(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09D 101/02
D21H 11/00
D01F 6/60

(11) 공개번호 10-2004-0066813
(43) 공개일자 2004년07월27일

(21) 출원번호 10-2004-7007362
(22) 출원일자 2004년05월14일
번역문 제출일자 2004년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/036887
(87) 국제공개번호 WO 2003/044250
(86) 국제출원출원일자 2002년11월15일
(87) 국제공개일자 2003년05월30일

(30) 우선권주장 60/333,079 2001년11월16일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 켈리,르네,제이.
미국펜실베니아주19063메디아미스틱레인218

프란시스,아놀드
미국버지니아주23059글렌알렌리브룩웨이5908

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 미세펄프의 제조 방법 및 그로부터 제조된 미세펄프

요약

본 발명은 미세펄프를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 액체 성분과 고체 성분을 포함하는 매체와 유기 섬유를 접촉시키고, 상기 매체 및 유기 섬유를 교반하여 유기 섬유를 매체 중 분산된 미세펄프로 변형시키는 것을 포함한다. 바람직하다면 미세펄프의 상기 액체 성분 중 슬러리가 사용될 수 있거나, 상기 미세펄프는 상기 매체로부터 분리될 수 있다. 상기 미세펄프는 자동차 OEM 또는 표면 끝마무리 응용에 사용되는 것들과 같은 피복 조성물 내로 쉽게 도입될 수 있다. 상기 미세펄프는 또한 분말 피복 응용 내로 또는 중합체 조성물 중 틱소트로프 또는 보강재로서 도입될 수 있다.

대표도

도 3

색인어

미세펄프, 유기 섬유, 매체, 피복, 슬러리

명세서

기술분야

본 발명은 미세펄프의 분산액을 제조하는 방법 및 본 발명의 방법에 따라 제조된 미세펄프의 분산액을 포함하는 피복 조성물에 관한 것이다.

배경기술

자동차 표면 끝마무리 또는 OEM(원 장치 제조자) 응용에 사용되는 것들과 같은 피복 조성물과 관련된 하나의 문제점은 자갈 및 돌로 인하여 종종 발생되는 자동차 도료의 균열에 관계된 것이다. 자동차 OEM 및 표면 끝마무리 도료의 내균열성을 증가시키기 위한 여러가지 방법이 알려져 왔다. JP4053878 호에 개시된 하나의 방법은 도로 표면에 노출된 자동차 차체의 바닥의 내균열성을 개선하기 위해 피복 조성물 중에 유기 섬유를 포함하는 것에 관한 것이다. 그러나, 그러한 피복 조성물은 종래의 분무 기술을 사용하여 적용하기 어렵고, 덩어리지거나 거친 표면을 갖는 피복을 생성하는 경향이 있다. 따라서, 종래의 분무 기술을 이용하여 적용하기 쉽고 향상된 내균열성을 갖는 피복을 생성하는 한편 DOI(상 분별능)와 같은 허용가능한 표면 외관 성질을 여전히 갖는 피복 조성물에 대한 요구가 여전히 존재한다.

발명의 개시

본 발명은

액체 성분 및 고체 성분을 포함하는 매체와 유기 섬유를 접촉시키고;

상기 매체 및 상기 유기 섬유를 교반하여 상기 유기 섬유를 상기 매체 중 분산된 미세펄프로 변형시키는 단계를 포함하는 미세펄프의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한 본 발명의 방법에 따라 제조된 미세펄프에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 솜털(floc)의 물리적 구조를 도시하는 현미경 사진이다.

도 2는 펄프의 물리적 구조를 도시하는 현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 방법에 의해 제조된 전형적인 미세펄프의 물리적 구조를 도시하는 현미경 사진이다.

도 4는 보다 높은 배율로 상기 미세펄프의 물리적 구조를 도시하는 현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 슬러리 3의 경우 시간에 따른 복합 점도의 그래프이다.

도 6은 본 발명의 슬러리 3의 경우 전단 속도에 따른 점도의 그래프이다.

도 7은 슬러리 1,4 및 재교반 이전 슬러리 4 중 배합물의 경우, 시간에 따른 복합 점도의 비교 그래프이다.

도 8은 슬러리 1,4 및 재교반 이전 슬러리 4 중 배합물의 경우, 전단 속도에 따른 점도의 비교 그래프이다.

도 9는 실시예 7 (대조) 및 실시예 8의 도료의 경우, 시간에 따른 복합 점도 의 비교 그래프이다.

도 10은 본 발명의 슬러리 15의 경우 25℃ 및 35℃에서 주파수에 따른 복합 점도의 그래프이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법은 당 분야에 공지된 유기 섬유를 사용한다. 유기 섬유는 연속 필라멘트의 형태; 직접 제조되거나 상기 연속 필라멘트로부터 절단된 단섬유; 펄프 또는 세섬유의 형태일 수 있다.

솜털(floc)은 실질적인 미세섬유화를 거치지 않고 연속 필라멘트 섬유를 단섬유로 절단함으로써 제조된 단섬유를 일

반적으로 포함하며; 상기 단섬유의 길이는 거의 임의의 길이일 수 있으나, 전형적으로 강화 섬유의 경우 약 1 mm 내지 12 mm 및 사(yarn)로 방적되는 스테이플 섬유의 경우 수 센티미터에 이르도록 변한다. 본 발명에 사용하기 적절한 단섬유는 미국 특허 제 5,474,842 호에 개시된 강화 섬유이며, 상기 문헌은 여기에 참고문헌으로 도입된다. 도 1의 현미경 사진은 듀퐁 사(DuPont Company of Wilmington, Delaware)에 의해 공급되는 1.5 mm 케블러(Kevlar (R)) 6F561 솜털과 같은 전형적인 솜털의 물리적 구조를 나타낸다.

펄프는 섬유 재료의 짧은 단편들을 세섬유화하기 위해 섬유를 정제함으로써 제조될 수 있다. 펄프는 또한 중합체 재료의 중합 용액을 성형하고, 일단 고체화된 용액을 연마 및 정제함으로써도 제조될 수 있다. 그러한 방법은 미국 특허 제 5,028,372 호에 개시되어 있다. 펄프 입자는, 각 펄프 입자의 몸체로부터 연장되 는 다수의 세섬유 또는 섬모를 가짐으로써 단섬유와 상이하다. 이러한 세섬유 또는 섬모는 강화 복합 재료를 위한 미세한 털-같은 고정 장치를 제공하고 펄프로 하여금 매우 높은 표면적을 갖도록 한다. 도 2의 현미경 사진은 듀퐁 사(Wilmington, Delaware 소재의 DuPont Company)에 의해 공급되는 케블러(Kevlar (R)) 1F361과 같은 전형적인 펄프의 물리적 구조를 나타낸다.

피브리드(fibrid)는 미국 특허 제 5,209,877 호, 5,026,456 호, 3,018,091 호 및 2,999,788 호에 개시된 방법에 따라 제조될 수 있는 실질적으로 시트-상의 구조이다 (상기 문헌은 모두 여기에 참고문헌으로 도입됨). 상기 방법은 유기 중합체의 용액을 격렬하게 교반하면서, 상기 중합체에 대하여는 비-용매이고 상기 용액의 용매와는 혼화성인 액체에 가하여 피브리드의 응고를 일으키는 것을 포함하고; 상기 응고된 피브리드를 습윤 분쇄하고 액체로부터 분리한 다음; 상기 분리된 피브리드를 적절한 방법에 의해 건조시켜 높은 표면적을 갖는 피브리드의 덩어리를 수득하고; 상기 덩어리를 쪼개어 미립자 피브리드 생성물을 수득한다. 듀퐁 캐나다 사(Mississauga, Ontario, Canada 소재의 DuPont Canada Inc.)에서 발행한 H-67192 10/98로 식별되는 제품 정보 책자는 F20W 듀퐁 피브리드로 알려진 전형적인 피브리드의 필름 같은 물리적 구조를 예시한다.

본 발명에 사용하기 적절한 유기 섬유는 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알코올, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리플루오로카본, 페놀릭, 폴리벤즈이미다졸, 폴 리페닐렌트리아졸, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리옥사디아졸, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드 또는 이들의 혼합물로 제조될 수 있다. 더욱 바람직한 중합체는 방향족 폴리아미드, 폴리벤즈옥사디아졸, 폴리 벤즈이미다졸 또는 이들의 혼합물로부터 제조된다. 더더욱 바람직한 유기 섬유는 방향족 폴리아미드((p-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드), 또는 이들의 혼합물)이다.

더욱 특별하게는, 미국 특허 제 3,869,430 호; 3,869,429 호; 3,767,756 호; 및 2,999,788 호(이들은 모두 여기에 참고문헌으로 도입됨)에 개시된 방향족 폴리아미드 유기 섬유가 바람직하다. 그러한 방향족 폴리아미드 유기 섬유 및 이들 섬유의 다양한 형태가 케블러(Kevlar (R)) 아라미드(Aramid) 펄프, 1F543, 1.5 mm 케블러 아라미드 솜털 6F561, 듀퐁 노멕스(Nomex (R)) 아라미드 피브리드 F25W와 같은, 케블러 섬유라는 상표명 하에 듀퐁 사(DuPont Company, Wilmington, Delaware)로부터 시판된다. 다른 적절한 시판 중합체 섬유로서 다음의 것들을 들 수 있다:

자일론(Zylon (R)) PBO-AS (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸) 섬유, 자일론 PBO-HM (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유, 다이니마(Dyneema (R)) SK 60 및 SK71 초 고강도 폴리에틸렌 섬유(이들은 모두 토요보(Toyobo, Japan)에 의해 공급됨). 엔지니어링 화이버즈 테크놀로지(Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut)에 의해 공급되는 셀라니즈 벡트란(Celanese Vectran (R)) HS 펄프, EFT 1063-178. 스털링 화이버즈 사(Sterling Fibers Inc, Pace, Florida)에 의해 공급 되는 CFF 세섬유화 아크릴 섬유. 다이셀 케미칼 인더스트리즈(Daicel Chemical Industries, Ltd, 1 Teppo-Cho, Sakai City Japan)에 의해 공급되는 티아라(Tiara) 아라미드 KY-400S 펄프.

본 발명에 사용되기 적합한 유기 섬유는 또한 셀룰로오스, 목면 및 모 섬유 같은 천연 섬유를 포함한다.

본 발명자들은 전술한 유기 섬유가 0.01 마이크로미터 내지 100 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 1 마이크로미터 내지 50 마이크로미터의 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 10 마이크로미터 범위의 부피 평균 길이를 갖는 미세펄프로 변환될 수 있음을 예기치 않게 발견하였다. 더욱 바람직한 범위는 광택의 피복 조성물에 사용하기 특히 적합하다. 여기에서 사용되는 부피 평균 길이는 다음 수학식을 의미한다:

$$\frac{\Sigma \text{ (주어진 길이의 섬유의 수) x (각 섬유의 길이)}^4}{\Sigma \text{ (주어진 길이의 섬유의 수) x (각 섬유의 길이)}^3}$$

일반적으로, 섬유성 유기 재료를 포함하는 미세펄프는 그램 당 25 내지 500 제곱 미터 범위, 바람직하게는 그램 당 25 내지 200 제곱 미터의 범위, 더욱 바람직하게는 그램 당 30 내지 80 제곱 미터 범위의 평균 표면적을 갖는다. 본 발

명자들은 또한 피복 조성물 중 미세펄프를 포함하는 것은 피복 외관에 실질적인 역 영 향을 주지 않으면서 향상된 내 균열성을 갖는 피복을 생성한다는 것을 예기치 않게 발견하였다. 더욱이, 그러한 피복 조성물은 또한 분무, 브러쉬 또는 롤러 피복과 같은 종래의 적용 기술을 이용하여 쉽게 적용된다.

도 3 및 4의 현미경 사진은 듀퐁 사(DuPont Company of Wilmington, Delaware)로부터 공급되는 케블러 1F543으로부터 본 발명의 방법에 의해 제조된 미세펄프의 일례의 물리적 구조를 나타낸다. 미세펄프의 물리적 구조는 후술하는 다양한 용도에 미세펄프가 부여하는 성질에 결정적인 역할을 한다는 것이 이해되어야 한다. 상기 성질은 당 분야에 공지된 유기 섬유를 사용하는 것에 의해서는 수득되지 않는다.

미세펄프를 제조하기 위한 본 발명의 방법은 액체 성분과 고체 성분을 포함하는 매체와 유기 섬유를 접촉시키는 것을 포함한다.

본 발명에 사용하기 적절한 액체 성분은 수성 액체, 1종 이상의 액체 중합체, 1종 이상의 용매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 교반되는 유기 섬유의 종류, 원하는 최종 생성물 및/또는 최종 응용에 따라, 상기 액체 성분이 선택된다. 수성 액체는 물; 또는 알코올과 같은 1종 이상의 혼화성 용매를 함유하는 물을 포함한다. 적절한 용매는 석유 나프타 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤 같은 케톤; 부틸 아세테이트 또는 헥실 아세테이트 같은 에스테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 같은 글리콜 에테르 에스테르; 또는 이들의 조합을 포함한다. 적절한 액체 중합체의 일부는 폴리에스테르 및 아크릴 중합체를 포함한다.

본 발명에 사용하기 적절한 고체 성분은 편구, 사선, 불규칙한 형태의 입자 또는 이들의 조합과 같은 다양한 형태를 가질 수 있다. 편구가 바람직하다. 고체 성분의 최대 평균 크기는 10 마이크로미터 내지 127,000 마이크로미터의 범위일 수 있고, 이는 본 발명의 미세펄프를 제조하는 데 사용된 교반 장치의 종류에 의존한다. 예를 들면, 마멸기(attritor)가 사용되는 경우, 상기 크기는 일반적으로 약 0.6 mm 직경부터 약 25.4 mm까지 변한다. 매체 분쇄기가 사용되는 경우, 상기 크기는 일반적으로 약 0.1 내지 2.0 mm, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 mm에서 변한다. 볼 밀이 사용되는 경우, 상기 크기는 일반적으로 약 3.2 mm (1/8') 내지 76.2 mm (3.0 인치), 바람직하게는 3.2 mm (1/8') 내지 9.5 mm (3/8 인치)에서 변한다.

고체 성분은 플라스틱 수지, 유리, 알루미나, 산화 지르코늄, 규산 지르코늄, 세륨-안정화된 산화 지르코늄, 발연 지르코니아 실리카, 강, 스텐레스 강, 모래, 탄화 텅스텐, 질화 규소, 탄화 규소, 마노, 뮬라이트(mullite), 부싯돌, 유리화 실리카, 질산 보란, 세라믹, 크롬 강, 탄소 강, 주조 스텐레스 강 또는 이들의 조합으로부터 만들어질 수 있다. 고체 성분으로 적합한 플라스틱 수지의 일부는 폴리스티렌, 폴리카보네이트 및 폴리아미드를 포함한다. 고체 성분으로 적합한 유리의 일부는 무연(lead-free) 소다 석회, 보로실리케이트 및 블랙 유리를 포함한다. 규산 지르코늄은 발연된 또는 소결된 것일 수 있다.

본 방법에 사용하기 적합한 고체 성분은 바람직하게는 탄소 강, 스텐레스 스틸, 탄화 텅스텐 또는 세라믹으로 만들어진 구(ball)이다. 바람직하다면, 동일 크기 또는 다양한 크기를 갖는 이들 구의 적절한 혼합물도 본 발명의 사용에 적합하 다. 구의 직경은 일반적으로 약 0.1 밀리미터 내지 76.2 밀리미터, 바람직하게는 약 0.4 밀리미터 내지 9.5 밀리미터, 더욱 바람직하게는 약 0.7 밀리미터 내지 3.18 밀리미터의 범위이다. 더욱 특별하게 바람직한 것은 3.18 밀리미터의 직경을 갖는 강철 구 및 0.7 내지 1.7 밀리미터 범위의 직경을 갖는 세라믹 구이다.

고체 성분은 글렌 밀즈 사(Glenn Mills Inc., Clifton, New Jersey), 팍스 인더스트리즈 사(Fox Industries Inc., Fairfield, New Jersey) 및 유니온 프로세스(Union Process, Akron, Ohio)를 포함하는 다양한 원천으로부터 쉽게 입수가능하다.

