



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월19일

(11) 등록번호 10-1759809

(24) 등록일자 2017년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C09D 183/06* (2006.01) *C08G 18/62* (2006.01)  
*C08G 18/79* (2006.01) *C08G 77/16* (2006.01)  
*C09D 175/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

*C09D 183/06* (2013.01)  
*C08G 18/6225* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7012962

(22) 출원일자(국제) 2013년10월18일

심사청구일자 2015년05월18일

(85) 번역문제출일자 2015년05월18일

(65) 공개번호 10-2015-0074089

(43) 공개일자 2015년07월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/065634

(87) 국제공개번호 WO 2014/063025

국제공개일자 2014년04월24일

(30) 우선권주장

13/655,823 2012년10월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2004536947 A\*

KR1020020034173 A\*

JP2004505159 A

KR1020020056882 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드  
 미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트  
 143 스트리아트

(72) 발명자

모라벡 스콧 제이

미국 펜실베니아주 16066 크랜베리 타운쉽 브라이  
 어우드 레인 153

앤더슨 로렌스 지

미국 펜실베니아주 15101 엘리슨 파크 노쓰앰튼  
 드라이브 4119

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 양래정

(54) 발명의 명칭 버니시 내성 및 저광택을 나타내는 경화성 필름 형성 조성물, 및 기판의 버니시 내성의 향상 방법

**(57) 요 약**

본 발명은 (a) (i) 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지는 양성자화된 실리카 입자가 분산된, 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산; 및 (ii) 임의적으로 상기 폴리실록산 (i)과 상이한, 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함하는 중합체 결합제; 및 (b) 상기 (i) 및/또는 (ii)의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 함유하는 경화제를 포함하는 경화성 필름 형성 조성물에 관한 것이다. 코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 본원에 정의된 다양한 마모 시험 방법으로 측정시, 상기 경화성 필름 형성 조성물은 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다. 또한, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물을 사용하는 기판의 버니시 내성을 향상시키는 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C08G 18/792* (2013.01)

*C08G 77/16* (2013.01)

*C09D 175/04* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(a) (i) 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 중합체 결합제에 존재하는 폴리실록산으로서, 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지는 양성자화된 실리카 입자가 분산된, 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산을 포함하고;

(ii) 상기 폴리실록산 (i)과 상이한, 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함하거나 포함하지 않는, 중합체 결합제; 및

(b) 상기 (i), (ii) 또는 둘다의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 함유하는 경화제

를 포함하는 경화성 필름 형성 조성물로서,

코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시, 상기 경화성 필름 형성 조성물이 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 경화성 필름 형성 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

양성자화된 실리카 입자가 폴리실록산 중의 고체의 총 중량을 기준으로 3 내지 15 중량%의 양으로 폴리실록산에 존재하는, 경화성 필름 형성 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

폴리실록산이 폴리실록산 폴리올을 포함하는, 경화성 필름 형성 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

추가적 중합체 수지 (ii)가 존재하고, (ii)의 반응성 작용기가 하이드록시 기, 카르바메이트 기, 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 카르복시레이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 우레아 기, 우레탄 기, 에폭시 기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 경화성 필름 형성 조성물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

(ii)의 중합체 수지가 하나 이상의 하이드록시 작용성 아크릴 및/또는 폴리에스테르 중합체를 포함하는, 경화성 필름 형성 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

(b)의 경화제가 폴리이소시아네이트, 아미노플라스트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 경화성 필름 형성 조성물.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

(b)의 경화제가 자유 이소시아네이트 작용기를 가지는 폴리이소시아네이트를 포함하고, 경화성 필름 형성 조성물이 2-페키지 시스템인, 경화성 필름 형성 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

폴리실록산이 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 내지 90 중량%의 양으로 중합체 결합제에 존재하는, 경화성 필름 형성 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시, 경화성 필름 형성 조성물이 30 미만의 초기 85° 광택 및 5 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 경화성 필름 형성 조성물.

**청구항 10**

(a) (i) 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 중합체 결합제에 존재하는 폴리실록산으로서, 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지는 양성자화된 실리카 입자가 분산된, 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산을 포함하고;

(ii) 상기 폴리실록산 (i)과 상이한, 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함하거나 포함하지 않는, 중합체 결합제; 및

(b) 상기 (i), (ii) 또는 둘다의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 함유하는 경화제  
를 포함하는 경화성 필름 형성 조성물로서,

코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 2로 측정시, 상기 경화성 필름 형성 조성물이 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 경화성 필름 형성 조성물.

**청구항 11**

(1) 기판에 경화성 필름 형성 조성물을 적용하여 코팅된 기판을 형성하는 단계; 및

(2) 경화성 필름 형성 조성물을 경화시키기에 충분한 온도로 충분한 시간 동안 상기 코팅된 기판을 가열하거나  
가열하지 않는 단계

를 포함하는 기판의 버니시 내성을 향상시키는 방법으로서, 상기 경화성 필름 형성 조성물은

(a) (i) 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 중합체 결합제에 존재하는 폴리실록산으로서, 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지는 양성자화된 실리카 입자가 분산된, 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산을 포함하고;

(ii) 상기 폴리실록산 (i)과 상이한, 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함하거나 포함하지 않는, 중합체 결합제; 및

(b) 상기 (i), (ii) 또는 둘다의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 함유하는 경화제  
를 포함하되,

경화 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시, 상기 경화성 필름 형성 조성물이 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

양성자화된 실리카 입자가 폴리실록산 중의 고체의 총 중량을 기준으로 3 내지 15 중량%의 양으로 폴리실록산에  
존재하는, 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

폴리실록산이 폴리실록산 폴리올을 포함하는, 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서,

(ii)의 중합체 수지가 존재하고, (ii)의 반응성 작용기가 하이드록시 기, 카르바메이트 기, 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 카르복시레이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 우레아 기, 우레탄 기, 에폭시 기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

(ii)의 중합체 수지가 하나 이상의 하이드록시 작용성 아크릴 및/또는 폴리에스테르 중합체를 포함하는, 방법.

#### 청구항 16

제11항에 있어서,

(b)의 경화제가 폴리이소시아네이트, 아미노플라스트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

(b)의 경화제가 자유 이소시아네이트 작용기를 가지는 폴리이소시아네이트를 포함하고, 경화성 필름 형성 조성물이 2-페키지 시스템인, 방법.

#### 청구항 18

제11항에 있어서,

폴리실록산이 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 내지 90 중량%의 양으로 중합체 결합제에 존재하는, 방법.

#### 청구항 19

제11항에 있어서,

코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시, 경화성 필름 형성 조성물이 30 미만의 초기 85° 광택 및 5 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 방법.

#### 청구항 20

(1) 기판에 경화성 필름 형성 조성물을 적용하여 코팅된 기판을 형성하는 단계; 및

(2) 경화성 필름 형성 조성물을 경화시키기에 충분한 온도로 충분한 시간 동안 상기 코팅된 기판을 가열하거나 가열하지 않는 단계

를 포함하는 기판의 버니시 내성을 향상시키는 방법으로서, 상기 경화성 필름 형성 조성물은

(a) (i) 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 중합체 결합제에 존재하는 폴리실록산으로서, 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지는 양성자화된 실리카 입자가 분산된, 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산을 포함하고;

(ii) 상기 폴리실록산 (i)과 상이한, 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함하거나 포함하지 않는, 중합체 결합제; 및

(b) 상기 (i), (ii) 또는 둘다의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 함유하는 경화제

를 포함하되,

코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 2로 측정시, 상기 경화성 필름 형성 조성물이 30

미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타내는, 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 버니시(burnish) 내성 및 저광택 특성을 나타내는 경화성 필름 형성 조성물, 및 기판의 버니시 내성의 향상 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 코팅 산업에서 많은 연구의 노력이 투명 코팅의 내흡집성(mar resistance) 및 내마모성에 집중되어 있다. 이러한 두 용어는 종종 상호 교환적으로 사용되지만, 물리적 및 기계적 기작은 상당히 상이하다. 흡집은 일반적으로 물질의 상당한 제거없이 작은 스크래치를 수반하는 표면-근방의 현상이다. 마모는 훨씬 더 심각한 손상을 수반하고 종종 코팅 물질의 상당한 손실을 수반한다. 이와 같이, 내흡집성은 주로 표면 특성에 의해 영향을 받는 반면, 내마모성은 별도 특성에 의해 제어된다. 이러한 기계적 특성에 영향을 미치는 화학적 속성은 종종 다르다. 예를 들어, 아크릴 우레탄 클리어코트는 우수한 내마모성을 가질 수 있으나 불량한 내흡집성을 가질 수 있다. 반면, 아크릴 멜라민 코팅은 양호한 내흡집성을 가질 수 있으나 평균 내지 불량한 내마모성을 가질 수 있다. 흡집 손상의 한 통상적 예는 자동차 마감칠의 광택 손실이다. 신차의 고광택 마감칠은 미세한 스크래치 및 마모로 인해 시간이 지남에 따라 흐릿해지고 희미해진다. 이러한 손상의 대다수는 자동 세차에 사용되는 천이나 강모로 문지르는 행동에 의해 야기된다. 마모 손상은 보다 통상적으로 바닥 코팅에서 발견되고, 가장 심각한 형태로는, 기판이 노출될 수 있다. 고도로 착색된 코팅의 버니싱은 문현에서 덜 정의되어 있으나, 계면 접착뿐만 아니라 흡집 및 마모 요소를 함유한다. 충전제 또는 안료를 함유하는 코팅의 버니싱에 기여할 수 있는 4개 이상의 다양한 마모 기전이 있다. 1) 공기/표면 계면에서의 필름 제거, 2) 응집성 결합제 파괴로 인한 충전제의 추출, 3) 접착제 파괴로 인한 충전제의 추출 및/또는 4) 충전제 마모. 어떤 기전이 우세한가는 코팅, 마모 조건 및 외부로의 노출에 따라 달라질 수 있다. 이상적으로 버니시 내성 코팅은 양호한 내마모성, 양호한 내흡집성, 및 결합제와의 우수한 양립성을 가진 안료 입자를 가진다.

