 코팅 공정에 의해 베이스 코팅의 표면에 적용될 수 있다. 투명 코팅 조성물은 원하는 대로 수인성, 용매매개 또는 분말 코팅 조성물일 수 있지만, 일반적으로 용매매개 코팅 조성물이다. 열가소성 막-형성 물질 예컨대 폴리올레핀이 사용될 수 있지만, 전형적으로, 투명 코팅 조성물은 적어도 하나의 열경화성 막-형성 물질 및 적어도 하나의 가교결합 물질을 포함하는 가교결합성 코팅 조성물이다. 당업계에서 알려진 임의의 투명한 또는 투명 코팅 조성물이 이러한 목적을 위해 적합하다. 적합한 수인성 투명 코팅 조성물이 미국 특허 번호 5,098,947 (본 명세서에 참고로 편입됨)에 개시되어 있고 수용성 아크릴 수지에 기초한다. 유용한 용매매개 클리어코트는 미국 특허 번호 5,196,485 및 5,814,410 (본 명세서에 참고로 편입됨)에 개시되어 있고 폴리에폭사이드 및 다중산 경화제를 포함한다. 특정 예는 PPG에서 시판되는 상표명 DIAMOND COAT® 및 NCT®으로 이용가능한 것들을 포함한다. 적어도 하나의 폴리머 폴리올 예컨대 아크릴 폴리올, 및 적어도 하나의 가교결합제 예컨대 아미노플라스트를 포함하는 가교결합성 코팅물이 또한 적합하다. 적합한 분말 클리어코트는 미국 특허 번호 5,663,240 (본 명세서에 참고로 편입됨)에 개시되어 있고 에폭시 기능성 아크릴 공중합체 및 폴리카복실산 가교결합제를 포함한다. 투명 코팅 조성물은 가교결합 물질 및 추가 성분 예컨대 상기에 논의되어 있고 안료가 아닌 것을 포함할 수 있다. 비록 투명 코팅 조성물은 안료가 없이 동일할 수 있지만, 일반적으로 투명 코팅 조성물은 베이스 코팅 조성물로부터의 성분과 화학적으로 상이하거나 또는 상이한 상대적인 양을 함유한다. 다른 그 예는 미국 특허 번호 4,650,718; 5,814,410; 5,891,981; 및 WO 98/14379에 기재된 투명 코팅 조성물을 포함한다.
- [0152] 투명 코팅층은 35 내지 60 μm , 예컨대 40 내지 55 μm 또는 45 내지 50 μm 의 건조 필름 두께로 일반적으로 적용

한다.

- [0153] 투명 코팅층의 적용 후, 코팅된 기판은 복합 코팅을 실질적으로 경화시키기에 충분한 조건을 거친다; 예를 들어, 모든 코팅층이 기판에 적용된 후 동시에 복합체 코팅의 각각의 층을 실질적으로 경화시키기에 충분한, 적어도 15분 동안 80 내지 160℃의 온도.
- [0154] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하기 위해 제공되고 청구범위에서 정의된 바와 같은 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것이 아니다.
- [0155] 실시예:
- [0156] 실시예 1: 폴리에스테르의 제조:
- [0157] 교반기, 물 분리기 및 온도 제어 장치가 장착된 반응기에, DuPont에서 시판되는 650 수 평균 분자량을 갖는 폴리테트라메틸렌 글리콜 에테르인 Terathane® 650 1732 g 및 트리멜리트산 무수물 307 g을 충전하고 185℃로 가열하였다. 폴리에스테르에 대해 40 mg KOH/g의 산가가 달성되면 반응 온도를 175℃로 낮추고 산가가 30 mg KOH/g로 떨어질 때까지 지속했다. 폴리머 용융물을 85℃로 냉각 후 552 g의 10 중량% 수용액의 디메틸 에탄올 아민과 이어서 2390 g의 탈이온수를 첨가했다. 최종 수성 폴리머 분산물은 40 중량%의 고체 함량을 가졌다. 폴리에스테르의 T_g 는 ASTM D3418-15 (20℃/min의 가열 속도에서 중간점 온도)에 따라 측정된 -74℃였다. 산가는 29 mg KOH/g였다.
- [0158] 실시예 2: 폴리우레탄 아크릴 분산물의 제조
- [0159] 폴리우레탄 분산물은 전자적 온도 프로브, 기계적 교반기, 콘덴서, 및 가열 맨틀이 장착된 4-목 둥근바닥 플라스크에서 제조하였다. 하기 성분이 사용되었다:

