	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0094943 (43) 공개일자 2012년08월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09D 175/04 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 코팅스 게엠베하 독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라쎄 1
(21) 출원번호 10-2012-7015901		(72) 발명자 아렌스, 크리스티안 독일 48167 뮌스터 알버스로어 베크 599 그로에네볼트, 마테이스 독일 48147 뮌스터 핀켄슈트라쎄 49
(22) 출원일자(국제) 2010년10월16일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 남상선
(85) 번역문제출일자 2012년06월19일		
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/006330		
(87) 국제공개번호 WO 2011/060858 국제공개일자 2011년05월26일		
(30) 우선권주장 10 2009 054 071.7 2009년11월20일 독일(DE)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **우수한 보관 안정성을 가지는 코팅제 및 그로부터 제조되는 높은 내스크래치성 및 동시에 우수한 내풍화성을 가지는 코팅**

(57) 요약

본 발명은

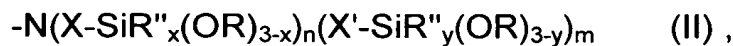
(A) 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 및/또는 폴리에스테르 및/또는 폴리실록산 및

(B) 블록된 이소시아네이트기 및 알콕시실란기를 가지는 하나 이상의 화합물 (B)를 포함하며,

(i) 상기 성분 (A)의 하이드록시기는 하나 이상의 비고리형 오르소에스테르로 블록되며,

(ii) 화합물 (B)는 하기 화학식 (II)의 하나 이상의 구조 단위 (II)를 포함하며,

(iii) 알콕시실란기의 90 몰% 이상이 에톡시실란기인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물에 관한 것이다.



상기 식에서,

R = 수소, 사이클로알킬 라디칼 또는 알킬 라디칼이며,

X, X' = 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼이며,

Rⁿ = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며,

n, m, x, y = 0 내지 2, 및 m+n = 2이다.

본 발명은 추가적으로, 이러한 코팅 조성물을 사용하는 복수 단계의 코팅 공정과, 클리어코트 물질용 및 자동차의 OEM 마감 및 자동차 상에 또는 내부에 설치되는 부품의 마감을 위한 코팅 공정용 상기 코팅 조성물의 용도를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(A) 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 및/또는 폴리에스테르 및/또는 폴리실록산 및

(B) 블록된 이소시아네이트기 및 알콕시실란기를 가지는 하나 이상의 화합물 (B)를 포함하며,

(i) 상기 성분 (A)의 하이드록시기는 하나 이상의 비고리형 오르소에스테르로 블록되며,

(ii) 상기 화합물 (B)는 하기 화학식 (II)의 하나 이상의 구조 단위 (II)를 포함하며,

(iii) 상기 성분 (B)에 존재하는 총 알콕시실란기의 90 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC_2H_5 인 것을 특징으로 하는, 양성자성 용매에 기초하는 코팅 조성물:



상기 식에서,

R = 수소, 사이클로알킬 라디칼 또는 알킬 라디칼이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며,

X, X' = 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게는 X, X' = 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이며,

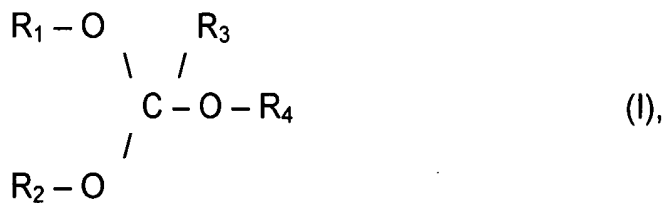
R'' = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 바람직하게는 R'' = 알킬 라디칼이며, 더욱 구체적으로는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며,

n = 0 내지 2이며, m = 0 내지 2이며, m+n=2이며, x, y = 0 내지 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분 (A)의 하이드록시기가 하기 화학식 (I)의 하나 이상의 비고리형 오르소에스테르로 블록되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물:



상기 식에서,

R₁, R₂, 및 R₄는 동일하거나 상이한 라디칼이며, 독립적으로 각각 선형 및/또는 분지형의 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이며,

R₃는 수소 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화합물 (B)의 일부 또는 전부가 하기 화학식(III)의 하나 이상의 구조 단위 (III)을 추가로 가지는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물:

-N R_s -(X-SiR''_x(OR)_{3-x}) (III),

상기 식에서,

R_s = 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며,

R, R'' 및 X는 상기 화학식 (II)에서 기술한 정의와 동일하며, x = 0 내지 2이며, 바람직하게는 0 내지 1이다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 라디칼 R이 에틸 라디칼 또는 에틸 라디칼 및 메틸 라디칼의 혼합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (B)에 존재하는 총 알콕시실란기의 95 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC₂H₅인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅 조성물이, 각각의 경우에 코팅 조성물의 고체 함량에 기초하여 Si 질량 2.0% 내지 7.0%의 계산된 실리콘 함량, 바람직하게는 Si 질량 3.0% 내지 6.0%의 계산된 실리콘 함량을 포함하는 것을 가지는 코팅 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물 (B)의 이소시아네이트기가 피라졸, 바람직하게는 3,5-디메틸피라졸로 블록되며, 및/또는 이소시아나토-함유 화합물 (B)를 제조하는데 사용되는 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트가 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및/또는 그의 이소시아누레이트 삼량체 및/또는 그의 알로파네이트(allophanate) 이량체인 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (A)의 하이드록시기가 아세트산 오르소에스테르, 더욱 구체적으로는 트리메틸 오르소아세테이트 및/또는 트리에틸 오르소아세테이트로 블록되는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (A)가 1차 하이드록시기를 가지는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 화합물 (A)로서 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 수지 및/또는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리메타크릴레이트 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 하나 이상의 산-기재(acid-based) 촉매, 더욱 구체적으로는 설펜산계, 바람직하게는 p-톨루엔설펜산계를 포함하며, 및/또는

상기 코팅 조성물이 하나 이상의 유기금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물 (A) 내의 하이드록시기 함량에 기초하여, 오르소에스테르(I)을 100 몰% 초과량, 더욱 구체적으로는 150 내지 250 몰%의 초과량으로 사용하여, 오르소에스테르(I)과 반응한 하이드록시-함유 화합물 (A)에 의하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 코팅 조성물.

청구항 13

선택적으로 프리코팅된 기관에 안료 베이스코트를 도포한 뒤, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 코팅 조성물을 코팅시키는 복수 단계의 코팅 공정.

청구항 14

클리어코트 물질용 또는 제13항에 기재된 자동차의 OEM 마감 및 자동차 상에 또는 내부에 설치되는 부품의 마감용 코팅 공정용으로서, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 코팅 조성물의 용도.

청구항 15

하나 이상의 안료 베이스코트 및 그 위에 적층되는 하나 이상의 클리어코트를 포함하며,

상기 클리어코트가 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 코팅 조성물로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 멀티코트 칼라 및/또는 효과적 코팅 시스템.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 양성자성 용매계 열경화 코팅 조성물에 관한 것으로, (A) 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 및/또는 폴리에스테르 및/또는 폴리실록산, 및 블록된 이소시아네이트기 및 알콕시실란기를 가지는, 하나 이상의 화합물 블록을 포함한다.

배경 기술

[0002]

EP 공개공보 제1 211 273호는 하이드록시-함유 바인더에 추가로, 하나 이상의 2차 3-아미노프로필트리알콕시실란 및 하나 이상의 블로킹제와 함께, 가교제로서 지방족 폴리이소시아네이트 및/또는 지환족 폴리이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하는 1K [일-성분] 코팅 조성물을 개시하고 있다. 사용되는 실란 화합물은 바람직하게는 N-알킬-3-아미노프로필트리알콕시실란이며, 더욱 구체적으로는 N-부틸-3-아미노프로필트리메톡시실란이다. 이러한 코팅 조성물은, 블록된 이소시아네이트 부분에 대한 결정화도(crystallization tendency)가 비실란화된 블록된 이소시아네이트계의 통상적인 1K 코팅 조성물의 결정화도에 비해 적다는 점 및 생성된 코팅 부분의 내스크래치성이 향상된다는 점에서 주목할 만하다. 그러나, 특히 불리한 점은 코팅 조성물의 보관 안정성이 충분하지 않다는 것이다.

[0003]

WO 08/1110229 및 WO 08/110230에 공지된 바와 같이, 1K 및 2K [두-성분] 코팅 조성물은 하이드록시-함유 바인더 및 아미노 수지 및/또는 이소시아네이트에 추가로 표면-활성 화합물 및 아미노알킬트리알콕시실란과 함께 가교제로서 이소시아네이트의 반응 생성물을 포함한다. 실란기를 함유하는 반응 생성물이 생성된 코팅의 표면에 축적되며, 이 때, 벌크와 비교하여 상승된 가교 밀도를 가지게 된다. 그 결과, 얻어진 코팅은 향상된 매우 우수한 풍화 안정성 및 내균열성과 함께 향상된 내스크래치성 및 마이크로침투 경도(micropenetration hardness)를 가진다는 점에서 주목할 만하다. 개선을 필요로 하는 파라미터는 1K 코팅 조성물의 보관 안정성이다.