[0003] 위장용 항공기는 전형적으로 다수의 성능 요건을 달성하기 위해 저광택 유색 코팅을 활용한다. 이러한 저광택 또는 무광택 마감칠은, 이상적으로 널리 가시광선을 반사시키는 물리적으로 거친 표면을 나타낸다. 이러한 물리적으로 거친 표면은 세정하기 어려워서 종종 연마 패드로 문지르는 것이 필요한데, 이는 시간이 지나면 버니싱이라고 일컫는 코팅 반사율의 균일성을 증가시킬 수 있다. 반사의 증가는, 고대비 영역을 야기하는 색상 변화로서 시작적으로 인식된다. 기계적으로 광택 또는 버니싱의 이러한 증가는 보다 균일한 반사를 가진 보다 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) (i) 중합체 결합제 중의 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상의 양으로 중합체 결합제에 존재하는, 2 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가지는 양성자화된 실리카 입자가 분산된, 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산; 및

[0007] (ii) 임의적으로 상기 폴리실록산 (i)과 상이한, 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지

[0008] 를 포함하는 중합체 결합제; 및

[0009] (b) 상기 (i), (ii) 또는 둘다의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 함유하는 경화제

[0010] 를 포함하는 경화성 필름 형성 조성물에 관한 것이다.

[0011] 코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 본원에 개시된 다양한 마모 시험 방법으로 측정시, 상기 경화성 필름

형성 조성물은 30 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하, 또는 50 %의 85° 광택 증가를 나타낸다.

[0012] 또한, 본 발명은 (1) 기판에 상기에 정의된 경화성 필름 형성 조성물을 적용하여 코팅된 기판을 형성하는 단계; 및 (2) 필요에 따라 경화성 필름 형성 조성물을 경화시키기에 충분한 온도로 충분한 시간 동안 상기 코팅된 기판을 가열하는 단계를 포함하는 기판의 베니시 내성을 향상시키는 방법을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 분명하고 명백하게 하나의 지시대상으로 제한하지 않는 한, 명세서 및 청구범위에 사용된 단수형은 복수형을 포함한다는 것을 주지하여야 한다.

[0014] 조작 실시예 이외에 또는 달리 지시된 경우, 명세서 및 청구범위에 사용된 성분의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자 또는 표현은 모든 경우에서 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해된다. 다양한 수치 범위가 본원에 개시되어 있다. 이러한 범위는 연속적이기 때문에, 이는 최소값과 최대값 사이의 모든 값을 포함한다. 달리 명확히 지시하지 않는 한, 본원에서 언급된 다양한 수치 범위는 근사치이다.

[0015] 본원에 제시된 본 발명의 다양한 실시양태 및 실시예는 각각 본 발명의 범주에 대해 비제한적임이 이해된다.

[0016] 하기 설명 및 청구범위에서 사용되는 바와 같이, 하기 용어는 하기에 지시되는 의미를 가진다:

[0017] 달리 명확히 지시하지 않는 한, 용어 "아크릴" 및 "아크릴레이트"는 상호 교환적으로 사용되고(상호 교환적으로 사용함이 의도된 의미를 변경하지 않는 한), 아크릴산, 이의 무수물 및 유도체, 예컨대 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 에스테르, 저급 알킬-치환된 아크릴산, 예를 들어, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 치환된 아크릴산, 예컨대 메타크릴산, 에타크릴산 등, 및 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬 에스테르를 포함한다. 용어 "(메트)아크릴" 또는 "(메트)아크릴레이트"는 지시된 물질, 예컨대 (메트)아크릴레이트 단량체의 아크릴/아크릴레이트 및 메타크릴/메타크릴레이트 형태 모두를 포함하는 것으로 의도된다.

[0018] 예를 들어 경화성 조성물과 관련하여 사용된 바와 같이, 용어 "경화성"은 지시된 조성물이 작용기를 통해, 예를 들어, 비제한적으로, 열적(주변 경화를 포함함) 및/또는 촉매적 노출을 포함하는 수단에 의해, 중합성이거나 가교결합성이임을 의미한다.

[0019] 경화된 또는 경화성 조성물, 예를 들어 일부 특정 기술의 "경화된 조성물"과 관련하여 사용된 바와 같이, 용어 "경화", "경화된" 또는 유사한 용어는 경화성 조성물을 형성하는 중합성 및/또는 교차결합성 성분의 적어도 일부가 중합되고/되거나 교차결합된 것을 의미한다. 또한, 중합성 조성물의 경화는 상기 조성물을 경화 조건, 예컨대 비제한적으로 열적 경화에 적용하여 상기 조성물의 반응성 작용기의 반응을 야기하고 중합물의 중합 및 형성을 초래하는 것을 지칭한다. 중합성 조성물이 경화 조건에 적용된 경우, 중합 후 및 대부분의 반응성 밀단기의 반응이 발생한 후, 잔여 미반응 반응성 밀단기의 반응 속도는 점차 느려진다. 중합성 조성물은 적어도 부분적으로 경화될 때까지 경화 조건에 적용될 수 있다. 용어 "적어도 부분적으로 경화된"은 중합성 조성물이 경화 조건에 적용되어 상기 조성물의 반응성 기의 적어도 일부분의 반응이 발생하여 중합물을 형성함을 의미한다. 또한, 중합성 조성물은 실질적으로 완전한 경화가 도달되어 경화가 중합체 특성, 예컨대 경도에 있어 상당한 추가적인 개선을 나타내지 않도록 하는 경화 조건에 적용될 수 있다.

[0020] 용어 "반응성"은 그 자체로 및/또는 다른 작용기와 자발적으로, 열의 적용시, 촉매의 존재하에, 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 수단에 의해 화학적 반응을 할 수 있는 작용기를 나타낸다.

[0021] 용어 "베니시 내성"은 연마제 물질 또는 패드로 문지를 후, 상당한 광택 증가(즉, 15 포인트 미만)를 나타냄없이 이의 광택을 유지하는 코팅의 능력을 나타낸다.

[0022] 본 발명은 경화성 필름 형성 조성물에 관한 것이다. 필름 형성 조성물은 (i) 반응성 작용기를 가지는 폴리실록산을 포함하는 (a) 중합체 결합제를 포함한다. 반응성 작용기의 예는 하이드록시 기, 카르바메이트 기, 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 카르복시레이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 우레아 기, 우레탄 기, 에폭시 기 및 이들의 조합을 포함한다.

[0023] 폴리실록산은 하기 화학식 I의 구조 단위 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[화학식 I]



[0026] 상기 식에서,

[0027] 동일하거나 상이할 수 있는 각각의  $\text{R}^1$ 은 H, OH, 1가 탄화수소 기 또는 1가 실록산 기를 나타내고;

[0028] 동일하거나 상이할 수 있는 각각의  $\text{R}^2$ 는 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 기를 나타낸다.

[0029] 상기 화학식 I의 구조 단위에 도시된 m 및 n 각각은 필요조건  $0 < n < 4$ ,  $0 < m < 4$  및  $2 \leq (m+n) < 4$ 를 충족한다. ( $m+n$ )이 3인 경우, n으로 표시된 값은 2일 수 있고 m으로 표시된 값은 1이다. 마찬가지로, ( $m+n$ )이 2인 경우, m 및 n 각각으로 표시된 값은 1이다.

[0030] 용어 "중합체"는 올리고머를 포함하고, 제한없이 단독중합체 및 공중합체 둘다를 포함한다. 또한, 폴리실록산은 선형, 분지형, 수지형 또는 환형 폴리실록산을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다.

[0031] 본원에 사용된 바와 같이, "1가 탄화수소 기"는 베타적으로 탄소를 기초로 한 주체 반복 단위를 가지는 1가 기를 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, "1가"는 치환기로서 단지 하나의 단일 공유결합만을 형성하는 치환기를 나타낸다. 예를 들어, 폴리실록산에 대한 1가기는 폴리실록산 중합체의 주쇄에서 규소 원자에 하나의 단일 공유결합을 형성할 것이다. 본원에 사용된 바와 같이, "탄화수소 기"는 분지형 및 비분지형 탄화수소 기 둘다를 포함하는 것으로 의도된다.

[0032] 따라서, "1가 탄화수소 기"를 나타내는 경우, 탄화수소 기는 분지형 또는 비분지형, 비환형 또는 환형, 포화 또는 불포화, 또는 방향족일 수 있고, 1 내지 24개(또는 방향족 기의 경우 3 내지 24개)의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 이러한 탄화수소 기의 비제한적 예는 알킬, 알콕시, 아릴, 알카릴 및 알콕시아릴 기를 포함한다. 저급 알킬 기의 비제한적 예는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 기를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "저급 알킬"은 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬 기를 나타낸다. 탄화수소의 수소 원자 중 하나 이상은 헤테로 원자로 치환될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "헤테로 원자"는 탄소 이외의 원소, 예를 들어 산소, 질소 및 할로겐 원자를 의미한다.

[0033] 본원에 사용된 바와 같이, "폴리실록산"은 2개 이상의  $-\text{SiO}-$  기를 가지는 백본을 가지는 화합물을 의미한다.