접촉 단계는 바람직하게는 매체의 액체 성분과 상기 유기 섬유를 혼합하여 예비혼합물을 형성하는 것을 포함한다. 바람직하다면, 상기 예비혼합물은 공기 믹서와 같은 통상의 믹서 중에서 더 혼합되어, 유기 섬유와 액체 매체를 더 혼합할 수 있다. 다음 상기 예비혼합물을, 바람직하게는 마멸기 또는 분쇄기 같은 교반 장치 중에서 교반 상태로 유지된 고체 성분에 가한다. 바람직하다면, 상기 액체 성분을 유기 섬유와 접촉하기 전에 고체 성분과 혼합하거나, 고체 성분, 액체 성분 및 유기 섬유를 동시에 교반 장치로 보낼 수 있다. 접촉 단계는 유기 섬유를 고체 성분에 첨가한 다음 상기 매체를 교반 장치에 가하는 것을 포함할 수도 있음이 이해된다. 일반적으로, 강철 구와 같은 상기 고체 성분을 마멸기 챔버 내로 부은 다음 예비혼합물이 마멸기 챔버에 첨가되기 전에 마멸기의 교반 날개에 의해 교반된다.

바람직하게는, 상기 유기 섬유는 전술한 접촉 단계 이전에 건조된다. 유기 섬유가 건조되는 시간 및 온도는 유기 섬유의 물리적 및 화학적 가공에 의존한다.

교반 단계는 유기 섬유를, 예를 들면 섬유를 분쇄하기 위한 마멸기의 하나 이상의 교반 날개에 의해 교반 상태가 유지된 강철 구와 같은 고체 성분과 유기 섬유를 반복 접촉시키는 크기-감소 및 섬유 개질 단계이다. 약간의 표면적의 증

가 및 미소섬유화는 있지만 섬유 길이를 감소시키는 경향이 있는 종래의 분마 또는 분쇄 공정과는 달리, 상기 마멸 공정의 크기 감소는 유기 섬유를 길이로 분리하여 실질적으로 더 작은 직경의 섬유로 만드는 것과 길이 감소의 양자로부터 결과된다. 크기의 1차, 2차 또는 더 높은 차수의 섬유 길이 감소가 수득될 수 있다. 교반 단계는 유기 섬유를 미세펄프로 변형시키기 위해 충분한 시간 동안 계속된다. 본 발명의 교반 단계 도중 생성된 미세펄프는 웹상(webbed), 모수석의, 분지상의, 버섯모양의 또는 세섬유의 2종 이상의 상호체질된 조합을 포함하는 특허받을 만큼 구별되는 섬유성 유기 재료이다.

교반 단계는 배치식으로 또는 연속적으로 작동될 수 있는 마멸기 또는 분쇄기와 같은 다양한 교반 장치에서 수행될 수 있다. 배치식 마멸기는 당 분야에 공지되어 있다. 예를 들면, 유니온 프로세스 사(Akron, Ohio 소재의 Union Process, Inc.)에 의해 공급된 마멸기 모델 01, 1-S, 10-S, 15-S, 30-S, 100-S 및 200-S가 본 발명의 방법에 적합하다. 다른 공급자는 글렌 밀즈 사(Clifton, New Jersey 소재의 Glen Mills Inc.)이다. 매체 분쇄기는 프러미에 밀즈(Premier Mills, Reading Pennsylvania)에 의해 공급된다. 적합한 모델의 예로서 슈퍼밀(Supermill) HM 및 EHP 모델을 들 수 있다. 또한, 유기 섬유를 함유하는 매체를 매체 분쇄기를 통해 반복적으로 통과시키는 등에 의해 유기 섬유를 점차적으로 미세펄프로 변형시키는 것이 바람직할 수 있다.

바람직하게는, 상기 고체 성분을 교반 쳄버 내에 부은 다음 교반 날개 등에 의해 교반하고, 유기 섬유와 액체 성분의 예비혼합물을 상기 쳄버 내에 붓는다. 변형의 속도를 가속화하기 위해, 수직 매체 분쇄기의 경우 상기 고체 성분을 교반 단계 도중 쳄버의 바닥 및 상단 근처에 전형적으로 연결된 외부 통로를 통하여 순환시킨다. 고체 성분이 교반되는 속도는 변형되는 유기 섬유의 물리적 및 화학적 가공, 고체 성분의 크기 및 종류, 변형의 지속시간, 뿐만 아니라 원하는 미세펄프의 크기에 의존한다. 마멸기 중 고체 성분의 교반은 일반적으로 교반 날개의 말단 속도 및 마멸기 내에 구비된 교반 날개의 수에 의해 제어된다. 전형적으로 4 내지 12 개의 날개가 구비되고, 바람직하게는 6 개의 날개가 구비되며 교반 날개의 말단 속도는 일반적으로 약 150 fpm 내지 약 1200 fpm의 범위, 바람직하게는 약 200 fpm 내지 약 1000 fpm, 더욱 바람직하게는 약 300 fpm 내지 약 500 fpm의 범위이다. 일반적으로, 마멸기의 쳄버 주위를 감싸는 냉각 재킷이 유기 섬유 및 매체를 함유하는 마멸기의 쳄버를 냉각시킨다. 매체 분쇄기의 경우, 교반 날개의 말단 속도는 일반적으로 1500 fpm 내지 약 3500 fpm, 바람직하게는 약 2000 fpm 내지 약 3000 fpm의 범위이다.

고체 성분의 부하는 벌크 부피를 의미하며 교반 쳄버의 실제 부피를 의미하는 것은 아니다. 따라서, 100% 부하는, 고체 성분 내에 실질적인 공기 포켓이 존재하기 때문에 쳄버 부피의 약 60%인 것을 의미한다. 매체 분쇄기 또는 마멸기의 경우 부하는 총 부하를 기준으로 40% 내지 90%, 바람직하게는 75% 내지 90%의 범위이다. 볼 밀의 경우 부하는 총 부하를 기준으로 30% 내지 60%의 범위이다.

유기 섬유를 미세펄프로 변형시킨 후, 상기 고체 성분을 통상의 방법을 통해 분리하여 액체 성분 중 미세펄프의 슬러리를 형성할 수 있다. 통상의 분리 방법의 일부는, 미세펄프를 함유하는 액체 성분은 통과하기에 충분히 작지만 고체 성분은 메쉬 체 상에 남도록 하는 구멍을 갖는 메쉬 체를 포함한다. 그 후, 상기 분산된 미세펄프를 함유하는 슬러리는 직접 사용될 수 있다. 유리 위에 254 미크론(10 mils)을 내렸을 때 바람직한 미세펄프의 슬러리는 육안으로 관찰 시 무시할 만한 가루 또는 씨드를 함유한다.

바람직하다면, 상기 미세펄프를 액체 성분으로부터 걸러 낸 다음 건조시키거나, 상기 액체 성분을 증발시켜 미세 펄프의 건조 형태를 제조할 수 있다.

본 발명의 방법은 또한 상이한 및/또는 동일한 고체 성분 및 상이한 및/또는 동일한 유기 섬유를 연속적인 단계로서 사용함으로써 단계적으로 유기 섬유를 변형시키는 것을 포함한다. 또한, 본 발명은 미세펄프를 제조하기 위해 유기 섬유를 여러 단계로 점차 변형시키는 것을 포함한다. 따라서, 미세펄프를 함유하는 액체 성분에 유기 섬유의 추가적 양을 가하여 상기 액체 성분 중 분산된 미세펄프의 고형분 수준을 증가시킬 수 있다.

본 발명자들은 OEM 자동차 또는 자동차 표면 끝마무리 응용에 사용되는 것과 같은 피복 조성물 중에 본 발명의 방법에 의해 제조된 미세펄프를 포함함으로써, 피복의 외관에 실질적인 역 영향을 주지 않으면서 그로부터 수득되는 피복의 내균 열성이 향상될 수 있음을 예기치 않게도 발견하였다. 일반작으로, 최종 용도에 따라, 상기 피복 조성물은 조성물 총 중량을 기준으로 50 중량부 이하, 일반적으로 0.01 내지 25 중량부, 바람직하게는 0.02 내지 15 중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 5 중량부의 미세펄프를 포함할 수 있다.

안료첨가된 피복의 내균열성은 피복 조성물에 존재하는 안료 입자와 같은 비활성 물질의 양에 의해 영향을 받을 수 있다. 허용할만한 정도의 내균열성을 획득하기 위해서, 피복 조성물 중에 존재하는 비활성 물질의 양은 임계 안료 부피 농도(CPVC)보다 낮아야 한다. 상기 농도는, 각 안료 입자가 서로 맞닿지 않게 하면서 필름 형성 결합재 성분이 각 안료 입자를 겨우 감싸는 비활성 물질의 수준으로 정의된다. 필름 형성 결합재 성분의 불충분한 양이 존재하는 경우, 안료 입자는 서로 맞닿게 되어 부서지기 쉬운 또는 비-응집성 피복의 결과를 가져오고, 즉, 비활성 물질의 농도가 임계 안료 부피 농도보다 크게 될 것이다. 임계 안료 부피 농도는 안료에 따라서 및 결합재에 따라서 변할 것임을 주목해야 한다. 임의의 특정 안료첨가된 도료 조성물에 대한 구체적 임계 안료 부피 농도는 실험에 의해 수득될 수 있다.

특정 안료첨가된 도료 조성물의 CPVC는 또한 안료첨가된 피복 조성물로부터의 피복에서 수득된 차폐 또는 불투명도에 의존한다. 그러한 안료첨가된 조성물은 자동차 응용 또는 장식용 상업적 응용에 단일층 또는 다-층의 화려한(glamour) 피복에 전형적으로 사용된다. 따라서, 백색 안료와 같이 보다 높은 차폐 특성을 갖는 안료를 함유하는 안료첨가된 피복 조성물은 적색 안료와 같이 보다 낮은 차폐 특성을 갖는 안료에 비교할 때 같은 정도의 차폐를 얻기 위해 필요한 보다 낮은 PVC를 요구한다. 안료첨가된 피복 조성물의 CPVC는, 그 표면의 반은 백색으로 피복되고 나머지 반은 검정으로 피복된 시험 명판 상에 증가하는 PVCs를 갖는 일련의 피복을 제조함으로써 측정된다. 시험 명판의 검정 및 백색 표면을 동등하게 차폐하는 PVC 수준이 그 안료첨가된 피복 조성물에 대한 임계 안료 부피 농도(CPVC)이다.

따라서, 임계 비율(PVC/CPVC)이라 불리우는, 안료첨가된 피복 조성물의 경우 CPVC에 대하여 허용가능한 내균열성을 제공하는 PVC의 비율은 사용되는 안료 종류에 의존한다. 이는 0.01부터 0.99까지 바람직하게 변한다. 임계 비율은 보다 낮은 차폐 특성을 갖는 것들에 비하여, 보다 높은 차폐 특성을 갖는 안료의 경우에 더욱 낮다. 적색과 같이 보다 낮은 차폐 특성을 갖는 안료첨가된 조성물의 내균열성은 보다 높은 차폐 특성을 갖는 안료를 함유하는 안료첨가된 피복 조성물을 갖는 것들보다 더 낮은 내균열성을 갖는 경향이 있는데, 그 이유는 보다 높은 PVC가 허용가능한 수준의 차폐를 얻는데 사용되어야 하기 때문이다. 본 발명자들은 적색 안료와 같이 보다 낮은 차폐 특성을 갖는 안료첨가된 피복 조성물 중에 본 발명의 방법에 의해 제조된 미세펄프를 포함함으로써, 피복의 외관에 실질적인 영향을 주지 않으면서 내균열성이 향상될 수 있음을 예기치 않게도 발견하였다.

본 발명자들은 또다른 예기치 않은 발견을 하였다. 피복 조성물 중 미세펄프의 존재는 특히 알루미늄 플레이크 등의 금속 플레이크를 함유하는 금속화 피복 조성물에서, 왁스 같은 오염방지제의 보다 높은 양을 포함해야 할 필요를 감소시킨 다. 결과적으로 안료첨가된 피복 조성물에 사용되는 왁스의 양을 감소시키거나 심지어는 없앰으로써, 제조자는 피복 조성물 중 다른 성분을 첨가하기 위한 더 많은 조성물 융통성을 갖는다.

본 발명자들은 또다른 예상치 못한 발견을 하였다. 피복 조성물 중 미세펄프의 존재는 유사플라스틱(pseudoplastic) 성질을 향상시킨다. 조성물의 점도는 전단이 가해질 때, 즉 피복 조성물이 분무 노즐로부터 나올 때 또는 브러쉬나 롤러에 의해 도포될 때 생성되는 전단이 가해질 때 저하된다. 상기 조성물은 분무되기 쉽지만 여전히 점성 도료에서 전형적으로 나타나는 도포 후 성질을 제공한다. 그러므로, 상기 피복 조성물은 침강을 방지하고 습윤 상태에서 도료 층의 침하를 방지하는 높은 금속용기-내 점도를 갖는다. 본 발명의 피복 조성물로부터의 피복은 향상된 내균열성, 침하 방지성, 내오염성, 플레이크 억제 또는 이들의 조합을 갖는다.

또한, 미세펄프를 함유하는 안료첨가된 피복 조성물의 도료 층은 플레이크 배향 또는, 침하, 작은 구멍(orange peel) 또는 어안(fish eyes)의 증가에 영향을 주지 않고 보다 높은 온도에서 쉽게 소부될 수 있다. 특히, 상기 피복 조성물이 자동차 표면 끝마무리 응용에 사용되는 경우, 이는 더 나은 사포질(sanding) 성질을 제공할 수 있다. 즉, 사용자는 분무 도포 직후 피복을 사포질할 수 있다.

전형적으로, 전술한 슬러리 또는 그의 일부가 피복 조성물에 첨가되어 그의 전술한 피복 성질을 향상시킨다. 본 발명은 또한 본 발명의 슬러리 층을 적용하여 향상된 내균열성을 갖는 피복을 제조하는 것을 고려한다. 본 발명의 미세펄프는 자동차 OEM 및 표면 끝마무리에 사용되는 것과 같은 다양한 응용에서 투명 피복 조성물에 사용될 수 있다.

일반적으로, 피복 조성물은 그 안에 미세펄프가 분산된 결합재 성분을 포함한다. 일부 적절한 결합재 성분은 아크릴 중합체, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐클로라이드, 폴리올레핀, 에폭시, 실리콘, 비닐 에스테르, 페놀릭, 알키드 또는 이들의 조합이다.

본 발명의 피복 조성물의 결합재 성분은 메타크릴레이트 및 아크릴 단량체의 중합 생성물인 아크릴 중합체 약 0.1 내지 50 중량%를 함유할 수 있고, 약 1,000 내지 20,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 스티렌 및 여타 α,β-에틸렌계 불포화 단량체가 아크릴 중합체 중 상기 단량체와 함께 사용될 수도 있다. 분자량은 폴리메틸 메타크릴레이트를 표준으로 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다.

전형적인 아크릴 중합체는 하기 단량체 군의 1종 이상으로부터 제조된다: 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 및 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트를 포함하는 아크릴계 에스테르 단량체; 아크릴아미드 또는 치환된 아크릴아미드; 스티렌 또는 알킬 치환된 스티렌; 부타디엔; 에틸렌; 비닐 아세테이트; '버사틱(Versatic)' 산(C_9, C_{10} 및 C_{11} 의 사슬 길이를 갖는 3차 모노카르복실산, 비닐 에스테르는 '비닐 버사타텐(versataten)이라고도 알려짐)의 비닐 에스테르, 또는 다른 비닐 에스테르; 예를 들면 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 피리딘, N-비닐 피롤리돈과 같은 비닐 단량체; 예를 들면 N,N'-디메틸아미노 (메트)아크릴레이트 같은 아미노 단량체; 클로로프렌 및 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴. 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 모노메틸 이타코네이트, 모노메틸 푸마레이트, 모노부틸 푸마레이트, 말레산 무수물, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산,

소듐 비닐 술포네이트 및 포스포에틸 메타크릴레이트.

바람직하게는, 상기 아크릴계 중합체는 약 5% 내지 30% 중량% 스티렌, 10% 내지 40 중량%의 부틸 메타크릴레이트, 10% 내지 40 중량% 부틸아크릴레이트, 15% 내지 50 중량%의 히드록시에틸 아크릴레이트 또는 히드록시 프로필 아크릴레이트의 단량체 혼합물로부터 중합된다(모든 중량 백분율은 단량체 고형분의 총 중량을 기준으로 함). 아크릴 중합체는 바람직하게는 약 3,000 내지 15,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 아크릴 중합체는 단량체 혼합물, 통상의 용매, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 또는 퍼옥시 아세테이트 같은 중합 개시제를 약 1 내지 12 시간 동안 약 70 내지 175℃로 가열하는 용액 중합에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 피복 조성물의 결합재 성분은 지방족 또는 방향족 디카르복실산, 3 개 이상의 반응성 히드록실 기를 갖는 폴리올, 디올, 방향족 또는 지환족 산무수 물 및 시클릭 알코올의 에스테르화 생성물인 폴리에스테르 중합체 약 0.01 % 내지 40 중량%를 함유할 수 있다. 하나의 바람직한 폴리에스테르는 아디프산, 트리메틸올 프로판, 헥산디올, 헥사히드로프탈산 무수물 및 시클로헥산 디메틸올의 에스테르화 생성물이다.