[0004]

또한, WO 05/092934에는, 바인더로서 오르소에스테르로 블록된 하이드록시-함유 폴리(메타)아크릴레이트, 및

가교제로서 자유 이소시아네이트기를 가지지 않는 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를 포함하는, 더욱 구체적으로는 자동차 리피니쉬(refinish)용 1K 코팅 조성물이 공지되어 있다. 상기 코팅 조성물은 유기 용매의 함량을 감소시켰다는 점에서 주목할 만하다. 개선이 필요한 파라미터는 생성된 코팅의 내스크래치성 및 코팅 조성물의 보관 안정성이다.

[0005] 추가로, EP 등록공보 제1 225 172호에 의하여 폴리오르소에스테르(A), 하이드록시기에 대하여 반응성인 기, 예를 들면 블록된 또는 블록되지 않은 이소시아네이트, 아미노 수지, 에폭시 수지, 언하이드라이드 또는 알콕시실란기를 함유하는 성분을 가지는 가교제블록 및 선택적으로 하이드록시-함유 화합물 (C)을 포함하는 코팅 조성물이 공지되어 있다. 상기 폴리오르소에스테르는(A)는, (a) 하나 이상의 α -글리콜 및/또는 β -글리콜, (b) 글리콜(a)이 아닌 블록 하이드록시-함유 올리고머 및/또는 폴리머 화합물, 예를 들면, 하이드록시-함유 폴리(메타)아크릴레이트와 (c) C1 내지 C4 카르복실산 오르소에스테르, 더욱 구체적으로는, 오르소포르메이트 및 오르소아세테이트 등과의 반응 생성물이다. 상기 폴리오르소에스테르 제조시, α -글리콜 및/또는 β -글리콜을 사용하는 목적은, 폴리오르소에스테르의 겔화 및 생성된 폴리오르소에스테르의 점도 저하를 방지하는 것이다. 상기 문헌은 생성되는 코팅의 내스크래치성을 향상시키는 정보에 관한 것으로, 코팅 조성물의 경화 성능을 유지하면서 생성되는 코팅 조성물의 보관 안정성을 향상시키는 방법에 관한 정보는 개시되어 있지 않다. 더욱이, 상기 문헌에서 사용된 폴리오르소에스테르의 제조 방법은 비용이 높으며, 불리하다.

[0006] 마지막으로, US 공개공보 제6,297,329호에는 바이사이클(bicycle) 오르소에스테르 또는 스피로(spiro)-오르소에스테르로 블록된 하이드록시-함유 모노머 또는 폴리머 화합물, 선택적으로 비블록된 하이드록시-함유 화합물 및 하이드록시기에 대하여 반응성인 기를 가지는 가교제를 포함하는 코팅 조성물이 개시되어 있다. 특정 오르소에스테르로 블록킹된 결과, 바인더의 점도는 비블록된 바인더의 점도에 비하여 낮아지며, 상기 목적은 상대적으로 낮은 용매 함량을 가지는 코팅 조성물을 제공가능 하게 한다. 또한, 대기 습도와 접촉된 결과 오르소에스테르가 제거되고, 그에 따라 더 높은 점도를 가지는 하이드록시-함유 바인더가 다시 방출되는 사실에 의하여, 도포 후의 코팅 조성물의 점도가 증가하여, 코팅 조성물의 새깅(sagging) 양상이 향상된다.

[0007] US 공개공보 제6,297,329호에는 가교제 내에서 하이드록시기에 대하여 반응성을 가지는 적절한 기의 예로, 블록 또는 블록되지 않은 이소시아네이트기, 아세탈기, 에폭사이드기, 카르복시기, 언하이드라이드기 및/또는 알콕시실란기가 개시되어 있다. 또한, 가교제로서 아미노 수지를 사용할 수 있다. 그러나, 상기 문헌에는 가교제의 선택을 통해, 생성되는 코팅의 물성, 예를 들면, 내스크래치성, 풍화 안정성 및 내산도 등을 어떻게 조절하는 지에 관한 정보를 개시하고 있지 않다. 더욱이, 상기 문헌에서도 코팅 조성물의 보관 안정성은 개선되어야 할 파라미터이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 매우 우수한 보관 안정성(40℃ 온도에서 보관 시 28일 내에, 점도가 50% 초과하여 증가해서는 안됨을 의미함)을 가지는 코팅 조성물, 더욱 구체적으로는 자동차의 OEM 마감 및 자동차 상에 또는 내부에 설치되는 부품의 마감용 클리어코트의 코팅 조성물을 제공하는 것이다. 동시에, 또한 상기 코팅 조성물은 자동차 마감 세그먼트의 전형적인 경화 조건 하에서, 더욱 구체적으로는 10 분 내지 1 시간 동안 100 내지 200℃의 온도에서, 매우 우수한 경화를 보장하여야 한다.

[0009] 더욱이, 상기 코팅 조성물은 높은 내스크래치성 및 특히, 스크래치에 노출된 후, 높은 고광택 유지력을 보이는 고-광택 코팅을 형성하여야 한다. 또한, 생성된 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코팅 시스템은 기술적 및 미학적으로 특히 요구도가 높은 분야인 자동차 OEM 마감에서도 사용하기 적합하여야 한다. 따라서, 코팅은 우수한 내산도 및 베이킹 후, 낮은 황변도를 가져야 한다. 더욱이, 신규한 코팅 조성물은 용이하게 제조가능 하며, 재현 가능성이 매우 높으며, 코팅 물질의 도포시, 어떠한 환경 문제도 야기하지 않아야 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 과제 측면에서, 코팅 조성물은 양성자성 용매에 기초하며,

[0011] (A) 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 및/또는 폴리에스테르 및/또는 폴리실록산 및

[0012] 블록 블록된 이소시아네이트기 및 알콕시실란 기를 가지는 하나 이상의 화합물 블록을 포함하며,

- [0013] (i) 상기 성분 (A)의 하이드록시기가 하나 이상의 비고리형 오르소에스테르로 블록되고,
- [0014] (ii) 상기 화합물 블록가 하기 화학식(II)의 하나 이상의 구조 단위(II)를 가지며,
- [0015]
$$-N(X-SiR''_x(OR)_{3-x})_n(X'-SiR''_y(OR)_{3-y})_m \quad (II),$$
- [0016] 상기 식에서,
- [0017] R = 수소, 사이클로알킬 라디칼 또는 알킬 라디칼이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며,
- [0018] X, X' = 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게는 X, X' = 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이며,
- [0019] R'' = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 바람직하게는 R'' = 알킬 라디칼이며, 더욱 구체적으로는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며,
- [0020] n = 0 내지 2이며, m = 0 내지 2이며, m+n=2이며, x, y = 0 내지 2이며,
- [0021] (iii) 상기 성분 블록에 존재하는 총 알콕시실란기의 90 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC₂H₅인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명은 추가적으로, 이러한 코팅 조성물을 사용하는 복수 단계의 코팅 공정과 또한, 클리어코트 물질, 및 자동차의 OEM 마감 및 자동차 상에 또는 내부에 설치되는 부품의 마감용 코팅 공정을 위한 상기 코팅 조성물의 용도를 제공한다.
- [0023] 선행 기술의 관점에서, 본 발명에서 해결하고자 하는 과제가 본 발명의 코팅 조성물에 의하여 해결될 수 있다는 것은 놀라운 것이며, 당업자가 예측할 수 없었던 것이다.
- [0024] 따라서, 본 발명의 코팅 조성물이 매우 우수한 경화와 함께 매우 우수한 보관 안정성을 보인다는 것이 특히 놀랍다. 실제, 코팅 조성물의 점도는 40℃ 온도에서 보관하였을 때, 28일 내에 50% 초과하여 증가하지 않았다. 반면, 동시에 상기 코팅 조성물은 자동차 마감 세그먼트의 전형적인 경화 조건 하에서, 더욱 구체적으로는 10 분 내지 1 시간 동안 100 내지 200℃의 온도 하에서 매우 우수한 경화를 보였다.
- [0025] 추가적인 이점은 본 발명의 코팅 조성물은 높은 내스크래치성을 가지며 더욱 구체적으로는 스크래치에 노출된 후, 높은 고풍택 유지력을 보이는 코팅을 제공한다.
- [0026] 동시에, 본 발명의 코팅 조성물은 신규한 코팅 및 코팅 시스템, 특히 응력 균열(stress crack)을 발생시키지 않으면서, 40μm 초과 코팅 두께로 제조될 수 있는 클리어코팅 시스템을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 더욱 구체적으로는 클리어코팅 시스템은 기술적 및 미학적으로 요구도가 높은 분야인 자동차 OEM 마감에도 사용될 수 있다. 또한, 코팅은 우수한 내산도 및 베이킹 후, 낮은 황변도를 보인다.
- [0027] 마지막으로, 본 발명의 코팅 조성물은 매우 용이하고, 재현 가능성 높게 제조될 수 있으며, 코팅 물질의 도포 시 어떠한 유의한 독성 또는 환경 문제를 유발하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명의 코팅 조성물
- [0029] 하이드록시-함유 화합물 (A)
- [0030] 본 발명에 있어서, 코팅 조성물이 성분 (A)로서, 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 및/또는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리메타크릴레이트 및/또는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리우레탄 및/또는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리실록산 및/또는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리에스테르를 필수적으로 포함한다.
- [0031] 바람직한 올리고머 및/또는 폴리머 폴리올(A)는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의하여 측정시, 중량-평균 분자량 Mw이 > 500 달톤이며, 바람직하게는 800 내지 100,000 달톤이며, 더욱 구체적으로는 1,000 내지 50,000 달톤이다.

