(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0056598
(43) 공개일자 2015년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 201/02 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 201/02 (2013.01)
C09D 4/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7009307
(22) 출원일자(국제) 2013년09월11일
심사청구일자 2015년04월10일
(85) 번역문제출일자 2015년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/059209
(87) 국제공개번호 WO 2014/043198
국제공개일자 2014년03월20일
(30) 우선권주장
13/611,292 2012년09월12일 미국(US)

(71) 출원인
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자
모라베크 스코트 제이
미국 펜실베니아주 16066 크랜베리 타운쉽 버라이어우드 레인 153
모흐노트 샨틸알
미국 펜실베니아주 15668 머리스빌 서머 리지 코트 1016
토마스 스티븐 제이
미국 펜실베니아주 15215 아스핀월 센터 애비뉴 309
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **버니시 내성 및 저광택을 나타내는 경화성 필름-형성 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 (a) 반응성 작용기를 가진 하나 이상의 중합체성 수지를 포함하는 중합체성 결합제; (b) (a)의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제; 및 (c) 표면이 아미노 실란으로 작용화되어 표면에 일차 아미노 작용기가 부여된 실리카 입자를 포함하는 경화성 필름-형성 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 필름-형성 조성물은, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 본원에 정의된 다양한 마모 시험 방법으로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 15 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다.

(52) CPC특허분류
C09D 5/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 반응성 작용기를 가진 하나 이상의 중합체성 수지를 포함하는 중합체성 결합제;

(b) (a)의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제; 및

(c) 표면이 아미노 실란으로 작용화되어 표면에 일차 아미노 작용기가 부여된 실리카 입자

를 포함하는 경화성 필름-형성 조성물로서,

코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

아미노 작용화된 실리카 입자가, 경화성 필름-형성 조성물의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%의 양으로 경화성 필름-형성 조성물에 존재하는, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

(a)의 반응성 작용기가 하이드록실기, 카바메이트기, 카복실기, 이소사이아네이트기, 카복실레이트기, 일차 아민기, 이차 아민기, 아미드기, 우레아기, 우레탄기, 에폭시기 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

(a)의 중합체성 결합제가 하나 이상의 하이드록실 작용성 아크릴 및/또는 폴리에스터 중합체를 포함하는, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

(b)의 경화제가 폴리이소사이아네이트, 아미노플라스트 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

(b)의 경화제가 자유 이소사이아네이트 작용기를 가진 폴리이소사이아네이트를 포함하고 경화성 필름-형성 조성물이 주변 조건에서 경화성인 2-패키지 시스템인, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

(b)의 경화제가 이소포론 다이이소사이아네이트 및 헥사메틸렌 다이이소사이아네이트로부터 유도된 폴리이소사이아네이트 혼합물을 포함하는, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 5 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 9

(a) 반응성 작용기를 가진 하나 이상의 중합체성 수지를 포함하는 중합체성 결합제;

(b) (a)의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제; 및

(c) 표면이 아미노 실란으로 작용화되어 표면에 일차 아미노 작용기가 부여된 실리카 입자

를 포함하는 경화성 필름-형성 조성물로서,

코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 2로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 15 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 경화성 필름-형성 조성물.

청구항 10

기재에 적용되어 유색 베이스코트를 형성하는 제 1 필름-형성 조성물 및 상기 베이스코트 위에 적용되어 클리어 탑코트를 형성하는 제 2 투명 필름-형성 조성물을 포함하는 다성분 복합체 코팅 조성물로서,

상기 투명 필름-형성 조성물이

(a) 반응성 작용기를 가진 하나 이상의 중합체성 수지를 포함하는 중합체성 결합제;

(b) (a)의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제; 및

(c) 표면이 아미노 실란으로 작용화되어 표면에 일차 아미노 작용기가 부여된 실리카 입자

를 포함하는 경화성 필름-형성 조성물을 포함하고,

상기 경화성 필름-형성 조성물이, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

아미노 작용화된 실리카 입자가, 경화성 필름-형성 조성물의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%의 양으로 경화성 필름-형성 조성물에 존재하는, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

(a)의 반응성 작용기가 하이드록실기, 카바메이트기, 카복실기, 이소사이아네이트기, 카복실레이트기, 일차 아민기, 이차 아민기, 아미드기, 우레아기, 우레탄기, 에폭시기 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

(a)의 중합체성 결합제가 하나 이상의 하이드록실 작용성 아크릴 및/또는 폴리에스터 중합체를 포함하는, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

(b)의 경화제가 폴리이소사이아네이트, 아미노플라스트 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

(b)의 경화제가 자유 이소사이아네이트 작용기를 가진 폴리이소사이아네이트를 포함하고 경화성 필름-형성 조성물이 주변 조건에서 경화성인 2-패키지 시스템인, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

(b)의 경화제가 이소포론 다이이소사이아네이트 및 헥사메틸렌 다이이소사이아네이트로부터 유도된 폴리이소사이아네이트 혼합물을 포함하는, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 17

제 10 항에 있어서,

경화성 필름-형성 조성물이, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시 30 미만의 초기 85°광택 및 5 광택 단위 이하의 85°광택 증가를 나타내는, 다성분 복합체 코팅 조성물.

청구항 18

제 10 항에 있어서,

경화성 필름-형성 조성물이, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 2로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 15 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 다성분 복합체 코팅 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 버니시(burnish) 내성 및 저광택 특성을 나타내는 경화성 필름-형성 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 코팅 산업에서 많은 연구의 노력이, 투명 코팅의 흠집(mar) 및 마모(abrasion) 내성에 집중되어 있다. 이러한 두 용어가 종종 상호 교환적으로 사용되지만, 물리적 및 기계적 이벤트는 꽤 다르다. 흠집은, 보통 물질의 상당한 제거 없이 작은 스크래치를 수반하는 표면-근방의 현상이다. 마모는 훨씬 더 심각한 손상을 수반하고 종종 코팅 물질의 상당한 손실을 수반한다. 이와 같이, 내흠집성은 주로 표면 특성에 의해 영향을 받는 반면, 내마모성은 벌크 특성에 의해 제어된다. 이러한 기계적 특성에 영향을 미치는 화학적 기여는 종종 다양하다. 예를 들어, 아크릴 우레탄 클리어코트는 우수한 내마모성을 가지지만 불량한 내흠집성을 가질 수 있다. 반면, 아크릴 멜라민 코팅은 양호한 내흠집성을 가지지만 평균 내지 불량한 내마모성을 가질 수 있다. 흠집 손상의 하나의 통상적인 예는 자동차 마감칠의 광택 손실이다. 신차의 고광택 마감칠은 가는 스크래치 및 마모로 인해 시간이 지남에 따라 흐릿해지고 희미해진다. 이러한 손상의 대다수는 자동 세차할 때 사용되는 천이나 브리슬(bristle)로 문지르는 행동에 의한 것이다. 마모 손상은 더 통상적으로 바닥 코팅에서 볼 수 있고, 가장 심각한 형태로는, 기재가 노출될 수도 있다. 고도로 착색된 코팅의 버니싱은 문헌에서 덜 정의되어 있지만, 계면의 접착 뿐 아니라 흠집 및 마모 요소를 포함한다. 충전제 또는 안료를 포함하는 코팅의 버니싱에 기여할 수 있는, 4개 이상의 다양한 소모 기전이 있다. 1) 공기/표면 계면에서의 필름 제거, 2) 응집성 결합제 실패로 인한 충전제의 추출, 3) 접착제 실패로 인한 충전제의 추출 및/또는 4) 충전제의 소모. 어떤 기전이 우세한가는 코팅, 마모 조건 및 외부로의 노출에 따라 달라질 수 있다. 이상적으로 버니시 내성 코팅은 양호한 내마모성, 양호한 내흠집성, 및 결합제와의 우수한 양립성(compatibility)을 가진 안료 입자를 가진다.