충전물 A

폴리에스테르 ^a	121.9 g
디메틸프로피온 산	15.7 g
트리페닐포스파이트	0.2 g
부틸화된 하이드록시톨루엔 (Ionol)	0.2 g

[0160]

충전물 B	
부틸 아크릴레이트 (BA)	10.0 g
충전물 C	
이소포론 디이소시아네이트	42.58 g
충전물 D	
부틸 아크릴레이트 (BA)	51.1 g
충전물 E	
물	202.9 g
디메틸에탄올아민 (DMEA)	2.6 g
충전물 F	
물	20.3 g
디메틸에탄올아민 (DMEA)	3.2 g
Foamkill 649	0.1 g (Crucible Chemical Co로부터 이용가능함)

[0161]

충전물 G

부틸 아크릴레이트 (BA)	179.4 g
에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (EGDMA)	18.6 g

충전물 H

물	2.0 g
t-부틸 하이드로퍼옥사이드 (70%)	0.3 g

충전물 I

물	2.0 g
제일철 황산암모늄	0.01 g
나트륨 메타바이설파이트	0.4 g
디메틸에탄올아민 (DMEA)	0.6 g

충전물 J

물	2.0 g
Proxel GXL (Arch Chemicals로부터 이용가능함)	1.0 g

[0162]

[0163]

a) 4.8% 말레산 무수물, 21.8% 아디프산, 25.1% 이소프탈산 및 48.1% 1,6-헥산디올 (모두 중량 %)로부터 제조된 폴리에스테르, 중량 평균 분자량 5700

[0164]

충전물 A는 플라스크에서 90℃로 가열하였다. 충전물 B를 첨가하고 혼합물을 90℃로 재가열하였다. 충전물 C는 60분에 걸쳐 첨가하였다. 충전물 D를 사용하여 C에 사용된 투입 깔대기를 행구었다. 반응 혼합물을 90℃에서 2 시간 동안 유지시켰다. 충전물 E는 질소 분위기하에 별도의 12 리터 4-구 플라스크에서 80℃로 가열하였다. 충전물 A, B, C 및 D의 반응 생성물 2406g을 첨가하여 8분 기간에 걸쳐 충전물 E에 첨가하였다. 반응 생성물은 3658의 수 평균 분자량 (M_n) 및 20658의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가졌다. 반응의 나머지 동안 질소 분위기가 플라스크에서 확립되고 유지되었다. 충전물 F 및 G는 반응 플라스크에 첨가하고 반응 혼합물을 28℃로 조정하였다. 충전물 H를 첨가하고 이어서 충전물 I의 30분 첨가가 있었다. 온도는 발열로 60℃로 상승하였다. 충전물 J를 첨가했다. 최종 분산물은 98 센티푸아즈 (스핀들 2번, 60 RPM)의 브룩필드 점도, 14.8의 산가, pH 7.4 및 44.2%의 비휘발성 함량을 가졌다.