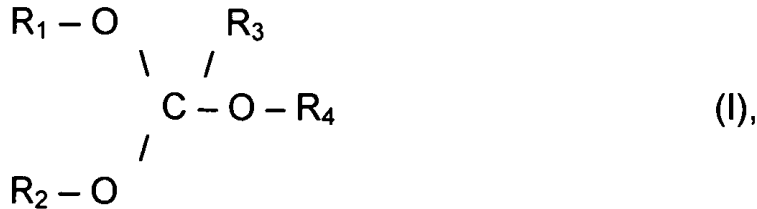
- [0032] 폴리올은 바람직하게는 30 내지 300 mg KOH/g의 OH 수를 가지며, 더욱 구체적으로는 100 내지 200 KOH/g의 OH 수를 가진다.
- [0033] 폴리올의 유리전이온도는 바람직하게는 -150 내지 100℃이며, 더욱 바람직하게는 -120℃ 내지 10℃ 미만이다. 유리전이온도는 DIN-EN-ISO 11357-2에 따라 DSC 측정에 의하여 결정된다.
- [0034] 특히 바람직하게는, 성분 (A)로서 1차 하이드록시기를 가지는 폴리올을 사용하며, 이러한 폴리올이 특히 유리하고 완전하게 오르소에스테르로 블록될 수 있기 때문이다.
- [0035] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들면, EP 공개공보 제0 994 117호, EP 공개공보 제1 273 640호 및 DE 102007026722에 기재되어 있다. 폴리우레탄 폴리올은 바람직하게는 폴리에스테르 폴리올 프리폴리머를 적절한 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조될 수 있으며, 예를 들면, EP 공개공보 제1 273 640호에 기재되어 있다. 적절한 폴리실록산 폴리올은 예를 들면, WO 공개공보 제01/09260호에 기재되어 있으며, 상기 문헌에 기재된 폴리실록산 폴리올은 바람직하게는 추가적인 폴리올과 함께, 더욱 구체적으로는 더 높은 유리전이온도를 가지는 폴리올과 함께 사용할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따라 특히 바람직한, 폴리아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리메타크릴레이트 폴리올 및 이들의 코폴리머(이하에서는 '폴리아크릴레이트 폴리올'이라 한다)는 일반적으로는 코폴리머이며, 폴리스티렌 표준으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 각각 측정할 때에, 바람직하게는 1000 내지 20,000 달톤, 더욱 구체적으로는 1,500 내지 10,000 달톤의 중량-평균 분자량을 가진다.
- [0037] 코폴리머의 유리 전이 온도는 일반적으로 -100 내지 100℃이며, 더욱 구체적으로는 -50 내지 10℃ 미만이다. 유리전이온도는 DIN-EN-ISO 11357-2에 따라 DSC에 의하여 결정된다.
- [0038] 폴리아크릴레이트 폴리올은 바람직하게는 60 내지 250 mg KOH/g, 더욱 구체적으로는 70 내지 200 KOH/g의 OH 수를 가진다. OH 수는 물질 1g의 아세틸화에 사용되는 아세트산의 당량에 해당하는 수산화칼륨의 mg 수치를 나타내는 것이다. 측정을 위하여, 샘플은 아세트산 언하이드라이드/피리딘과 함께 가열되고, 생성된 산은 수산화칼륨 용액(DIN 53240-2)으로 적정된다.
- [0039] 하이드록시-함유 바인더의 선택을 통해서도, 최종적으로 경화된 코팅의 물성에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로, 성분 (A)의 OH 수가 증가하면, 실란화 정도, 즉, 화학식 (II)의 구조 단위 및 선택적으로 화학식 (II I)의 구조 단위량을 감소시킬 수 있으며, 결국, 최종적으로 경화되는 코팅의 풍화 안정성에 긍정적인 영향을 미친다.
- [0040] 폴리아크릴레이트 폴리올 바람직하게는 0 내지 30 mg KOH/g의 산가(acid number)를 가진다.
- [0041] 이 때, 산가는 성분 (A)의 각각의 화합물 1g을 중화시키는데 소모되는 수산화칼륨의 mg 수(DIN EN ISO 2114)를 나타낸 것이다.
- [0042] 하이드록시-함유 모노머 빌딩 블록으로서, 하이드록시알킬 아크릴레이트 및/또는 하이드록시알킬 메타크릴레이트, 예를 들면, 더욱 구체적으로는, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필 아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 3-하이드록시부틸 아크릴레이트, 3-하이드록시부틸 메타크릴레이트 및 또한, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 및/또는 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다. 하이드록시-함유 모노머 빌딩 블록으로서, 1차 하이드록시기를 가지는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및/또는 하이드록시알킬 메타크릴레이트, 더욱 구체적으로는 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 및/또는 4-하이드록시부틸 메타크릴레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0043] 폴리아크릴레이트 폴리올로 사용되는 추가적 모노머 빌딩 블록은 바람직하게는 알킬 아크릴레이트 및/또는 알킬 메타크릴레이트, 예를 들면, 바람직하게는, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트 또는 라우릴 메타크릴레이트, 사이클로알킬 아크릴레이트 및/또는 사이클로알킬 메타크릴레이트, 예를 들면, 사이클로펜틸 아크릴레이트, 사이클로펜틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트이며, 또는 특히, 사이클

로헥실 아크릴레이트 및/또는 사이클로헥실 메타크릴레이트가 있다.

[0044] 폴리아크릴레이트 폴리올의 추가적인 모노머 빌딩 블록으로서, 비닐톨루엔, 알파-메틸스티렌 등의 비닐 방향족 탄화수소 또는, 특히, 스티렌, 아크릴 아마이드 또는 아크릴 니트릴 또는 메타크릴산, 비닐 에스테르 또는 비닐 에테르를 사용할 수 있으며, 또한, 특히 소량의 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 사용할 수 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 성분 (A)의 하이드록시기는 필수적으로 하나 이상의 비고리형 오르소에스테르로 블록된다.

[0046] 바람직하게는 성분 (A)의 하이드록시기는 하기 화학식 (I)의 하나 이상의 비고리형 오르소에스테르로 블록된다.



[0047]

[0048] 상기 식에서 R_1 , R_2 , 및 R_4 는 동일하거나 상이한 라디칼이며, 독립적으로 각각 선형 및/또는 분지형의 1 내지 8개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이다.

[0049] R_3 는 수소 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이다.

[0050] 적절한 오르소에스테르(I)의 예로는 포름산 오르소에스테르(R_3 수소), 예를 들면, 트리메틸 오르소포르메이트 및 트리에틸 오르소포르메이트, 아세트산 오르소에스테르(R_3 메틸), 예를 들면, 트리메틸 오르소아세테이트 및 트리에틸 오르소아세테이트, 프로피온산 오르소에스테르(R_3 에틸), 예를 들면, 트리메틸 오르소프로피오네이트 및 트리에틸 오르소프로피오네이트, 예를 들면, 부탄산 오르소에스테르 (R_3 프로필 및/또는 이소프로필)을 들 수 있다.

[0051] 특히 바람직하게는, 성분 (A)의 하이드록시기는 아세트산의 오르소에스테르, 더욱 구체적으로는 트리메틸 오르소아세테이트 및/또는 트리에틸 오르소아세테이트로 블록된 및/또는 포름산 오르소에스테르, 더욱 구체적으로는 트리메틸 오르소포르메이트 및 트리에틸 오르소포르메이트로 블록된다. 가장 바람직하게는, 성분 (A)의 하이드록시기는 아세트산 오르소에스테르로 블록되며, 더욱 구체적으로는 트리메틸 오르소아세테이트 및/또는 트리에틸 오르소아세테이트로 블록된다.

[0052] 하이드록시-함유 화합물 (A)와 오르소에스테르, 더욱 구체적으로는 오르소에스테르(I)의 반응은 전형적으로 당업자에게 공지된 방법, 유기용매 내의 상승된 온도에서, 더욱 구체적으로는 40 내지 100°C의 온도에서, 및 예를 들면, W0 05/092934의 11쪽 마지막 문단에서부터 12쪽 첫째 문단에 기술되어 있듯이, 선택적으로 적절한 촉매의 존재 하에서 일어난다.

[0053] 상기 반응은 과량의 오르소에스테르(I)을 사용하면 유리하게 발생하는데, 상기 방법에서는 생성물의 겔화(gelling)가 용이하게 방지되기 때문이다. 특히 바람직하게는, 하이드록시-함유 화합물 (A)과 오르소에스테르의 반응은 화합물 (A) 내의 하이드록시기의 함량에 기초하여 100 몰% 초과량, 더욱 구체적으로는 150 내지 250 몰% 초과량의 오르소에스테르(I)을 사용하여 유리하게 발생한다.

[0054] 여기서 오르소에스테르(I)은 성분 (A)의 용매로 기능하며, 또한, 코팅 조성물 내에서 본 발명의 전 코팅 조성물의 용매로 기능한다. 따라서, 본 발명에 따른 바람직한 코팅 조성물은 하이드록시기를 블록킹하는데 사용되는 오르소에스테르 또는 오르소에스테르(I)를 용매로 포함한다. 상기 오르소에스테르와 함께 추가적인 유기 양성자성 용매를 포함하는 것이 바람직하다.