상기 화학식 I의 구조로 표시되고, 상기에 논의된 기  $\text{R}^1$  및 하기에 논의되는 기  $\text{R}$ 을 함유하는 실록산 기는 분지형 또는 비분지형, 선형 또는 환형일 수 있다. 실록산 기는 펜던트(pendant) 유기 치환기, 예를 들어 알킬, 아릴 및 알카릴로 치환될 수 있다. 유기 치환기는 헤테로 원자, 예를 들어 산소, 질소, 할로겐 원자, 반응성 작용기, 예를 들어  $\text{R}^2$ 에 관해 상기에 논의된 반응성 작용기, 및 임의의 전술된 것의 혼합물로 치환될 수 있다.

[0034] 특정 실시양태에서, 각각의 치환기  $\text{R}^2$ 는 독립적으로 하이드록시 기, 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 차단된 폴리이소시아네이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 카르바메이트 기, 우레아 기, 우레탄 기, 비닐기, 불포화 에스테르 기, 예컨대 아크릴레이트 기 및 메타크릴레이트 기, 말레이이미드 기, 퓨마레이트 기, 오늄염 기, 예컨대 설포늄 기 및 암모늄 기, 안하이드라이드 기, 하이드록시 알킬아미드 기 및 에폭시 기로부터 선택된 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 기를 나타내되; m 및 n은  $0 < n < 4$ ,  $0 < m < 4$  및  $2 \leq (m+n) < 4$ 의 필요조건을 충족한다.

[0035] 폴리실록산의 반응성 작용기는 열적으로 경화가능하고/하거나 이온화 방사선 또는 화학 방사선에 의해 경화가능할 수 있다. 폴리실록산은 열적 에너지에 의해 경화가능한 하나 이상의 작용기 및 이온화 방사선 또는 화학 방사선에 의해 경화가능한 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다.

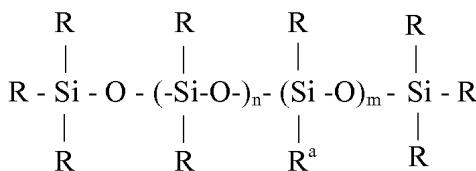
[0036] 본원에 사용된 바와 같이, "이온화 방사선"은 고에너지 방사선, 또는 전자 또는 다른 입자 에너지의 중성자 또는 감마 방사선으로의 전환으로부터 야기된 2차 에너지를 의미하며, 상기 에너지는 30,000 eV 이상이고, 50,000 내지 300,000 eV일 수 있다. 상기 목적에 대해 다양한 유형, 예컨대 X-선, 감마선 및 베타선의 이온화 조사가 적합할 수 있는 반면, 가속화된 고에너지 전자 또는 전자빔 장치에 의해 생성된 방사선이 바람직하다. 본 발명에 따른 경화성 조성물에 대한 라드(rad) 단위의 이온화 방사선의 양은 인자, 예컨대 코팅 재료의 구성성분, 기판 상의 코팅의 두께, 코팅 조성물의 온도 등에 기초하여 변할 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따른 코팅 조성물의 1 mil( $=25 \mu\text{m}$ ) 두께의 습윤 필름은 이의 두께를 통해 산소의 존재하에 0.5 내지 5 메가라드의 이온화 방사선에 노출시 택(tack)-미함유 상태로 경화될 수 있다.

[0037] "화학 방사선"은 자외선("UV") 광 범위로부터 가시광 범위를 통해 적외선 범위까지의 전자기 방사선의 파장을 가지는 광이다. 일반적으로 150 내지 2,000 nm 범위의 전자기 방사선의 파장을 가지는 본 발명의 코팅 조성물을 경화하는데 사용될 수 있는 화학 방사선은 180 내지 1,000 nm 범위일 수 있고, 또한 200 내지 500 nm일 수 있다. 적합한 자외선 광 공급원의 예는 수은 아크, 탄소 아크, 저압, 중간압 또는 고압 수은 램프, 회전-유동 플라즈마 아크 및 자외선 광 방출 다이오드를 포함한다. 바람직한 자외선 광-방출 램프는 램프관의 길이를 통해 200 내지 600 W/inch(79 내지 237 W/cm) 범위의 출력을 가지는 중간압 수은 증기 램프이다. 일반적으로, 본 발명에 따른 코팅 조성물의 1 mil(=25 μm) 두께의 습윤 필름은 이의 두께를 통해 필름을 습윤 필름 1 cm<sup>2</sup> 당 200 내지 1000 mJ로 4개의 중간압 수은 증기 램프의 노출하에 20 내지 1000 피트/분(6 내지 300 m/분)의 속도로 필름을 통과시킴으로써 화학 방사선에 노출시 택-미함유 상태로 경화될 수 있다.

[0038] 폴리실록산 상에 반응성 작용기로 존재할 수 있는 유용한 방사선-경화성 기는 불포화 기, 예컨대 비닐 기, 비닐 에테르 기, 에폭시 기, 말레이미드 기, 퓨마레이트 기 및 전술된 것의 조합을 포함한다. 특정 실시양태에서, UV 경화성 기는 아크릴레이트 기, 말레이미드, 퓨마레이트 및 비닐 에테르를 포함할 수 있다. 적합한 비닐기는 하기에 논의되는 불포화 에스테르 기 및 비닐 에테르 기를 가지는 것을 포함한다.

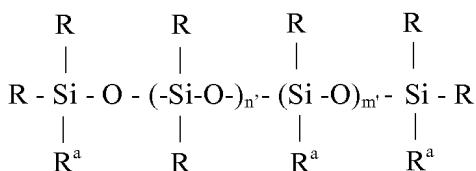
[0039] 폴리실록산은 대안적으로 하기 화학식 II 또는 III의 구조를 가질 수 있다:

[0040] [화학식 II]



[0041]

[화학식 III]



[0042]

상기 식에서,

[0043] [0044]

m은 1 이상의 값을 가지고;

[0045] [0046]

m'은 0 내지 75 범위이고;

[0047]

n은 0 내지 75 범위이고;

[0048]

n'은 0 내지 75 범위이고;

[0049]

동일하거나 상이할 수 있는 각각의 R은 H, OH, 1가 탄화수소 기, 1가 실록산 기 및 임의의 전술한 것의 혼합물로부터 선택되고;

[0050]

-R<sup>a</sup>는 하기 화학식 IV의 구조를 포함한다:

[0051]

[화학식 IV]

[0052]

-R<sup>3</sup>-X

[0053]

상기 식에서,

[0054]

-R<sup>3</sup>는 알킬렌 기, 옥시알킬렌 기, 알킬렌 아릴 기, 알켄일렌 기, 옥시알켄일렌 기 및 알켄일렌 아릴 기로부터 선택되고;

[0055]

X는 하이드록시 기, 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 차단된 폴리이소시아네이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 카르바메이트 기, 우레아 기, 우레탄 기, 비닐 기, 불포화 에스테르 기, 예컨대 아크릴레이트 기 및 메타크릴레이트 기, 말레이미드 기, 퓨마레이트 기, 오늄 염 기, 예컨대 설포늄 기 및 암모늄 기, 안하이-

드라이드 기, 하이드록시 알킬아미드 기 및 에폭시 기로부터 선택된 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 기를 나타낸다.

[0056] 본원에 사용된 바와 같이, "알킬렌"은 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>25</sub>의 탄소쇄 길이를 가지는 비환형 또는 환형, 포화 탄화수소 기를 나타낸다. 적합한 알킬렌 기의 비제한적 예는 비제한적으로 프로펜일, 1-부텐일, 1-펜텐일, 1-데켄일 및 헤네이코센일, 예컨대 각각 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> 및 (CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub>, 뿐만 아니라 이소프렌 및 미르센으로부터 유도된 것을 포함한다.

[0057] 본원에 사용된 바와 같이, "옥시알킬렌"은 2개의 탄소 원자에 결합되고 그 사이에 삽입된 하나 이상의 산소 원자를 함유하고 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>25</sub>의 알킬렌 탄소쇄 길이를 가지는 알킬렌 기를 나타낸다. 적합한 옥시알킬렌 기의 비제한적 예는 트라이메틸롤프로판 모노알릴 에테르, 트라이메틸롤프로판 다이알릴 에테르, 펜타에리트리톨 모노알릴 에테르, 폴리에톡시화된 알릴 알코올 및 폴리프로록시화된 알릴 알코올, 예컨대 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)를 포함한다.

[0058] 본원에 사용된 바와 같이, "알킬렌 아릴"은 하나 이상의 아릴 기, 예를 들어 페닐로 치환되고 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>25</sub>의 알킬렌 탄소쇄 길이를 가지는 비환형 알킬렌 기를 나타낸다. 필요에 따라 아릴 기는 추가로 치환될 수 있다. 아릴 기에 대한 적합한 치환기의 비제한적 예는 비제한적으로 하이드록시 기, 벤질 기, 카르복시산 기 및 지방족 탄화수소 기를 포함한다. 적합한 알킬렌 아릴 기의 비제한적 예는 비제한적으로 스티렌 및 3-이소프로펜일- $\infty$ ,  $\infty$ -다이메틸벤질 이소시아네이트로부터 유도된 것, 예컨대 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- 및 -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCO)를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "알켄일렌"은 하나 이상의 이중결합을 가지고 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>25</sub>의 알켄일렌 탄소쇄 길이를 가지는 비환형 또는 환형 탄화수소 기를 나타낸다. 적합한 알켄일렌 기의 비제한적 예는 프로파르길 알코올 및 아세틸렌 다이올로부터 유도된 것, 예를 들어 2,4,7,9-테트라메틸-5-데킨-4,7-다이올을 포함하고, 이는 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc., 미국 펜실베니아주 앤런타운 소재)로부터 상업적으로 입수 가능한 서퍼놀(SURFYNOL) 104이다.