본 발명에 사용하기 적절한 피복 조성물은, 별도의 용기에 저장하였다가 사용 전에 혼합하여 포트 혼합물(pot mix, 소위 2-팩 피복 조성물)을 형성한 다음, 그것이 기질 위에 층으로서 도포되는 가교가능한 결합재 성분 및 가교 성분을 함유할 수 있다. 경화 도중, 가교 성분 상의 작용기는 가교가능한 결합재 성분 상의 작용기와 반응하여 기질 상에 피복을 형성한다. 그렇지 않으면, 가교 성분은 보호될 수 있고, 이는 같은 용기 내에 두 성분이 모두 보관되는 것을 허용할 수 있다. 기질 표면 상에 도포 후, 상기 층은 보다 높은 소부 온도에 노출되며, 이것이 가교 성분 상의 작용기를 탈보호하고, 이어서 가교가능한 결합재 성분 상의 작용기와 반응하여 피복을 형성한다.

적절한 가교 성분의 일부는 2 내지 10, 바람직하게는 2.5 내지 6, 더욱 바람직하게는 3 내지 4 개의 이소시아네이트 작용기를 갖는 폴리이소시아네이트를 포함한다. 상기 피복 조성물은 0.01% 내지 70% 범위, 바람직하게는 10% 내지 50% 범위, 더욱 바람직하게는 20% 내지 40% 범위의 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있고, 상기 백분율은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

적절한 지방족 폴리이소시아네이트의 예는, 1,2-프로필렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 2,3-부틸렌 디이소 시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 오메가-디프로필 에테르 디이소시아네이트, 1,3-시클로펜탄 디이소시아네이트, 1,2-시클로헥산 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4-메틸-1,3-디이소시아네이토 시클로헥산, 트랜스-비닐리덴 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트, 및 메타-테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트와 같이 에틸렌계 불포화되거나 그렇지 않은 지방족 또는 지환족 디-, 트리- 또는 테트라-이소시아네이트를 포함한다. 상기 폴리이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시안우레이트 및 이소포론 디이소시아네이트의 이소시안우레이트와 같은 이소시안우레이트 구조 단위를 갖는 것들, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 우레티디온, 이소포론 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트의 우레티디온과 같은 디이소시아네이트의 2몰 부가생성물; 및 에틸렌 글리콜 같은 디올, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 3몰과 물 1몰의 부가생성물(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania의 상표명 Desmodur ® N으로 시판)을 포함할 수 있다. 상기 폴리이소시아네이트는 또한 UV 광선에 대하여 높은 수준의 안정성을 요구하지 않는 피복에 사용하기 적절한 방향족 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있다. 이러한 적절한 방향족 폴리이소시아네이트의 일부는 톨루엔 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소 시아네이트를 포함할 수 있다. 바람직하다면, 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 작용기는 단량체 알코올로 보호되어 1-팩 조성물 중 때이른 가교를 방지할 수 있다. 적절한 단량체 알코올의 일부는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 이소부탄올, 헥산올, 2-에틸헥산올 및 시클로헥산올을 포함한다.

폴리이소시아네이트 함유 피복 조성물은 경화 도중 성분의 가교를 촉진하기 위해 1종 이상의 촉매를 바람직하게 포함한다. 적절한 촉매로서 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 제1주석(stannous) 옥토에이트 및 디부틸 주석 산화물 같은 1종 이상의 유기 주석 촉매를 들 수 있다. 디부틸 주석 디라우레이트가 바람직하다. 첨가된 유기 주석 촉매의 양은 일반적으로 0.001% 내지 0.5%, 바람직하게는 0.05% 내지 0.2%, 더욱 바람직하게는 0.01% 내지 0.1%의 범위이며, 여기에서 백분율은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

적절한 가교 성분의 일부는 또한 단량체 또는 중합체 멜라민-포름알데히드 수지(멜라민) 또는 그의 조합을 포함한다. 상기 피복 조성물은 0.1% 내지 40% 범위, 바람직하게는 15% 내지 35% 범위, 가장 바람직하게는 20% 내지 30% 범위의 멜라민을 함유할 수 있으며, 상기 백분율은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다. 단량체 멜라민은 트리아진 핵 하나 당 메탄올, n-부탄올 또는 이소부탄올 같은 C_1 내지 C_5 의 1가 알코올로 에테르화된 평균 3 개 이상의 메틸올 기를 함유하며 약 2 이하, 바람직하게는 약 1.1 내지 약 1.8 범위의 평균 축합도 및 약 50 중량% 이상의 단일핵 화학종의 비율을 갖는 저 분자량 멜라민을 포함한 다. 대조적으로 중합체 멜라민은 1.9보다 큰 평균 축합도를 갖는다. 그러한 적합한 단량체 멜라민의 일부는 메틸화, 부틸화, 이소부틸화 멜라민 및 이들의 혼합물과 같은 알킬화 멜라민을 포함한다. 이들 적합한 단량체 멜라민의 다수는 상업적으로 공급된다. 예를 들면, 사이텍 인더스트리

즈 사(Cytec Industries Inc., West Patterson, New Jersey)는 사이멜(Cymel (R)) 301 (중합도 1.5, 95% 메틸 및 5% 메틸올), 사이멜 350 (중합도 1.6, 84% 메틸 및 16% 메틸올), 303, 325, 327 및 370을 공급하며, 이들은 모두 단량체 멜라민이다. 적합한 중합체 멜라민은 솔루티아 사(Solutia Inc., St. Louis, Missouri)에 의해 공급되는 레지멘(Resimene (R)) BMP5503 (분자량 690, 폴리분산성 1.98, 56% 부틸, 44% 아미노), 또는 사이텍 인더스트리즈 사(Cytec Industries Inc., West Patterson, New Jersey)에 의해 공급되는 사이멜 1158로 알려진 고 아미노(부분적으로 알킬화된, -N, -H) 멜라민을 포함한다. 사이텍 인더스트리즈 사는 또한 고형분 80%인 사이멜 1130(중합도 2.5), 사이멜 1133(48% 메틸, 4% 메틸올 및 48% 부틸)을 공급하는데, 이들은 둘 다 중합체 멜라민이다.

적합한 가교 성분의 일부는 메틸화 우레아 포름알데히드 레지멘 980, 및 솔루티아 사(Solutia Inc., St. Louis, Missouri)에 의해 공급되는 부틸화 우레아 포름알데히드 U-6329와 같은 우레아 포름알데히드 중합체를 포함한다.

상기 멜라민 함유 피복 조성물은 경화시 성분들의 가교를 촉진하기 위해 1종 이상의 촉매를 바람직하게 포함한다. 일반적으로, 상기 피복 조성물은 0.1% 내지 5% 범위, 바람직하게는 0.1 내지 2% 범위, 더욱 바람직하게는 0.5% 내지 2% 범위, 가장 바람직하게는 0.5% 내지 1.2% 범위의 촉매를 포함하며, 상기 백분율은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다. 일부 적절한 촉매는 방향족 술폰산, 예를 들면 도데실벤젠 술폰산, 파라-톨루엔술폰산 및 디노닐나프탈렌 술폰산과 같은 통상의 산 촉매를 포함하며, 이들은 모두 디메틸 옥사졸리딘 및 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, N,N-디메틸에탄올아민 또는 이들의 조합과 같은 아민으로 보호되거나 보호되지 않은 것이다. 사용가능한 다른 산 촉매는 인산, 더욱 특별하게는 페닐 산 포스페이트와 같은 강한 산이며, 이는 아민으로 보호되거나 보호되지 않은 것일 수 있다.

전술한 이소시아네이트, 멜라민, 우레아 포름알데히드 가교 성분으로 적합한 가교가능한 결합재 성분의 일부는 히드록시 작용기; 또는 카르보네이트 및 오르토에스테르, 아민 작용기와 같이 가수분해 시 히드록시 기를 형성할 수 있는 기; 또는 케티민, 알디민 또는 옥사졸린과 같이 가수분해 시 아민 작용기를 형성할 수 있는 기 및 이러한 작용기들의 임의의 조합을 함유하는 중합체 및 올리고머를 포함한다.

적합한 가교 성분의 일부는 적어도 하나의 반응성 실란 기를 구비한 실란 중합체 또는 올리고머를 포함한다. 상기 피복 조성물은 0.1% 내지 45% 범위, 바람직하게는 10% 내지 40% 범위, 가장 바람직하게는 15% 내지 35% 범위의 실란 중합체를 포함할 수 있고, 상기 백분율은 조성물 고형분 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다. 본 발명에 사용하기 적절한 실란 중합체는 약 500 내지 30,000 범위, 바람 직하게는 약 750 내지 25,000 범위, 더욱 바람직하게는 약 1000 내지 7500 범위의 중량 평균 분자량을 갖는다. 여기에 개시된 모든 분자량은 폴리스티렌 표준을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다. 여기에서 적합한 실란 중합체는, 실란 중합체의 중량을 기준으로 약 30 내지 95%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 에틸렌계 불포화 비-실란 함유 단량체 및 약 5 내지 70%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 에틸렌계 불포화 실란 함유 단량체의 중합 생성물이다. 적합한 에틸렌계 불포화 비-실란 함유 단량체는 알킬 아크릴레이트, 알킬 메타크릴레이트 및 이들의 임의의 혼합물이며, 여기에서 알킬 기는 1 내지 12 개의 탄소 원자, 바람직하게는 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는다.

알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 뿐만 아니라, 중합체 중량의 약 50% 이하의 여타 중합가능한 비 실란-함유 단량체가 경도, 외관 및 내결함성 같은 바람직한 성질을 획득할 목적으로 실란 중합체 중에 사용될 수 있다. 그러한 여타 단량체의 예는 스티렌, 메틸 스티렌, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이다. 스티렌은 실란 중합체의 0.1 내지 50%, 바람직하게는 5% 내지 30 중량%의 범위에서 사용될 수 있다. 실란 중합을 위한 실란 함유 단량체의 전형적인 예는 γ-아크릴옥시프로필트리메톡시 실란과 같은 아크릴레이토알콕시 실란 및 γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란 및 γ-메타크릴옥시프로필트리스(2-메톡시에톡시)실란과 같은 메타크릴레이토알콕시 실란이다. 다른 적합한 알콕시 실란 단량체는 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란 및 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란과 같은 비닐알콕시 실란이다. 또다른 적합한 실란 함유 단량체는 비닐메틸디아세 톡시 실란, 아크릴레이토프로필트리아세톡시 실란 및 메타크릴레이토프로필트리아세톡시 실란과 같은, 아크릴레이트옥시 실란, 메타크릴레이트옥시 실란 및 비닐아세톡시 실란을 포함하는 아실옥시실란이다. 상기-언급된 실란 함유 단량체의 조합 또한 적합하다는 것이 이해된다.

피복 조성물에 유용한 실란 중합체의 한 바람직한 예는 약 15 내지 25 중량%의 스티렌, 약 30 내지 60 중량%의 메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란 및 약 25 내지 50 중량%의 트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트로부터 중합된다. 또 하나의 바람직한 실란 중합체는 약 30 중량%의 스티렌, 약 50 중량%의 메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란, 및 트리메틸시클로헥실 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 이소-부틸 메타크릴레이트 및 이들의 임의의 혼합물과 같은 약 20 중량%의 비작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 함유한다.

실란 작용성 단량체는 실란 중합체를 형성하는 데에도 사용될 수 있다. 상기 단량체는 에폭시드 또는 이소시아네이트 같은 반응성 기를 갖는 실란 함유 화합물과, 전형적으로 히드록실, 산 또는 에폭시드 기인 실란 단량체와 공-반응성(co-reactive)인 반응 기를 갖는 에틸렌계 불포화 비-실란 함유 단량체와의 반응 생성물이다.

본 발명의 피복 조성물에 유용한 1-트리메톡시실릴-4-트리메톡시실릴메틸시클로헥산과 같은 적절한 실란 올리고머는 미국 특허 5527936 호에서 알려준 것들을 비제한적으로 포함하며, 상기 문헌은 여기에 참고문헌으로 도입된다.

실란 함유 피복 조성물은 실란 중합체의 실란 잔기와 그 자체와의 및 조성물 의 다른 성분과의 가교를 촉진하기 위해 1종 이상의 촉매를 바람직하게 함유한다. 그러한 촉매의 전형적인 것은 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디아세테이트, 디부틸 주석 디옥사이드, 디부틸 주석 디옥토에이트, 주석 아세테이트, 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트(DuPont Company, Wilmington, Delaware로부터 공급되는 Tyzor ⑧ RTM), 알루미늄 티타네이트 같은 티타네이트, 알루미늄 킬레이트 및 지르코늄 킬레이트이다. 아민 및 산, 또는 이들의 조합이 실란 결합을 촉매하는 데 또한 유용하다. 바람직하게는, 상기 촉매는 조성물의 약 0.1 내지 5.0 중량%의 양으로 사용된다.

전술한 실란 가교 성분으로 적합한 일부 가교가능한 결합재 성분은 히드록시 작용기, 또는 카르보네이트 및 오르토에스테르와 같이 히드록시를 형성할 수 있는 기, 알콕시실리케이트 및 그러한 기의 임의 조합을 포함한다.

적절한 가교 성분의 일부는 적어도 2 개의 에폭시 기를 함유하며 약 2500 미만의 분자량을 갖는 약 0.1 내지 40 중량%의 에폭시 가교제를 포함한다. 적합한 에폭시 가교제의 일부는 소르비톨 폴리글리시딜 에테르, 만니톨 폴리글리시딜 에테르, 펜타에리트리톨 폴리글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 에피클로로히드린 및 비스페놀-A의 에폭시 수지 같은 저분자량 에폭시 수지, 폴리카르복실 산의 디- 및 폴리글리시딜 에테르, 일본 나가세(Nagase)의 제품인 데네콜(DENECOL ⑧) EX301 같은 이소시안우레이트의 폴리글리시딜 에테르; 딕시 케미칼(Texas 소재의 Dixie Chemical)의 제품인 DEC-358 ⑧ 폴리글리시딜 에테르 같은 소 르비톨 폴리글리시딜 에테르, 및 시바-가이기(New York 소재의 Ciba-Geigy)의 제품인 아랄다이트(ARALDITE ⑧) CY-184 폴리글리시딜 에스테르, 또는 다우 케미칼 사(Michigan 소재의 Dow Chemical Company)의 제품인 XU-71950 폴리글리시딜 에스테르와 같은 산의 디- 및 폴리글리시딜 에스테르를 포함한다. 유니온 카바이드(Union Carbide)의 제품인 ERL-4221과 같은 지환족 에폭시도 사용될 수 있다.

에폭시 함유 피복 조성물은 경화 시 성분의 가교를 촉진하기 위해 1종 이상의 촉매를 바람직하게 포함한다. 일반적으로 상기 피복 조성물은 0.1% 내지 5% 범위, 바람직하게는 0.1 내지 2% 범위, 더욱 바람직하게는 0.5% 내지 2% 범위, 가장 바람직하게는 0.5% 내지 1.2% 범위의 촉매를 포함하며, 여기에서 백분율은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 한 백분율이다. 일부 적절한 촉매는 트리에틸렌 디아민과 같은 3차 아민, 비스(2-디메틸 아미노에틸)에테르 및 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 및 4차 포스포늄 및 4차 암모늄을 포함하는 오늄 화합물을 포함한다. 촉매 배합물 중 사용될 수 있는 포스포늄 촉매의 예는 벤질 트리페닐 포스포늄 클로라이드; 에틸 트리페닐 포스포늄 브로마이드; 테트라부틸 포스포늄 클로라이드; 테트라부틸 포스포늄 브로마이드; 벤질 트리페닐 포스포늄 요오다이드; 벤질 트리페닐 포스포늄 브로마이드; 및 에틸 트리페닐 포스포늄 요오다이드이다.

전술한 실란 가교 성분에 적합한 적절한 가교가능한 결합재 성분의 일부는 폴리카르복실산, 폴리아민 및 폴리아미드 같은 중합체 및 올리고머를 포함한다.