[0003] 위장용 항공기는 전형적으로, 다수의 성능 요건을 달성하기 위해 저광택 유색 코팅을 활용한다. 이러한 저광택 또는 무광택 마감칠은, 이상적으로 산만하게 가시광선을 반사시키는 물리적으로 거친 표면을 나타낸다. 이러한 물리적으로 거친 표면은 깨끗하게 하기 어려워서 종종 연마 패드로 문지르는 것이 필요한데, 이는 시간이 지나면 버니싱이라고 일컫는 코팅 반사율의 균일성을 증가시킬 수 있다. 반사의 증가는, 더 대조되는 구역을 초래하는 색상 변화로서 시각적으로 인식된다. 기계적으로, 광택 또는 버니싱의 이러한 증가는, 더 균일한 반사를 가진 더 평활한 표면을 생성하는 거친 페인트 표면의 마모에 의해 야기된다.

[0004] 코팅의 반사를 증가시키지 않으면서 세제 및 마모제로 반복적으로 세정될 수 있는 경화성 필름-형성 조성물의 개발이 요구된다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은

[0006] (a) 반응성 작용기를 가진 하나 이상의 중합체성 수지를 포함하는 중합체성 결합제;

[0007] (b) (a)의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제; 및

[0008] (c) 표면이 아미노 실란으로 작용화되어 표면에 일차 아미노 작용기가 부여된 실리카 입자

[0009] 를 포함하는 경화성 필름-형성 조성물에 관한 것이다. 상기 경화성 필름-형성 조성물은, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 본원에 정의된 다양한 마모 시험 방법으로 측정시 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 특별히 달리 하나의 지시대상으로 제한하지 않는 한, 명세서 및 청구범위에 사용된 단수형은 복수형을 포함한다는 것을 주지하여야 한다.

[0011] 조작 실시예 이외의 곳에서 또는 달리 지시되지 않는다면, 명세서 및 청구범위에 사용된 성분, 반응 조건 등의 양을 지칭하는 모든 수 또는 표현은, 모든 경우에 용어 "약(about)"에 의해 수식되는 것으로 이해하여야 한다. 다양한 수치 범위가 본 특허 출원에 기재되어 있다. 이러한 범위는 연속적이기 때문에 이들은 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함한다. 달리 명확히 지시하지 않는 한, 본 출원에서 언급된 다양한 수치 범위는 근사치이다.

[0012] 본원에 존재하는 본 발명의 다양한 실시태양 및 실시예는 본 발명의 범위에 대해 비제한적이라는 것을 이해하여야 한다.

[0013] 이하 명세서 및 청구범위에서 사용된 다음의 용어들은 하기 지시된 의미를 가진다:

[0014] 달리 명확히 지시하지 않는 한, 용어 "아크릴" 및 "아크릴레이트"는 (의도된 의미를 변경하지 않는 한) 상호 교환적으로 사용되고, 아크릴산, 이의 무수물 및 유도체, 예컨대 C1 내지 C5 알킬 에스터, 저급 알킬-치환된 아크릴산, 예를 들어, C1 내지 C5 치환된 아크릴산(예컨대 메타크릴산, 에타크릴산 등) 및 C1 내지 C5 알킬 에스터를 포함한다. 예를 들어, 용어 "(메트)아크릴" 또는 "(메트)아크릴레이트"는 지시된 물질의 아크릴/아크릴레이트 및 메타크릴/메타크릴레이트 형태, 예컨대 (메트)아크릴레이트 단량체 모두를 포괄하는 것으로 의도된다.

[0015] 용어 "경화성"은, 예컨대 경화성 조성물과 관련하여 사용된 바와 같이, 지시된 조성물이 작용기를 통해, 예를 들어, 비제한적으로, 열적(주변 경화를 포함함) 및/또는 촉매적 노출을 포함하는 수단에 의해, 중합성이거나 교차결합성임을 의미한다.

[0016] 용어 "경화", "경화된" 또는 유사한 용어는, 경화된 또는 경화성 조성물, 예컨대 일부 특정 기술의 "경화된 조성물"과 관련하여 사용된 바와 같이, 경화성 조성물을 형성하는 중합성 및/또는 교차결합성 성분의 적어도 일부가 중합되고/되거나 교차결합된 것을 의미한다. 부가적으로, 중합성 조성물의 경화는 상기 조성물을 경화 조건(예컨대, 비제한적으로, 열적 경화)에 적용하여 상기 조성물의 반응성 작용기의 반응을 야기하고 중합물의 중합 및 형성을 초래하는 것을 지칭한다. 중합성 조성물이 경화 조건에 적용되면 중합 후 및 대부분의 반응성 말단 기의 반응이 발생한 후, 잔여 미반응 반응성 말단 기의 반응 속도는 점차 느려진다. 중합성 조성물은, 이것이 적어도 부분적으로 경화될 때까지 경화 조건에 적용될 수 있다. 용어 "적어도 부분적으로 경화"는 중합성 조성물이 경화 조건에 적용되어 상기 조성물의 적어도 일부분의 반응성 기의 반응이 발생하여 중합물을 형성하는 것을 의미한다. 중합성 조성물은 또한, 실질적으로 완전한 경화가 도달되어 추가적인 경화가 중합체 특성, 예컨대 경도에 있어 유의한 추가적인 개선을 나타내지 않도록 하는 경화 조건에 적용될 수 있다.

[0017] 용어 "반응성"은 그 자체로 및/또는 다른 작용기와 자발적으로 또는 열의 적용시 또는 촉매의 존재 하에 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 수단에 의해 화학 반응을 할 수 있는 작용기를 지칭한다.

[0018] 용어 "버니시 내성"은, 마모 물질 또는 패드로 문지른 후, 광택에 있어 유의한 증가(예를 들어, 15 포인트 미만)를 나타냄 없이 그의 광택을 유지하는 코팅의 능력을 지칭한다.

[0019] 본 발명은 경화성 필름-형성 조성물에 관한 것이다. 경화성 필름-형성 조성물은, (a) 반응성 작용기를 가진 하나 이상의 중합체성 수지를 포함하는 중합체성 결합제를 포함한다. 반응성 작용기의 예는, 하이드록실기, 카바메이트기, 카복실기, 이소사이아네이트기, 카복실레이트기, 일차 아민기, 이차 아민기, 아미드기, 우레아기, 우레탄기, 에폭시기 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0020] 중합체성 결합제 (a)로서 적절한 특히 유용한 중합체성 필름-형성 수지는 아크릴 중합체, 알카이드를 포함하는 폴리에스터, 및 폴리우레탄이다. 일반적으로, 이러한 중합체는, 중합체가 수분산성 또는 유화성이고 바람직하게는 제한된 수용해도를 가진 경우 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 제조된 이러한 유형의 임의의 중합체일 수 있다.

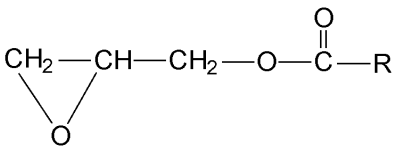
[0021] 적절한 아크릴 중합체는 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 알킬 에스터의, 선택적으로 하나 이상의 다른 중합성 에틸렌성 불포화 단량체와 함께, 공중합체를 포함한다. 유용한 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스터는, 알킬기에서 1 내지 30, 바람직하게는 4 내지 18 개의 탄소 원자를 포함하는 지방족 알킬 에스터를 포함한다. 비제한적인 예는, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트를 포함한다. 적절한 다른 공중합성 에틸렌성 불포화 단량체는, 스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 비닐 방향족 화합물; 아크릴로나이트릴 및 메타크릴로나이트릴과 같은 나이트릴; 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 같은 비닐 및 비닐리덴 할라이드, 및 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스터를 포함한다.

[0022] 아크릴 공중합체는 하이드록실 작용기를 포함할 수 있는데, 이는 종종 공중합체를 생성하는데 사용되는 반응물에서 하나 이상의 하이드록실 작용성 단량체를 포함함으로써 중합체 내로 혼입된다. 유용한 하이드록실 작용성 단량체는, 전형적으로 하이드록실기에 2 내지 4 개의 탄소 원자를 가진 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하며, 예를 들어 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 카프로락톤 및 하이드록시알킬 아크릴레이트의 하이드록시 작용성 부가물(adduct) 및 상응하는 메타크릴레이트 뿐만 아니라 하기 기술된 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 포함한다. 아크릴 중합체는 또한 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 및 N-(알콕시메틸)메타크릴아미드로 제조될 수 있다.

[0023] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체는, 약 13 내지 약 20 개의 탄소 원자를 가진 카복실산 및 에틸렌성 불포화 에폭시 작용성 단량체, 또는 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체와 중합되지 않는 5 개 이상의 탄소 원자를 포함하는 에폭시 화합물 및 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체로부터 제조될 수 있다.