[0055] 더욱이, 1차 하이드록시기를 가지는 하이드록시-함유 화합물 (A)를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는 화합물 (A) 내 하이드록시기의 60 몰% 초과, 더욱 구체적으로는 80 몰% 초과, 및 매우 바람직하게는 90 몰% 초과, 가장 바람직하게는 실질적으로 전부가 하이드록시기인 것이 바람직하다. 이는 코팅 조성물의 효과적인 경화와 함께 관련하여 최대 보관 안정성을 보장하기 때문이다.

[0056] **블록된 이소시아네이트기 및 알콕시실란기를 가지는 화합물 블록**

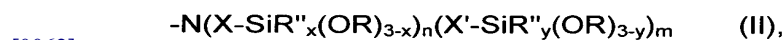
[0057] 성분 (B)로서 본 발명의 코팅 조성물은 블록된 이소시아네이트기 및 알콕시실란기를 가지는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0058] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 이소시아나토-함유 화합물 (B)의 모구조로 작용하는 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트는 바람직하게는 통상적으로 치환되거나 치환되지 않은 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 헤테로고리 폴리이소시아네이트이다. 바람직한 폴리이소시아네이트의 예는 다음과 같다: 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 사이클로부탄 1,3-디이소시아네이트, 사이클로헥산 1,3-디이소시아네이트, 사이클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 메틸사이클로헥실 디이소시아네이트, 헥사하이드로톨루엔 2,4-디이소시아네이트, 헥사하이드로톨루엔 2,6-디이소시아네이트, 헥사하이드로페닐렌 1,3-디이소시아네이트, 헥사하이드로페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 퍼하이드로디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 4,4'- 메틸렌디사이클로헥실 디이소시아네이트(예: Bayer AG 사의 Desmodur®), 테트라메틸실릴 디이소시아네이트(예: American Cyanamid 사의 TMXDI®), 및 전술한 폴리이소시아네이트의 혼합물. 추가적으로 바람직한 폴리이소시아네이트는 전술한 디이소시아네이트의 뷰렛(biuret) 이량체 및 이소시아누레이드의 삼량체이다.

[0059] 특히 바람직한 폴리이소시아네이트 PI는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌디사이클로헥실 디이소시아네이트, 이들의 뷰렛 이량체 및/또는 이소시아누레이드 삼량체이다.

[0060] 본 발명의 또 다른 구현예는, 폴리이소시아네이트가 우레탄 구조 단위를 가지는 폴리이소시아네이트 프리폴리머이며, 상기 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 폴리올을 전술한 폴리이소시아네이트의 화학량론적 초과량(excess)과 반응시킴으로써 얻어진다. 이러한 유형의 폴리이소시아네이트 프리폴리머는 예를 들면, US-A-4,598,131에 기재되어 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 화합물 (B)는 필수적으로 하기 화학식 (II)의 구조 단위 (II)를 하나 이상 가진다.



[0063] 상기 식에서,

[0064] R = 수소, 사이클로알킬 라디칼 또는 알킬 라디칼이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 바람직하게는 R = 에틸 라디칼 또는 에틸 라디칼과 메틸 라디칼의 혼합물이며,

[0065] X, X' = 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 사이클로알킬렌 라디칼이며, 바람직하게는 X, X' = 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌 라디칼이며,

[0066] R" = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 바람직하게는 R" = 알킬 라디칼이며, 더욱 구체적으로는 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지며,

[0067] n= 0 내지 2이며, '

[0068] m= 0 내지 2이며,

[0069] m+n=2이며,

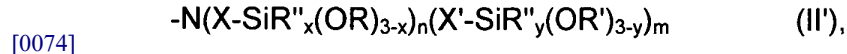
[0070] x,y = 0 내지 2이며, 바람직하게는 x 및 y=0이고,

[0071] 화합물 (B) 중에 존재하는 총 알콕시실란기의 90 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC₂H₅이다.

[0072] 성분 (B)가 구조 단위 (II)의 형태로 오직 알콕시실란기만을 포함하는 경우, 화학식 (II) 중 SiOR 기의 90 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC₂H₅이어야 한다. 그러나, 성분 (B)가 구조 단위 (II)에 더하여 추가적인 알콕시실란기를 포함할 수 있다. 그러한 경우, 성분 (B) 중에 존재하는 총 알콕시실란기의 90 몰% 이상이 에톡시실란

기 SiOC_2H_5 이어야 한다.

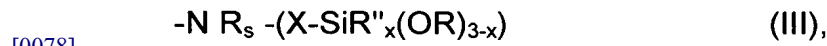
[0073] 또한, 화합물 (B)가 하기 화학식 (II')의 구조 단위 (II')를 하나 이상 포함하는 코팅 조성물이 바람직하다.



[0075] 상기 식에서,

[0076] R = 에틸 라디칼이며, R' = 메틸 라디칼이며, R'', X 및 X', n, m, x 및 y는 상기 화학식 (II)에서 기술한 정의와 동일하다.

[0077] 또한, 화합물 (B)의 일부 또는 전부가 구조 단위 (II)에 추가로, 하기 화학식 (III)의 구조 단위 (III)을 하나 이상 포함하는 조성물이 바람직하다.



[0079] 상기 식에서,

[0080] R_s = 수소, 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며, 이 때, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기로 중단될 수 있으며, 이 때, Ra = 알킬, 사이클로알킬, 아릴 또는 아랄킬이며,

[0081] R, R'' 및 X는 상기 화학식 (II)에서 기술한 정의와 동일하며, x = 0 내지 2이며, 바람직하게는 0 내지 1이며, 더욱 바람직하게는 x = 0이다.

[0082] 특히 바람직하게는, 이소시아나토-함유 화합물 (B)는, 각각 구조 단위 (II) 및 (III)의 총량에 기초하여, 화학식 (II)의 하나 이상의 구조 단위 (II)를 5 몰% 내지 95 몰%, 바람직하게는 10 몰% 초과 내지 90 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 80 몰%, 매우 바람직하게는 30 내지 70 몰%를 포함하며, 화학식 (III)의 하나 이상의 구조 단위 (III)를 5 몰% 내지 95 몰%, 바람직하게는 10 내지 90 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 20 내지 80 몰%, 매우 바람직하게는 30 내지 70 몰%를 포함한다.

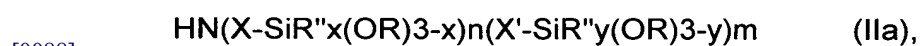
[0083] 여기서는 물론, 구조 단위 (II) 및 (III) 내의 SiOR 기의 구조는, 구조 단위 (II) 및 (III)의 혼합비를 고려하여, 성분 (B) 중에 존재하는 총 알콕시실란기의 90 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC_2H_5 이도록 선택되어야 한다. 예를 들어, 구조 단위 (II) 내의 알콕시실란기 SiOR가 모두 에톡시실란기인 경우, 및 구조 단위 (III) 내의 알콕시실란기 SiOR의 분율(fraction)이 구조 단위 (II) 및 (III)의 합계량에 기초하여, 10 몰% 뿐인 경우, 구조 단위 (III) 내에서 메톡시실란기만을 사용할 수 있다.

[0084] 구조 단위 (II) 및 (III) 중의 알콕시실란기 SiOR 각각은 동일하거나 상이할 수 있으며, 라디칼의 구조에 결정적이나, 가수분해성 실란기의 반응성에 어느 정도 영향을 미친다. 에톡시실란기 90 몰% 이상의 높은 분율을 사용하는 경우에만, 실제로 놀랍게도, 일 면에 있어서 코팅 조성물의 보관 안정성이 매우 우수하다는 것이 보장되는 한편, 다른 면에 있어서는 코팅 조성물의 매우 효과적인 경화 또한 보장된다.

[0085] 바람직한 코팅 조성물은 성분 (B) 중에 존재하는 총 알콕시실란기의 95 몰% 이상이 에톡시실란기 SiOC_2H_5 인 경우에 얻어진다. 특히 바람직하게는 성분 (B) 중에 존재하는 모든 알콕시실란기가 에톡시실란기 SiOC_2H_5 이다.

[0086] 실란 라디칼의 구조는 그들의 반응성에 영향을 미친다. 실란의 양립가능성 및 반응성과 관련하여, 바람직하게는 3개의 가수분해성기를 가지는 실란이 사용되며, 구조 단위 (II) 및 (III)에 있어서, x 및 y는 각각 0이다.

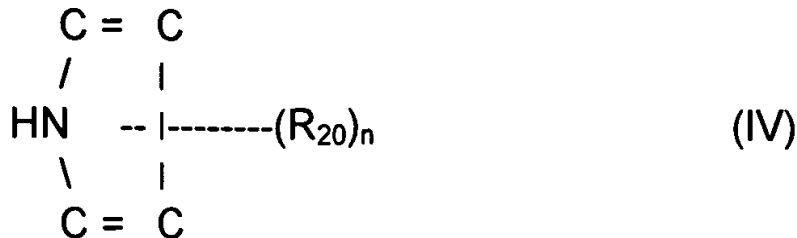
[0087] 상기 화학식 (II)의 구조단위 (II) 및 선택적으로 상기 화학식 (III)의 구조단위 (III)은, 바람직하게는 전술한 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트 내의 일부 이소시아네이트기가 하나 이상의 하기 화학식 (IIa)의 화합물 및 선택적으로 하나 이상의 하기 화학식 (IIIa)의 화합물과 반응함으로써, 성분 (B)에 도입된다.