본 발명의 피복 조성물은 공지된 비-수성 분산액(NAD)와 같은 0.1% 내지 50% 범위의 개질 수지를 선택적으로 함유할 수 있으며, 모든 백분율은 조성물 고형분의 총 중량을 기준으로 한다. 상기 개질 수지의 중량 평균 분자량은 일반적으로 20,000 내지 100,000의 범위, 바람직하게는 25,000 내지 80,000의 범위, 더욱 바람직하게는 30,000 내지 50,000의 범위에서 변한다.

비-수성 분산액-형 중합체는 적어도 1종의 비닐 단량체를 중합체 분산액 안정화제 및 유기 용매의 존재 하에 분산액 중합시킴으로써 제조된다. 상기 중합체 분산액 안정화제는 비-수성 분산액 분야에서 통상적으로 사용되는 공지 안정화제 중 임의의 것일 수 있다.

바람직하다면 상기 피복 조성물은 중공 유리 비드, 강화 섬유 또는 이들의 조합을 포함할 수도 있다. 바람직하게는, 상기 피복 조성물은 조성물 총 중량을 기준으로 0.05 부 내지 40 부, 바람직하게는 0.1 부 내지 30 부, 더욱 바람직하게는 0.2 부 내지 25 부의 상기 유리 비드를 함유한다.

본 발명의 피복 조성물은 안료, UV 흡수제, 안정화제, 레올로지 조절제, 유동조절제, 금속 플레이크, 인성강화제 및 충진재와 같은 통상의 첨가제를 또한 함유할 수 있다. 상기 부가적 첨가제는 물론 피복 조성물의 의도된 용도에 의존할 것이다. 상기 조성물이 투명 피복으로 의도되는 경우, 경화된 피복의 투명도에 역영향을 줄 충진재, 안료 및 기타 첨가제는 전형적으로 포함되지 않는다. 안료와 같은 1종 이상의 상기 통상적인 첨가제는 교반 단계의 이전, 도중 또는 마지막에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 상기 첨가제의 1종 이상은 액체 성분에 첨가될 수 있다.

피복 조성물의 투명 마무리의 내후성을 개선하기 위해, 조성물 고형분의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%의 자외선 안정화제 또는 자외선 안정화제와 흡수제의 조합이 첨가될 수 있다. 상기 안정화제는 자외선 흡수제, 차단제, 억제제 및 특이적 억제된 아민 광 안정화제를 포함한다. 또한, 조성물 고형분의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 5 중량%의

산화방지제가 첨가될 수 있다. 전술한 안정화제의 대부분은 시바 스페셜티 케미칼즈(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York)로부터 공급된다.

본 발명의 피복 조성물은 1종 이상의 유기 용매를 함유할 수 있다. 적절한 용매의 일부는 석유 나프타 또는 크실렌 같은 방향족 탄화수소, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤과 같은 케톤; 부틸 아세테이트 또는 헥실 아세테이트 같은 에스테르; 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 같은 글리콜 에테르 에스테르를 포함한다. 첨가되는 유기 용매의 양은 조성물의 VOC의 원하는 양 뿐만 아니라 원하는 고형분 수준에 의존한다.

본 발명은 또한 상기 조성물로부터의 피복이 경화시 향상된 내균열성을 갖는, 피복 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 방법은

액체 성분 및 고체 성분을 포함하는 매체와 유기 섬유를 접촉시키고;

상기 매체와 유기 섬유를 교반하여 상기 유기 섬유를 매체 중 분산된 미세펄프로 변형시키고;

상기 고체 성분을 상기 매체로부터 분리하여 슬러리를 형성하고;

상기 슬러리 또는 그 분획을 피복 조성물에 가하는 것을 포함한다.

바람직하다면, 상기 접촉 단계는

유기 섬유를 매체 중 액체 성분과 혼합하여 예비혼합물을 형성하고;

상기 예비혼합물이 첨가되기 전에 바람직하게는 마멸기 또는 분쇄기 같은 교반 장치 내에서 교반 상태를 유지하는 전술한 고체 성분에 상기 예비혼합물을 가하는 것을 포함한다.

바람직하다면, 전술한 슬러리 그 자체가 기질 상에 피복을 형성하도록 사용될 수도 있다.

본 발명은 또한 경화 시 상기 조성물로부터의 피복이 향상된 내균열성을 갖는, 피복 조성물의 또다른 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은

제1 수성 액체, 1종 이상의 제1 액체 중합체, 제1 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제1 액체 성분 및 제1 고체 성분을 포함하는 제1 매체와 제1 유기 섬유를 접촉시키고;

상기 제1 매체와 제1 유기 섬유를 교반하여 상기 제1 유기 섬유를 제1 매체 중 분산된 제1 미세펄프로 변형시키고;

제2 액체 성분 및 제2 고체 성분을 포함하는 제2 매체 및 제2 유기 섬유와 상기 제1 매체를 접촉시켜 배합물을 형성하고(여기에서 상기 제2 액체 성분은 1종 이상의 제2 액체 중합체 및 제2 수성 액체, 제2 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함함);

상기 배합물을 교반하여 제2 유기 섬유를 상기 배합물 중에 분산된 제2 미세펄프로 변형시키고;

상기 제1 및 제2 고체 성분을 상기 배합물로부터 분리하여 슬러리를 형성하고;

상기 슬러리 또는 그 분획을 분무가능한 피복 조성물의 결합재 성분에 가하는 것을 포함한다.

본 발명은 또한, 경화 시 상기 조성물로부터의 피복이 향상된 내균열성을 갖는, 피복 조성물을 제조하는 또다른 방법에 관한 것이다. 상기 방법은

제1 액체 중합체, 제1 수성 액체, 제1 유기 용매 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제1 액체 성분 및 제1 고체 성분을 포함하는 제1 매체와 제1 유기 섬유를 접촉시키고;

상기 제1 매체를 교반하여 상기 제1 유기 섬유를 제1 매체 중 분산된 제1 미세펄프로 변형시키고;

제1 미세펄프를 함유하는 상기 제1 액체 매체로부터 제1 고체 성분을 분리하고;

제2 액체 성분 및 제2 고체 성분을 포함하는 제2 매체 및 제2 유기 섬유와 상기 제1 매체를 접촉시켜 배합물을 형성하고 (여기에서 상기 제2 액체 성분은 1종 이상의 제2 액체 중합체 및 제2 수성 액체, 제2 유기 용매 또는 이들의 혼

합물을 포함함);

상기 배합물을 교반하여 제2 유기 섬유를 상기 배합물 중에 분산된 제2 미세펄프로 변형시키고;

상기 제2 고체 성분을 상기 배합물로부터 분리하여 슬러리를 형성하고;

상기 슬러리 또는 그 분획을 피복 조성물의 결합재 성분에 가하는 것을 포함한다.

바람직하다면, 상기 제1 유기 섬유, 상기 제1 고체 성분, 상기 제1 유기 용매 및 상기 제1 중합체는 각각 상기 제2 유기 섬유, 상기 제2 고체 성분, 상기 제2 유기 용매 및 상기 제2 중합체와 동일한 것일 수 있다. 전술한 접촉 단계 도중, 상기 제1 또는 제2 고체 성분은 상기 제1 및 제2 유기 섬유가 상기 제1 또는 제2 성분에 각각 첨가된 후에 첨가될 수 있는 것 또한 고려된다. 또한, 슬러리 중 미세펄프의 고형분 수준을 증가시키기 위해 전술한 교반 단계 도중 제1 또는 제2 유기 섬유의 부가적 양을 단계적으로 첨가하는 것도 본 발명에서 고려되는 범위 내에 있다. 본 발명자들은 유기 섬유를 액체 중합체의 존재 하에 단계적으로 미세펄프로 변형시킴으로써 도료 조성물의 금속용기-내 점도는 증가되는 한편 전단 하의 점도는 감소될 수 있음을 예기치 않게도 발견하였다. 따라서, 수득되는 피복 조성물은 조성물의 효율적인 도포를 여전히 허용하면서 안료 따위 성분의 보관 도중 침강이 감소되므로 매우 바람직하다.

본 발명은 또한 기질 상에 피복을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 피복 조성물은 가교 화학에 따라 2-팩 피복 조성물 또는 1-팩의 형태로 공급될 수 있다. 일반적으로, 15 마이크로미터 내지 75 마이크로미터 범위의 두께를 갖는 피복 조성물 층이 자동차 차체 또는 전자피복 초벌도료와 같은 예비피복된 층을 갖는 자동차 차체와 같은 기질 상에 적용된다. 상기 적용 단계는 분무, 정전기적 분무, 롤러 피복, 침지 또는 브러쉬에 의한 도포를 포함한다. 적용 후의 층을 전형적으 로 건조시켜 층으로부터 용매 함량을 감소시킨 다음, 주위 온도 내지 204℃ 범위의 온도에서 경화시킨다. 주위 조건 하의 경화는 약 30 분 내지 24 시간, 일반적으로 약 30 분 내지 4 시간 내에 일어나서 바람직한 피복 성질을 갖는 기질 상에 피복을 형성한다. 실제 경화 시간은 적용된 층의 두께, 경화 온도, 습도, 및 경화 속도를 촉진하기 위해 피복된 기질 위로 공기를 연속적으로 유동시키는 데 도움이 되는 팬(fan) 따위의 임의의 부가적 기계적 보조기구에 의존할 수 있는 것으로 이해된다. 조성물의 건조된 층은 2-팩 피복 조성물로서 조제되는 경우 50℃ 내지 160℃의 상승된 온도 범위에서 약 10 내지 60 분 동안 경화될 수 있다. 조성물의 건조 된 층은 1-팩 피복 조성물로서 조제되는 경우, 60℃ 내지 200℃의 상승된 온도 범위, 바람직하게는 80℃ 내지 160℃의 범위에서 약 10 내지 60 분 동안 경화될 수 있다. 실제 경화 온도는 피복 조성물에 사용된 촉매 및 그의 양, 경화되는 층의 두께 및 멜라민의 보호된 이소시아네이트 작용기, 실란 및/또는 에폭시 가교제에 따라 변할 것임이 이해된다. 전술한 경화 단계의 사용은 OEM (원 장치 제조, Original Equipment Manufacture) 조건 하에 특히 유용하다.

상기 피복 조성물은 안료, 중공 유리 비드, 강화 섬유 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 적절한 기질은 자동차 차체, 도로 표면, 벽, 목재, 시멘트 표면, 선박 표면; 코일 피복; 다리, 탑 같은 실외 구조물, 인쇄 회로 기판, 및 섬유유리 구조물을 포함한다.

본 발명자들은 피복 조성물에 본 발명의 미세펄프를 포함시킴으로써, 그러한 조성물의 층이 개선된 침하방지 성질, 내오염성, 플레이크 제어 또는 이들의 조합 을 나타낸다는 것을 발견하였다.

바람직하다면, 상기 미세펄프는 본 명세서에 참고문헌으로 도입되는 미국 특허 제 5,928,577 호, 5,472,649 호 및 3,933,954 호에 기재된 것들과 같은 분말 피복 조성물에 도입될 수 있다. 바람직하다면, 미세펄프의 수성 슬러리는 본 명세서에 참고문헌으로 도입되는 1996년 12월 18일에 출원된 바스프(BASF)의 출원 제 98/27141 호에 기재된 분말 슬러리에 도입될 수 있다.

본 발명자들은 본 발명의 미세펄프가 각종 중합체에서 강화 및 틱소트로프로서 사용하기 적절함을 예기치 않게 발견하였다. 시판되는 펄프가 폴리에스테르, 에폭시 및 아스팔트를 포함하는 각종 중합체에 보강재 및 틱소트로프로 사용될 수 있는 것으로 알려져 왔다. 대부분의 중합체에서 발연 실리카도 틱소트로프로 널리 사용되지만, 이는 예를 들면 발연 실리카로 충진된 수지의 결과적인 점도가 전단(예, 혼합)에 의해 또는 시간이 경과함에 따라 영구적으로 감소될 수 있는 등의 여러가지 단점을 갖는다. 펄프는 이러한 단점을 갖지 않고, 이는 발연 실리카를 약 10:1의 치환비로 대체할 수 있기 때문에 발연 실리카보다 실질적으로 훨씬 더 비용 효율적이다. 그러나, 기술적 장점 및 비용 효율에도 불구하고, 펄프는 보강재 및 틱소트로프로 상업적으로 사용되는 발연 실리카의 많은 부분을 대체하지 않았다. 주된 이유는 펄프는 너무 길고 너무 거칠으며, 대부분의 중합체에 그다지 잘 분산되지 않는 경향이 있다는 것이다. 섬유의 비교적 큰 크기 및 그 거침성으로 인하여, 수득되는 피복이 질감을 가진, 거친 마무리를 갖는 경향이 있다. 이러한 피복은 또한, 보다 긴 섬유가 필터 및 분무 총을 막히게 하는 경향이 있기 때문에 적용 하기 곤란하다. 이러한 시판 섬유는 또한 발연 실리카보다 수지로부터 더 분리되기 쉽다. 본 발명에 의해 제조된 미세펄프는 시판 펄프로써 관찰되는 전술한 결함을 예기치 않게도 모두 제거하며 실질적으로 더 효율적인 틱소트로프이다. 본 발명에 의해 제조된 미세펄프는 시판 펄프로써 관찰된 전술한 모든 결점을 예기치 않게도 제거해 준다. 그 결과, 본 발명의 미세펄프는 폴리에스테르 중합체, 에폭시, 폴리우레탄 및 아스팔트와 같은 중합체용 보강재 및 틱소트로프로서 사용될 수 있다. 하나의 적절

한 미세펄프는 듀퐁 사(DuPont Company, Wilmington, Delaware)에 의해 공급된 케블러(Kevlar ⑧) 펄프 머지(Merge) 1F543으로부터 제조된다.

실시예

중합체 1

반응기에 229.12 중량부의 크실렌을 넣고 138℃ 내지 142℃ 사이에서 환류하도록 가열하였다. 스티렌 73.64 중량부, 메틸 메타크릴레이트 98.19 중량부, 이소부틸 메타크릴레이트 220.93 중량부 및 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 98.19 중량부로 된 단량체 예비혼합물을, 75% 고형분 중량의 t-부틸 퍼옥시아세테이트 개시제 11.78 중량부 및 크실렌 49.10 중량부로 구성된 개시제 예비혼합물과 함께 3 시간에 걸쳐 상기 반응기에 동시에 공급하였다. 상기 공급이 완료되면, 75% 고형분 중량의 t-부틸 퍼옥시아세테이트 개시제 2.95 중량부 및 메틸 에틸 케톤 49.10 중량부로 구성된 또다른 예비혼합물을 1 시간에 걸쳐 상기 반응기 내에 공급하고 1 시간 동안 환류 하에 두었다. 다음, 수득되는 아크릴 중합체를 냉각시키고 충진하였 다.

중합체 2

반응기에, 크실렌 19.553 중량부, 펜타에리트리톨 93.582 중량부 및 벤조산 167.893 중량부를 넣고 약 190℃에서 환류하도록 가열하였다. 배치를 단계적으로 215℃까지 가열하고 산가가 총 배치에 대하여 최대 33이 될 때까지 두었다. 다음, 상기 배치를 80℃ 미만으로 냉각시켰다. 다음, 네오펜틸 글리콜 296.205 중량부, 이소프탈산 142.804 중량부, 프탈산 무수물 127.294 중량부, 아디프산 62.780 중량부 및 크실렌 15.261 중량부를 반응기에 가하고, 약 175℃에서 환류하도록 가열하였다. 다음, 상기 배치를 215℃까지 가열하고 3 내지 7의 산가가 도달될 때까지 물을 수거하였다. 수득되는 폴리에스테르 중합체를 80℃까지 냉각시키고 113.508 중량부의 에틸 아세테이트로 희석하였다.