[0024] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 제조하는데 사용되는 유용한 에틸렌성 불포화 에폭시 작용성 단량체는, 비제한적으로, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에터, 메탈릴 글리시딜 에터, 에틸렌성 불포화 모노이소사이아네이트와 글리시돌과 같은 하이드록시 작용성 모노에폭사이드의 1:1 (몰) 부가물, 및 말레산과 같은 중합성 폴리카복실산의 글리시딜 에스터를 포함한다. 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트가 바람직하다. 카복실산의 예는, 비제한적으로, 이소스테아르산과 같은 포화 모노카복실산, 및 방향족 불포화 카복실산을 포함한다.

[0025] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 제조하는데 사용되는 유용한 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산과 같은 모노카복실산; 이타콘산, 말레산 및 퓨마르산과 같은 다이카복실산; 및 모노부틸 말레이트 및 모노부틸 이타코네이트와 같은 다이카복실산의 모노에스터를 포함한다. 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체 및 에폭시 화합물은 전형적으로 1:1 당량비로 반응한다. 상기 에폭시 화합물은, 불포화 산 작용성 단량체와 자유 라디칼-개시 중합에 참여하는 에틸렌성 불포화를 포함하지 않는다. 유용한 에폭시 화합물은 1,2-펜텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 및 글리시딜 에스터 또는 에터(바람직하게는, 8 내지 30 개의 탄소 원자를 포함함), 예를 들어, 부틸 글리시딜 에터, 옥틸 글리시딜 에터, 페닐 글리시딜 에터 및 파라-(삼차부틸)페닐 글리시딜 에터를 포함한다. 바람직한 글리시딜 에터는 다음 구조의 것을 포함한다:



[0026]

[0027] 상기 구조에서, R은 약 4 내지 약 26 개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 라디칼이다. 바람직하게, R은 약 8 내지 약 10 개의 탄소 원자를 가지는 분지된 탄화수소기, 예를 들어, 네오펜타노에이트, 네오헵타노에이트 또는

네오데카노에이트이다. 카복실산의 적절한 글리시딜 에스터는, 베사틱산(VERSATIC ACID) 911 및 카듀라(CARDURA) E를 포함하는데, 이들 각각은 쉘 케미칼 컴퍼니(Shell Chemical Co)로부터 시판된다.

[0028] 카바메이트 작용기는, 아크릴 단량체를 메타크릴산의 카바메이트 작용성 알킬 에스터와 같은 카바메이트 작용성 비닐 단량체와 공중합시키거나, 하이드록실 작용성 아크릴 중합체를 카바모일기 전달(transcarbamoylation) 반응을 통해 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도될 수 있는 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써 아크릴 중합체에 포함될 수 있다. 대안적으로, 카바메이트 작용기는 하이드록실 작용성 아크릴 중합체를 카바모일기 전달 반응을 통해 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도될 수 있는 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써 아크릴 중합체에 도입될 수 있다. 이러한 반응에서, 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도된 저분자량 카바메이트 작용성 물질은, 아크릴 폴리올의 하이드록실기와 반응하여 카바메이트 작용성 아크릴 중합체 및 본래의 알코올 또는 글리콜 에터를 수득한다. 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도된 저분자량 카바메이트 작용성 물질은, 촉매 존재 하에 알코올 또는 글리콜 에터를 우레아와 반응시켜 제조될 수 있다. 적절한 알코올은 저분자량 지방족, 지환족, 및 방향족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올 및 3-메틸부탄올을 포함한다. 적절한 글리콜 에터는, 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 포함한다. 프로필렌 글리콜 메틸 에터 및 메탄올이 가장 자주 사용된다. 다른 유용한 카바메이트 작용성 단량체는, 본원에서 참조한 미국 특허 제 5,098,947 호에 개시되어 있다. 다른 유용한 카바메이트 작용성 단량체는 본원에서 참조한 미국 특허 제 5,098,947 호에 개시되어 있다.

[0029] 아미드 작용기는, 중합체 제조에 있어 적절한 작용성 단량체를 사용하거나 당업자에게 공지된 기술을 이용하여 다른 작용기를 아미도기로 전환시킴으로써 아크릴 중합체에 도입될 수 있다. 마찬가지로, 가능한 경우 적절한 작용성 단량체를 또는 필요한 경우 전환 반응을 사용하여 다른 작용기도 필요에 따라 혼입시킬 수 있다.

[0030] 아크릴 중합체는 수성 에멀젼 중합 기술을 통해 제조되고 수성 코팅 조성물의 제조에 바로 사용될 수 있거나, 산 또는 아민기와 같이 염을 형성할 수 있는 기와 함께 유기 용액 중합 기술을 통해 제조될 수 있다. 염기 또는 산으로 이러한 기를 중화할 때, 상기 중합체는 수성 매질에 분산될 수 있다. 일반적으로, 인식된 양의 단량체를 활용하여 당업자에게 공지된 이러한 중합체를 제조하는 임의의 방법이 사용될 수 있다.

[0031] 본 발명의 특정 실시태양에서, 중합체성 결합제 (a)는 2 개의 하이드록실 작용성 아크릴 중합체의 혼합물을 포함한다. 제 1 중합체는, 본원에서 참조한 미국 특허 제 5,869,566 호의 실시예 1 내지 16에 인용된 바와 같이, 스티렌, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 이소스테아르산, 글리시딜 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트의 중합 생성물을 포함하는 반면, 제 2 중합체는, 본원에서 참조한 미국 특허 제 6,458,885 호에 따라 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 스티렌, 카듀라 E/아크릴산 부가물 및 아크릴산의 중합 생성물을 포함하며, 상기 제 1 및 제 2 중합체는 각각 1:1 내지 3:1의 범위의 중량비로 혼합된다.

[0032] 아크릴 중합체 외에, 코팅 조성물의 중합체성 결합제 (a)로서 적절한 중합체성 필름-형성 수지는, 알키드 수지 또는 폴리에스터일 수 있다. 이러한 중합체는 다가 알코올 및 폴리카복실산의 축합에 의해 공지된 방식으로 제조될 수 있다. 적절한 다가 알코올은, 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥실렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올 프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 적절한 폴리카복실산은, 비제한적으로, 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 말레산, 퓨마르산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산 및 트라이멜리트산을 포함한다. 상기 언급된 폴리카복실산 외에, 산의 작용성 등가물, 예컨대 존재하는 경우 무수물 또는 산의 저급 알킬 에스터, 예컨대 메틸 에스터가 사용될 수 있다.

[0033] 유용한 알키드 수지는, 다양한 비율로 다양한 건식, 반건식 및 비건식 오일과 화학적으로 결합된 폴리하이드록실 알코올 및 폴리카복실산의 폴리에스터를 포함한다. 그러므로, 예를 들어 상기 알키드 수지는 폴리카복실산, 예컨대 프탈산, 말레산, 퓨마르산, 이소프탈산, 석신산, 아디프산, 아젤레인산, 세바스산, 및 존재하는 경우 이러한 산의 무수물로부터 제조된다. 폴리카복실산과 반응될 수 있는 다가 알코올은 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 네오펜틸 글리콜, 에틸렌 글리콜, 다이에틸렌 글리콜 및 2,3-부틸렌 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 솔비톨 및 만니톨을 포함한다.

[0034] 상기 알키드 수지는, 목적 특성에 따른 비율로, 폴리카복실산 및 다가 알코올을 건식, 반건식 또는 비건식 오일과 함께 반응시켜 제조된다. 상기 오일은, 제조 동안 에스터화 반응을 통해 수지 분자 내로 커플링되고 중합체의 필수적인 부분이 된다. 상기 오일은 완전히 포화되거나 거의 불포화된다. 필름 내로 주조될 때, 완전히 포화된 오일은 필름에 가소화(plasticizing) 효과를 제공하는 경향이 있는 반면, 거의 불포화된 오일은 교차결합

되어 산화로 빠르게 건조되어 더 거칠고 용매 내성인 필름을 제공하는 경향이 있다. 적절한 오일은 코코넛유, 어유, 아마인유, 동유, 피마자유, 면실유, 홍화유, 대두유, 및 톨유를 포함한다. 다양한 비율의 폴리카복실산, 다가 알코올 및 오일이 당업계에 알려진 바와 같이 다양한 특성의 알키드 수지를 수득하기 위해 사용된다.