[0090] 상기 식에서, 치환기들은 상기 전술한 정의와 같다.

[0091] 전술한 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트의 잔여 이소시아네이트기는 하나 이상의 블록킹제와 반응한다. 블록킹은 원칙적으로, 폴리이소시아네이트를 블록할 수 있으며, 충분히 낮은 디블록킹(deblocking) 온도를 가지는 임의의 블록킹제를 사용할 수 있다.

[0092] 성분 (B)의 이소시아네이트기는 바람직하게는 피라졸로 블록된다. 특히 적절하게는 하기 화학식 (IV)의 피라졸로 블록된다.



[0093]

[0094] 상기 식에서,

[0095] R_{20} 는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼 또는 아랄킬 라디칼, N-치환된 카르바밀 라디칼, 페닐 라디칼, 에스테르 라디칼 또는 할로젠 라디칼일 수 있으며, n 은 정수이며, $n = 0, 1, 2$ 또는 3이다. 라디칼 R_{20} 가 2개 이상인 경우, 상기 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있다. 적절한 피라졸은 또한 EP 공개공보 제155 117호, 3쪽 내지 4쪽에 기재되어 있다.

[0096] 특히 바람직하게는 성분 (B)의 이소시아네이트기는 치환된 피라졸로 블록된다. 여기서 더욱 구체적으로는 알킬-치환된 피라졸이 고려될 수 있다. 사용되는 블록킹제는 더욱 구체적으로는 화학식 (IV)의 피라졸이며, 이때, R_{20} 는 알킬 라디칼이며, 더욱 구체적으로는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가지며, $n = 1, 2$ 또는 3이다. 사용될 수 있는 블록킹제의 예로는 3-메틸피라졸, 3,5-디메틸피라졸, 4-니트로-3,5-디메틸피라졸, 4-브로모-3,5-디메틸피라졸 등을 들 수 있다. 매우 특히 바람직하게는 성분 (B)의 이소시아네이트기가 3,5-디메틸피라졸로 블록된다.

[0097] 일반적으로 블록킹제와 실란(IIa), 그리고 사용되는 경우에 한해, 실란(IIIa)의 반응은 동시에 수행될 수 있지만, 특히, 화학식 (IIa)의 화합물 및 사용되는 경우에 한해, 화학식 (IIIa)의 화합물과의 반응 전에 또는 후에 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트와 블록킹제의 반응이 일어날 수 있다. 그러나, 특히 바람직하게는, 우선 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트기의 일부가 블록킹제와 반응하고, 그 후 잔여 자유 이소시아네이트기가 화학식 (IIa)의 화합물과 반응하며, 사용되는 경우, 화학식 (IIIa)의 화합물과 반응한다.

[0098] 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트와 블록킹제의 반응은 바람직하게는 용매 내에서, 더욱 구체적으로는 양성자성 용매 내에서 발생한다. 이 경우의 온도는 일반적으로 20 내지 100°C이다.

[0099] 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트와 화합물 (IIa) 및 (IIIa)과의 반응은 불활성 기체 분위기 하에서, 바람직하게는 100°C 이하, 바람직하게는 60°C 이하의 온도에서, 용매 또는 용매 혼합물 내에서 발생한다. 용매 또는 용매 혼합물은 방향족 탄화수소, 예를 들면 1,2,4-트리메틸벤젠, 메시틸렌, 자일렌, 프로필벤젠 및 이소프로필벤젠으로 이루어진다. 방향족 탄화수소를 포함하는 적절한 용매 혼합물의 일 예는 용매 나프타(naphtha)이다. 폴리이소시아네이트 경화제가 제조되는 용매는 또한, 지방족 탄화수소, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤 등의 케톤, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시프로피오네이트 등의 에스테르, 에테르, 또는 전술한 용매의 혼합물, 바람직하게는 높은 부틸 아세테이트 비율, 더욱 구체적으로는 용매 혼합물의 총량에 기초한, 60 중량% 이상의 부틸 아세테이트를 가지는 용매 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0100] 본 발명에 따르면, 특히 바람직하게는 코팅 조성물이, 각각의 경우에 코팅 조성물의 고체 함량에 기초하여 Si 질량 2.0% 내지 7.0%의 계산된 실리콘 함량, 바람직하게는 Si 질량 3.0% 내지 6.0%의 계산된 실리콘 함량을 가진다.

[0101] 코팅 조성물의 성분 (A) 및 (B)와 추가적 성분의 조합

- [0102] 폴리올 (A) 및 폴리이소시아네이트(B)의 중량 분율은 바람직하게는 이소시아네이트-함유 화합물 (B)의 블록된 이소시아네이트기 대 하이드록시-함유 화합물 (A)의 하이드록시기의 몰 당량비가 0.9:1 내지 1:1.1, 바람직하게는 0.95:1 내지 1.05:1, 더욱 바람직하게는 0.98:1 내지 1.02:1가 되도록 선택된다.
- [0103] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리메타크릴레이트 및/또는 폴리우레탄 및/또는 폴리에스테르 및/또는 폴리실록산, 바람직하게는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리아크릴레이트(A) 및/또는 하나 이상의 하이드록시-함유 폴리메타크릴레이트(A)를, 각각의 경우 코팅 조성물의 고체 함량에 기초하여, 20 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%로 포함하는 코팅 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0104] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 이소시아나토-함유 화합물 (B)를 각각의 경우 코팅 조성물의 고체 함량에 기초하여, 20 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%로 포함하는 코팅 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0105] **촉매 (D)**
- [0106] 본 발명의 코팅 조성물은 전형적으로 하나 이상의 산-기재 촉매(D)를 포함한다. 하이드록시기의 디블록킹용 및 알콕시실란기의 가교용 및 화합물 (A)의 하이드록시기와 화합물 (B)의 자유 이소시아네이트기의 반응용 촉매로, 공지된 화합물을 자체를 사용할 수 있다.
- [0107] 본 발명의 코팅 조성물 더욱 구체적으로는 유기산 및 그의 유도체 및 무기 산 및 그의 유도체에 기초하는 하나 이상의 산촉매를 포함한다. 코팅 조성물의 보관 안정성을 보장하는, 즉 상온에서의 촉매의 활성도가 너무 높지 않도록 상기 산촉매를 선택하여야 한다.
- [0108] 여기서 바람직하게는 설펡산 및 그의 유도체 기재의 촉매를 사용하다. 바람직하게는 예를 들면, 메탄설펡산, 에탄설펡산, p-톨루엔설펡산, 도데실벤질설펡산, 디노닐나프틸설펡산, 및 상응하는 설펡산 에스테르 및 상응하는 전술한 설펡산 아민 부가물을 사용할 수 있다. 특히 바람직하게는 p-톨루엔설펡산계 산촉매를 사용한다.
- [0109] 촉매 (D)는 본 발명의 코팅 조성물의 비휘발성 성분에 기초하여, 전형적으로 0.01 중량% 내지 20 중량% 분율, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량% 분율로 사용된다. 본문에서, 촉매의 일부의 낮은 활성도는 그에 따라 많은 함량을 사용함으로써 보충된다.
- [0110] 본 발명의 코팅 조성물 바람직하게는 하나 이상의 유기금속 화합물을 추가로 포함한다. 예로서 Sn(II), Sn(IV), Zn(II) 및 Bi 화합물로부터 선택되는 PU 기술에서 통상적으로 사용되는 촉매를 포함한다. 유기금속 화합물로서, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 옥사이드, 디옥틸주석 옥사이드, 비스무스 락테이트, 비스무스 옥사이드가 바람직하며, 특히 디부틸주석 디라우레이트가 바람직하다.
- [0111] 유기금속 화합물은 본 발명의 코팅 조성물의 비휘발성 성분에 기초하여 전형적으로 0.01 중량% 내지 10 중량% 분율, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 분율로 사용된다.
- [0112] 화합물 (A) 및 (B) 외에, 필요하다면, 폴리(메타)아크릴레이트(A)의 하이드록시기 또는 화합물 (B)의 이소시아네이트기 및/또는 화합물 (B)의 알콕시실릴기와 반응하여 네트워크 노드(node)를 형성할 수 있는, 바인더 (E)를 사용하는 것도 가능하다.
- [0113] 성분 (E)로서, 예를 들면, 아미노 수지 및/또는 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 적절한 아미노 수지로는, 그의 메틸을 및/또는 메톡시메틸기의 일부가 카르바메이트 또는 알로파네이트(allophanate) 기에 의하여 탈관능화(defunctionalized)되었을 수 있는, 통상적이며 공지된 아미노 수지를 포함한다. 이러한 유형의 가교제는 특허 US-A-4 710 542 및 EP 등록공보 제0 245 700호에 기재되어 있으며, B. Singh 및 10 명의 동료에 의한 논문 "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the coatings Industry" [Advanced Organic coatings Science and Technology Series, 1991, Volume 13, 193 내지 207쪽]에도 기재되어 있다.
- [0114] 일반적으로, 상기 성분 (E)는 코팅 조성물의 비휘발성 성분에 기초하여, 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하의 분율로 사용된다
- [0115] 본 발명의 코팅 조성물의 적절한 용매는 더욱 구체적으로는 코팅 조성물의 경화 동안에 코팅 조성물 내에서 화합물 (A), (B) 및 사용되는 경우에 한해, 화합물 (E)에 대하여 화학적으로 불활성이며, 또한 화합물 (A), (B) 및 사용되는 경우에 한해 화합물 (E)와 반응하지 않는다. 이러한 용매의 예로는 지방족 및/또는 톨루엔, 자일렌, 용매 나프타 등의 방향족 탄화수소, Solvesso 100 또는 Hydrosol®(ARAL사제), 아세톤, 메틸 에틸 케

톤 또는 메틸 아밀 케톤 등의 케톤, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트 또는 에틸 에톡시프로피오네이트 등의 에스테르, 에테르 또는 전술한 용매의 혼합물을 들 수 있다. 양성자성 용매 또는 용매 혼합물은 용매에 기초하여, 바람직하게는 1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 물 함량을 가진다.