[0165]

실시예 3: 베이스코트 조성물 A 및 B의 제조

[0166]

베이스코트 조성물은 아래에 기재된 바와 같이 하기 성분의 혼합물로부터 제조되었다:

[0167] 표 1

No.	성분	A	B
		중량부	중량부
1	Byk-348 ¹	0.05	0.05
2	우레탄 디올 ²	3.43	3.43
3A	Daotan VTW 6462/36WA ³	23.9	0
3B	실시에 2의 PU 아크릴 분산물	0	23.9
4	카본블랙 페이스트 ⁴	0.15	0.15
5	황색 산화철 페이스트 ⁵	0.18	0.18
6	적색 산화철 페이스트 ⁶	0.02	0.02
7	백색 페이스트 1 ⁷	42.26	42.26
8	수성 증점제 ⁸	13.63	13.63
9	탈이온수 내 50% N,N-디메틸에탄올아민	0.09	0.09
10	탈이온수	5.38	5.38
11	Resimene 742 ⁹	8.40	8.40
12	Cymel 327 ¹⁰	1.24	1.24
13	Shellsol D70 ¹¹	0.15	0.15
14	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	1.03	1.03

¹ 독일의 BYK Chemie GmbH로부터 이용가능한 실리콘 계면활성제

² N-부트디프로판올에서 90 중량% 고형분으로 70% 폴리옥시프로필렌 디아민 (미국의 Huntman Corp.로부터 이용가능한 JEFFAMINE D 400) 및 30%의 에틸렌 카보네이트로 제조됨.

³ Allnex Belgium SA/IN로부터 이용가능한 가교결합된 우레탄-아크릴 하이브리드 마이크로-입자

⁴ 8.6% 수인성 아크릴 수지 (27.0% 고형분으로 제조된 8.6% 하이드록시에틸 아크릴레이트, 18.0% 부틸 메타크릴레이트, 30.0% 스티렌, 35.0% 부틸 아크릴레이트, 8.6% 아크릴산) 및 7.1% 아크릴-폴리메스테르-우레탄 라텍스 [43.6% 고형분으로 제조된 3.0% 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 11.0% 메틸 메타크릴레이트, 24% 부틸 아크릴레이트, 2% 아크릴산, 및 60% 폴리메스테르-아크릴-우레탄 (네오펜릴 글리콜, 아디프산, 및 하이드록시에틸 아크릴레이트-부틸 아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트)]의 수지 분렌드에 분산된 카본블랙 안료 FW 1 (독일의 Orion Engineered Carbons로부터 이용가능함). 분산물은 22.8% 중량 고형분 함량 및 0.41의 안료 대 결합제 비율 갖는다.

⁵ 5.0% 수인성 아크릴 수지 (27.0% 고형분으로 제조된 8.6% 하이드록시에틸 아크릴레이트, 18.0% 부틸 메타크릴레이트, 30.0% 스티렌, 35.0% 부틸 아크릴레이트, 8.6% 아크릴산) 및 4.2% 아크릴-폴리메스테르-우레탄 라텍스 [43.6% 고형분으로 제조된 3.0% 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 11.0% 메틸 메타크릴레이트, 24% 부틸 아크릴레이트, 2% 아크릴산, 및 60% 폴리메스테르-아크릴-우레탄 (네오펜릴 글리콜, 아디프산, 및 하이드록시에틸 아크릴레이트-부틸 아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트)]의 수지 분렌드에 분산된 황색 산화철 YLO-328SD (미국의 Huntman Corp.로부터 이용가능함). 분산물은 46.4% 중량 고형분 함량 및 3.9의 안료 대 결합제 비율 갖는다.

⁶ 5.7% 수인성 아크릴 수지 (27.0% 고형분으로 제조된 8.6% 하이드록시에틸 아크릴레이트, 18.0% 부틸 메타크릴레이트, 30.0% 스티렌, 35.0% 부틸 아크릴레이트, 8.6% 아크릴산) 및 4.7% 아크릴-폴리메스테르-우레탄 라텍스 [43.6% 고형분으로 제조된 3.0% 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 11.0% 메틸 메타크릴레이트, 24% 부틸 아크릴레이트, 2% 아크릴산, 및 60% 폴리메스테르-아크릴-우레탄 (네오펜릴 글리콜, 아디프산, 및 하이드록시에틸 아크릴레이트-부틸 아크릴레이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트)]의 수지 분렌드에 분산된 적색 산화철 (Bayferrox 140으로 Lanxess Corp.로부터 이용가능함). 분산물은 42.4% 중량 고형분 함량 및 3.1의 안료 대 결합제 비율 갖는다.