[0059] 화학식 II 및 III은 개략적이고, 이는 필요에 따라 블록이 사용될 수 있지만 괄호안에 제시된 부분이 반드시 블록임을 시사하지 않는 것으로 의도된다. 일부 경우에서, 폴리실록산은 다양한 실록산 단위를 포함할 수 있다. 이는 사용된 실록산 단위의 개수가 증가함에 따라 점점 더 적용되고, 특히 많은 상이한 실록산 단위의 혼합물이 사용되는 경우 적용된다. 다수의 실록산 단위가 사용되고 블록을 형성하는 것이 바람직한 예에서, 연결되어 블록 화합물을 형성할 수 있는 올리고머를 형성할 수 있다. 반응물의 신중한 선택에 의해, 교대하는 구조 또는 교대하는 구조의 블록을 가지는 화합물을 사용할 수 있다.

[0060] 특정 실시양태에서, 치환기 R<sup>3</sup>는 옥시알킬렌 기를 나타낸다. 이러한 실시양태에서, X는 2개 이상의 반응성 작용기를 포함하는 기를 나타낼 수 있다.

[0061] 특정 실시양태에서, 화학식 II의 구조의 (n + m)은 2 내지 9 범위, 예를 들어 2 내지 3 범위이다. 다른 실시양태에서, 화학식 III의 구조의 (n' + m')은 2 내지 9 범위, 예를 들어 2 내지 3 범위이다.

[0062] 특정 구체적 실시양태에서, X는 하이드록시 기 및 카르바메이트 기로부터 선택된 하나 이상의 반응성 작용기를 포함하는 기를 나타내거나, X는 2개 이상의 하이드록시 기를 포함하는 기를 나타내거나, X는 H, 모노하이드록시-치환된 유기 기, 및 하기 화학식 V의 구조를 가지는 기로부터 선택된 하나 이상의 기를 포함하는 기를 나타내되, X의 적어도 일부는 화학식 V의 구조를 가지는 기를 나타낸다:

[0063] [화학식 V]

[0064] R<sup>4</sup>-(-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>p</sub>

[0065] 상기 식에서,

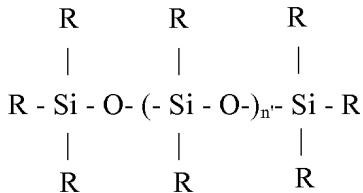
[0066] p가 2인 경우 치환기 R<sup>4</sup>는 -CH<sub>2</sub>-C-R<sup>3</sup>를 나타내고, 치환기 R<sup>3</sup>는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬렌 기를 나타내거나;

[0067] p가 3인 경우 치환기 R<sup>4</sup>는 -CH<sub>2</sub>-C-를 나타낸다.

[0068] 또다른 실시양태에서, 본 발명은 m이 2이고 p가 2인 이전에 개시된 임의의 경화된 조성물에 관한 것이다.

[0069] 특정 실시양태에서, 폴리실록산은 적어도 하기 반응물의 반응 생성물이다: (i) 하나 이상의 하기 화학식 VI의 폴리실록산; 및 (ii) 하이드록시 기, 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 차단된 폴리이소시아네이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 카르바메이트 기, 우레아 기, 우레탄 기, 비닐 기, 불포화 에스테르 기, 예컨대 아크릴레이트 기 및 메타크릴레이트 기, 말레이미드 기, 퓨마레이트 기, 오늄 염 기, 예컨대 설포늄 기 및 암모늄 기, 안하이드라이드 기, 하이드록시 알킬아미드 기, 및 에폭시 기로부터 선택된 하나 이상의 작용기, 및 수소규소화 반응을 할 수 있는 하나 이상의 불포화결합을 포함하는 하나 이상의 분자:

[0070] [화학식 VI]



[0071]

[0072] 상기 식에서,

[0073] 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 치환기 R은 H, OH, 1가 탄화수소 기, 1가 실록산 기 및 임의의 전술된 것의 혼합물로부터 선택된 기를 나타내고; R로 표시된 기 중 하나 이상은 H이고, n'은 0 내지 100 범위이고, 0 내지 10 범위일 수도 있고, 0 내지 5 범위일 수도 있고, 이로 인해 폴리실록산 중의 SiH 함량비는 2 내지 50 % 범위이고, 5 내지 25 % 범위일 수도 있다.

[0074] 또다른 실시양태에서, 하나 이상의 작용기는 하이드록시 기로부터 선택된다.

[0075] 다양한 R 기는 동일하거나 상이할 수 있고, 특정 실시양태에서 R 기는 전적으로 1가 탄화수소 기이거나 상이한 기, 예컨대 1가 탄화수소 기 및 하이드록시 기의 혼합물임이 이해되어야 한다.

[0076] 이 반응 생성물은 겔화되지 않을 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "겔화되지 않은"은 실질적으로 가교결합을 미함유하고 적합한 용매에 용해시 예를 들어 ASTM-D1795 또는 ASTM-D4243에 따라 측정된 고유 점도를 가지는 반응 생성물을 나타낸다. 반응 생성물의 고유 점도는 이의 분자량의 표시이다. 반면, 겔화된 반응 생성물은 매우 높은 분자량을 가지기 때문에 측정하기에 너무 높은 고유 점도를 가질 것이다. 본원에 사용된 바와 같이, "실질적으로 가교결합을 미함유하는" 반응 생성물은 겔투과 크로마토그래피로 측정시 1,000,000 미만의 중량 평균 분자량(Mw)을 가지는 반응 생성물을 나타낸다.

[0077] 또한, 상기 반응물 (ii)에 함유된 불포화의 수준이 겔화되지 않은 반응 생성물을 수득하기 위해 선택될 수 있음을 주목해야 한다. 다시 말하면, 높은 평균값의 Si-H 작용성을 가지는 수소화 규소 (i)을 함유하는 폴리실록산이 사용된 경우, 반응물 (ii)는 낮은 수준의 불포화를 가질 수 있다. 예를 들어, 수소화 규소 (i)을 함유하는 폴리실록산은 n'이 0 내지 5 범위이고 Si-H 작용성의 평균값이 2 이하인 낮은 분자량 물질일 수 있다. 이 경우, 반응물 (ii)는 겔화 발생없이 수소규소화 반응을 수행할 수 있는 2개 이상의 불포화결합을 함유할 수 있다.

[0078] 수소화 규소 (i)을 함유하는 폴리실록산의 비제한적 예는 n'이 0이고 평균 Si-H 작용성이 2인 1,1,3,3-테트라메틸 다이실록산을 포함하고; n'이 4 내지 5 범위이고 평균 Si-H 작용성이 약 2인 수소화 규소를 함유하는 폴리메틸 폴리실록산은 예컨대 에메랄드 퍼포먼스 머티리얼즈(Emerald Performance Materials)로부터 상업적으로 입수 가능한 마실왁스 베이스(MASILWAX BASE, 등록상표) 135이다.

[0079] 상기 반응물 (ii)로서 사용하기 위한 물질은 하이드록시 작용기-함유 알릴 에테르, 예컨대 트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르, 펜타에리트리톨 모노알릴 에테르, 트라이메틸올프로판 다이알릴 에테르, 폴리옥시알킬렌 알코올, 예컨대 폴리에톡시화된 알코올, 폴리프로포시화된 알코올 및 폴리부톡시화된 알코올, 운데실렌산-에폭시 부가물, 알릴 글리시딜 에테르-카르복시산 부가물 및 임의의 전술된 것의 혼합물로부터 선택된 것을 포함할 수 있다. 하이드록시 작용성 알릴 에테르와 하이드록시 작용성 모노알릴 에테르 또는 알릴 알코올의 혼합물도 적합하다. 특정 예에서, 반응물 (ii)는 말단 위치에 하나 이상의 불포화결합을 함유할 수 있다. 반응 조건 및 반응물 (i) 및 (ii)의 비는 목적하는 작용기를 형성하기 위해 선택된다.

[0080] 하이드록시 작용기-함유 폴리실록산(폴리실록산 폴리올)은 단지 안하이드라이드 및 하이드록시 작용기의 반응에 우호적이고 추가적 에스테르화 발생을 피하는 반응 조건하에 하이드록시 작용기를 함유하는 폴리실록산을 안하

이드라이드와 반응시켜 하프(half)-에스테르 산 기를 형성함으로써 제조할 수 있다. 적합한 안하이드라이드의 비제한적 예는 헥사하이드로프탈산 안하이드라이드, 메틸헥사하이드로프탈산 안하이드라이드, 메틸헥사하이드로프탈산 안하이드라이드, 트라이멜리트산 안하이드라이드, 석신산 안하이드라이드, 클로렌드산 안하이드라이드, 알켄일 석신산 안하이드라이드, 및 치환된 알켄일 안하이드라이드, 예컨대 옥텐일 석신산 안하이드라이드, 및 임의의 전술된 것의 혼합물을 포함한다.

[0081] 따라서, 제조된 하프-에스테르 기-함유 반응 생성물을 모노에폭사이드와 추가로 반응시켜 2차 하이드록시 기를 함유하는 폴리실록산을 형성할 수 있다. 적합한 모노에폭사이드의 비제한적 예는 페닐 글리시딜 에테르, n-부틸 글리시딜 에테르, 크레실 글리시딜 에테르, 이소프로필 글리시딜 에테르, 글리시딜 베세테이트, 예를 들어 쉘 케미컬 컴퍼니(Shell Chemical Co.)로부터 입수 가능한 카두라 이(CARDURA E), 및 임의의 전술된 것의 혼합물이다.