중합체 3

반응기 내에 메틸 메타크릴레이트 116.411 중량부, n-부틸 메타크릴레이트 115.952 중량부 및 톨루엔 72.477 중량부를 넣었다. 배치를 113℃(235 ° F)에서 비등하도록 가열하고 20 분 동안 환류 시킨 다음 열을 중단하였다. 이어서, 2-머캅토에탄올 7.498 중량부를 반응기에 가한 다음 톨루엔 7.500 중량부를 가하였다. 공급 탱크(공급물 1) 내에, 메틸 메타크릴레이트 85.200 중량부 및 n-부틸 메타크릴레이트 85.629 중량부를 넣고 혼합하였다. 또다른 공급 탱크(공급물 2) 내에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 1.152 중량부 및 톨루엔 60.294 중량부를 넣었다. 상기 두 공급물을 동시에 반응기에 가하였으며, 공급물 1은 0.534 부/분의 속도로 320 분에 걸쳐 공급되었다. 환류를 유지하기 위해 필요에 따라 열을 가하였다. 공급물 2의 일부(19.90%)는 200 분 동안 첨가되었고, 71.60%는 이어지는 140 분 동안, 및 남은 8.5%는 340 분의 연속적 공급 후 한꺼번에 첨가되었다. 공급물 1 탱크를 즉시 4.000 부의 톨루엔으로 헹구고, 상기 헹굼액을 반응기에 공급하였다. 다음, 공급물 2 탱크를 3.000 부의 톨루엔으로 헹구고 상기 헹굼액을 반응기로 공급한 다음 10 분 동안 환류 하에 두었다. 이어서, 톨루엔 207.414 중량부를 반응기에 가하고, 수분 함량이 250 ppm이 될 때까지 비등 및 환류, 및 톨루엔/물 공증류시켰다. 바이엘 사(Bayer Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania)에 의해 공급된 데스모두르(Desmodur ⑧) N75 BA/X 이소시아네이트(63.784 중량부)를 상기 반응기에 가능한 한 신속하게 가한 다음 5.000 중량부의 톨루엔을 가하였다. 톨루엔 1.000 중량부와 디부틸 주석 디라우레이트 0.088 중량부의 예비혼합물을 가한 다음 1.000 중량부의 톨루엔을 가하였다. 배치를 117℃(243 ° F)에서 30 분 동안 환류시키고 102℃(216 ° F)까지 식혔다. 다음, 암모니아 3.251 중량부를 1.5 시간에 걸쳐 상기 배치에 가하고, 반응기 내의 압력을 68 KPa (10 psig) 내지 103 KPa (15 psig) 사이에서 및 배치 온도를 102℃(216 ° F)로 유지시켰다. 1.5 시간의 암모니아화 시간 후, 배치를 1 시간 동안 환류시킨 다음 49℃(120 ° F)로 냉각시키고 여과하여 중합체를 제조하였다.

슬러리 1

금속제 용기에 59.6% 중량 고형분을 갖는 147.99 g의 중합체 1, 293.01 g의 메틸 아밀 케톤 및 100℃에서 1 시간 동안 건조시킨 9.00 g의 케블러(Kevlar ⑧) 펄프 1F543(DuPont Company, Wilmington, Delaware에 의해 공급된)을 함께 가하고 손으로 흔들어 2.00 중량% 고형분의 케블러 예비혼합물(총 중량 고형분 21.60%)을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 고속 분산기(HSD) 상에서 고속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태인 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 구성된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기(Union Process, Akron, Ohio로부터 공급된)를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 27.9 마이크로미터(1.1 mils) 미만이었다.

슬러리 2

금속제 용기에, 59.6 중량%의 고형분을 갖는 145.42 g의 중합체 1, 287.93 g의 메틸 아밀 케톤 및 100℃에서 1 시간 동안 건조시킨 16.65 g의 케블러 펄프 1F543 (DuPont Company, Wilmington, Delaware에 의해 공급된)을 함께 가하고, 손으로 흔들어 3.70% 중량 고형분의 케블러 예비혼합물(총 중량 고형분 22.96%)을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 고속 분산기(HSD) 상에서 고속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태인 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 구성된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 101.6 마이크로미터(4.0 mils)를 초과하였다.

슬러리 3

금속제 용기에, 7087.50 g의 메틸 아밀 케톤 및 100℃에서 1 시간 동안 건조시킨 412.50 g의 케블러 펄프 1F543을 공기 믹서 상에서 함께 혼합하여 5.50% 중량 고형분의 케블러 예비혼합물을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 고속 분산기(HSD) 상에서 고속(750 rpm)으로 5 분 동안 더 혼합하였다. 27240 g의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 구성된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '1S' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 3000 g의 슬러리를 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 분쇄기 내에 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도 기록은 25.4 마이크로미터(1.0 mils) 이하였다. 중량 고형분 백분율은 3.10 내지 3.16 g 사이의 슬러리를 알루미늄 접시에 가한 다음 메틸 아밀 케톤으로 희석함으로써 슬러리에 대하여 3번 반복으로 수행되었다. 시료/용매가 담긴 알루미늄 접시를 서서히 돌려 알루미늄 접시의 바닥을 균일하게 피복하였다. 상기 시료를 높은 온도(110℃±10℃)에서 60 분 동안 가열하여 휘발성 물질을 증발시켰다. 수득되는 최종 견본 중량을 평균하고, 중량 고형분 백분율을 계산 하였다. 슬러리의 최종 평균 % 중량 고형분은 6.60%였다. 상기 % 중량 고형분은 메틸 아밀 케톤과 함께 이론적 % 중량 고형분 5.50%로 다시 재조정되었다.

슬러리 4

금속제 용기에, 59.6% 중량 고형분을 갖는 1090.17 g의 중합체 1, 1019.38 g의 메틸 아밀 케톤 및 1205.45 g의 슬러리 3을 공기 믹서 상에서 중간 속도로 혼합하여 2.00% 중량 고형분의 케블러 배합물(총 중량 고형분 21.60%)을 수득하였다. 배합물의 반은 따로 두었다. 1816 g의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 0 마이크로미터였다.

슬러리 5

금속제 용기에서, 59.6% 중량 고형분을 갖는 1078.37 g의 중합체 1, 13.72 g의 메틸 아밀 케톤, 및 2244.91 g의 슬러리 3을 공기 믹서 상에서 중간 속도로 혼합하여 3.70 중량% 고형분의 케블러 배합물(총 중량 고형분 22.96%)을 수득하였다. 배합물의 반은 따로 두었다. 1816 g의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 0 마이크로미터였다.

슬러리 6

금속제 용기에, 85.00% 중량 고형분을 갖는 6352.71 g의 중합체 2, 7340.57 g의 메틸 아밀 케톤, 55.00% 중량 고형분을 갖는 516.73 g의 중합체 3 및 100℃에서 1 시간 동안 건조시킨 290.00 g의 케블러 펄프 1F543을 공기 믹서를 이용하여 중간 속도로 함께 혼합하여 2.00% 중량 고형분의 케블러 예비혼합물을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태의 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 360 lbs의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '10S' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 185 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 분쇄기 내에 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 유리 상에 254 마이크로미터(10 mils) 드로다운(drawdown) 시에, 거칠지만 균일한 질감이 있었다.

슬러리 7

금속 용기에, 2835.00 g의 8685S 임론(Imron) 5000 (R) 환원제 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 165.00 g의 케블러 펄프 1F543을 함께 가하고, 손으로 흔들어 5.50% 중량 고형분의 케블러 예비혼합물을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상 에서 고속(750 rpm)으로 5 분 동안 더 혼합하였다. 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체로 된 고체 성분 27240 g을 함유하는 유니온 프로세스 '1S' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 72 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 분쇄기 내에 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 유리 상에 254 마이크로미터(10 mils) 드로다운(drawdown) 시에, 거칠지만 균일한 질감이 있었다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 분산액에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 6.88이었고, 이는 8685S 임론 5000 (R) 환원제를 이용하여 5.50%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 8

금속제 용기에, 425.25 g의 메틸 아밀 케톤, 및 100°C에서 2 시간 동안 건조시킨 엔지니어링 화이버즈 테크놀로지(Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut)에 의해 공급된 24.75 g의 셀라니즈 벡트란(Celanese Vectran (R)) HS 펄프 EFT1063-178을 함께 가하고 손으로 흔들어 5.50% 중량 고형분의 벡스트란 예비혼합물을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고속(750 rpm)으로 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 500 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 96 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 78.7 마이크로미터(3.1 mils) 이하였다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 6.62였고, 이는 메틸 아밀 케톤을 이용하여 5.50%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 9

1 쿼트 들이 금속제 용기에, 425.25 g의 메틸 아밀 케톤 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 스털링(Sterling) 아크릴릭 펄프 CFF(Sterling Fibers Inc., Pace, Florida에 의해 공급된)를 함께 가하고 손으로 흔들어 5.50% 중량 고형분의 스털링 예비혼합물을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고속(750 rpm)으로 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 500 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 96 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 76.2 마이크로미터(3.0 mils) 이하였다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 6.23였고, 이는 메틸 아밀 케톤을 이용하여 5.50%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 10

금속제 용기에, 425.25 g의 메틸 아밀 케톤 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 24.75 g의 나일론 솜털(DuPont Company, Wilmington, Delaware에 의해 공급된 1.5 dpf, 50/1000의 N6,6 나일론)을 함께 가하고, 손으로 흔들어 5.50% 중량 고형분 나일론 예비혼합물을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고속(750 rpm)으로 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 500 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 96 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 53.3 (2.1 mils) 내지 55.9 마이크로미터 (2.2 mils) 사이였다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 5.93이었고, 이는 메틸 아밀 케톤을 이용하여 5.50%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 11

금속제 용기에, 147.99 g의 중합체 1, 293.01 g의 메틸 아밀 케톤, 및 100°C에서 2 시간 동안 건조시킨 엔지니어링 화이버즈 테크놀로지(Engineering Fibers Technology, Shelton, Connecticut)에 의해 공급된 9.00 g의 셀라니즈 벡트란 HS 펄프 EFT1063-178을 함께 가하고 손으로 흔들어 2.00% 중량 고형분의 벡트란 예비혼합물(총 중량 고형분 21.60%)을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고 속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태인 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm(1/8 인치)의 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 500 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 96 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 20.3 마이크로미터 (0.8 mils) 이하였다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균

백분율 중량 고형분은 23.62였고, 이는 메틸 아밀 케톤을 이용하여 21.60%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 12

금속제 용기에, 147.99 g의 중합체 1, 293.01 g의 메틸 아밀 케톤 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 9.00 g의 스털링(Sterling) 아크릴릭 펄프 CFF(Sterling Fibers Inc., Pace, Florida에 의해 공급된)를 함께 가하고 손으로 흔들어 2.00% 중량 고형분의 스털링 예비혼합물(총 중량 고형분 21.60%)을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태인 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 500 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반 하여 96 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 0 마이크로미터였다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 23.62였고, 이는 메틸 아밀 케톤을 이용하여 21.60%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 13

금속제 용기에, 147.99 g의 중합체 1, 293.01 g의 메틸 아밀 케톤 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 나일론 솜털(DuPont Company, Wilmington, Delaware에 의해 공급된 1.5 dpf, 50/1000의 N6,6 나일론)을 함께 가하고, 손으로 흔들어 2.00% 중량 고형분 나일론 예비혼합물(총 중량 고형분 21.60%)을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 HSD 상에서 고속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태인 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 1816 g의 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체로 된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 350 g의 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 500 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 96 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 71.1 마이크로미터 (2.8 mils) 이하였다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 23.66이었고, 이는 메틸 아밀 케톤을 이용하여 21.60%의 이론적 % 중량 고형분으로 다시 조절되었다.

슬러리 14

금속제 용기에서, 166.25 g의 n-부탄올, 166.25 g의 메틸 i-부틸 케톤 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 17.50 g의 케블러 펄프 1F543을 함께 혼합하였다. 1816 g의 3.175 mm (1/8 인치) 강철 환 매체로 구성된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '01' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 약 300 g의 슬러리를 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 350 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 24 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 고형분 중량 백분율은 앞의 슬러리 3에서 기재된 방법에 의해 슬러리에 대하여 3회 반복 실시되었다. 최종 평균 백분율 중량 고형분은 5%였다.

슬러리 15

금속 용기에, 59.6% 중량 고형분을 가진 2792.57 g의 중합체 1, 5869.27 g의 메틸 아밀 케톤, 및 100°C에서 1 시간 동안 건조시킨 138.16 g의 케블러 펄프 1F543(DuPont Company, Wilmington, Delaware에 의해 공급된)을 함께 가하고, 공기 믹서 상에서 혼합하여 1.57% 중량 고형분의 케블러 예비혼합물(총 중량 고형분 20.48%)을 수득하였다. 상기 예비혼합물을 고속 분산기(HSD) 상에서 고속(750 rpm)으로, 상기 예비혼합물이 자유롭지만 여전히 덩어리 상태인 밀도를 가질 때까지 5 분 동안 더 혼합하였다. 0.32 cm (1/8 인치) 강철 환 매체 163.3 kg(360 lbs)로 구성된 고체 성분을 함유하는 유니온 프로세스 '10S' 마멸기를 가동시켰다. 마멸기 재킷에 냉각수를 켜고, 예비혼합물을 상기 마멸기 내에 붓고 스핀들 속도를 185 rpm으로 조절하였다. 혼합물을 교반하여 24 시간 동안 마멸시킨 다음, 강철 환이 분쇄기 내에 남도록 메쉬 체를 통해 배출시켰다. 수득되는 슬러리의 분말도는 10.2 마이크로미터(0.4 mils) 이하였다.

결합재 성분 A

결합재 성분은 93.53 g의 에틸 아세테이트, 85.06 g의 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 33.39 g의 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐) 세바세이트 (Ciba Specialty Chemicals에 의해 공급된 Tinuvin (R) 292), 플루오로지방족 중합체 에스테르의 50.01% 용액(3M Corporation에 의해 공급된 Fluorad (R) FC-430) 0.22 g, 디부틸 주석 디라우레이트의 2.00% 용액 16.76 g, 및 85.00% 중량 고형분을 갖는 1621.04 g의 중합체 2 를 공기 믹서를 이용하여 함께 혼합함으로써 제조되었다.

결합재 성분 B

결합재 성분은 1665.34 g의 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 228.79 g의 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐) 세바세이트 (Ciba Specialty Chemicals에 의해 공급된 Tinuvin (R) 292), 228.79 g의 2(2'-히드록시-3,5'-디-ter-아밀페닐) 벤조트리아졸 (Ciba Specialty Chemicals에 의해 공급된 Tinuvin (R) 328), 플루오로지방족 중합체 에스테르의 50.01% 용액(3M Corporation에 의해 공급된 Fluorad (R) FC-430) 2.42 g, 디부틸 주석 디라우레이트의 2.00% 용액 163.32 g, 및 85.00% 중량 고형분을 갖는 14539.42 g의 중합체 2 및 에틸 아세테이트 1771.92 g을 공기 믹서를 이용하여 함께 혼합함으로써 제조되었다.

결합재 성분 C

결합재 성분은 2109.53 g의 슬러리 6, 158.79 g의 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 94.17 g의 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐) 세바세이트 (Ciba Specialty Chemicals에 의해 공급된 Tinuvin (R) 292), 94.17 g의 2(2'-히드록시-3,5'-디-ter-아밀페닐) 벤조트리아졸 (Ciba Specialty Chemicals에 의해 공급된 Tinuvin (R) 328), 플루오로지방족 중합체 에스테르의 50.01% 용액(3M Corporation에 의해 공급된 Fluorad (R) FC-430) 1.00 g, 디부틸 주석 디라우레이트의 2.00% 용액 67.22 g, 및 85.00% 중량 고형분을 갖는 4962.16 g의 중합체 2, 및 168.97 g의 에틸 아세테이트를 공기 믹서를 이용하여 함께 혼합함으로써 제조되었다.

하도 조성물

다음 성분을 중간정도의 교반 하에 다음 순서로 첨가하였다. 모든 양은 그램이다:

성분	양	공급원
분지쇄 아크릴 수지 *	122.72	
사이멜(Cymel (R)) 1168 멜라민	153.45	사이텍 인더스트리즈 (Cytec Industries)
수지		
나큐어(Nacure (R)) XP-221	10.43	킹 인더스트리즈 (King Industries)
폴리에스테르 수지 **	99.30	
메타큐어(Metacure (R)) T-1 촉매	18.57	에어 프러덕츠 (Air Products)
유동조절제, 안정화제, 유동 첨가제 및 안료를 포함하는 표준 시판 첨가제 패키지 ***	463.33	
계	777.78	
이론적 결합재 고형분 : 50.7% 이론적 비-휘발성 고형분 : 63.3%		
* 미국 특허 제 5244959 호의 컬럼 13 및 14에 기재된 실시예 3에 근거함. ** 미국 특허 제 4442269 호의 컬럼 6에 기재된 실시예 4에 근거함 *** 상기 도료용 초벌 안료는 안료 비율 1.24/1.37/1.00 및 안료/결합재 비율 0.27의 페린도 마룬(Perrindo Maroon) R-6436 (Bayer Corporation), 러셋(Russet) 459Z/MND 및 슈퍼 카파(Super Copper) 359Z/MND (둘 다 Englehard Minerals and Chemicals로부터 시판)이었다.		