[0035] 카바메이트 작용기는, 폴리에스터를 형성하는데 사용되는 폴리산 및 폴리올과 반응될 수 있는 하이드록시알킬 카바메이트를 먼저 형성함으로써 폴리에스터로 혼입될 수 있다. 상기 하이드록시알킬 카바메이트는 폴리에스터의 산 작용기와 축합하여 말단 카바메이트 작용기를 생성한다. 카바메이트 작용기를 또한, 카바메이트기의 아크릴 중합체로의 혼입과 관련하여 상기 기재된 것과 유사한 카바모일기 전달 공정을 통해 폴리에스터의 말단 하이드록실기를 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시키거나, 이소사이안산을 하이드록실 작용성 폴리에스터와 반응시킴으로써 폴리에스터로 혼입시킬 수 있다.

[0036] 가능한 경우 적절한 작용성 반응물을 또는 목적 관능기를 얻는데 필요한 경우 전환 반응을 사용하여 필요에 따라 아미드, 티올, 우레아 및 티오카바메이트와 같은 다른 작용기를 폴리에스터 또는 알키드 수지 내로 혼입시킬 수 있다. 이러한 기술은 당업자에게 알려져 있다.

[0037] 폴리우레탄은 또한 본 발명의 필름-형성 조성물에서 중합체성 결합제 (a)로 사용될 수 있다. 폴리우레탄 중에서 특히 사용될 수 있는 것은, 일반적으로 앞서 언급한 것과 같은 폴리에스터 폴리올 또는 아크릴 폴리올을 OH/NCO 당량비가 1:1 보다 커서 자유 하이드록실기가 생성물에 존재하도록 폴리이소사이아네이트와 반응시켜 제조되는 중합체성 폴리올이다. 폴리우레탄 폴리올을 제조하는데 사용되는 유기 폴리이소사이아네이트는 지방족 또는 방향족 폴리이소사이아네이트 또는 이 둘의 혼합물일 수 있다. 다이이소사이아네이트가 바람직하지만, 더 고급 폴리이소사이아네이트가 다이이소사이아네이트를 대신하거나 다이이소사이아네이트와의 조합물로 사용될 수도 있다. 적절한 방향족 다이이소사이아네이트의 예는 4,4'-다이페닐메탄 다이이소사이아네이트 및 톨루엔 다이이소사이아네이트이다. 적절한 지방족 다이이소사이아네이트의 예는 직쇄의 지방족 다이이소사이아네이트, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소사이아네이트이다. 또한, 지환족 다이이소사이아네이트가 사용될 수도 있다. 예는 이소포론 다이이소사이아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실 이소사이아네이트)를 포함한다. 적절한 고급 폴리이소사이아네이트의 예는 1,2,4-벤젠 트라이이소사이아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐 이소사이아네이트이다. 폴리에스터와 그러했듯이, 상기 폴리우레탄은 미반응된 카복실산기와 함께 제조될 수 있고, 이는 아민과 같은 염기와의 중화시 수성 매질로 분산이 가능하게 한다.

[0038] 말단 및/또는 펜던트(pendent) 카바메이트 작용기는, 폴리이소사이아네이트를 말단/펜던트 카바메이트기를 포함한 중합체성 폴리올과 반응시킴으로써 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 대안적으로, 카바메이트 작용기는, 폴리이소사이아네이트를 별개의 반응물로서, 폴리올 및 하이드록시알킬 카바메이트 또는 이소사이안산과 반응시킴으로써 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 카바메이트 작용기는 또한, 카바메이트 기의 아크릴 중합체로의 혼입과 관련하여 상기 기재한 것과 유사한 카바모일기 전달 공정을 통해 하이드록실 작용성 폴리우레탄을 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 또한, 이소사이아네이트 작용성 폴리우레탄은 하이드록시알킬 카바메이트와 반응하여 카바메이트 작용성 폴리우레탄을 수득할 수 있다.

[0039] 가능한 경우 적절한 작용성 반응물을 또는 목적 작용기를 얻는데 필요한 경우 전환 반응을 사용하여 필요에 따라 아미드, 티올, 우레아 및 티오카바메이트와 같은 다른 작용기를 폴리우레탄으로 혼입시킬 수 있다. 이러한 기술은 당업자에게 알려져 있다.

[0040] 중합체성 결합제 (a)에 존재하는 중합체의 양은 일반적으로, 필름-형성 조성물 내의 수지 고체의 총 중량(경화제와 작용기를 함유하는 모든 중합체를 합침)을 기준으로, 10 내지 90 중량%, 예컨대, 20 내지 80 중량% 또는 40 내지 60 중량%의 범위이다.

[0041] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 나아가, (a)의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 경화제 (b)를 포함한다. 경화제 (b)는, 예를 들어, 폴리이소사이아네이트 및 아미노플라스트로부터 선택될 수 있다. 경화제의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0042] 유용한 아미노플라스트 수지는 아미노- 또는 아미도-기 운송 물질과 포름알데히드의 첨가 생성물에 기초한다. 알코올 및 포름알데히드와 멜라민, 우레아 또는 벤조구아나민의 반응으로부터 얻은 축합 생성물이, 가장 통상적이고 본원에서 바람직하다. 사용된 알데히드가 거의 대부분 포름알데히드인 반면, 다른 유사한 축합 생성물은 다른 알데히드, 예를 들어 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 아크롤레인, 벤즈알데히드, 퍼퓨랄, 글리옥살 등으로부터 제조될 수 있다.

[0043] 다른 아민 및 아미드의 축합 생성물이 또한 사용될 수 있는데, 예를 들어, 트라이아진, 다이아진, 트라이아졸,

구아나딘, 구아나민 및 이러한 화합물의 알킬- 및 아릴-치환된 유도체(알킬- 및 아릴-치환된 우레아 및 알킬- 및 아릴-치환된 멜라민을 포함함)의 알데히드 축합물이다. 이러한 화합물의 비제한적인 예는, N,N'-다이메틸 우레아, 벤조우레아, 다이사이안다이아미드, 포르마구아나민, 아세토구아나민, 글리콜우릴, 아멜린, 3,5-다이아미노트라이아졸, 트라이아미노피리미딘, 2-머캅토-4,6-다이아미노피리미딘 및 화학식 $C_3N_3(NHCOXR)_3$의 카바모일 트라이아진(상기 식에서, X는 질소, 산소 또는 탄소이고, R은 1 내지 12 개의 탄소 원자를 가진 저급 알킬기 또는 저급 알킬기의 혼합물, 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, n-옥틸 및 2-에틸헥실임)을 포함한다. 이러한 화합물 및 이의 제조는, 본원에서 참조한 미국 특허 제 5,084,541 호에 상세히 기재되어 있다.

[0044] 아미노플라스트 수지는 종종 메틸올 또는 유사한 알킬올기를 포함하는데, 대부분의 경우, 이러한 알킬올기의 적어도 일부분은 알코올과의 반응에 의해 에터화된다. 임의의 일가 알코올이 이러한 목적을 위해 사용될 수 있는데, 이는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 뿐만 아니라 벤질 알코올 및 다른 방향족 알코올, 환식 알코올(예컨대 사이클로헥산올, 글리콜의 모노에터) 및 할로젠-치환 또는 다른-치환된 알코올(예컨대 3-클로로프로판올 및 부톡시에탄올)을 포함한다.

[0045] 교차결합제로 활용되는 폴리이소사이아네이트는 다양한 이소사이아네이트-함유 물질로부터 제조될 수 있다. 상기 폴리이소사이아네이트는 차단된 또는 더 빈번하게는 차단되지 않은 폴리이소사이아네이트일 수 있고, 경화성 필름-형성 조성물은 실온에서 경화가능한 2-팩(pack) 조성물로서 제조된다. 적절한 폴리이소사이아네이트의 예는 하기 다이이소사이아네이트로부터 제조된 삼량체를 포함한다: 톨루엔 다이이소사이아네이트, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실 이소사이아네이트), 이소포론 다이이소사이아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소사이아네이트의 이성체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 다이이소사이아네이트, 테트라메틸 자일일렌 다이이소사이아네이트 및 4,4'-다이페닐메틸렌 다이이소사이아네이트. 게다가, 폴리에스터 폴리올과 같은 다양한 폴리올의 차단된 폴리이소사이아네이트 예비중합체가 또한 사용될 수 있다. 적절한 차단제의 예는, 고온에서 차단되지 않는 물질을 포함하는데, 예를 들어, 메탄올을 비롯한 저급 지방족 알코올, 메틸 에틸 케톡심과 같은 옥심, 카프로락탐과 같은 락탐, 및 다이메틸 피라졸과 같은 피라졸이다.