[0082] 특정 실시양태에서, 폴리실록산은 적어도 하기 반응물의 반응 생성물을 포함하는 카르바메이트 작용기-함유 폴리실록산이다:

[0083] (i) R 및 n'이 상기 화학식 VI의 구조에 대해 개시된 바와 같은 화학식 VI의 구조의 수소화 규소를 함유하는 하나 이상의 폴리실록산;

[0084] (ii) 상기에 개시된 수소규소화 반응을 수행할 수 있는 하나 이상의 불포화결합을 가진 하나 이상의 하이드록시 작용기-함유 물질; 및

[0085] (iii) 알코올 또는 글리콜 에테르 및 우레아의 반응 생성물을 포함하는 하나 이상의 저분자량 카르바메이트 작용성 물질.

[0086] 이러한 "저분자량 카르바메이트 작용성 물질"의 예는 비제한적으로 본원에 참고로 포함된 미국특허 제5,922,475 호 및 제5,976,701호에 개시된 알킬 카르바메이트, 헥실 카르바메이트 및 글리콜 에테르 카르바메이트를 포함한다.

[0087] "카르바모일기 전달(transcarbamoylation)" 과정을 통해 하이드록시 작용기-함유 폴리실록산을 저분자량 카르바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써 카르바메이트 작용기는 폴리실록산 내로 혼입될 수 있다. 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유도될 수 있는 저분자량 카르바메이트 작용성 물질은 폴리실록산 폴리올, 즉 1개의 분자당 평균 2개 이상의 하이드록시 기를 가지는 물질의 자유 하이드록시 기와 반응하여 카르바메이트 작용성 폴리실록산 및 본래의 알코올 또는 글리콜 에테르를 수득할 수 있다. 반응 조건 및 반응물 (i), (ii) 및 (iii)의 비는 목적하는 작용기를 형성하기 위해 선택된다.

[0088] 촉매, 예컨대 부틸 스�tan산의 존재하에 알코올 또는 글리콜 에테르를 우레아와 반응시킴으로써 저분자량 카르바메이트 작용성 물질을 제조할 수 있다. 적합한 알코올의 비제한적 예는 저분자량 지방족, 지환족 및 방향족 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올 및 3-메틸부탄올을 포함한다. 적합한 글리콜 에테르의 비제한적 예는 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함한다. 또한, 카르바메이트 작용기를 폴리실록산 내로 혼입함은 이소시안산을 폴리실록산의 자유 하이드록시 기와 반응시킴으로써 달성될 수 있다.

[0089] 상술한 바와 같이, 하이드록시 및/또는 카르바메이트 작용기에 더하거나 그 대신에, 폴리실록산은 하나 이상의 다른 반응성 작용기, 예컨대 카르복시 기, 이소시아네이트 기, 차단된 이소시아네이트 기, 카르복시레이트 기, 1차 아민 기, 2차 아민 기, 아미드 기, 우레아 기, 우레탄 기, 에폭시 기 및 임의의 전술된 것의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0090] 폴리실록산이 카르복시 작용기를 포함하는 경우, 이는 상기에 개시된 하이드록시 작용기를 함유하는 하나 이상의 폴리실록산을 폴리카르복시산 또는 안하이드라이드와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 사용하기에 적합한 폴리카르복시산의 비제한적 예는 아디프산, 석신산 및 도데칸다이오의산을 포함한다. 적합한 안하이드라이드의 비제한적 예는 상기에 개시된 것을 포함한다. 반응 조건 및 반응물의 비는 목적하는 작용기를 형성하기 위해 선택된다.

[0091] 하나 이상의 폴리실록산이 하나 이상의 이소시아네이트 작용기를 함유하는 경우, 상기 폴리실록산은 상기에 개시된 하이드록시 작용기를 함유하는 하나 이상의 폴리실록산과 폴리이소시아네이트, 예컨대 다이이소시아네이트를 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 비제한적 예는 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대 지방족 다이이소시아네이트, 예를 들어 1,4-테트라메틸렌 다이이소시아네이트 및 1,6-헥사메틸렌 다이이

소시아네이트; 지환족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 1,4-사이클로헥실 다이이소시아네이트, 이소포론 다이이소시아네이트 및 α, α-크실렌 다이이소시아네이트; 및 방향족 폴리이소시아네이트, 예를 들어 4,4'-다이페닐메탄 다이이소시아네이트, 1,3-페닐렌 다이이소시아네이트 및 톨루렌 다이이소시아네이트를 포함한다. 이들 및 다른 적합한 폴리이소시아네이트는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제4,046,729호 5단 26행 내지 6단 28행에 보다 상세히 개시되어 있다. 반응 조건 및 반응물의 비는 목적하는 작용기를 형성하기 위해 선택된다.

[0092] 화학식 IV의 구조의 치환기 X는 이소시아네이트, 하이드록시, 1차 또는 2차 아민 작용기 또는 임의의 전술된 것의 혼합물로 종결되는 중합체 우레탄 또는 우레아-함유 물질을 포함할 수 있다. 치환기 X가 이러한 작용기를 포함하는 경우, 폴리실록산은 상기에 개시된 하나 이상의 폴리실록산 폴리올, 하나 이상의 폴리이소시아네이트, 및 임의적으로 하이드록시 기, 1차 아민 기 및 2차 아민 기로부터 선택된 1개의 분자 당 2개 이상의 활성 수소 원자를 가지는 하나 이상의 화합물의 반응 생성물일 수 있다.

[0093] 적합한 폴리이소시아네이트의 비제한적 예는 상기에 개시된 것이다. 1개의 분자 당 2개 이상의 활성 수소를 가지는 화합물의 비제한적 예는 1차 및/또는 2차 아민 기를 함유하는 폴리올 및 폴리아민을 포함한다.

[0094] 적합한 폴리올의 비제한적 예는 티오에테르를 포함하는 폴리알킬렌 에테르 폴리올; 폴리하이드록시 폴리에스테르아미드를 포함하는 폴리에스테르 폴리올; 및 하이드록시-함유 폴리카프로락톤 및 하이드록시-함유 아크릴 상호중합체를 포함한다. 또한, 다양한 폴리올, 예를 들어 글리콜, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 비스페놀 A 등, 또는 고급 폴리올, 예컨대 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨 등의 옥시알킬화로부터 형성된 폴리에테르 폴리올이 유용하다. 또한, 폴리에스테르 폴리올이 사용될 수 있다. 이들 및 다른 적합한 폴리올은 미국특허 제4,046,729호 7단 52행 내지 8단 9행; 8단 29행 내지 9단 66행; 및 미국특허 제3,919,315호 2단 64행 내지 3단 33행에 개시되어 있고, 이는 둘다 본원에 참고로 포함된다.

[0095] 적합한 폴리아민의 비제한적 예는 1차 또는 2차 다이아민 또는 폴리아민을 포함하되, 이의 질소 원자에 부착된 기가 포화 또는 불포화, 지방족, 지환족, 방향족, 방향족-치환된-지방족, 지방족-치환된-방향족 또는 헤테로환 형일 수 있다. 적합한 지방족 및 지환족 다이아민의 예는 1,2-에틸렌 다이아민, 1,2-포르필렌 다이아민, 1,8-옥탄 다이아민, 이소포론 다이아민, 프로판-2,2-사이클로헥실 아민 등을 포함한다. 적합한 방향족 다이아민은 폐닐렌 다이아민 및 톨루엔 다이아민, 예를 들어 o-페닐렌 다이아민 및 p-톨루렌 다이아민을 포함한다. 이들 및 다른 적합한 폴리아민은 본원에 참고로 포함된 미국특허 제4,046,729호 6단 61행 내지 7단 26행에 상세히 개시되어 있다.

[0096] 특정 실시양태에서, 화학식 IV의 구조의 치환기 X는 하이드록시 또는 카르복시산 작용기로 종결된 중합체 에스테르-함유 기를 포함할 수 있다. X가 이러한 기인 경우, 하나 이상의 폴리실록산은 상기에 개시된 하나 이상의 폴리실록산 폴리올, 하나 이상의 카르복시산 작용기를 가지는 하나 이상의 물질 및 하나 이상의 유기 폴리올의 반응 생성물일 수 있다. 하나 이상의 카르복시산 작용기를 가지는 물질의 적합한 예는 비제한적으로 당분야에 주지된 카르복시산 기-함유 중합체, 예를 들어 카르복시산 기-함유 아크릴 중합체, 폴리에스테르 중합체 및 폴리우레탄 중합체, 예컨대 미국특허 제4,681,811호에 개시된 것을 포함한다. 적합한 유기 폴리올의 비제한적 예는 상기에 개시된 것을 포함한다.

[0097] 예폭시 기를 함유하는 폴리실록산을 형성하기 위해, 상기에 개시된 하이드록시 작용기를 포함하는 하나 이상의 폴리실록산을 폴리에폭사이드와 추가로 반응시킬 수 있다. 폴리에폭사이드는 지방족 또는 지환족 폴리에폭사이드, 또는 임의의 전술된 것의 혼합물일 수 있다. 사용하기에 적합한 폴리에폭사이드의 비제한적 예는 하나 이상의 예폭시 기를 가진 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체, 예를 들어 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르로부터 제조된 예폭시 작용성 아크릴 공중합체, 및 예폭시 작용성을 가지지 않는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함한다. 이러한 에틸렌 작용성 아크릴 공중합체의 제조는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제4,681,811호 4단 52행 내지 5단 50행에 상세히 개시되어 있다. 반응 조건 및 반응물의 비는 목적하는 작용기를 형성하기 위해 선택된다.