초벌도료의 성능

실시예 1 (대조)

600 g의 615S 바리프라임(Variprime (R)) 자가-에칭 초벌도료와 400 g의 616S 컨버터(둘 다 DuPont Company, Wilmington, Delaware로부터 공급)를 함께 혼합하여 초벌도료를 제조하였다.

실시예 2

실시예 1의 초벌도료를 17.50 g의 슬러리 3과 혼합하여 실시예 2를 제조하였다.

실시예 3 (대조)

954.40 g의 4004S 울트라 프로덕티브(Ultra Productive) 2K 초벌도료-충진재 (회색), 85.31 g의 1085S 크로마시스템 (ChromaSystem (R)) 중온(Mid-Temp) 환원제, 및 143.30 g의 4075S 울트라 프로덕티브 중온 활성화제(모두 DuPont Company, Wilmington, Delaware로부터 공급)를 함께 혼합하여 2-팩 초벌도료를 제조하였다.

실시예 4

954.40 g의 4004S 울트라 프로덕티브 2K 초벌도료-충진재(회색), 90.27 g의 슬러리 3 및 143.30 g의 4075S 울트라 프로덕티브 중온 활성화제를 함께 혼합하여 2-팩 초벌도료를 제조하였다.

시험 패널의 제조

크로마베이스(ChromaBase (R)) 하도 색상 코드 B8713K 올터네이트(Alternate) A를 제조하고 7175S 중온 크로마시스템(ChromaSystem (R)) 베이스메이커(Basemaker (R))로 1:1 부피로 환원시켰다. 2 세트의 차가운 말아진 강철 패널(세트 1 및 세트 2)를 노턴(Norton) 80-D 사포로 문지르고 듀퐁 3900S 퍼스트 클린(First Klean ™)으로 2회 세척하였다. 패널 1 세트(대조)를 실시예 1에 이어 실시예 3(대조)으로 피복하였다. 패널 2 세트를 실시예 2에 이어 실시예 4로 피복하였다. 다음, 전술한 크로마베이스 하도에 이어 크로마클리어(ChromaClear (R)) 멀티-V-7500S를 상기 패널에 도포하였다(모든 층은 ChromaSystem ™ Tech Manual의 지시에 따라 도포됨). 상기 패널을 140 °F에서 30 분 동안 구운 다음 25℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 풍건하였다. 전술한 모든 성분은 듀퐁사(DuPont Company, Wilmington, Delaware)로부터 공급되었다.

자갈측정기(Gravelometer) 시험

피복된 패널을, 패널과 돌을 균열 전 최소 2 시간 동안 냉동기에 보관하면서 55도 패널 각을 사용하여 ASTM-D-3170-87 하에 내균열성에 대하여 시험하였다. 패널 1 및 2의 한 세트는, 60℃(140 °F)에서 30 분 동안의 소부(bake)에 이어 추가의 7일 동안 풍건한 다음 (풍건 후), 1 파인트 및 3 파인트의 돌로 시험하였다. 패널 1 및 2의 두번째 세트는 60℃(140 °F)에서 30 분 동안의 소부에 이어 추가의 7일 동안 풍건한 다음 100% 상대습도의 습기 캐비닛(ASTM-D-2247-99)에 96 시간 동안 둔 후 1 파인트 및 3 파인트의 돌로 시험하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다:

[표 1]

초벌도료	풍건 후		습기 노출 후	
	1 파인트	3 파인트	1 파인트	3 파인트
패널 1 (대조)	6	5-	5+	5+
패널 2	7	6	7	7

표 1은 본 발명의 슬러리가 초벌도료에 존재하는 것이 수득되는 피복의 내균열성을 향상시킨다는 것을 분명하게 보여준다.

투명도료의 성능

실시예 5 (대조)

714.0 g의 V-7500S 크로마클리어(ChromaClear (R)) V-시리즈 멀티-유즈와 194.5 g의 V-7575S 패널 활성화제-환원제를 함께 혼합하여 투명 피복 조성물을 제 조하였다.

실시예 6

실시예 5의 조성물을 47.1 g의 슬러리 3과 혼합하여 실시예 6을 제조하였다.

시험 패널의 제조

크로마프러미에(ChromaPremier (R)) 하도 색상 코드 B8713F 올터네이트(Alternate) A를 제조하고 7175S 중온 크로마시스템(ChromaSystem (R)) 베이스메이커(Basemaker (R))로 1:1 부피로 환원시켰다. 차가운 말아진 강철 패널을 노턴(Norton) 80-D 사포로 문지르고 듀퐁 3900S 퍼스트 클린(First Klean ™)으로 2회 세척하였다. 상기 패널들을 615S 배리프라임(Variprime (R)) 자가-에칭 초벌도료 및 4004S 울트라 프로덕티브 2K 초벌도료-충진재(회색)로 피복한 다음 전술한 크로마프러미에 하도에 이어 실시예 5 및 6의 투명피복으로 상도하였다(모든 층은 ChromaSystem ™ Tech Manual의 지시에 따라 도포됨). 상기 패널을 60℃(140 ° F)에서 30 분 동안 구운 다음 25℃ 및 50% 상대 습도에서 7일 동안 더 풍건하였다. 전술한 모든 성분은 듀퐁사(DuPont Company, Wilmington, Delaware)로부터 공급되었다.

자갈측정기(Gravelometer) 시험

실시예들을 전술한 자갈측정기 시험을 이용하여 내균열성에 대하여 시험하였 다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다:

[표 2]

투명도료	풍건 후 (1 파인트/3 파인트)	습기 노출 후 (1 파인트/3 파인트)
실시예 5 (대조)	3/2	0/0
실시예 6	4/4	4/4

표 2는 본 발명의 슬러리가 투명 도료 조성물에 존재하는 것이 수득되는 피복의 내균열성을 극적으로 향상시킨다는 것을 분명하게 보여준다.

광택 및 상 분별능(DOI)

실시예 5 및 6의 투명피복된 패널을 또한 그 광택(BYK-Gardner 광택측정기를 이용) 및 DOI(Dorigon II 측정기를 이용)에 대하여 시험하였다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다:

[표 3]

투명피복	20 ° 광택	60 ° 광택	DOI
실시예 5 (대조)	87.1	92.9	97.6
실시예 6	88.2	93.2	98.2

표 3은 투명 피복 조성물에 본 발명의 슬러리가 존재하는 것이 수득되는 피복의 내균열성은 극적으로 향상시키면서 광택 및 DOI에는 실질적으로 영향을 주지 않음을 분명하게 나타낸다.

피복 경도

ACT에 의해 공급된 전자피복된 무광택 강철 패널(패널은 매우 미세한 3M ScotchBrite 패드로 문지르고 종이 타월을 이용하여 DuPont 3001S Final Klean ™ 으로 세척하였다)을 실시예 5 및 6으로, V-7500S 크로마클리어(ChromaClear (R)) V-시리즈 멀티-유즈(Multi-Use)를 위한 크로마시스템(ChromaSystem ™) 테크 매뉴얼(Tech Manual)의 지시에 따라 투명피복하고, 피셔스코프(Fischerscope) H100 미세-경도 시험(사용되는 순환에 의해 시험되는 Knoop 경도는 ASTM D 1474 및 Ford 실험실 시험법 BI 112-02와 유사함)을 이용하여 그 경도를 시험하였다. 결과를 하기 표 4에 나타낸다:

[표 4]

투명피복	경도 (N/mm ^{2} 으로 보정)	% 상대적 탄성 회복율
실시예 5 (대조)	65	22.76
실시예 6	118	35.50

표 4는 투명 피복 조성물에 본 발명의 슬러리가 존재하는 것은 피복 경도를 향상시킬 뿐 아니라 향상된 탄성 회복을 나타냄을 명백하게 보여준다.

피복 내긁힘성

ACT에 의해 공급된 전자피복된 무광택 강철 패널(패널은 매우 미세한 3M ScotchBrite 패드로 문지르고 종이 타월을 이용하여 DuPont 3001S Final Klean ™ 으로 세척하였다)을 실시예 5 및 6으로, V-7500S 크로마클리어(ChromaClear ®) V-시리즈 멀티-유즈(Multi-Use)를 위한 크로마시스템(ChromaSystem ™) 테크 매뉴얼(Tech Manual)의 지시에 따라 투명피복하고, 나노-스크래치(Nano-Scratch) 시험기(CSEM Instruments SA, Switzerland의 제품인 CSEM Nano-Scratch Tester ®) 상에서 그 내긁힘성에 대하여 시험하였다. 적용된 전-스캔(pre-scan) 및 후-스캔(post-scan) 힘은 0.1 밀리뉴턴(mN)이었다. 긁힘 속도는 3 mm/분이었고 부하 속도는 40 mN/min이었다. 인덴터(indentor) 말단은 2 μm 직경을 갖는 다이아몬드 록웰-형(Rockwell-type)이었다. 내가소성은 5 mN 적용된 표준의 힘에서 평가되었다. 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

[표 5]

투명피복	내균열성 (mN)	내가소성 (mN/μm)
실시예 5 (대조)	10.70	7.030
실시예 6	10.41	10.495

표 5는 투명 피복 조성물에 본 발명의 슬러리가 존재하는 것은 내가소성을 향상시킴으로써 상기 피복을 변형 후 더욱 회복의 여지가 있도록 해준다는 것을 분명히 보여준다.

피복 외관 시험

실시예 7 (대조)

9486.72 g의 506H 녹색 고 강도 L/F M/M 색조(Tint), 966.84 g의 513H 마젠타 고 강도 L/F M/M 색조, 2191.50 g의 522H 엑스트라 코어스(Extra Coarse) 알루미늄 M/M 색조 및 2918.09 g의 504H 청색 고 강도 L/F M/M 색조를 혼합하고 공기 믹서 상에서 배합함으로써 복합 녹색 금속성 색조를 제조하였다. 128.56 g의 결합 재 성분 A, 1285.26 g의 결합재 성분 B, 933.39 g의 전술한 복합 녹색 금속 색조, 및 152.79 g의 8685S 임론(Imron ®) 5000 환원제를 공기 믹서 상에서 함께 혼합하여 실시예 7의 도료를 제조하였다. 분무를 위해 371.60 g의 실시예 7을 128.40 g의 193S 임론 5000 활성화제와 혼합하고, 듀퐁 OEM/선박 마무리 기술적 매뉴얼의 지시에 따라 시험 패널(알루미늄 패널은 매우 미세한 3M ScotchBrite 패드로 문지르고 DuPont 3900S First Klean ™ 으로 2회 세척하였음) 상에 공기 분무하였다. 여기에 나열된 품목들은 듀퐁 사(DuPont Company, Wilmington, Delaware)로부터 공급되었다.

실시예 8

1414.05 g의 결합재 성분 C, 실시예 7에 전술한 924.64 g의 복합 녹색 금속성 색조, 및 161.31 g의 8685S 임론 5000 환원제를 공기 믹서 상에서 함께 혼합하여 실시예 8의 도료를 제조하였다. 분무를 위해 370.44 g의 실시예 8을 129.57 g의 193S 임론 5000 활성화제와 혼합하고, 듀퐁 OEM/선박 마무리 기술적 매뉴얼의 지시에 따라 시험 패널(알루미늄 패널은 매우 미세한 3M ScotchBrite 패드로 문지르고 DuPont 3900S First Klean ™ 으로 2회 세척하였음)

상에 공기 분무하였다. 여기에 나열된 품목들은 듀퐁 사(DuPont Company, Wilmington, Delaware)로부터 공급되었다.

내오염성

실시예 7 및 8로부터의 시험 패널을 0 내지 3의 등급 기준(0 = 얼룩이 관찰 되지 않음, 1 = 약간의 얼룩이 관찰됨, 2 = 중간 정도의 얼룩이 관찰됨, 3 = 심한 얼룩이 관찰됨)으로 그 내오염성에 대하여 분석하였다. 결과를 하기 표 6에 나타낸다.

[표 6]

도료	오염 등급
실시예 7 (대조)	3
실시예 8	1

표 6은 도료에 본 발명의 슬러리가 존재하는 것이 결과되는 피복의 내오염성을 극적으로 향상시킴을 분명하게 보여준다.

피복 외관, 플랍(flop), 광택 및 DOI

실시예 7 및 8로부터의 시험 패널을 듀퐁 사(Wilmington, Delaware)에 의해 공급된 금속성 절대 색상계(Metallic Absolute Colorimeter)를 이용하여 3 개의 상이한 각에서 그 명도 값에 대하여 분석하였다. 결과를 하기 표 7에 나타낸다:

[표 7]

도료	니어 스펙(Near Spec) L	플랫(Flat) L	하이(High) L
실시예 7 (대조)	25.70	19.16	13.75
실시예 8	46.49	25.53	13.62

실시예 7 및 8로부터의 시험 패널을 듀퐁 사(Wilmington, Delaware)에 의해 공급된 금속성 절대 색상계(Metallic Absolute Colorimeter)를 이용하여 그 플랍 기록에 대하여 분석하였다. 결과를 하기 표 8에 나타낸다 (플랍 기록이 높을수록 금속성 도료의 플랍이 더 좋은 것이다):

[표 8]

도료	플랍(Flop)
실시예 7 (대조)	3.32
실시예 8	7.96

실시예 7 및 8로부터의 시험 패널을 BYK-가드너(Gardner) 광택측정기를 이용하여 그 광택에 대하여, 및 도리건(Dorigon) II 측정기를 이용하여 그 DOI에 대하여 분석하였다. 결과를 하기 표 9에 나타낸다(기록된 값이 높을수록, 금속성 도료의 광택 및 DOI가 더 좋은 것이다):

[표 9]

도료	20 ° 광택	60 ° 광택	DOI
실시예 7 (대조)	67.7	89.7	65.9
실시예 8	75.6	93.1	78.7

실시예 7 및 8로부터의 시험 패널을 BYK-가드너 파동 스캔(BYK-Gardner Wave Scan) 측정기를 이용하여 피복 상에 관찰되는 웨이브 정도에 대하여 분석하였다. 결과를 하기 표 10에 나타낸다(기록된 값이 낮을수록, 도료의 유동 및 외관이 더 좋은 것이다):

[표 10]

도료	장파	단파
실시예 7 (대조)	10.3	28.1
실시예 8	13.2	23.5

표 6에서 10으로부터 알 수 있듯이, 색상 기록은 본 발명의 슬러리를 함유하는 1 단계 도료의 금속성 플레이크 억제의 개선을 기기적으로 나타낸다. 광택 및 DOI는 슬러리의 첨가에 의해 손상되지 않았다. 또한, 웨이브스캔(WaveScan) 단파 기록은 슬러리를 함유하는 1 단계 도료의 경우 낮게 유지되어, 양호한 유동 및 외관을 나타내었다.

피복 내마모성

실시예 9 (대조)

114.71 g의 573H 임론 5000 결합재, 54.60 g의 574H 임론 5000 금속성 결합재, 0.16 g의 506H 녹색 고강도 L/F M/M 색조, 1.66 g의 515H 황색 산화물 고 강도 L/F M/M 색조, 4.38 g의 501H 검정 고 강도 (LS) L/F M/M 색조, 및 624.48 g의 516H 백색 고 고형분 L/F M/M 색조를 공기 믹서 상에서 배합하여 (상기 성분들은 듀퐁사(Wilmington, Delaware)로부터 시판됨) 백색의 1 단계 도료를 제조하였다. 활성화된 실시예 9 (대조) 도료는 223.64 g의 전술한 백색 1 단계 도료, 17.38 g의 8685S 임론 5000 환원제 및 58.98 g의 193S 임론 5000 활성화제를 배합하고 흔든 다음 테이버(Taber) 마모 시험 패널(견본 플레이트, Taber Catalog No. S-16, Testing Machines, Inc., 400 Bay View Ave., Amityville, NY)에 대한 듀퐁 OEM/선박 마무리 기술적 매뉴얼의 지시에 따라 공기 분무하여 제조하였다.

실시예 10

활성화된 실시예 10은 222.88 g의 상기 실시예 9에 기재된 백색 1 단계 도료, 18.34 g의 슬러리 7, 및 58.78 g의 193S 임론 5000 활성화제를 배합하고 흔든 다음 테이버(Taber) 마모 시험 패널(견본 플레이트, Taber Catalog No. S-16, Testing Machines, Inc., 400 Bay View Ave., Amityville, NY)에 대한 듀퐁 OEM/선 박 마무리 기술적 매뉴얼의 지시에 따라 공기 분무하여 제조하였다.