[0046] 대안적으로, 경화제 (b)는 자유 이소사이아네이트 작용기를 가지는 폴리이소사이아네이트를 포함하고 상기 경화성 필름-형성 조성물은 2-패키지 시스템이다.

[0047] 상기 폴리이소사이아네이트는, 단일의 삼작용성 폴리이소사이아네이트 또는 둘 이상의 다른 삼작용성 폴리이소사이아네이트의 혼합물을 포함하고 이소사이아뉴레이트를 비롯한 트라이이소사이아네이트와 같은 하나 이상의 폴리이소사이아네이트로부터 선택될 수 있다.

[0048] 적절한 삼작용성 이소사이아네이트는, 비제한적으로, 이소포론 다이이소사이아네이트, 트라이이소사이아네이토노난, 트라이페닐메탄 트라이이소사이아네이트, 1,3,5-벤젠 트라이이소사이아네이트, 2,4,6-톨루엔 트라이이소사이아네이트의 삼량체, 트라이메틸올 및 테트라메틸 자일렌 다이이소사이아네이트의 부가물(사이탄(CYTHANE) 3160(사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(CYTEC Industries, Inc.)로부터 판매됨)), 데스모더 엔(DESMODUR N) 3300(바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)으로부터 입수가능함, 헥사메틸렌 다이이소사이아네이트의 이소사이아뉴레이트), 및 데스모더 제트 4470(바이엘 코포레이션으로부터 입수가능함, 이소포론 다이이소사이아네이트의 삼량체)을 포함한다. 구체적으로 사용되는 폴리이소사이아네이트는 환식 이소사이아네이트, 특히 다이이소사이아네이트의 이소사이아뉴레이트, 예컨대 헥사메틸렌 다이이소사이아네이트 및 이소포론 다이이소사이아네이트이다.

[0049] 폴리이소사이아네이트는 또한, 당업자에게 공지된 적절한 물질 및 기술을 사용하여 하나 이상의 폴리아민 및/또는 폴리올로 확장된 쇄를 갖는 상기 개시된 임의의 것일 수 있다.

[0050] 경화제 (b)의 양은 일반적으로, 필름-형성 조성물 내의 수지 고체의 총 중량(경화제와 작용기를 함유하는 모든 중합체를 합침)을 기준으로, 10 내지 90 중량% 또는 20 내지 80 중량% 또는 30 내지 60 중량%의 범위이다.

[0051] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 나아가, (c) 표면이 아미노실란으로 작용화되어 표면에 일차 아미노 작용기가 부여된 실리카 입자를 포함한다. 상기 실리카 입자는 발연 실리카 또는 침전된 실리카일 수 있다. 실리카 입자는 습식 공정으로부터 제조될 수 있다; 그러한 실리카는 침전된 실리카 또는 젤 실리카를 포함한다. 대안적으로 건식 또는 열적 공정이 발연 실리카, 아크(arc) 실리카 또는 플라즈마 실리카를 제조하는데 사용될 수 있다. 발연 실리카는 사염화 규소의 화염 열분해(pyrolysis)로부터 제조될 수 있다. 침전된 실리카는 알칼리성 실리케이트 용액을 미네랄산과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 황산 및 규산 나트륨 용액을 교반 하에 물에 동시에 첨가할 수 있다. 침전은 알칼리성 조건 하에 수행된다. 교반의 유형, 침전 기간, 반응물

의 첨가 속도, 이들의 온도 및 농도, 및 pH가 최종 침전된 실리카의 특성을 다양화할 수 있다. 젤 단계의 형성은 고온에서 교반함으로써 회피된다. 생성된 백색 침전물을, 제조 공정에서 여과하고 세척하고 건조시킨다.

[0052] 실리카의 표면을 작용화시키기 위해 실리카와 반응시킬 수 있는 아미노실란의 예는, 아미노프로필트라이에톡시실란(Z-6011로서 다우 코닝(Dow Corning)으로부터 입수가능)과 같은 아미노프로필 트라이알콕시실란을 포함한다.

[0053] 작용화된 실리카 입자 (c)의 양은 일반적으로, 필름-형성 조성물 내의 수지 고체의 총 중량(경화제와 작용기를 함유하는 모든 중합체를 합침)을 기준으로, 5 내지 25 중량% 또는 10 내지 25 중량% 또는 15 내지 20 중량%의 범위이다.

[0054] 2-팩 조성물에서, 실리카 입자는 전형적으로 중합체성 결합제 (a)와 함께 포함된다.

[0055] 다른 선택적인 구성성분, 예컨대 착색제, 촉매, 가소제, 산화 방지제, 틱소트로피제(thixotropic agent), 장애 아민 광 안정제, 자외선 흡수제 및 안정제가 본 발명의 경화성 조성물에 제형화될 수 있다. 이러한 구성성분은, 필름-형성 조성물의 수지 고체의 총 중량을 기준으로, (개별 기준으로) 10 중량% 이하, 종종 0.1 내지 5 중량%로 존재할 수 있다. 본 발명의 조성물이 아미노플라스트 경화제를 포함하는 경우, 파라-톨루엔설폰산, 도데실벤젠 설폰산 등과 같이 아미노플라스트-경화된 조성물에 유용하다고 당업자에게 공지된 산 작용성 촉매를 포함하는 촉매 또한 포함될 수 있다.

[0056] 본 발명의 코팅은 또한 착색제를 포함할 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "착색제"는, 조성물에 색상 및/또는 불투명성(opacity) 및/또는 다른 시각적 효과를 부여하는 임의의 물질을 의미한다. 상기 착색제는 임의의 적절한 형태, 예컨대 개별 입자, 분산액, 용액 및/또는 플레이크 형태로 상기 코팅에 첨가될 수 있다. 단일의 착색제 또는 둘 이상의 착색제의 혼합물이 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.

[0057] 착색제의 예는, 안료, 염료 및 틴트, 예컨대 페인트 산업에 사용되고/되거나 건식 색상 제조 연합(Dry Color Manufacturers Association; DCMA)에 나열된 것뿐만 아니라 특수 효과 조성물을 포함한다. 착색제는, 예를 들어, 불용성이지만 사용 조건 하에 습윤성인 미분된 고체 분말을 포함할 수 있다. 착색제는 유기 또는 무기일 수 있고, 응집되거나 비-응집될 수 있다. 착색제는 분쇄 또는 간단한 혼합에 의해 코팅으로 혼입될 수 있다. 착색제는 당업자에 의해 용이하게 사용되는 바와 같이, 분쇄 비히클, 예컨대 아크릴 분쇄 비히클을 사용함으로써 코팅으로 분쇄에 의해 혼입될 수 있다.

[0058] 안료 및/또는 안료 조성물의 예는, 비제한적으로, 카바졸 다이옥사진 조질(crude) 안료, 아조, 모노아조, 디스아조, 나프톨 AS, 염 유형(레이크), 벤즈이미다졸론, 축합물, 금속 착체, 이소인돌리논, 이소인돌린 및 다환식 프탈로사이아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 페리논, 다이케토피롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라반트론, 피란트론, 안탄트론, 다이옥사진, 트라이아릴카보늄, 퀴노프탈론 안료, 다이케토 피롤로 피롤 적색("DPPBO 적색"), 이산화 티탄, 카본 블랙 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 용어 "안료" 및 "유색 충전제"는 상호 교환적으로 사용될 수 있다.