⁷ 실시예 1의 9% 수인성 폴리메스테르 수지에 분산된 투타일 이산화티타늄 (Tiona 505로 Cristal Global로부터 이용가능함). 분산물은 77% 중량 고형분 함량 및 7.6의 안료 대 결합제 비율 갖는다.

⁸ 독일의 BYK Chemie GmbH로부터 이용가능한 합성 증상화된 실리카이드인 Laponite RD의 물 내 2% 분산물.

⁹ 독일의 Ineos Group AG로부터 이용가능한 아미노올라스트 가교결합제

¹⁰ 미국의 Cytec Industries로부터 이용가능한 아미노올라스트 가교결합제

¹¹ 네덜란드의 Shell Chemicals로부터 이용가능한 지방족 미네랄 스피트

[0168]

[0169]

물질 1-3은 교반 하에서 혼합하였다. 물질 4-7을 그 다음 교반 하에서 첨가하고 물질 8-10을 첨가하기 전에 15 분 동안 교반을 계속하였다. 한편 물질 11-14는 별개의 용기에 혼합하고 그 다음 물질 1-10의 혼합물에 첨가하였다. 추가의 15분 동안 혼합한 후 50% 수성 N,N-디메틸에탄올아민을 사용하여 pH를 8.5로 조정하였다. 수득한 베이스코트를 탈이온수로 점도를 조정하기 전에 24시간 동안 에이징시켰다. 베이스코트의 낮은 전단 점도는 ASTM 22196-15 방법 B 스피들 No LV-1에 따라 측정된 25℃에서 0.1 s⁻¹에서 베이스코트 조성물 A의 경우 7 Pa · s, 베이스 코트 조성물 B의 경우 10 Pa · s인 것으로 측정되었다.

[0170]

실시에 4: 복합체 코팅:

[0171]

ASTM 22196-15 방법 B 스피들 No LV-1에 따라 측정된 25℃에서 0.1 s⁻¹에서 17 Pas로 탈이온수로 낮은 전단 점도를 조정한 후, 실시예 3의 코팅 조성물의 베이스코트와 PPG Industries로부터 A-B203726-5B8로 이용가능한 상업적 백색 베이스 코트 대조군을 PPG Industries로부터 이용가능한 경화된 ELECTROCOAT (ED 6060CZ)로 코팅된 강철 패널 30.48cm 곱하기 10.16cm (12 인치 곱하기 4 인치) 상으로, LacTec GmbH에 의해 제작된 LabPainter 기계를 사용하여 70-75°F. (21-24℃.) 및 50-60% 상대 습도로 제어된 환경에서 분무 적용하였다. 베이스코트는 패널에 분무 적용하고 주위 온도에서 5분의 기간 동안 플래싱하고 그 다음 10분의 기간 동안 80℃.에서 베이킹하였다. 새로운 높은 고형분 베이스코트 조성물 A 및 B (B2단독)는 통과시에만 (벨에 의한 일 코팅) 30 - 35 μm 분무를 허용하고, 반면 비교 샘플은 30 - 35 μm에 도달하기 위해 2 코팅이 필요하다.

[0172]

PPG Industries로부터 이용가능한 2가지 성분 폴리우레탄 클리어코트 (A-B2030512-4C0)는 베이스코트 상에 분무

적용하고 주위 온도에서 10분의 기간 동안 플래싱하였다. 전체 층화한 시스템은 30분의 기간 동안 140℃.에서 베이킹하였다. 베이스코트 및 클리어코트에 대한 건조 필름 두께는 각각 30-35 μm 및 45-50 μm였다.