[0098] 중합체 결합제 (a)에 존재하는 폴리실록산의 양은 일반적으로 중합체 결합제 (a) 중의 수지 고체(작용기를 함유하는 모든 중합체)의 총 중량을 기준으로 10 내지 100 중량% 범위, 예컨대 10 내지 90 중량%, 20 내지 80 중량% 또는 40 내지 60 중량%이다. 종종 폴리실록산은 중합체 결합제 (a)에 90 중량%의 양으로 존재하고 나머지는 하기에 개시되는 폴리실록산과 상이한 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함한다.

[0099] 양성자화된 실리카 입자는 폴리실록산에 분산된다. 이러한 양성자화된 실리카 입자는 입자를 무기산 또는 유기 산(비제한적 예는 HCl, 아세트산 또는 p-톨루엔설폰산을 포함함)의 수용액에 입자가 실란을 작용성이 되기에 충

분한 시간 동안 접촉시킴으로써 제조될 수 있다.

[0100] 경화성 필름 형성 조성물 내로 혼입되기 전에, 실리카 입자는 2 내지 20  $\mu\text{m}$ , 종종 2 내지 15  $\mu\text{m}$ , 보다 종종 7 내지 12  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 가진다. 상기 입자는 언급된 값을 포함한 상기 값의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다. 이러한 입자 크기는 코팅 조성물에 통상적으로 사용되는 실리카 입자보다 상당히 크고(종종 백배 및 심지어 천배 큼), 이는 전형적으로 나노입자이다. 초소 입자는 매우 고광택 코팅을 제공한다. 본 발명의 조성물에 사용되는 실리카의 큰 입자 크기는 조성물의 목적하는 무광택 마감칠에 기여하고("저광택", 즉 30 미만의 85° 광택), 베니시 내성을 제공한다. 이러한 입자는 전형적으로 폴리실록산/실리카 혼합물 중의 고체의 총 중량을 기준으로 5 내지 20 중량%, 종종 10 내지 15 중량%의 양으로 폴리실록산에 존재한다. 따라서, 실리카 입자는 경화성 필름 형성 조성물 중의 고체의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%, 종종 1 내지 10 중량%, 보다 종종 3 내지 5 중량%의 양으로 경화성 필름 형성 조성물에 존재한다.

[0101] 양성자화 전에, 실리카 입자는 전형적으로 침전 실리카 또는 흠크 실리카이거나, 처리되지 않은 입자이다. 양성자화되고 폴리실록산에 분산될 수 있는 특히 적합한 흠크 실리카는 에보니크 인더스트리즈 아게(Evonik Industries AG)로부터 입수 가능한 ACEMATT TS 100이다.

[0102] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물의 중합체 결합제 (a)는 임의적으로 (i) 폴리실록산 (i)과 상이하고 반응성 작용기를 가지는 하나 이상의 추가적 중합체 수지를 포함한다. 이 추가적 수지는 종종 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 반응성 작용기는 폴리실록산 (i)에 대해 상기에 개시된 임의의 것을 포함한다.

[0103] 적합한 폴리에스테르는 임의의 공지된 방법, 예를 들어 다가 알코올 및 폴리카르복시산의 축합에 의해 제조될 수 있다. 적합한 다가 알코올은 비제한적으로 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥실렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올 프로판 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 적합한 폴리카르복시산은 비제한적으로 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 말레산, 퓨마르산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 종종 사용되는 헥사하이드로프탈산, 및 트라이멜리트산을 포함한다. 또한, 이량체화된 지방산이 연질 폴리에스테르 수지를 제조하는데 사용될 수 있다. 상기에 언급된 폴리카르복시산 이외에, 산의 작용성 등가물, 예컨대 존재하는 경우 안하이드라이드, 또는 산의 저급 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 에스테르가 사용될 수 있다.

[0104] 상기에 언급한 바와 같이, 추가적 중합체 수지 (ii)는 아크릴 중합체를 포함할 수 있다. 적합한 아크릴 중합체는 임의적으로 하나 이상의 다른 중합성 에틸렌성 불포화 단량체와 함께 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 알킬 에스테르의 공중합체를 포함한다. 유용한 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르는 알킬기에 1 내지 30개, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알킬 에스테르를 포함한다. 비제한적 예는, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트를 포함한다. 적합한 다른 공중합성 에틸렌성 불포화 단량체는 비닐 방향족 화합물, 예컨대 스티렌 및 비닐 툴루엔; 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴; 비닐 및 비닐리텐 할라이드, 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리텐 플루오라이드; 및 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트를 포함한다.

[0105] 아크릴 공중합체는 하이드록시 작용기를 포함할 수 있고, 이는 종종 공중합체를 생성하는데 사용되는 반응물에서 하나 이상의 하이드록시 작용성 단량체를 포함함으로써 중합체 내로 혼입된다. 유용한 하이드록시 작용성 단량체는 전형적으로 하이드록시알킬기에 2 내지 4개의 탄소 원자를 가지는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 카프로락톤 및 하이드록시알킬 아크릴레이트의 하이드록시 작용성 부가물, 및 상응하는 메타크릴레이트, 뿐만 아니라 하기에 개시되는 베타-하이드록시 에스테르 작용성 단량체를 포함한다. 또한, 아크릴 중합체는 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 및 N-(알콕시메틸)메타크릴아미드로 제조될 수 있다.

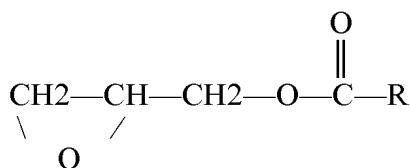
[0106] 베타-하이드록시 에스테르 작용성 단량체는 에틸렌성 불포화 에폭시 작용성 단량체 및 약 5 내지 약 20개의 탄소 원자를 가진 카르복시산, 또는 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체 및 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체와 중합하지 않는 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 에폭시 화합물로부터 제조될 수 있다.

[0107] 베타-하이드록시 에스테르 작용성 단량체를 제조하는데 사용되는 유용한 에틸렌성 불포화 에폭시 작용성 단량체는 비제한적으로 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 알릴 글리시딜 에테르, 메탈릴 글리시딜 에테르, 에틸렌성 불포화 모노이소사이아네이트와 하이드록시 작용성 모노에폭사이드, 예컨대 글리시돌의 1:1(몰)

부가물, 및 중합성 폴리카르복시산, 예컨대 말레산의 글리시딜 에스테르를 포함한다. 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트가 바람직하다. 카르복시산의 예는 비제한적으로 포화 모노카르복시산, 예컨대 2,2-비스(하이드록시메틸) 프로피온산(DMPA), 이소스테아르산, 및 방향족 불포화 카르복시산을 포함한다.

[0108] 베타-하이드록시 에스테르 작용성 단량체를 제조하는데 사용되는 유용한 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체는 모노카르복시산, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산; 다이카르복시산, 예컨대 이타콘산, 말레산 및 퓨마르산; 및 다이카르복시산의 모노에스테르, 예컨대 모노부틸 말레이트 및 모노부틸 이타코네이트를 포함한다. 에틸렌성 불포화 산 작용성 단량체 및 에폭시 화합물을 전형적으로 1:1 당량비로 반응한다. 에폭시 화합물은 불포화 산 작용성 단량체와 자유 라디칼-개시 중합에 참여하는 에틸렌성 불포화를 함유하지 않는다. 유용한 에폭시 화합물은 1,2-펜텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 및 바람직하게 8 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 글리시딜 에스테르 또는 에테르, 예컨대 부틸 글리시딜 에테르, 옥틸 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르 및 파라-(3차 부틸)페닐 글리시딜 에테르를 포함한다. 바람직한 글리시딜 에테르는 하기 화학식 VII의 구조의 화합물을 포함한다:

[0109] [화학식 VII]



[0110]

상기 식에서,

[0111] R은 약 4 내지 약 26개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이다.

[0112] 바람직하게, R은 약 8 내지 약 10개의 탄소 원자를 가지는 분지형 탄화수소기, 예컨대 네오펜타노에이트, 네오헵타노에이트 또는 네오데카노에이트이다. 카르복시산의 적합한 글리시딜 에스테르는 베사틱 애시드(VERSATIC ACID) 911 및 카두라 이를 포함하고, 이를 각각은 헬 케미컬 컴퍼니로부터 상업적으로 입수 가능하다.

[0113] 카르바메이트 작용기는 아크릴 단량체를 카르바메이트 작용성 비닐 단량체, 예컨대 메타크릴산의 카르바메이트 작용성 알킬 에스테르와 공중합시키거나, 하이드록시 작용성 아크릴 중합체를 카바모일기 전달 반응을 통해 저분자량 카르바메이트 작용성 물질, 예컨대 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유도될 수 있는 것과 반응시킴으로써 아크릴 중합체에 포함될 수 있다. 또는, 카르바메이트 작용기는 하이드록시 작용성 아크릴 중합체를 카바모일기 전달 반응을 통해 저분자량 카르바메이트 작용성 물질, 예컨대 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유도될 수 있는 것과 반응시킴으로써 아크릴 중합체에 도입될 수 있다. 이러한 반응에서, 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유도된 저분자량 카르바메이트 작용성 물질은 아크릴 폴리올의 하이드록시기와 반응하여 카르바메이트 작용성 아크릴 중합체 및 본래의 알코올 또는 글리콜 에테르를 수득한다. 알코올 또는 글리콜 에테르로부터 유도된 저분자량 카르바메이트 작용성 물질은 촉매의 존재하에 알코올 또는 글리콜 에테르를 우레아와 반응시켜 제조될 수 있다. 적합한 알코올은 저분자량 지방족, 지환족 및 방향족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올 및 3-메틸부탄올을 포함한다. 적합한 글리콜 에테르는 에틸렌 글리콜 메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함한다. 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및 메탄올이 가장 종종 사용된다. 다른 유용한 카르바메이트 작용성 단량체는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제5,098,947호에 개시되어 있다. 다른 유용한 카르바메이트 작용성 단량체는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제5,098,947호에 개시되어 있다.