[0059] 염료의 예는, 비제한적으로, 용매계 및/또는 수성계 염료, 예를 들어 산 염료, 아조 염료, 염기성 염료, 직접 염료, 분산 염료, 반응성 염료, 용매 염료, 황 염료, 매염 염료, 예컨대 비스무트 바나데이트, 안트라퀴논, 페릴렌, 알루미늄, 퀴나크리돈, 티아졸, 티아진, 아조, 인디고이드, 니트로, 니트로소, 옥사진, 프탈로사이아닌, 퀴놀린, 스틸벤, 및 트라이페닐 메탄을 포함한다.

[0060] 틴트의 예는, 비제한적으로, 수계 또는 수 혼화성(miscible) 담체 내에 분산된 안료, 예를 들어 아쿠아-켐(AQUA-CHEM) 896(데구사 인코포레이티드(Degussa, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능함), 카리즈마 컬러런츠(CHARISMA COLORANTS) 및 맥시토너 인더스트리얼 컬러런츠(MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS)(이스트만 케미칼 인코포레이티드(Eastman Chemical, Inc.)의 어큐레이트 디스퍼션즈 디비젼(Accurate Dispersions division)으로부터 상업적으로 입수가능함)를 포함한다.

[0061] 상기 언급된 바와 같이, 착색제는 분산액, 예컨대 비제한적으로, 나노입자 분산액의 형태일 수 있다. 나노입자 분산액은, 목적하는 가시적 색상 및/또는 불투명성 및/또는 시각적 효과를 제공하는 하나 이상의 고분산된 나노입자 착색제 및/또는 착색제 입자를 포함할 수 있다. 나노입자 분산액은 150 nm 미만, 예컨대 70 nm 미만 또는 30 nm 미만의 입자 크기를 가진 안료 또는 염료와 같은 착색제를 포함할 수 있다. 나노입자는, 0.5 nm 미만의 입자 크기를 가진 분쇄 매질로 스톡(stock) 유기 또는 무기 안료를 밀링함으로써 제조될 수 있다. 나노입자 분산액 및 이의 제조 방법의 예는, 본원에서 참조한 미국 특허 제 6,875,800 B2 호에서 확인된다. 나노입자 분산액은 또한 결정화, 침전, 기상 축합 및 화학적 마손(attrition)(즉, 부분적 용해)에 의해 제조될 수 있다. 코

팅 내의 나노입자의 재-응집을 최소화하기 위해, 수지-코팅된 나노입자의 분산액이 사용될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "수지-코팅된 나노입자의 분산액" 은, 나노입자 및 그 나노입자 위의 수지 코팅을 포함하는 개별 "마이크로입자 복합체"가 분산된 연속적인 상을 지칭한다. 수지-코팅된 나노입자의 분산액 및 이의 제조 방법의 예는, 본원에서 참조한, 2004년 6월 24일에 출원된 미국 출원 제 10/876,031 호, 및 또한 본원에서 참조한, 2003년 6월 24일에 출원된 미국 가출원 제 60/482,167 호에서 확인된다.

[0062] 본 발명의 코팅에 사용될 수 있는 특수 효과 조성물의 예는, 하나 이상의 외관상 효과, 예컨대 반사율, 펄광, 금속광, 인광, 형광, 광변색성, 광민감성, 열변색성, 고니오변색성(goniochromism) 및/또는 색상 변화를 생성하는 안료 및/또는 조성물을 포함한다. 부가적인 특수 효과 조성물은 다른 인식가능한 특성, 예컨대 반사능, 불투명성 또는 질감을 제공할 수 있다. 비제한적인 실시태양에서, 특수 효과 조성물은 코팅을 다른 각도에서 볼 때 코팅 색상이 변하도록 색상 변화를 제공할 수 있다. 색상 효과 조성물의 예는, 본원에서 참조한 미국 특허 제 6,894,086 호에서 확인된다. 부가적인 색상 효과 조성물은, 투명한 코팅된 운모 및/또는 합성 운모, 코팅된 실리카, 코팅된 알루미나, 투명한 액정 안료, 액정 코팅, 및/또는 물질의 표면과 공기의 굴절률 차이 때문이 아니라 물질 내의 굴절률 차이로 인해 간섭이 초래되는 임의의 조성물을 포함할 수 있다.

[0063] 특정의 비제한적인 실시태양에서, 하나 이상의 광원에 노출시 그 색이 가역적으로 변하는, 광민감성 조성물 및/또는 광변색성 조성물이 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다. 광변색성 및/또는 광민감성 조성물은 특정 파장의 광에 노출시 활성화될 수 있다. 상기 조성물이 여기되면, 분자 구조는 변하고 변화된 구조는 조성물의 본래 색상과 다른 새로운 색상을 나타낸다. 광으로의 노출이 제거되면, 광변색성 및/또는 광민감성 조성물은 조성물의 본래 색상이 되돌아오는 휴면(rest) 상태로 되돌아올 수 있다. 하나의 비제한적인 실시태양에서, 광변색성 및/또는 광민감성 조성물은 비-여기 상태에서 무색이고 여기 상태에서 색상을 나타낼 수 있다. 완전한 색상 변화는 밀리초 내지 몇 분, 예컨대 20 초 내지 60 초 내에 나타날 수 있다. 광변색성 및/또는 광민감성 조성물의 예는 광변색성 염료를 포함한다.

[0064] 하나의 비제한적인 실시태양에서, 광민감성 및/또는 광변색성 조성물은 중합성 성분의 중합체 및/또는 중합체성 물질과 연관되고/되거나 적어도 일부분이 이에 예컨대 공유결합으로 결합될 수 있다. 광민감성 조성물이 코팅 밖으로 이동하여 기재 내로 결정화되는 일부 코팅과 대조적으로, 본 발명의 비제한적인 실시태양에 따른 중합체 및/또는 중합성 성분과 연관되고/되거나 적어도 일부분이 이에 결합된 광민감성 및/또는 광변색성 조성물은 코팅 밖으로의 이동을 최소한으로 갖는다. 광민감성 및/또는 광변색성 조성물 및 이들의 제조 방법의 예는, 본원에서 참조하고 있고 2004년 6월 16일에 출원된 미국 출원 제 10/892,919 호에서 확인된다.

[0065] 일반적으로, 착색제는, 목적 특성, 시각적 및/또는 색상 효과를 부여하기에 충분한 임의의 양으로 코팅 조성물에 존재할 수 있다. 상기 착색제는, 본 발명의 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 65 중량%, 예컨대 3 내지 40 중량% 또는 5 내지 35 중량%로 상기 조성물에 포함될 수 있다.

[0066] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 표면 코팅에 통상적으로 사용되는 색상 안료를 포함하며 무광 마감칠 또는 "저광택" 단일코트, 즉 저광택 유색 코팅으로서 사용될 수 있다. 용어 "저광택"은 경화된 코팅이 당업자에게 공지된 표준 기술로 측정시 30 미만, 종종 20 미만의 초기 85° 광택 측정을 가짐을 의미한다. 이러한 표준 기술은 광택 측정을 위한 ASTM D523을 포함한다.

[0067] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 대안적으로, 하기 언급된 것과 같이 컬러-플러스-클리어(color-plus-clear) 복합체 코팅과 같은 다층 복합체 코팅 조성물의 무광 마감칠 클리어코트 층으로서 사용될 수 있다.

[0068] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 사용된 교차결합 화학에 따라, 주변 온도 또는 고온에서 경화될 수 있다. 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 하기 논의되는 바와 같이 무광 마감칠 및 버니시 내성 특성에 비추어, 탑코트(topcoat), 특히 클리어코트 및 단일코트로서 가장 적절하다. 상기 조성물은, 당업계에 주지된 제형화 기술을 이용하여 구성성분을 단순히 혼합함으로써 손쉽게 제조될 수 있다.