- [0173] 코팅된 패넬은 VDA: DIN EN ISO 20567-1, 금속 펠릿 GH-K 4.0-5.0 mm, 질량 2x500gr, 테스트 압력 2 바에 따라 스톤 칩 저항에 대해 시험되었다. 시험된 패넬은 0.5 내지 5 (최상에서 최악)의 등급을 제공하는 DIN 55996-1에 따라 평가하였다.
- [0174] 본 발명의 베이스코트 조성물 A 및 B를 갖는 패넬은 1.0의 스톤 칩 저항 등급을 달성하였고, 반면에 상업적 대조군을 갖는 패넬은 1.5의 등급을 달성하였다.
- [0175] 본 발명은 다음의 양태에 의해 기재될 수 있다:
- [0176] 1. 하기를 포함하는 수성 코팅 조성물:
- [0177] (a) 폴리에테르폴리올 및 폴리카복실산을 포함하는 단량체로부터 제조된 폴리에스테르로부터 선택된 막-형성 수지, 상기 폴리에스테르는 작용기를 보유하고 ASTM D3418-15 (20℃/min의 가열 속도에서, 중간점 온도)에 따라 측정된 -10℃ 미만의 Tg를 가짐;
- [0178] (b) 무기 및 수지성 레올로지 개질제 및 이들의 조합물로부터 선택된 레올로지 개질제;
- [0179] (c) 하나 이상의 색상-부여 안료 또는 효과 안료 또는 이들의 조합물; 및
- [0180] (d) a)에 따른 막-형성 수지의 작용기와 반응성인 하나 이상의 가교결합제,
- [0181] 여기서 상기 코팅 조성물은 ASTM 22196-15 방법 B 스펀들 No LV-1에 따라 측정된 0.1 s⁻¹에서 25℃에서 0.5 내지 40 Pas의 낮은 전단 점도를 나타낸다.
- [0182] 2. 상기 폴리에스테르를 제조하기 위한 단량체는 지방산 이량체가 없는, 양태 1의 코팅 조성물.
- [0183] 3. 상기 폴리에스테르는 15 - 50 mg KOH/g의 산가를 갖는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0184] 4. 상기 폴리에스테르는 30 - 90 mg KOH/g의 수산기가를 갖는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0185] 5. 상기 폴리에스테르는 이동상으로 테트라하이드로푸란과 함께 폴리스티렌 표준을 사용한 겔 투과 크로마토그래피 및 검출 방법으로 굴절률을 사용하여 측정된 10,000 - 100,000의 중량 평균 분자량을 갖는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0186] 6. 상기 폴리에스테르 성분은 수지 고체의 총 중량을 기준으로 10 내지 30 중량%의 양으로 코팅 조성물에 존재하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0187] 7. 상기 폴리에테르폴리올은 폴리(테트라하이드로푸란), 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드) 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0188] 8. 상기 폴리에테르폴리올은 폴리(테트라하이드로푸란)인, 양태 7의 코팅 조성물
- [0189] 9. 상기 폴리에스테르는 분지형 폴리에스테르인, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0190] 10. 상기 폴리카복실산은 적어도 3개의 카복실산 기 또는 이들의 무수물을 갖는 화합물을 포함하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0191] 11. 적어도 80 몰 퍼센트의 폴리카복실산은 적어도 3개의 카복실산 기를 갖는 화합물을 포함하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0192] 12. 상기 폴리카복실산은 트리멜리트산, 1,3-사이클로헥산디카복실산, 도데칸이산, 세박산, 아젤라산, 말레산, 푸마르산, 석신산, 아디프산, 시트르산, 타르타르산, 2,6-나프탈렌폴리카복실산, 글루타르산, 이타돈산 및 이들의 무수물 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0193] 13. 상기 폴리에스테르에 대한 단량체는 하이드록실기 및 카복실산 기의 조합을 담지하는 단량체를 포함하고 하이드록실기 및 카복실산 기의 총수는 적어도 3인, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0194] 14. 상기 가교결합제는 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지으로부터 선택되는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0195] 15. 상기 가교결합제 성분 (d)은 적어도 2개의 상이한 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지를 포

합하는, 양태 14의 코팅 조성물.