[0114] 아미드 작용기는 중합체 제조에서 적합하게 작용성 단량체를 사용하거나 당업자에게 공지된 기술을 사용하여 다른 작용기를 아미도기로 전환시킴으로써 아크릴 중합체에 도입될 수 있다. 마찬가지로, 가능한 경우 적합한 작용성 단량체를 또는 필요한 경우 전환 반응을 사용하여 다른 작용기도 필요에 따라 혼입시킬 수 있다.

[0115] 일반적으로 당업자에게 공지된, 공인된 양의 단량체를 활용하는 아크릴 중합체의 임의의 제조 방법이 사용될 수 있다.

[0116] 본 발명의 특정 실시양태에서, 추가적 중합체 수지는 2개의 하이드록시 작용성 아크릴 중합체의 혼합물을 포함한다. 제1하이드록시 작용성 아크릴 중합체는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제5,869,566호의 실시예 1 내지 16에 개시된 스티렌, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 이소스테아르산, 글리시딜 메타크릴레이트 및 메틸 메타

크릴레이트의 중합 생성물을 포함하고, 제2하이드록시 작용성 아크릴 중합체는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제6,458,885호에 따른 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 스티렌, 카두라 이/아크릴산 부가물 및 아크릴산의 중합 생성물을 포함하고, 이 둘은 각각 1:1 내지 3:1 범위의 중량비로 혼합된다.

[0118] 사용된 경우, 별개의 중합체 수지 (ii)는 전형적으로 중합체 결합체 (a) 중의 수지 고체(작용기를 함유하는 모든 중합체)의 총 중량을 기준으로 10 내지 90 중량%, 예컨대 20 내지 80 중량% 또는 40 내지 60 중량%의 양으로 중합체 결합체에 존재한다. 종종 추가적 중합체 수지는 중합체 결합체 (a)에 존재하고, 10 중량% 이하의 양을 구성하며, 나머지는 폴리실록산 (i)을 포함한다.

[0119] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 (i), (ii) 또는 둘다의 반응성 작용기에 반응성인 작용기를 포함하는 경화제 (b)를 추가로 포함한다. 경화제 (b)는 예를 들어 폴리이소사이아네이트 및 아미노플라스트로부터 선택될 수 있다. 또한, 경화제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0120] 유용한 아미노플라스트 수지는 포름알데히드와 아미노- 또는 아미도-기 운송 물질의 첨가 생성물에 기초한다. 알코올 및 포름알데히드와 멜라민, 우레아 또는 벤조구아나민의 반응으로부터 수득한 축합 생성물이 가장 통상적이고 본원에서 바람직하다. 사용된 알데히드가 거의 대부분 포름알데히드인 반면, 다른 유사한 축합 생성물은 다른 알데히드, 예컨대 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 아크릴레이인, 벤즈알데히드, 퍼퓨랄, 글리옥살 등으로부터 제조될 수 있다.

[0121] 또한, 다른 아민 및 아미드의 축합 생성물, 예를 들어 트라이아진, 다이아진, 트라이아졸, 구아나딘, 구아나민, 및 알킬- 및 아릴-치환된 우레아 및 알킬- 및 아릴-치환된 멜라민을 포함하는 이러한 화합물의 알킬- 및 아릴- 치환된 유도체의 알데히드 축합물이 사용될 수 있다. 이러한 화합물의 비제한적인 예는, N,N'-다이메틸 우레아, 벤조우레아, 다이사이안다이아미드, 포르마구아나민, 아세토구아나민, 글리콜우릴, 아멜린, 3,5-다이아미노트라이아졸, 트라이아미노피리미딘, 2-메르캅토-4,6-다이아미노피리미딘 및 화학식  $C_3N_3(NHCOXR)_3$ 의 카르바모일 트라이아진(상기 식에서, X는 질소, 산소 또는 탄소이고, R은 1 내지 12개의 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 본원에 참고로 포함된 미국특허 제5,084,541호에 상세히 개시되어 있다.

[0122] 아미노플라스트 수지는 종종 메틸을 또는 유사한 알킬을 기를 함유하고, 대부분의 경우, 이러한 알킬을 기의 적어도 일부분은 알코올과의 반응에 의해 에테르화된다. 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 뿐만 아니라 벤질 알코올 및 다른 방향족 알코올, 환형 알코올, 예컨대 사이클로헥산올, 글리콜의 모노에테르, 및 할로겐-치환된 또는 다른 치환된 알코올, 예컨대 3-클로로프로판올 및 부록시에탄올을 포함하는 임의의 1가 알코올이 이러한 목적을 위해 사용될 수 있다.

[0123] 교차결합제로 활용되는 폴리이소사이아네이트는 다양한 이소사이아네이트-함유 물질로부터 제조될 수 있다. 종종 폴리이소시아네이트는 차단된 폴리이소시아네이트이다. 적합한 폴리이소사이아네이트의 예는 하기 다이이소사이아네이트로부터 제조된 삼량체를 포함한다: 톨루엔 다이이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 다이이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트의 이성질체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 테트라메틸 크실릴렌 다이이소시아네이트 및 4,4'-다이페닐메틸렌 다이이소시아네이트. 또한, 다양한 폴리올, 예컨대 폴리에스테르 폴리올의 차단된 폴리이소사이아네이트의 예비중합체도 사용될 수 있다. 적합한 차단제의 예는 고온에서 차단되지 않는 물질, 예를 들어, 메탄올을 비롯한 저급 지방족 알코올, 옥심, 예컨대 메틸 에틸 케톡심, 락탐, 예컨대 카프로락탐, 및 피라졸, 예컨대 다이메틸 피라졸을 포함한다.

[0124] 또는, 경화제 (b)는 자유 이소사이아네이트 작용기를 가지는 폴리이소사이아네이트를 포함하고, 상기 경화성 필름 형성 조성물은 2-페키지 시스템이다.

[0125] 폴리이소사이아네이트는, 단일의 삼작용성 폴리이소사이아네이트 또는 2개 이상의 상이한 삼작용성 폴리이소사이아네이트의 혼합물을 포함할 수 있고, 하나 이상의 폴리이소사이아네이트, 예컨대 이소시아아누레이트를 비롯한 트라이이소사이아네이트로부터 선택될 수 있다.

[0126] 적합한 삼작용성 이소사이아네이트는 비제한적으로 이소포론 다이이소사이아네이트, 트라이이소사이아네이트 노난, 트라이페닐메탄 트라이이소사이아네이트, 1,3,5-벤젠 트라이이소사이아네이트, 2,4,6-톨루엔 트라이이소사이아네이트의 삼량체, 트라이메틸올 및 테트라메틸 크실렌 다이이소사이아네이트의 부가물(사이坦(CYTHANE) 3160(사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(CYTEC Industries, Inc.)로부터 입수가능)), 헥사메틸렌 다이이소시

아네이트의 이소시아누레이트인 데스모더 엔(DESMODUR N) 3300(바이엘 코포레이션(Bayer Corporation)으로부터 입수가능), 헥사메틸렌 다이이소시아네이트의 삼량체인 데스모더 엔 3600(바이엘 코포레이션으로부터 입수가능), 및 이소포론 다이이소사이아네이트의 삼량체인 데스모더 제트 4470(바이엘 코포레이션으로부터 입수가능)을 포함한다. 헥사메틸렌 다이이소시아네이트의 삼량체가 가장 흔하게 사용된다.

[0127] 또한, 폴리이소사이아네이트는 당업자에게 공지된 적합한 물질 및 기술을 사용하여 하나 이상의 폴리아민 및/또는 폴리올로 확장된 쇄를 갖는 상기 개시된 임의의 것일 수 있다.

[0128] 경화제 (b)의 양은 일반적으로 필름 형성 조성물 중의 수지 고체의 총 중량(경화제 및 작용기를 함유하는 모든 중합체의 합)을 기준으로 10 내지 90 중량%, 20 내지 80 중량% 또는 30 내지 60 중량% 범위이다.

[0129] 다른 임의적인 성분, 예컨대 착색제, 촉매, 가소제, 산화 방지제, 틱소트로픽제(thixotropic agent), 장애 아민 왕 안정제, 자외선 흡수제 및 안정제가 본 발명의 경화성 조성물에 제형화될 수 있다. 이러한 성분은 (개별적으로) 필름 형성 조성물 중의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 종종 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 본 발명의 조성물이 아미노플라스트 경화제를 포함하는 경우, 아미노플라스트-경화된 조성물에 유용하다고 당업자에게 공지된 산 작용성 촉매를 비롯한 촉매, 예컨대 파라-톨루엔설폰산, 도데실벤젠 살포산 등 또한 포함될 수 있다.

[0130] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 무광택 마감칠, 유색 베이스코트 위의 무색 탑코트(클리어코트)로서 가장 흔히 사용될 뿐 아니라, 착색제를 포함하고 단일코트로서 적용될 수도 있다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "착색제"는, 조성물에 색상 및/또는 불투명성 및/또는 다른 시각적 효과를 부여하는 임의의 물질을 의미한다. 착색제는 임의의 적합한 형태, 예컨대 개별 입자, 분산액, 용액 및/또는 플레이크의 형태로 코팅에 첨가될 수 있다. 단일 착색제 또는 2개 이상의 착색제의 혼합물이 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.