[0069] 본 발명의 조성물은, 금속, 유리, 나무 및/또는 중합체성 기재와 같은 임의의 다양한 기재 위에 적용될 수 있고, 비제한적으로 브러싱, 디핑(dipping), 유동 코팅, 분무 등을 포함하는 통상적인 수단에 의해 적용될 수 있다. 이들은 가장 빈번하게 분무에 의해 적용된다. 수동 및/또는 자동 방법을 사용하는 에어 분무, 에어리스 분무 및 정전기 분무에 대한 통상의 분무 기술 및 장치가 사용될 수 있다. 적절한 기재는, 비제한적으로, 금속 기재, 예컨대 철 금속, 아연, 동, 마그네슘, 알루미늄, 알루미늄 합금, 및 자동차 및 다른 운송수단 본체의 제조에 전형적으로 사용되는 다른 금속 및 합금 기재를 포함한다. 철 금속 기재는, 철, 강철 및 이들의 합금을 포함할 수 있다. 유용한 강철 물질의 비제한적인 예는, 냉간 압연 강철, 아연 도금된(아연 코팅된) 강철, 전기

아연 도금된 강철, 스테인리스 강철, 피클 강철, 아연-철 합금, 예컨대 갈바네알(GALVANNEAL), 및 이들의 조합물을 포함한다. 철 및 비-철 금속의 조합물 또는 복합체가 또한 사용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 조성물은 또한, 탄성중합체, 플라스틱 또는 복합체 기재, 예컨대 자동차에서 발견되는 것 위에 적용될 수 있다. "플라스틱"은 임의의 통상적인 열가소성 또는 열경화성 합성 비전도성 물질, 예를 들어 열가소성 올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 열가소성 우레탄, 폴리카보네이트, 열경화성 시트 성형 화합물, 반응-사출 성형 화합물, 아크릴로니트릴계 물질, 나일론 등을 의미한다. "복합체"는 섬유, 전형적으로 유리 또는 탄소, 또는 중합체성 또는 가소성 물질과 혼입되는 다른 충전제 물질, 통상적으로 에폭시 유형의 중합체로 구성되는 임의의 기질을 의미한다.

[0071] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 비제한적으로, 상기 개시된 임의의 것을 포함하는 임의의 통상적인 코팅 기술로 기재에 또는 베이스코트 위에 적용될 수 있다. 투명한 탑코트는, 경화된 베이스코트 또는 베이스코트가 경화되기 전 건조된 베이스코트에 적용될 수 있다. 후자의 경우, 상기 두 코팅은 두 코팅 층을 동시에 경화하기 위해 후속 가열될 수 있다.

[0072] 베이스코트가 본 발명의 조성물로부터 형성되지 않는(그러나, 탑코트는 본 발명의 경화성 코팅 조성물로부터 형성됨) 경우, 컬러-플러스-클리어 시스템에서의 베이스코트의 코팅 조성물은 코팅 적용, 특히 자동차 적용에 유용한 임의의 조성물일 수 있다. 상기 베이스코트의 코팅 조성물은, 수지성 결합제 및 안료 및/또는 다른 착색제 뿐만 아니라, 코팅 조성물 분야에 주지된 선택적인 첨가제를 포함할 수 있다. 수지성 결합제의 비제한적인 예는 아크릴 중합체, 폴리에스터, 알키드 및 폴리우레탄이다.

[0073] 베이스코트 조성물은, 상기 기재한 것과 같은 임의의 통상적인 코팅 기술에 의해 상기 기재된 임의의 기재에 적용될 수 있으나, 가장 빈번하게는 분무에 의해 적용된다. 수동 또는 자동 방법 중 어느 하나를 사용하는 에어 분무, 에어리스 분무 및 정전기 분무에 대한 통상의 분무 기술 및 장치가 사용될 수 있다. 생성된 필름 두께는 원하는 대로 다양할 수 있다.

[0074] 기재 위에 베이스코트의 필름을 형성한 후, 베이스코트는 경화되거나, 대안적으로 클리어코트의 적용 전에 가열 또는 공기 건조 기간에 의해 용매의 적어도 일부가 베이스코트로부터 추방되는 건조 단계를 거칠 수 있다. 적절한 건조 조건은, 예를 들어 특정 베이스코트 조성물, 및 상기 조성물이 수인성인 경우 주변 습도에 의존할 수 있다.

[0075] 투명한 또는 클리어 탑코트 조성물은, 비제한적으로 상기 개시된 임의의 것을 포함하는 임의의 통상적인 코팅 기술로 베이스코트에 적용될 수 있다. 투명한 탑코트는, 경화된 베이스코트 또는 베이스코트가 경화되기 전 건조된 베이스코트에 적용될 수 있다. 후자의 경우, 상기 두 코팅은 두 코팅 층을 동시에 경화하기 위해 후속 가열될 수 있다.

[0076] "클리어-온-클리어(clear-on-clear)" 탑코트를 형성하기 위해 제 1 탑코트에 제 2 탑코트 코팅 조성물이 적용될 수 있다. 제 1 탑코트 코팅 조성물은 상기 기재한 바와 같이 베이스코트 위에 적용될 수 있다. 제 2 탑코트 코팅 조성물은 경화된 제 1 탑코트 또는 베이스코트 및 제 1 탑코트가 경화되기 전 건조된 제 1 탑코트에 적용될 수 있다. 상기 베이스코트, 제 1 탑코트 및 제 2 탑코트는 이들 세 개의 코팅을 동시에 경화하기 위해 후속 가열될 수 있다.

[0077] 제 2 투명 탑코트 코팅 및 제 1 투명 탑코트 코팅 조성물은, 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 적용시, 하나의 탑코트가 다른 하나의 경화를, 예를 들어, 하부 층으로부터 용매/물의 증발을 방해함으로써 실질적으로 방해하지 않는다면, 동일하거나 상이할 수 있음을 이해하여야 한다. 게다가, 제 1 탑코트 및 제 2 탑코트 둘 다 본 발명의 경화성 코팅 조성물일 수 있다. 대안적으로, 오직 제 2 탑코트만 본 발명의 경화성 코팅 조성물로부터 형성될 수도 있다.

[0078] 제 1 탑코트가 본 발명의 경화성 코팅 조성물을 포함하지 않는 경우, 이는 예를 들어, 열경화성 코팅 물질 및 경화제를 포함하는 임의의 교차결합성 코팅 조성물을 포함할 수 있다.

[0079] 전형적으로, 베이스코트 위에 제 1 탑코트를 형성한 후, 제 1 탑코트는, 제 2 탑코트의 적용 전에 가열 또는 대안적으로 공기 건조 기간 또는 경화 단계에 의해 용매의 적어도 일부가 필름으로부터 추방되는 건조 단계를 거친다. 적절한 건조 조건은 사용된 특정 필름-형성 조성물에 의존할 것이다.

[0080] 본 발명의 필름-형성 조성물은, 제 2 탑코트 코팅 조성물로 사용될 때, 임의의 통상적인 코팅 적용 기술로 제 1 탑코트에 상기 기재한 바와 같이 적용될 수 있다. 경화 조건은, 탑코트에 대해 상기 기재한 것일 수 있다.

[0081] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 1(WET ABRASION TEST METHOD ONE)에 따라 측정시 30 미만, 예를 들어 20 미만 또는 10 미만의 초기 85°광택 및 10 광택 단위 이하 또는 5 광택 단위 이하의 85°광택 증가를 나타낸다. 본 발명의 특정 실시태양에서, 상기 경화성 필름-형성 조성물은 상기 마모 시험을 겪은 후 심지어 광택의 감소를 나타낼 것이다.

[0082] 또한, 본 발명의 특정 실시태양에서, 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 습식 마모 시험 방법 2(WET ABRASION TEST METHOD TWO)에 따라 측정시 30 미만, 예를 들어 20 미만 또는 10 미만의 초기 85°광택 및 15 광택 단위 이하 또는 10 광택 단위 이하의 85°광택 증가를 나타낸다. 본 발명의 특정 실시태양에서, 상기 경화성 필름-형성 조성물은 상기 마모 시험을 겪은 후 심지어 광택의 감소를 나타낼 것이다.

[0083] 습식 마모 시험 방법 1 및 2는 각각 10 또는 40 회 진행된 암텍-키슬러 세차 시험(Amtec-Kistler Car Wash Test) DIN 55668에 상응한다. 습식 마모 시험 방법 1 및 2에서, 기재 위의 경화된 코팅은 먼저 코팅의 85°광택("최초 광택")을 측정함으로써 시험된다. 이어서, 코팅은 10 또는 40 회 진행된 암텍-키슬러 세차 시험 DIN 55668을 겪고, 그 후에 85°광택을 다시 측정한다.