- [0116] 추가적으로, 본 발명의 바인더 혼합물 또는 본 발명의 코팅 조성물은 통상적이고 공지된 하나 이상의 코팅 첨가제 (F)를 유효량으로, 즉, 각각의 경우 코팅 조성물의 비휘발성 성분에 기초하여, 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하, 및 더욱 구체적으로는 20 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [0117] 코팅 첨가제 (F)의 적절한 예는 다음과 같다:
- [0118] - 특히, UV 흡수제;
- [0119] - 특히, HALS 화합물, 벤조트리아졸 또는 옥살아닐라이드 등의 광 안정화제;
- [0120] - 자유-라디칼 스캐빈저(scavengers);
- [0121] - 슬립(slip) 첨가제;
- [0122] - 중합 방지제;
- [0123] - 소포제;
- [0124] - 선행기술로부터 일반적으로 공지된 유형이며, 바람직하게는 $-Si(OR)_3$ 기에 대해서 불활성인 희석제(reactive diluents);
- [0125] - 실록산, 플루오르 화합물, 카르복실 모노에스테르, 인산 에스테르, 폴리아크릴산 및 이들의 코폴리머 또는 폴리우레탄 등의 습윤제;
- [0126] - 트리사이클로데칸디메탄올 등의 접착 촉진제;
- [0127] - 흐름 조절제(flow control agents);
- [0128] - 셀룰로오스 유도체 등의 필름-형성 보조제;
- [0129] - 예를 들면, 실리콘 디옥사이드, 알루미늄 옥사이드 또는 지르코늄 옥사이드계 나노입자 등의 필러; 구체적으로는 Rompp Lexikon의 "Lacke und Druckfarben" [Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, 250 내지 252쪽]를 참조하며,
- [0130] - 특히 WO 94/22968, EP 공개공보 제0 276 501호, EP 공개공보 제0 249 201호 또는 WO 97/12945에 개시된 첨가제 등의 유동 조절 첨가제 (rheology control additive); 예를 들면, EP 공개공보 제0 008 127호에 개시된 유형의 가교된 폴리머 미세입자(microparticles); 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 유형의 알루미늄 마그네슘 실리케이트, 나트륨 그네슘 필로실리케이트 및 나트륨 마그네슘 플루오린 리튬 필로실리케이트 등의 무기 필로실리케이트(phyllsilicate); Aerosils® 등의 실리카; 또는 폴리비닐 알코올, 폴리(메타)아크릴아미드, 폴리(메타)아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-말레산 언하이드라이드 등의 이온기 및/또는 결합기 (associative groups)를 포함하는 합성 폴리머, 또는 에틸렌-말레산 언하이드라이드 코폴리머 및 그들의 유도체 또는 소수성으로 개질된 에톡시화된 우레탄 또는 폴리아크릴레이트;
- [0131] -난연제; 및/또는
- [0132] - 물 스캐빈저.
- [0133] 본 발명의 또 다른 구현예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 또한 기타 안료 및/또는 필러를 포함하며, 안료 탑코트(pigmented topcoats)의 제조시, 사용될 수 있다. 이러한 목적으로 사용되는 안료 및/또는 필러는 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0134] 본 발명의 코팅 조성물로부터 제조되는 본 발명의 코팅은 또한, 이미 경화된 전기코트(electrocoat), 서페이스 코트(surfacer coat), 베이스코트(basecoat) 또는 통상적이며 공지된 클리어코트(clearcoat)에 탁월하게 부착되며, 자동차 OEM (제조-라인) 마감용 및 이미 마감된 자동차 몸체의 모듈 스크래치 방지용으로도 매우 적합하다.
- [0135] 본 발명의 코팅 조성물은 자동차의 마감 세그먼트의 전형적인 경화 조건 하에서, 더욱 구체적으로는 100 내지

200℃ 온도에서 10분 내지 1 시간 동안에 매우 우수한 경화성과 매우 우수한 보관 안정성을 함께 가진다는 점에서 주목할 만하다.

- [0136] 본 발명의 코팅 조성물은 통상적인 도포 방법, 예를 들면, 스프레이, 나이프코팅, 스프레딩(spreading), 푸어링(pouring), 디핑(dipping), 함침(impregnating), 점적(trickling) 또는 롤링(rolling) 중 어느 하나로 도포될 수 있다. 도포시, 도포 장치 또는 시설이 이동되며, 코팅되는 기관은 그대로 정지되어 있을 수 있다. 또한, 코팅되는 기관, 더욱 구체적으로는 코일(coil)이 움직일 수 있으며, 도포되는 장비는 기관에 대해 정지해 있거나 또는 적절히 이동할 수 있다.
- [0137] 예를 들면, 압축 공기 스프레이(compressed air spraying), 에어리스 스프레이(airless spraying), 고속 회전, 전자기장 스프레이 도포(ESTA)과 같은, 스프레이 도포법을 단독 또는 예를 들면, 핫 에어 스프레이 등의 핫 스프레이 도포와 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- [0138] 도포되는 본 발명의 코팅 조성물의 경화는 특정 휴식기 후에 발생할 수 있다. 휴식기는 예를 들면 코팅 필름의 레벨링 및 액화(devolatilization) 또는 용매와 같은 휘발성 성분의 증발을 위해 사용된다. 휴식기는 예를 들면, 미완성 가교 등의 코팅 필름의 어떠한 훼손 또는 변화를 수반하지 않는다는 조건 하에서, 도포 온도의 상승 및/또는 대기 습도의 감소를 통해 보조되거나 및/또는 단축될 수 있다.
- [0139] 코팅 조성물의 열경화는 방법적 특이성을 가지지 않으며, 강제-통풍 오븐(forced-air oven) 내에서의 가열 또는 IR 램프를 사용하는 조사 등의 통상적이고 공지된 방법에 의하여 일어난다. 이러한 열경화는 또한 단계별로 발생할 수 있다. 또 다른 바람직한 경화 방법은 근적외선(NIR 조사)에 의한 경화이다.
- [0140] 열경화는 10 분 내지 1시간 동안 100 내지 200℃의 온도, 더욱 바람직하게는 120 내지 180℃의 온도에서 유리하게 일어나며; 플라스틱 부품의 코팅을 위해 낮은 온도를 사용하는 경우에는, 더 긴 경화 시간을 적용시킬 수 있다.
- [0141] 본 발명의 코팅 조성물은 신규한 경화 코팅, 더욱 구체적으로는 코팅 시스템, 특히 클리어코팅 시스템, 몰딩, 특히 광학 몰딩 및 높은 내스크래치성 및 더 구체적으로는 스크래치에 노출된 후에, 높은 광택 유지력의 특성을 가지는, 셀프-보조 시트를 제공한다. 더욱이 본 발명에 따라 얻어진 코팅은 우수한 내산도 및 베이킹 후 낮은 황변도를 보인다. 마지막으로, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코팅 시스템은 응력 균열을 발생시키지 않으면서, > 40μm의 코팅 두께로 제조될 수 있다.
- [0142] 따라서, 본 발명의 코팅 조성물은, 수송 수단(더욱 구체적으로는 모터사이클, 버스, 트럭 또는 자동차 등의 동력차(motor vehicles)) 또는 이들의 부품; 빌딩의 내부 및 외부; 가구, 창문 및 문; 플라스틱 몰딩, 더욱 구체적으로는 CD 및 창문, 작은 산업 부품; 코일, 용기 및 포장; 가전제품; 필름; 광학, 전기 및 기계 성분 및 빈 유리(hollow glassware) 및 일상 사용 제품의 바디워크(bodywork)에 있어서, 장식용, 보호용 및/또는 효과 부여(effect-imparting), 높은 내스크래치성의 코팅 및 코팅 시스템으로 매우 적합하다.
- [0143] 더욱 구체적으로 본 발명의 코팅 조성물 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트는 기술적으로 또는 미학적으로 특히 요구도가 높은 분야인, 자동차의 OEM 마감 및 자동차 몸체, 특히, 탑-클래스 자동차 몸체 상에 또는 내부에 설치되는 플라스틱 부품의 코팅, 예를 들면 지붕, 뒷문, 후드, 펜더(fender), 범퍼(bumper), 스포일러(spoiler), 실(cill), 보호용 스트립(protective strip), 사이드 트림(side trim) 등의 플라스틱 부품의 코팅에 사용된다.
- [0144] 플라스틱 부품은 전형적으로 ASA, 폴리카르보네이트, ASA 및 폴리카르보네이트의 혼합물, 폴리프로필렌, 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 충격-개질된 폴리메틸 메타크릴레이트로 이루어지며, 더욱 구체적으로는, 바람직하게는 폴리카르보네이트를 > 40%, 더욱 구체적으로는 > 50%의 분율로 함께 사용하는 ASA 및 폴리카르보네이트의 혼합물로 이루어진다.
- [0145] ASA는 일반적으로 충격-개질된 스티렌/아크릴로니트릴 폴리머를 의미하며, 이 때, 비닐 방향족 화합물, 특히, 스티렌 및 폴리알킬 아크릴레이트 고무 상의 비닐 시아나이드, 특히, 아크릴로니트릴의 그래프트된 코폴리머가, 스티렌 및 아크릴로니트릴을 포함하는 코폴리머 매트릭스 내에 존재한다.
- [0146] 특히 바람직하게는, 본 발명의 코팅 조성물은 복수 단계의 코팅 공정에서 사용되며, 더욱 구체적으로는 상기 공정에 있어서, 선택적으로 프리코팅된 기관이 먼저 안료 베이스코트로 코팅되고, 본 발명의 코팅 조성물로 코팅된다. 따라서, 본 발명은 멀티코팅 컬러 및/또는 하나 이상의 안료 베이스코트 및 그 위에 적층된 하나 이상의 클리어코트를 포함하는 효과적인 페인팅 시스템을 제공하며, 상기 클리어코트는 본 발명의 코팅 조성

물로부터 제조된다.