- [0196] 16. 상기 가교결합제 성분 (d)는 15 몰 퍼센트 미만의 NH 함량을 갖는 적어도 하나의 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d1) 및 적어도 15 몰 퍼센트의 NH 함량을 갖는 적어도 하나의 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d2)를 포함하는, 양태 15의 코팅 조성물.
- [0197] 17. 상기 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d1) 대 선택적으로 에테르화된 멜라민 포름알데하이드 수지 (d2)의 중량 비 90:10 내지 10:90인, 양태 16의 코팅 조성물.
- [0198] 18. 상기 코팅 조성물은 추가로 가교결합제 (d)와 반응성인 작용기를 담지하는 성분 (a)와 상이한 막-형성 수지 (e)를 포함하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0199] 19. 상기 추가의 막-형성 수지 (e)는 폴리우레탄 수지, 아크릴 수지 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 탄화수소 수지, 에폭시 수지 및 이들 수지 유형으로부터 유래된 하이브리드 수지로부터 선택되는, 양태 15의 코팅 조성물.
- [0200] 20. (e)는 폴리우레탄폴리올을 포함하는, 양태 18 또는 19의 코팅 조성물.
- [0201] 21. 성분 (e)는 단지 아크릴 반복 단위를 포함하는 수지가 없는, 임의의 양태 18 - 20의 코팅 조성물.
- [0202] 22. 상기 무기 레올로지 개질제는 시트 실리케이트를 포함하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0203] 23. 상기 코팅 조성물은 시트 실리케이트와, 폴리우레탄폴리올을 포함하는 추가의 막-형성 수지 (e)를 포함하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0204] 24. 상기 폴리우레탄폴리올은 우레탄 아크릴 하이브리드인, 임의의 양태 20 - 23의 코팅 조성물.
- [0205] 25. 상기 우레탄 아크릴 하이브리드는 케토 관능기를 담지하는, 양태 24의 코팅 조성물.
- [0206] 26. 상기 색상-부여 안료는 백색 안료를 포함하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0207] 27. 상기 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 8 중량%미만의 유기 용매를 함유하는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0208] 28. 상기 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 부피를 기준으로 적어도 30 부피%의 고형분 함량을 갖는, 임의의 이전의 양태의 코팅 조성물.
- [0209] 29. 하기 단계를 포함하는 임의의 양태 1-28의 코팅 조성물을 제조하는 방법:
- [0210] 성분 (a) 및 (c)를 혼합하여 안료 페이스트를 제공하는 단계; 및
- [0211] 상기 안료 페이스트와 나머지 성분의 코팅 조성물을 임의의 순서로 조합시키는 단계.
- [0212] 30. 상기 성분 (a)는 안료 페이스트에서 단독 수지 성분인, 양태 26의 방법.
- [0213] 31. 하기 단계를 포함하는 자동차 기관을 코팅하는 방법:
- [0214] (A) 전기-코팅된 기관의 경화된 전착 코팅층 상으로 임의의 양태 1-28의 코팅 조성물을 침착하는 단계;
- [0215] (B) 단계 (A)에서 수득된 코팅층을 선택적으로 플래싱하는 단계;
- [0216] (C) 단계 (A) 또는, 단계 (B)가 수행되는 경우 단계 (B)에서 수득된 코팅층 상으로 투명 코팅 조성물을 침착하는 단계;
- [0217] (D) 단계 (A) 및 (C)에서 적용된 코팅층을 동시 경화하는 단계.
- [0218] 32. 하기를 포함하는 복합체 다층 코팅
- [0219] (i) 전기영동으로 적용된 코팅 조성물로부터 침착된 전기코팅층;
- [0220] (ii) 상기 전기코팅층 상으로 직접적으로 임의의 양태 1-28의 코팅 조성물로부터 침착된 베이스 코팅층; 및
- [0221] (iii) 상기 베이스 코팅층 상으로 직접적으로 침착된 투명 코팅층.
- [0222] 33. 임의의 양태 1-28에 따른 코팅 조성물로부터 침착된 경화된 코팅층 또는 양태 32의, 또는 양태 31의 방법에 의해 수득가능한 복합체 다층 코팅을 포함하는 코팅된 기관.