[0084] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은, 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 건식 마모 시험 방법 1(DRY ABRASION TEST METHOD ONE)에 따라 측정시 30 미만, 예를 들어 20 미만 또는 10 미만의 초기 85°광택 및 15 광택 단위 이하 또는 10 광택 단위 이하의 85°광택 증가를 나타낸다. 또한, 본 발명의 특정 실시태양에서, 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 코팅으로서 기재에 적용된 후 경화된 후, 건식 마모 시험 방법 2(DRY ABRASION TEST METHOD TWO)에 따라 측정시 30 미만, 예를 들어 20 미만 또는 10 미만의 초기 85°광택 및 15 광택 단위 이하 또는 10 광택 단위 이하의 85°광택 증가를 나타낸다.

[0085] 건식 마모 시험 방법 1 및 2는 각각 미국 일리노이주 시카고 소재의 아틀라스 일렉트릭 디바이시즈 컴퍼니(Atlas Electric Devices Company)로부터 입수가능한 아틀라스 AATCC 크로크미터(CROCKMETER), 모델 CM-5를 이용하여 10 배 문지름(rub)을 위해 무게를 잰 마모지로 코팅을 직선으로 스크래치 내도록 수행된다. 사용된 마모지는, 건식 마모 시험 방법 1 및 2 각각에 대해 3M 281Q 웨토드라이(WETORDRY, 상표) 프로덕션(PRODUCTION, 상표) 2 및 9 ㎛의 연마 종이 시트(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상업적으로 입수가능함)이다. 건식 마모 시험 방법 1 및 2에서, 기재 위의 경화된 코팅은 먼저 코팅의 85°광택("최초 광택")을 측정함으로써 시험된다. 이어서, 코팅은 건식 마모 시험 방법 1 및 2를 겪고, 그 후에 85°광택을 다시 측정한다.

[0086] 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물은 그 고유한 특성에 비추어, 본 발명에 따라 기재의 버니시 내성을 개선시키는 방법에서 사용하기에 특히 적절하다. 상기 방법은 (1) 기재에 경화성 필름-형성 조성물을 적용하여 경화된 기재를 형성하는 단계; 및 (2) (a) 경화성 필름-형성 조성물을 경화하기에 충분한 온도까지 및 시간 동안 코팅된 기재를 가열하는 단계 또는 (b) 주변 조건 하에 경화성 필름-형성 조성물을 경화하기에 충분한 시간을 허용하는 단계를 포함한다. 상기 경화성 필름-형성 조성물은 상기 기재한 임의의 것을 포함하고 코팅된 기재 위에 최외층 또는 탑코트를 형성한다.

[0087] 본 발명은 다음의 실시예에 더 구체적으로 기재되어 있으나, 다양한 변형과 변화가 당업자에게 명확하기 때문에 이는 단지 예시적인 것으로 의도된다. 달리 특정하고 있지 않는 한 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

[0088] **실시예 A**

[0089] 본 실시예는 아미노실란 처리된 실리카 소광제(flatting agent)의 제조를 설명한다.

[0090] 하이-실(Hi-Sil) 2000P(피피지 인더스트리즈(PPG Industries)의 침전된 실리카 생성물, 225 m^2/g의 BET 표면적)를 밀링하고 10 ㎛의 부피 중간 입자 크기(벡맨 컬터(Beckman Coulter) LS 230 기구에 의해 측정됨) 및 22.5 ㎛의 최대 입자 크기로 분류하였다. 이러한 실리카를, 비톤(Viton) 배관이 설치된 마스터플렉스(Masterflex) 펌프로 5 분 동안 균일한 속도로 펌프질된 실란과 워링(Waring) 블렌더에서 연속해서 블렌딩함으로써 16 % 아미노 프로필 트라이에톡시 실란(다우 코닝으로부터의 Z-6011, 3-트라이에톡실일프로필아민으로도 지칭됨, 화학식은 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$임)으로 처리하였다. 균일한 블렌드를 대류 오븐에서 2 시간 동안 120 ℃로 두었다. 상기 실리카 샘플은, 아민 실란과의 반응 후, 2.3 %의 탄소, 2.1 %의 습도, 267 ml의 다이부틸 프탈레이트/100 g의 오일 흡수력, 189 m^2/g의 BET 표면적, 10.2 ㎛의 부피 중간 입자 크기를 나타내었다.

[0091] 실시예 1 및 2는 본 발명에 따른 경화성 필름-형성 조성물의 제조를 나타낸다. 상기 조성물을, 먼저 구성성분의 개별적 팩을 혼합하고 이어서 기재에 적용하기 직전에 상기 팩들을 결합시켜 제조하였다.

구성성분	실시예 1 중량(g)	실시예 2 중량(g)
A-팩		
D8150[1]	42.1	42.1
아민 작용성 실리카[2]	5.06	7.16
D871[1]	18.5	20.0
B-팩		
D8371[1]	15.4	15.4
[1] 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능함. [2] 실시예 A에서 상기 기재된 바와 같음.		

[0092]

[0093] 실시예 1 및 2의 필름-형성 조성물을 유색 베이스코트에 분무 적용하여 프라이밍된 전기코팅된 강철 패널 위에 컬러-플러스-클리어 복합체 코팅을 형성하였다. 사용된 패널은, 에이씨티 래버라토리스 인코포레이티드(ACT Laboratories, Inc.)로부터 입수가능한 ED6060 전기코트를 가진 ACT 냉간 압연 강철 패널(10.16 cm × 30.48 cm)이었다. 각각의 패널을 엔비로베이스 고성능(ENVIROBASE High Performance; EHP) 유색의 수인성 베이스코트(피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능)로 코팅하였다. 블랙(Black) EHP T407을 주변 온도(약 70 °F(21 ℃))에서 WSB 유체 노즐을 가진 SATA제트 3000을 이용하여 손으로 분무하였다. 약 0.3 내지 0.8 밀(약 7 내지 20 ㎛)의 건식 필름 두께가 베이스코트에 표적이 되었다. 베이스코트 패널을 클리어코트 적용 전 15 분 이상 동안 주변 온도(약 70 °F(21 ℃))에서 플래쉬(flash)되게 하였다.

[0094] 상기 코팅 조성물을 각각, 적용 사이에 주변의 플래쉬와 함께 2 개의 코트에서 주변 온도에서 베이스코팅된 패널에 데빌비스(Devilbiss) GTi HVLP 분무 총을 이용하여 손으로 분무하였다. 클리어코트는 1.5 내지 2.5 밀(약 38 내지 64 ㎛)의 건식 필름 두께에 표적이 되었다. 모든 코팅을 베이크(bake) 전 약 20 분 동안 주변 온도 또는 에어 플래쉬에서 경화되도록 하였다. 선택적인 베이크는 140 °F(60 ℃)에서 30 분 동안 수행되었다. 클리어코트 적용 7일 후, 코팅된 패널을 건식 마모 시험 방법 1 및 2, 및 습식 마모 시험 방법 1 및 2에 따라 수행하여 버니시 내성을 결정하였다. 하기 표 1은 실시예 1의 경화성 필름-형성 조성물에 대한 습식 마모 시험 방법 1 및 2의 결과를 나타내고, 표 2는 건식 마모 시험 방법 1 및 2의 결과를 나타낸다.

표 1

[0095]

코팅	최초 85° 광택	습식 마모 시험 방법 1 후 광택	습식 마모 시험 방법 2 후 광택
실시예 1	13.4	17.8	27
실시예 2	5.3	6.7	9.2

표 2

[0096]

코팅	최초 85° 광택	건식 마모 시험 방법 1 후 광택	건식 마모 시험 방법 2 후 광택
실시예 1	13.4	23.9	25.6
실시예 2	5.3	11.0	13.6

[0097] 상기 표의 데이타는 본 발명의 경화성 필름-형성 조성물이 우수한 버니시 내성을 나타낸다는 것을 보여준다. 실시예의 코팅은 습식 마모 시험 방법 1에 대해 5 광택 단위 미만의 광택 증가를 보여준다. 또한, 실시예의 코팅은 건식 마모 시험 방법 2에 대해 12.2 광택 단위 이하의 광택 증가를 보여준다.

[0098] 본 발명은 이의 특정 실시태양의 구체적인 세부사항을 참조하여 설명되었다. 이러한 세부사항은 첨부된 특허청구범위에 포함되는 한에 있어서 및 특허청구범위에 포함되는 정도로를 제외하고는 본 발명의 범위에 대한 제한으로 간주되려는 의도가 아니다.