[0147] 수연화성(water-thinnable) 베이스코트 물질 뿐이 아니라, 유기 용매에 기초한 베이스코트 물질은 사용될 수 있다. 적절한 베이스코트 물질은 예를 들면, EP 공개공보 제0 692 007호 및 상기 문헌 내의 컬럼 3, 50째 줄에 나열된 문헌에 개시되어 있다. 바람직하게는, 도포되는 베이스코트 물질은 먼저 건조되는데, 이는 베이스코트 필름이 증발 단계에서, 그로부터 제거되는 유기 용매 및 물을 적어도 일부 가지고 있음을 의미한다. 건조는 바람직하게는 실온 내지 80℃에서 실시된다. 건조 후, 본 발명의 코팅 조성물이 도포된다. 이어서, 2-코팅 시스템은 본문의 자동차의 OEM 마감에서 사용되는 조건인 100 내지 200℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 120 내지 180℃에서 10 내지 1 시간 동안 베이킹 된다.

[0148] 본 발명의 코팅 조성물에 의하여 제조된 코팅은 특히, 높은 내스크래치성 및 더욱 구체적으로는 스크래치에 노출된 후 높은 광택 유지력을 가진다는 점에 있어서 주목할 만하다. 더욱이 본 발명에 따라 얻어진 코팅은 우수한 내산도 및 베이킹 후 낮은 황변도를 가진다. 마지막으로 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템은 특히, 클리어코팅 시스템은 응력 균열을 발생시키지 않으면서, > 40μm의 코팅 두께로 제조될 수 있다.

[0149] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 본 발명의 코팅 조성물은 플라스틱 기관, 더욱 구체적으로는 차량의 내부 또는 위에 설치되는 플라스틱 부품을 코팅하기 위한 투명한 클리어코트 물질로서 사용된다. 상기 부품들은 바람직하게는 복수단계 코팅 공정에서와 같이 코팅되며, 선택적으로 프리코팅된 기관 또는 후속적 코팅(예를 들면, 기관의 플레임(flame), 코로나(corona) 또는 플라즈마(plasma) 처리)의 접착력을 향상시키기 위해 예비처리된 기관은 먼저 안료 베이스코트로 코팅된 후, 본 발명의 코팅 조성물로 층이 적층된다.

[0150] 마지막으로, 본 발명의 코팅 조성물은 투명한 클라ستيك 기관을 코팅하기 위한 투명한 클리어코트 물질로 사용된다. 이러한 경우에, 코팅 조성물은, 함량 및 유형과 관련하여, 플라스틱 기관의 효과적인 UV 보호를 위하여 설계된 UV 흡수제를 포함한다. 여기서, 생성된 코팅이 내스크래치성과 더욱 구체적으로는 스크래치에 대해 노출된 후에, 높은 광택 유지력을 함께 가진다는 점에 있어서 다시 주목할 만하다. 더욱이, 본 발명에 따라 얻어진 코팅은 우수한 내산도 및 베이킹 후에 낮은 황변도를 가진다. 마지막으로, 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트는 응력 균열을 발생시키지 않으면서, > 40 μm의 코팅 두께로 제조될 수 있다. 코팅되는 투명한 플라스틱 기관은 따라서, 바람직하게는 자동차 제조에서 유리 성분을 대체하기 위하여 사용되며, 상기 플라스틱 기관은 바람직하게는 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리카르보네이트로 이루어진다.

[0151] **실시예**

[0152] **하이드록시기 A'1로 비블록된 폴리(메타)아크릴레이트 수지**

[0153] 오일 순환 온도조절장치에 의하여 가열될 수 있으며, 온도계, 고정형 교반기, 2 개의 적하 깔때기 및 환류 냉각기를 구비하고 있는 이중-벽 4 리터 스테인리스 스틸 탱크에 중합용 용매를 충전하였다. 하나의 적하 깔때기는 모노머 혼합물로 충전하고, 두 번째 적하 깔때기는 적절한 개시제(일반적으로는 퍼옥사이드)를 포함하는 개시제 용액으로 충전하였다. 초기 충전을 140℃의 중합 온도로 가열하였다. 중합 온도에 도달하였을 때, 먼저, 개시제를 주입하기 시작하였다. 개시제를 주입하기 시작한 후 15분 뒤에, 모노머를 (기간: 240분) 주입하기 시작하였다. 모노머 주입 종료 후, 개시제를 30분 동안 계속 주입되도록 설정하였다. 개시제 주입 후, 혼합물을 140℃에서 추가적으로 2시간 동안 교반한 뒤, 실온으로 냉각하였다. 이어서, 반응 혼합물이 하기 표 2에 개시된 고체 함량을 가지도록 반응 용매로 조정하였다.

[0154] 표 1: 바인더 (A'1) 모노머 조성(중량부)

	실시예 1 (A'1)
성분	중량부
스티렌	8.0
n-부틸 메타크릴레이트	8.0
아크릴산	0.6
4-하이드록시부틸 크아크릴레이트	12.0
2-하이드록시에틸 아크릴레이트	12.0
n-부틸 아크릴레이트	19.0

[0155]

[0156] 표 2: 바인더 (A'1)의 특징

	실시예 1 (A'1)
바인더	(A'1)
고체 1 h 150°C	65%
산가 ¹⁾ » [mgKOH/g]	8-12
계산된 OH 수 ²⁾ [mgKOH/g]	175
Tg (FOX) ³⁾ °C	-27

[0157]

[0158] ¹⁾ 실험적으로 측정된 산가

[0159] ²⁾ 하이드록시-함유 모노머의 함량에 기초하여 계산된 OH 수

[0160] ³⁾ 폭스(Fox) 방정식을 이용하여 계산한 유리전이온도

[0161] 하이드록시기로 비블록된 폴리(메타)아크릴레이트 수지A1의 제조

[0162] 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 스틸 반응기를 하이드록시-함유 폴리(아크릴레이트)(A'1) 55 중량부, 용매 나프타 4.6 중량부, 빙초산 0.2 중량부로 충전하였다. 질소 블랭킷팅(blanketing) 및 교반 하에서, 적하 깔때기를 통해 실온에서 트리메틸 오르소아세테이트 40.2 중량부를 천천히 계량하였다. 첨가 종료 후에, 반응 온도를 50 내지 60°C로 상승시키고 유지하였다. 반응은 약 7 시간 뒤에 종료하였다. 생성물은 투명한 용액이었다. IR 스펙트럼을 통해, OH 관능기가 완전히 블로킹되었는지 최종 생성물을 확인하였다.

[0163] 하이드록시기로 블로킹된 폴리(아크릴레이트)(A1)의 고체량(SC): 120°C에서 1시간: 약 39%

[0164] 이소시아네이트기의 실란화 정도가 c = 40 몰%이며, 에폭시실란기의 분율이 100 몰%이며, 잔여 이소시아네이트기가 완전히 블로킹된 경화제 (B1)의 제조

[0165] 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 스틸 반응기를 삼량체화(trimerized)된 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) (BASF SE 사의 Basonat HI 100) 28.8 중량부, 부틸 아세테이트 25.1 중량부 및 3,5-디메틸피라졸(DMP) 8.7 중량부로 충전하였다. 질소 블랭킷팅(blanketing) 및 교반 하에서, 온도가 약 65°C로 상승한 것으로 관측되었다. 그 후, 반응 온도를 약 50 내지 60°C에서 약 2시간 동안 유지하였다. 상기 첫번째 블로킹 단계 후, 적정

에 의하여 타켓 잔여 NCO가 4.04%인 것으로 확인하였다. 그 후, 남은 자유 이소시아네이트기를 실란화하였다. 반응 혼합물을 냉각시켰다. 추가적 부틸 아세테이트 11.8 중량부를 주입하였다. 그 후, 적하 깔때기를 통하여, 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]아민(Rheinfelden에 소재하는 Degussa 사의 Dynasylan 1122) 25.6 중량부를 첨가하였다. 상기 첨가 동안에, 온도가 60℃를 초과하지 않도록 하였다. 반응 혼합물을 50 내지 60℃에서 2시간 동안 교반하였다. 생성물은 투명한 용액이었다. 자유 NCO가 전혀 남아 있지 않음을 확인하기 위하여 적정을 사용하였다.