실시예 9 및 10의 도료로 피복된 시험 패널에 대하여 테이버(Tabor) 모델 503 마모기 지침 매뉴얼에 따라 테이버 내마모성 시험을 실시하였다. 중량 손실이 적을수록, 내마모성은 더 클 것이다. CS-10 캘리브레이즈 휠(Calibrase Wheel)(Taber Catalog No. Calibrase Wheel CS-10, Testing Machines, Inc., 400 Bay View Ave. Amityville, NY)을 갖는 500 g 시험 중량을 이용하여, 여러 순환회수에서의 중량 손실 백분율을 하기 표 11에 나타낸다.

[표 11]

테이버 순환회수	% 중량 손실	
	실시예 9 (대조)	실시예 10
500	0.03	0.03
1000	0.07	0.05
1500	0.10	0.08
2000	0.13	0.10
2500	0.16	0.13
3000	0.19	0.16
3500	0.20	0.18
4000	0.25	0.21

표 11은 도료 중에 본 발명의 슬러리가 존재하는 것이 수득되는 피복의 내마모성에 향상을 나타낸다는 것을 분명하게 보여준다.

실시예 11

다음 성분을 중간 정도의 교반 하에 혼합하였다. 모든 성분이 첨가된 후, 도료를 2 시간 동안 더 교반하였다.

성분	도료 A (비교) 미세펄프 불포함	도료 B 0.54% 미세펄프
하도 조성물	260.0	260.0
슬러리 14	0.0	31.1
n-부탄올	15.5	0.0
메틸 i-부탄올 케톤	15.5	0.0
계	291.0	291.1
이론적 비-휘발성 고형분 = 55.75%		

도료 A 및 B의 층을, 표준의 담적색 용매 함유-상용성 멜라민/폴리에스테르 초벌도료 표면처리제로 미리 피복된 차 가운-말린 강철 패널에 적용하였다. 각 도료 층을 통상의 공기-분무된 수동 적용에 의해 시험 패널에 적용하여 28 미크론 내지 33 미크론 (1.1 mil 내지 1.3 mil) 하도의 필름 구조를 형성하고, 6 분 동안 급증발시킨 다음, 시판되는 1-성분 에나멜 투명피복(DuPont-Herberts Automotive Systems로부터 Gen IV ™ 투명 피복으로 시판)으로 투명 피복하였다. 투명-피복된 패널을 전기 오븐 중 141℃(285 ° F)에서 30 분 동안 소부하여 하도의 제1 피복을 형성하였다.

전술한 단계에서 제조된 시험 패널을 도료 A 및 B로 다시 한 번 피복하였다. 새로운 도료 층을 동일한 통상의 공기-분무된 수동 적용에 의해 25 미크론 내지 33 미크론(1.0 mil 내지 1.3 mil) 하도에 적용하였다. 패널을 6 분 동안 급증발시키고, 시판되는 1-성분 에나멜 투명피복(DuPont-Herberts Automotive Systems로부터 Gen IV ™ 투명 피복으로 시판)으로 다시 투명 피복하였다. 패널을 전기 오븐 중 141℃(285 ° F)에서 30 분 동안 소부하였다.

피복된 패널을 자동차 기술자 협회(Society of Automotive Engineers) 명세 SAE J400에 개요된 표준 방법에 따라 내균열성에 대하여 측정하였다. 시험은 실온에서 2 파인트의 표준 자갈을 가지고 수평에 대하여 45도의 패널 각에서 수행되었다. 내균열성 결과는 A) 2 mm보다 크고, B) 하도의 두 층을 모두 제거하여 담적색의 초벌도료 표면 층을 나타내도록 충분히 깊은 균열의 수를 계수함으로써 분석되었다.

피복된 패널을 또한 오토스펙사(Autospec, Inc. Ann Arbor, Michigan)로부터 입수가능한 품질 측정 시스템(QMS)을 사용하여 외관에 대하여 시험하였다. 이하에 보고된 외관 수치는 광택, 상 분별능(DOI) 및 작은 구멍(orange peel) 질감의 측정을 조화시키는 조합된 외관 등급(Combined Appearance Rating)이다. 결과를 하기 표 12에 나타낸다:

[표 12]

도료	부적합한 균열의 수	조합된 외관
비교용 도료 A (미세펄프 불포함)	10	46.4 *
도료 B (0.54% 미세펄프)	0	50.9 *
* 도료 적용의 상기 방법의 경우, 이들 수는 동일한 것으로 간주된다.		

표 12로부터, OEM 용매 함유 도료에 본 발명의 미세펄프가 존재하는 것은 외관을 손상시키지 않고 그 내균열성을 향상시킴이 쉽게 명백해진다.

슬러리의 레올로지 분석

레오메트릭 사이언티픽 ARES 유체 분광계(Rheometric Scientific ARES Fluids Spectrometer)(Rheometric Scientific, Piscataway, New Jersey)를 이용하여 슬러리 1, 3, 4, 실시예 7 (비활성화 대조) 및 실시예 8(비활성화)에 대하여 레 올로지 데이터를 수집하였다. 시료의 특성에 따라 몇 개의 상이한 측정 형태(짧은 묶음(couette), 25 mm 평행 플레이트, 또는 50 mm 평행 플레이트)를 사용하였다. 안정된 전단 점도 대 전단 속도 데이터를 표준 평형 유동 모드로 수집하였다. 시료를 100 sec^{-1} 의 전단 속도에서 60 초 동안 안정한 전단에 노출시킨 다음 안정한 전단을 중지시키고 즉시 진동 전단 시험을 시작함으로써 진동(oscillatory) 전단 틱소트로피 특성화가 수행되었다. 틱소트로피 측정의 진동 전단 부분은 연구 하의 특정 시료에 대한 선형 점탄성 영역에 있는 응력을 사용하여 10 rads/sec에서 수행되었다. 진동 주파수 제거(sweep) 데이터는 연구 하의 특정 시료에 대한 선형 점탄성 영역에 있는 응력을 사용하여 0.1 내지 100 rads/sec 사이에서 수집되었다.

도 5로부터, 본 발명의 슬러리 3은 매우 높고 안정한 점도를 가짐을 알 수 있다.

도 6으로부터, 본 발명의 슬러리 3의 전단 하에서의 점도는 급속히 저하됨을 알 수 있다. 그 결과, 본 발명의 슬러리를 함유하는 피복 조성물은 분무 노즐을 통한 가압 하의 분무와 같은 통상의 적용 기술에 의해 쉽게 분무가능할 것이다.

도 7은 시간에 대한 슬러리 4의 배합물(배합물의 재교반 이전)의 복합 점도 C, 슬러리 4(배합물의 재교반 후)의 복합 점도 B 및 슬러리 1의 복합 점도 A(중합체를 함유하는 액체 성분 중에서 교반된 유기 섬유)의 비교 그래프이다. 도 7로부터, 유기 섬유를 오직 용매 중에서 교반한 다음 중합체와 혼합하여 배합물을 형성하는 경우에(곡선 C), 배합물의 복합 점도는 배합물을 재교반한 경우(곡선 B)만큼 높지 않다는 것을 알 수 있다. 도 7은 또한, 재교반된 슬러리 4, 곡선 B는 중합체를 함유하는 액체 성분 중에서 유기 섬유를 교반시켜 제조된 슬러리 1, 곡선 A에 근접한다는 것을 보여준다. 본 발명의 적절하게 제조된 슬러리를 함유하는 피복 조성물은 높은 금속용기-중 점도로 인하여 안료의 침강방지를 돕고, 도료 적용 후 개선된 내침하성, 내오염성 및 플레이크 억제에 기여할 것이다.

도 8로부터, 재교반은 그 재교반 이전 슬러리 4의 배합물에 비하여 (곡선 C) 슬러리 4의 전단 하의 점도를 증가시킴을 쉽게 알 수 있다. 슬러리 1, 곡선 A는 유기 섬유가 중합체를 함유하는 액체 성분 중에서 교반된 슬러리이다.

도 9로부터, 실시예 8의 도료 중 본 발명의 미세펄프의 존재(곡선 A)는 미세펄프를 함유하지 않는 같은 도료 실시예 7(대조)과 비교할 때 복합 점도가 상당히 증가된 것을 나타낸다는 것을 쉽게 알 수 있다. 전단 하에서 점도의 증가는 실시예 7(대조)에 비하여 실시예 8의 경우에도 관찰되었다.

도 10으로부터, 슬러리 15의 슬러리 온도의 증가 또한 그 점도를 증가시킴을 알 수 있고, 이는 피복 조성물을 함유하는 슬러리의 층이 소부 온도와 같은 높은 온도에서 경화되는 경우에 매우 유리하다. 전형적으로, 높은 온도는 피복 조성물의 점도를 낮추는 경향이 있다. 그 결과, 그러한 조성물은 보다 낮은 내침하성 및 금속 플레이크 억제를 갖는 경향이 있다. 반대로, 본 발명의 조성물에서 관찰된 높은 온도에서 도료 점도의 예기치 못한 증가는 종래의 피복 조성물에 비하여 향상된 내침하성 및 금속 플레이크 억제를 가질 것이다.

실시예 12

유기 섬유(DuPont Company, Wilmington, Delaware에 의해 공급된 케블러 펄프)를, 유기 섬유 1 중량%의 고형분 수준에서 액체 성분(Ashland Chemical에 의해 공급된 Aropol (R) 559999 불포화 폴리에스테르 중합체)에 첨가하여 9.092 리터(2 갤런)의 예비혼합물을 형성하고, 이를 프러미에 밀 사(Premier Mill Corp.)에 의해 공급된 A4P 원판

형태를 갖는 SM 1.5 슈퍼(Super) 분쇄기(mill)에서 교반하였다. 사용된 고체 성분은 세륨 안정화된 산화 지르코늄, 80 부피% 부하를 갖는 1.0 mm 매체였다. 분쇄기를 701-731.5 m/분(2300-2400 피트/분)의 원판 속도로 작동시켰다. 혼합물을 시간 당 20.82-21.95 리터(시간 당 5.5-5.8 갤런)의 처리량으로 분쇄하였다. 혼합물을 분쇄기를 통해 1회, 2회, 3회 및 5회 통과시킨 후 시료를 수거하고, 약 2.273 리터(1/2 갤런)의 혼합물이 분쇄기에 여전히 남아있는 상태에서 재순환 모드로 계속하였다. 시료를 10 분, 20 분 및 60 분의 재순환 후에 수거하였다. 수거된 시료의 분석은 각각의 통과 후, 슬러리의 질감 및 외관이 개선되었음을 나타내었다. 분쇄 과정이 중단되기 훨씬 전의 어떤 시점에서, 더이상 어떠한 섬유의 질감 및 외관은 더 이상 향상되지 않았지만, 레올로지는 크게 향상되었다. 하기 표 13에 그 데이터를 나타낸다:

[표 13]

	점도 (0.1 sec^{-1} 에서의 cp)	점도 (100 sec^{-1} 에서의 cp)
폴리에스테르 중합체	370 *	390
예비혼합물	1.7E6	6.4E3
3회 통과 후 슬러리	1.1E6	5.2E3
5회 통과 및 1 시간 재순환 후 슬러리	2.2E6	9.8E3
* 본 발명자들이 중합체에 대하여 0.27 sec^{-1} 의 전단 속도 이상만 측정할 수 있었으므로 이 값은 그래프로부터 외삽추정하였다.		

표 13에 나타낸 바와 같이, 중합체는 약 380 cp의 점도를 갖는 뉴턴유체였다. 1% 케블러 펄프의 중합체와의 예비혼합물은 낮은 전단 속도에서 1,700,000 cp의 점도 및 높은 전단 속도에서 6,400 cp의 점도를 갖는 가성플라스틱이 되었다. 미세펄프가 형성됨에 따라(3회 통과), 점도는 35% 만큼 저하되었다. 그러나, 미세펄프가 짧아짐에 따라, 점도는 10 분 재순환으로 5번째 통과시에 다시 증가하기 시작하였다. 교반 공정을 종결하였을 때, 수득되는 슬러리의 점도는 시작시 펄프의 같은 양을 가진 것에 비하여 미세펄프를 가진 것이 약 30% 더 높았다.

실시예 13

유기 섬유(케블러 펄프, 머지(Merge) 1F543; 1.5 mm 케블러 솜털 머지 6F561; 및 노멕스(Nomex (R)) 피브리드 머지 F25W, DuPont Company, Wilmington, Delaware로부터 공급)를 모든 품목에 대하여 1.3%의 고형분 수준으로 물에 각각 첨가하였다. 다음 상기 예비혼합물을 프러미에 밀 사에 의해 공급된 1.5 리터 프러미에 매체 분쇄기에서 교반하였다. 사용된 고체 성분은 80% 부피 부하를 갖는 0.7-1.2 mm Ce-안정화된 지르코니아였다. 분쇄기는 분당 914.4 미터(3000 fpm)의 교반기 말단 속도로 작동되었다. 혼합물을 2.5 l/분의 처리량으로 분쇄하였다. 시료를 약 500 분 동안 재순환으로 작동하였으며, 작동 도중 주기적으로 시료를 취하였다. 섬유 길이 측정은 영국의 맬버른 인스트루먼츠 사(Malvern Instruments, Ltd.)에 의해 공급된 맬버른 매스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000 레이저 회절 을 이용하여 수행되었고, 단일 지점 질소 BET 표면적 측정은 스트롤라인 면적 측정기(Strohlein Area Meter)(Switzerland 소재의 Strohlein에 의해 공급된)를 이용하여 수행되었다. 표 14에 그 결과를 나타낸다:

[표 14]

섬유	분쇄 시간 (분)	길이 * (μm)	표면적 (m^2/g)
케블러 펄프 (1.3%) 머지 1F543	시작	612	9.0
	15	81	23.3
	115	81	26.8
	497	8.5	37.6
노멕스 피브리드 (1.3%) (정제된 **, 머지 F25W)	시작	319	-
	25	94	-
	100	28	-
	490	8.3	-

케블러 솜털 (1.3%) (1.5 mm 머지 6F561)	15	71	-
	90	23	-
	330	10	80.0
* 부피 평균 길이 ** 이 시험에서 사용된 피브리드는 이미 정제를 통해 크기 감소된 것이었다.			

(57) 청구의 범위

청구항 1.
액체 성분 및 고체 성분을 포함하는 매체와 유기 섬유를 접촉시키고;

상기 매체 및 상기 유기 섬유를 교반하여 상기 유기 섬유를 상기 매체 중 분산된 미세펄프로 변형시키는 단계를 포함하는 미세펄프의 제조 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 상기 미세펄프가 0.01 마이크로미터 내지 100 마이크로미터 범위의 부피 평균 길이를 갖는 섬유성 유기 재료를 포함하는 방법.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, 상기 미세펄프가 25 내지 500 m^2/g의 평균 표면적을 갖는 섬유성 유기 재료를 포함하는 방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 상기 유기 섬유가 상기 교반 단계 도중 점차적으로 상기 미세펄프로 변형되는 방법.

청구항 5.
제 1 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 교반 단계가 마멸기 내에서 일어나는 방법.

청구항 6.
제 1 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 교반 단계가 분쇄기 내에서 일어나는 방법.

청구항 7.
제 1 항에 있어서, 상기 고체 성분이 플라스틱 수지, 유리, 알루미나, 산화 지르코늄, 규산 지르코늄, 세륨-안정화된 산화 지르코늄, 발연 지르코니아 실리카, 강, 스텐레스 강, 모래, 탄화 텅스텐, 질화 규소, 탄화 규소, 마노, 뮬라이트(mullite), 부싯돌, 유리화 실리카, 질산 보란, 세라믹, 크롬 강, 탄소 강, 주조 스텐레스 강 또는 이들의 조합으로부터 만들어진 편구, 사선, 불규칙한 형태의 입자 또는 이들의 조합을 포함하는 방법.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 상기 액체 성분이 수성 액체, 1종 이상의 액체 중합체, 1종 이상의 용매 또는 이들의 조합을 포함하는 방법.

청구항 9.
제 1 항에 있어서, 상기 접촉 단계가

상기 섬유를 상기 매체의 상기 액체 성분과 혼합하여 예비혼합물을 형성하고;

상기 예비혼합물을 상기 고체 성분에 가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 10.
제 1 항에 있어서, 상기 유기 섬유가 연속 섬유, 비-연속 섬유, 펄프 또는 피브리드를 포함하는 방법.

청구항 11.

제 1 또는 10 항에 있어서, 상기 유기 섬유가 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알코올, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리플루오로카본, 페놀릭, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌트리아졸, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리옥사디아졸, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드 또는 이들의 혼합물로부터 제조되는 방법.