[0166] 이론적 고체량(SC): 63%; DMP가 투명코팅의 베이킹 후, 디블록(deblock)되는 경우에, 용액에 기초한 NCO 함량: 3.80%

[0167] 이소시아네이트기의 실란화 정도가 $c = 40$ 몰%이며, 에톡시실란기의 분율이 95 몰%이고, 메톡시실란기의 분율이 5 몰%이며, 잔여 이소시아네이트기가 완전히 블록킹되는 경화제(B2)의 제조

[0168] 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 스틸 반응기를 삼량체화(trimerized)된 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(BASF SE 사의 Basonat HI 100) 29.4 중량부, 부틸 아세테이트 25.6 중량부 및 3,5-디메틸피라졸(DMP) 8.9 중량부로 충전하였다. 질소 블랭킷팅(blanketing) 및 교반 하에서, 온도가 약 65℃로 상승한 것으로 관측되었다. 그 후, 반응 온도를 약 50 내지 60℃에서 약 2시간 동안 유지하였다. 상기 첫번째 블록킹 단계 후, 적정에 의하여 타켓 잔여 NCO가 4.04%인 것으로 확인하였다. 그 후, 남은 자유 이소시아네이트기를 실란화하였다. 반응 혼합물을 냉각시켰다. 이어서, 적하 깔때기를 통하여, 부틸 아세테이트 11.4 중량부 중의 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]아민(Rheinfelden에 소재하는 Degussa 사의 Dynasylan 1122) 22.9 중량부 및 트리메톡시프로필실릴아민(Evonik사의 Dynasilan 1189) 1.8 중량부의 혼합물을 첨가하였다. 상기 첨가 동안에, 온도가 60℃를 초과하지 않도록 하였다. 반응 혼합물을 50 내지 60℃에서 2시간 동안 교반하였다. 생성물은 투명한 용액이었다. 자유 NCO가 전혀 남아 있지 않음을 확인하기 위하여 적정을 사용하였다.

[0169] 이론적 고체량(SC): 63%; DMP가 투명코팅의 베이킹 후, 디블록(deblock)되는 경우에, 용액에 기초한 NCO 함량: 3.80%

[0170] 이소시아네이트기의 실란화 정도가 $c = 40$ 몰%이며, 메톡시실란기의 분율이 100 몰%이며, 잔여 이소시아네이트기가 완전히 블록킹되는 비진보적 비경화제(B3)의 제조

[0171] 환류 냉각기 및 온도계를 구비한 스틸 반응기를 삼량체화(trimerized)된 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)(BASF SE 사의 Basonat HI 100) 31.2 중량부, 부틸 아세테이트 27.3 중량부 및 3,5-디메틸피라졸(DMP) 9.4 중량부로 충전하였다. 질소 블랭킷팅(blanketing) 및 교반 하에서, 온도가 약 65℃로 상승한 것으로 관측되었다. 그 후, 반응 온도를 약 50 내지 60℃에서 약 2시간 동안 유지하였다. 상기 첫번째 블록킹 단계 후, 적정에 의하여 타켓 잔여 NCO가 4.04%인 것으로 확인하였다. 그 후, 남은 자유 이소시아네이트기를 실란화하였다. 반응 혼합물을 냉각시켰다. 이어서, 적하 깔때기를 통하여, 부틸 아세테이트 9.7 중량부 중의 비스-[3-(트리에톡시실릴)프로필]아민(Rheinfelden에 소재하는 Degussa 사의 Dynasylan 1122) 22.4 중량부를 첨가하였다. 상기 첨가 동안에, 온도가 60℃를 초과하지 않도록 하였다. 반응 혼합물을 50 내지 60℃에서 2시간 동안 교반하였다. 생성물은 투명한 용액이었다. 자유 NCO가 전혀 남아 있지 않음을 확인하기 위하여 적정을 사용하였다.

[0172] 이론적 고체량(SC): 63%; DMP가 투명코팅의 베이킹 후, 디블록(deblock)되는 경우에, 용액에 기초한 NCO 함량: 4.10%

[0173] 실시예 1 내지 2 및 비교예 C1 내지 C4의 코팅 조성물의 제조, 및 실시예 1 내지 2 및 비교예 C1 내지 C4의 코팅의 제조

[0174] 표 3에 기재된 성분들을 함께 조합하고, 균일한 혼합물이 생성될 때까지 교반함으로써, 진보적 실시예 1 내지 2 및 비교예 C1 내지 C4의 투명코팅 물질을 제조하는데 표 3에 기재된 성분을 사용하였다.

표 3: 실시예 1 내지 2 및 비교예 C1 내지 C4의 코팅 조성물의 조성

	실시예 1	비교예 C1	실시예 2	비교예 C2	비교예 C3	비교예 C4
블록된 폴리아크릴레이트 (A1) ¹⁾	38.1		38.1		38.1	
비블록된 폴리아크릴레이트 (A'1) ²⁾		23.4		23.4		23.4
Dynoadd F1 ³⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tinuvin®384 ⁴⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Tinuvin®292 ⁵⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
부틸 아세테이트		14.7		14.7		14.7
Aktivator ⁶⁾	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Dynapol®1203 ⁷⁾	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
경화제 B1 ⁸⁾	51.1	51.1				
경화제 B2 ⁹⁾			51.1	51.1		
경화제 B3 (비교예) ¹⁰⁾					51.1	51.1
총합	100	100	100	100	100	100

표 3의 핵심

¹⁾ 하이드록시기로 블록된 전술한 폴리아크릴레이트 A1

²⁾ 하이드록시기로 비블록된 전술한 폴리아크릴레이트 A'1

³⁾ Dynoadd F1 = Bielefeld 소재의 Hertfelder GmbH사의 상용 다관능성 표면 활성 첨가제

⁴⁾ Tinuvin®384 = Ciba 사의, 벤조트리아졸계 상용 광안정화제

⁵⁾ Tinuvin®292 = Ciba 사의, 입체 장애 아민(sterically hindered amine)계 상용 광안정화제

⁶⁾ Activator = 부틸 아세테이트 80 중량부 및 자일렌 20 중량부의 혼합물 중의 1% 강도 디부틸주석 디라우레이트 용액

⁷⁾ Dynapol®203 = Evonik사의 상용 촉매

⁸⁾ 실란기 및 블록된 이소시아네이트기를 가지는 전술한 경화제 B1

⁹⁾ 실란기 및 블록된 이소시아네이트기를 가지는 전술한 경화제 B2

¹⁰⁾ 실란기 및 블록된 이소시아네이트기를 가지는 전술한 경화제 B3

초기 점도 및 7, 14, 21, 28 및 35일 동안 40℃에서 보관한 뒤의 점도를 먼저 알아내어, 40℃에서 보관 후의 실시예 1 내지 2 및 비교예 C1 내지 C4로부터 생성된 코팅 조성물의 보관 안정성을 측정하였으며, 이 때, 점도는 23℃에서 DIN4 컵으로부터의 유동 시간으로 결정하였다. 그 결과는 표 4에 나타내었다.

[0189] 표 4: 실시예 1 내지 2 및 비교예 C1 내지 C4의 코팅 조성물의 보관 안정성

40°C에서 며칠 보관 후, 두 번째 점도 ¹⁾	실시예 1	비교예 C1	실시예 2	비교예 C2	비교예 C3	비교예 C4
초기 점도	21	21	21	21	21	21
7 일	21	겔화됨	21	겔화됨	겔화됨	겔화됨
14 일	21		21			
21 일	21		21			
28 일	22		22			
35 일	21		23			

[0190]
[0191] 1) 23°C에서 DIN4 컵으로부터의 유동 시간으로 측정된 점도

[0192] BASF coatings AG사의 상용 고체-컬러 블랙 수성 베이스코트용 세 개의 스프레이 유로 내에서, 2.5 bar에서 코팅 조성물을 다음과 같이 압축 도포(pneumatic application)시켜, 코팅의 물성을 평가하였다. BASF coatings AG사의 상용 베이킹된 전기코트로 코팅되고, BASF coatings AG사의 상용 베이킹된 프라이머로 코팅된, Chemetall 사의 상용 본더라이즈(bonderized)된 강철 패널 전에 베이스코트를 도포하였다. 그 후, 생성된 코팅을 실온에서 5분 동안 플래쉬한 뒤, 140°C에서 22분 동안 베이킹하였다.

[0193] 표면의 광택은 BYK-Gardner사의 광택계(유형: Micro Haze Plus)를 사용하여 측정하였다. 생성된 코팅 표면의 내스크래치성은 마찰견뢰시험기(Crockmeter) (10 더블럽(double rubs)으로 EN ISO 105-X12의 라인을 따라서, 9 μ m 사포를 사용하여 9N의 힘을 가함(3M 281 Q wetordryTM productionTM)) 시험에 의하여 측정하고, 이어서 20°C에서 상용 광택 기구로 잔여 광택을 측정하였다. 측정 결과를 표 5에 나타내었다.

[0194] 표 5: 실시예 1 내지 2 및 비교예 C3의 코팅 물성

	실시예 1	실시예 2	비교예 C3
광택	85	85	85
마찰견뢰시험기 후, 잔여 광택 (%)	85	85	85

[0195]