청구항 12.
제 11 항에 있어서, 상기 방향족 폴리아미드가 (p-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리(m-페닐렌 이소프탈아미드) 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 13.
제 1 항에 있어서, 상기 미세펄프를 함유하는 상기 액체 성분으로부터 상기 고체 성분을 분리하여 슬러리를 형성하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 14.
제 1 항에 있어서, 상기 액체 성분으로부터 상기 미세펄프를 분리 및 건조하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 15.
제 1 또는 14 항의 방법에 따라 제조된 미세펄프.

청구항 16.
0.01 마이크로미터 내지 100 마이크로미터 범위의 부피 평균 길이를 갖는 섬유성 유기 재료를 포함하는 미세펄프.

청구항 17.
25 내지 500 m^2/g의 평균 표면적을 갖는 섬유성 유기 재료를 포함하는 미세펄프.

청구항 18.
제 16 또는 17 항에 있어서, 상기 섬유성 유기 재료가 지방족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 알코올, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리우레탄, 폴리플루오로카본, 페놀릭, 폴리벤즈이미다졸, 폴리페닐렌트리아졸, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리옥사디아졸, 폴리이미드, 방향족 폴리아미드 또는 이들의 혼합물인 미세펄프.

청구항 19.
제 18 항에 있어서, 상기 방향족 폴리아미드가 폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드)인 미세펄프.

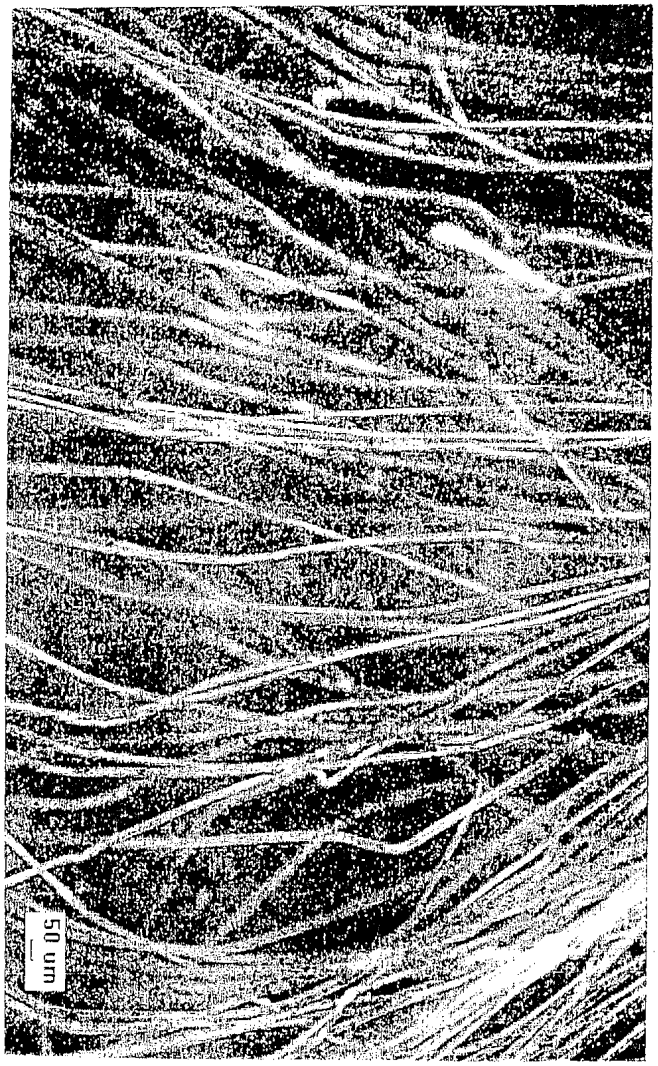
청구항 20.
제 16 또는 17 항에 있어서, 상기 섬유성 유기 재료가 웹상(webbed), 모수석의, 분지상의, 버섯모양의 또는 세섬유 구조의 2종 이상의 상호체질된 조합을 포함하는 미세펄프.

청구항 21.
액체 성분 및 제 16 또는 17 항의 미세펄프를 포함하는 슬러리.

청구항 22.
제 21 항에 있어서, 상기 액체 성분이 수성 액체, 1종 이상의 액체 중합체, 1종 이상의 용매, 또는 이들의 조합을 포함하는 슬러리.

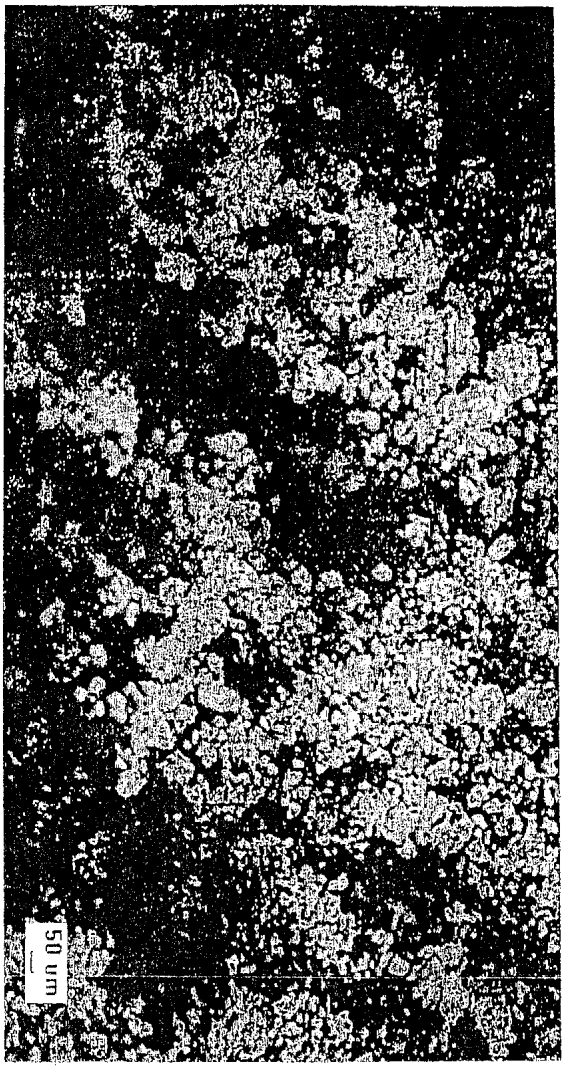
도면

도면1



도면2

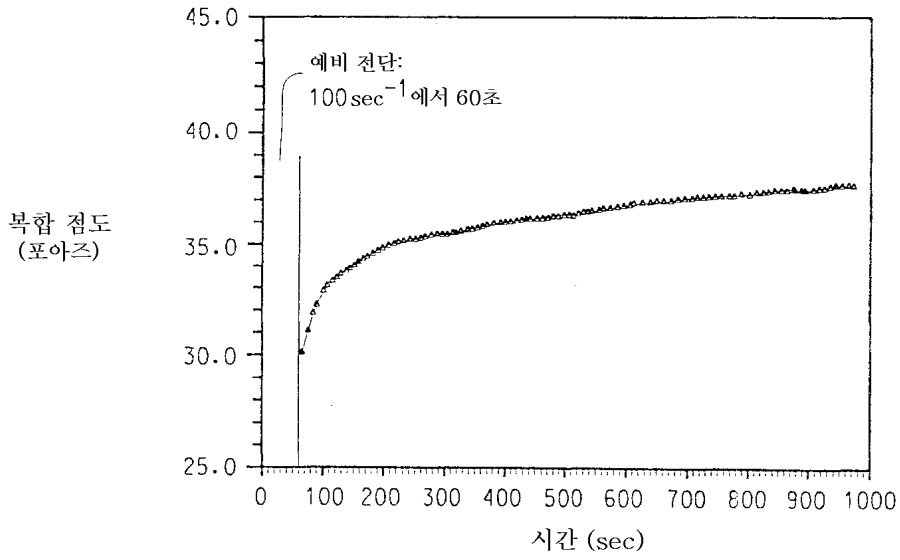
도면3



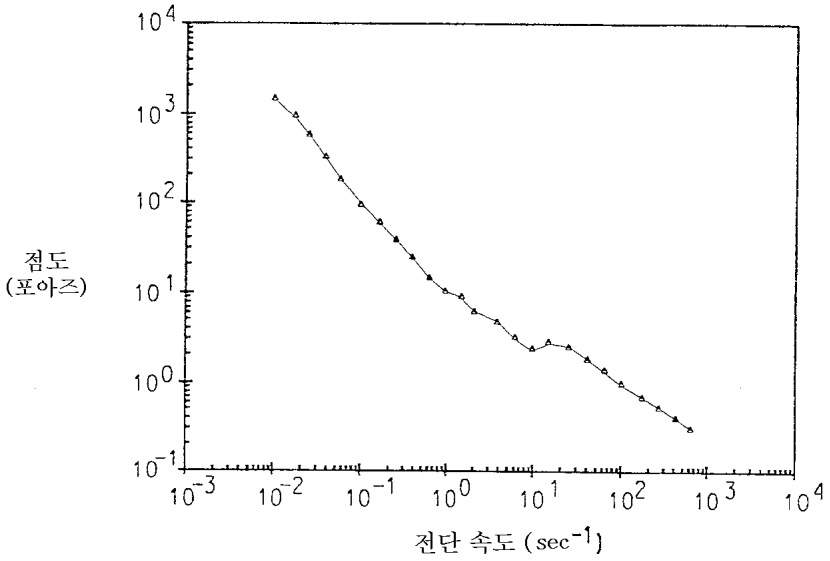
도면4


1 μm

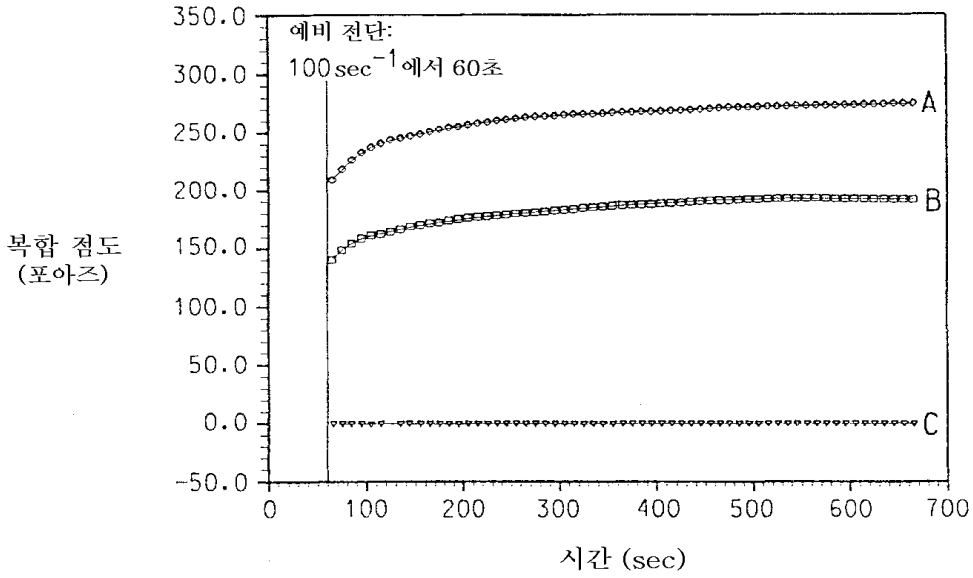
도면5


45.0
40.0
35.0
30.0
25.0
복합 점도
(포아즈)
예비 전단:
100 sec^{-1}에서 60초
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
시간 (sec)

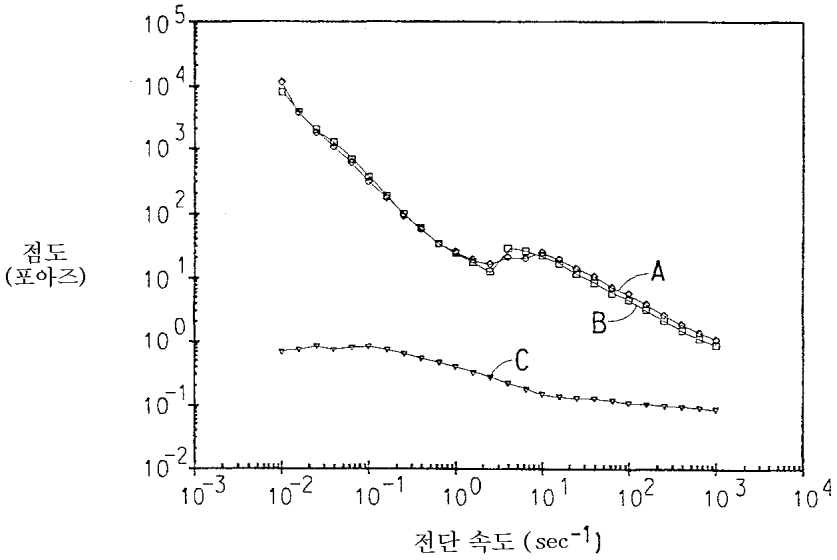
도면6


점도
(포아즈)
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4
전단 속도 (sec^{-1})

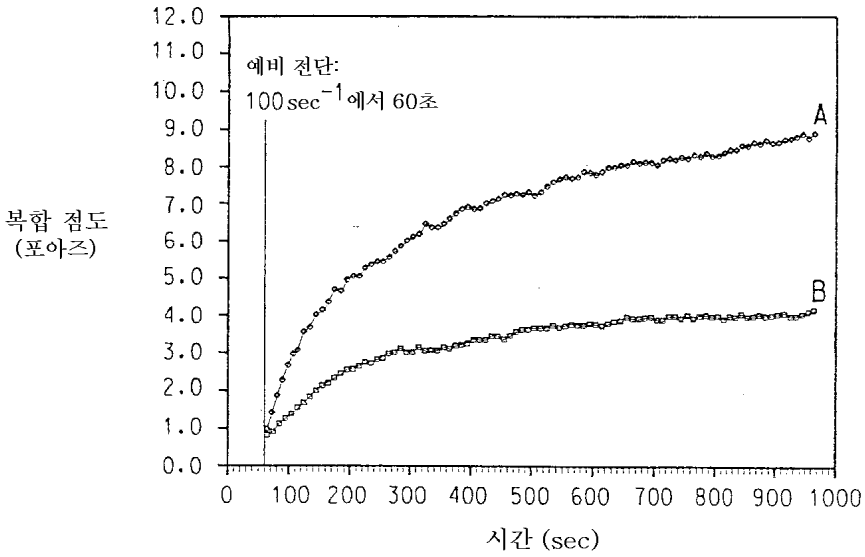
도면7


복합 점도
(포아즈)
350.0
300.0
250.0
200.0
150.0
100.0
50.0
0.0
-50.0
예비 전단:
100 sec^{-1}에서 60초
A
B
C
0 100 200 300 400 500 600 700
시간 (sec)

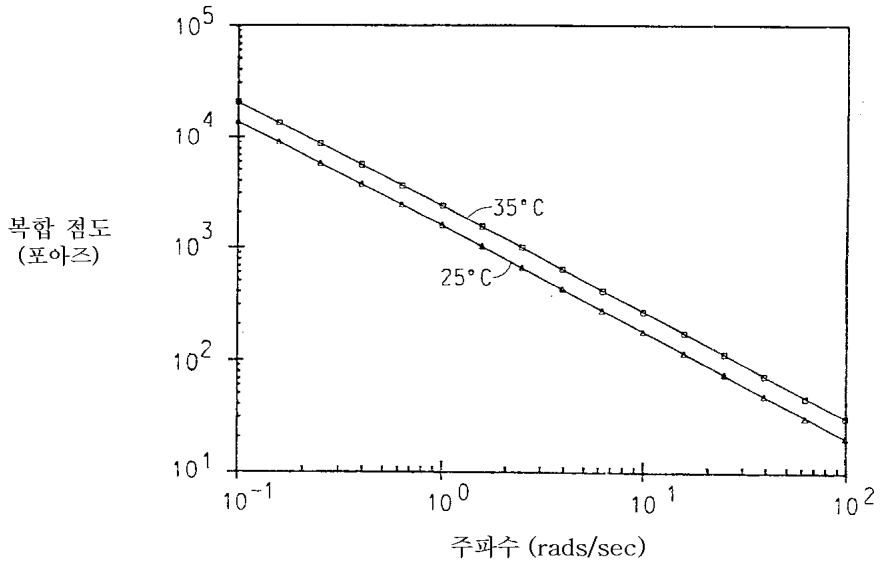
도면8


점도
(포아즈)
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
A
B
C
10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4
전단 속도 (sec^{-1})

도면9


복합 점도
(포아즈)
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
예비 전단:
100 sec^{-1}에서 60초
A
B
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
시간 (sec)

도면10


복합 점도
(포아즈)
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
35° C
25° C
10^{-1}
10^0
10^1
10^2
주파수 (rads/sec)