[0131] 착색제의 예는 안료, 염료 및 텁트, 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 조건하에 습윤성이 미분된 고체 분말을 포함할 수 있다. 착색제는 유기물 또는 무기물일 수 있고, 응집되거나 비응집될 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.

[0132] 안료 및/또는 안료 조성물의 예는 비제한적으로 카르바졸 다이옥사진 조질 안료, 아조, 모노아조, 디스아조, 나프톨 AS, 염 유형(레이크), 벤즈이미다졸론, 축합물, 금속 착체, 이소인돌린온, 이소인돌린 및 다환형 프탈로시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 페리논, 다이케토페롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라반트론, 피란트론, 안탄트론, 다이옥사진, 트라이아릴카르보늄, 퀴노프탈론 안료, 다이케토 피롤로 피롤 레드("DPPBO 레드"), 이산화 티타늄, 카본 블랙 및 이들의 혼합물을 포함한다. 상기 용어 "안료" 및 "유색 충전제"는 상호 교환적으로 사용될 수 있다.

[0133] 염료의 예는 비제한적으로 용매계 및/또는 수성계 염료, 예컨대 산 염료, 아조 염료, 염기성 염료, 직접 염료, 분산 염료, 반응성 염료, 용매 염료, 황 염료, 매염 염료, 예를 들어 비스무트 바나테이트, 안트라퀴논, 페릴렌, 알루미늄, 퀴나크리돈, 티아졸, 티아진, 아조, 인디고이드, 니트로, 니트로소, 옥사진, 프탈로시아닌, 퀴놀린, 스틸벤 및 트라이페닐 메탄을 포함한다.

[0134] 텁트의 예는 비제한적으로 수계 또는 수 혼화성 담체에 분산된 안료, 예컨대 아쿠아-켐(AQUA-CHEM) 896(데구사인코포레이티드(Degussa, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능), 카리즈마 컬러런츠(CHARISMA COLORANTS) 및 맥시토너 인더스트리얼 컬러런츠(MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS, 이스트만 케미칼 인코포레이티드(Eastman Chemical, Inc.)의 어큐레이트 디스퍼션즈 디비전(Accurate Dispersions division)으로부터 상업적으로 입수가능)를 포함한다.

[0135] 상기에 언급된 바와 같이, 착색제는 예컨대 비제한적으로 나노입자 분산액을 포함하는 분산액의 형태일 수 있다. 나노입자 분산액은 목적하는 가시 색상 및/또는 불투명성 및/또는 시각적 효과를 생성하는 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 착색제, 예컨대 안료 또는 염료를 포함할 수 있다. 나노입자는 0.5 mm 미만의 입자 크기를 가진 분쇄 매질로 스톡(stock) 유기 또는 무기 안료를 밀링함으로써 제조될 수 있다. 나노입자 분산액 및 이의 제조 방법의 예는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제6,875,800 B2호에서 확인된다. 나노입자 분산액은 또한 결정화, 침전, 기상 응결 및 화학적 소모(즉, 부분적 용해)에 의해 제조될 수

있다. 코팅 내의 나노입자의 재응집을 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 나타낸다. 수지-코팅된 나노입자의 분산액 및 이의 제조 방법의 예는 본원에 참고로 포함된 2004년 6월 24일에 출원된 미국특허출원 제10/876,031호, 및 본원에 참고로 포함된 2003년 6월 24일에 출원된 미국가출원 제60/482,167호에서 확인된다.

[0136] 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. 추가적 특수 효과 조성물은 다른 인식 가능한 특성, 예컨대 반사도, 불투명성 또는 질감을 제공할 수 있다. 비제한적 실시양태에서, 특수 효과 조성물은 코팅을 다른 각도에서 볼 때 코팅 색상이 변하도록 색상 변화를 생성할 수 있다. 색상 효과 조성물의 예는 본원에 참고로 포함된 미국특허 제6,894,086호에서 확인된다. 추가적 색상 효과 조성물은 투명 코팅된 운모 및/또는 합성 운모, 코팅된 실리카, 코팅된 알루미나, 투명 액정 안료, 액정 코팅, 및/또는 물질의 표면과 공기의 굴절률 차이 때문이 아니라 물질 내의 굴절률 차이로 인해 간접이 초래되는 임의의 조성물을 포함할 수 있다.

[0137] 특정 비제한적 실시양태에서, 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 방사선에 노출시 활성화될 수 있다. 조성물의 여기서, 분자 구조는 변하고 변한 구조는 조성물의 본래 색상과 다른 새로운 색상을 나타낸다. 방사선 노출의 제거시, 광변색성 및/또는 광민감성 조성물은 조성물의 본래 색상이 되돌아오는 휴면 상태로 되돌아올 수 있다. 하나의 비제한적인 실시양태에서, 광변색성 및/또는 광민감성 조성물은 비여기 상태에서 무색이고 여기 상태에서 색상을 나타낼 수 있다. 완전한 색상 변화는 밀리초 내지 몇 분, 예컨대 20 내지 60초 내에 나타날 수 있다. 광변색성 및/또는 광민감성 조성물의 예는 광변색성 염료를 포함한다.

[0138] 비제한적 실시양태에서, 광민감성 및/또는 광변색성 조성물은 예컨대 공유결합에 의해 중합체 및/또는 중합성 성분의 중합체성 물질과 회합되거나 적어도 부분적으로 결합될 수 있다. 광민감성 조성물이 코팅으로부터 이동하여 기판 내로 결정화되는 일부 코팅과 대조적으로, 본 발명의 비제한적 실시양태에 따른 중합체 및/또는 중합성 성분과 회합되고거나 적어도 부분적으로 이에 결합된 광민감성 및/또는 광변색성 조성물은 코팅으로부터의 최소 이동을 가진다. 광민감성 및/또는 광변색성 조성물 및 이들의 제조 방법의 예는 본원에 참고로 포함된 2004년 7월 16일에 출원된 미국특허출원 제10/892,919호에서 확인된다.

[0139] 일반적으로 착색제는 목적 특성, 시각적 및/또는 색상 효과를 부여하기에 충분한 임의의 양으로 코팅 조성물에 존재할 수 있다. 존재하는 경우, 착색제는 본 발명의 조성물의 총 중량을 기준으로, 1 내지 65 중량%, 예컨대 3 내지 40 중량% 또는 5 내지 35 중량%로 조성물에 포함될 수 있다.

[0140] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 표면 코팅에 통상적으로 사용되는 색상 안료를 함유할 수 있고, 무광 마감칠 또는 "저광택" 단일코트, 즉 저광택 유색 코팅으로서 사용될 수 있다. "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.

[0141] 또는, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 하기 언급하는 바와 같이 다층 복합체 코팅 조성물, 예컨대 색상-플러스-투명(color-plus-clear) 복합체 코팅의 무광 마감칠 클리어코트 층으로서 사용될 수 있다.

[0142] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 사용된 교차결합 화학에 따라 주변 온도 또는 고온에서 경화될 수 있다. 본 발명의 필름 형성 조성물은 하기 논의되는 바와 같이 무광 마감칠 및 버니시 내성 특성 때문에 탑코트, 특히 클리어코트 및 단일코트로서 가장 적합하다. 상기 조성물은 당업계에 주지된 제형화 기술을 사용한 성분의 간단한 혼합에 의해 용이하게 제조될 수 있다.

[0143] 본 발명의 조성물은 다양한 기판, 예컨대 금속, 유리, 나무 및/또는 중합체성 기판 위에 적용될 수 있고, 비제한적으로 브러싱, 더핑(dipping), 유동 코팅, 분무 등을 포함하는 통상적인 수단에 의해 적용될 수 있다. 이들은 가장 흔히 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. 적합한 기판은 비제한적으로 자동차 및 다른 운송수단 본체의 제조에 전형적으로 사용되는 금속 기판, 예컨대 철, 금속, 아연, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 알루미늄 합금, 및 다른 금속 및 합금 기판을 포함한다. 철 금속 기판은 철, 강철 및 이들의 합금을 포함할 수 있다. 유용한 강철 물질의 비제한적 예는 냉간 압연 강철, 아연 도금된(아연 코팅된) 강철, 전기 아연 도금된 강철,

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

[0144] 또한, 본 발명의 조성물은 탄성중합체, 플라스틱 또는 복합체 기판, 예컨대 자동차에서 발견되는 것 위에 적용될 수 있다. "플라스틱"은 열가소성 올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 열가소성 우레탄, 폴리카르보네이트, 열경화성 시트 성형 화합물, 반응-사출 성형 화합물, 아크릴로니트릴계 물질, 나일론 등을 포함하는 임의의 통상적인 열가소성 또는 열경화성 합성 비전도성 물질을 의미한다. "복합체"는 섬유, 전형적으로 유리 또는 탄소, 또는 중합체성 또는 가소성 물질과 혼입되는 다른 충전제 물질, 통상적으로 에폭시 유형의 중합체로 구성되는 임의의 기판을 의미한다.

[0145] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 비제한적으로 상기 개시된 임의의 것을 포함하는 임의의 통상적인 코팅 기술로 기판에 또는 베이스코트 위에 적용될 수 있다. 투명 탑코트는 경화된 베이스코트 또는 베이스코트가 경화되기 전 건조된 베이스코트에 적용될 수 있다. 후자의 경우, 상기 2개의 코팅은 2개의 코팅 층을 동시에 경화하기 위해 후속 가열될 수 있다.

[0146] 코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 1(WET ABRASION TEST METHOD ONE)로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 30 미만, 예컨대 20 미만 또는 10 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하 또는 5 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다. 또는, 습식 마모 시험 방법 1로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 초기 값과 비교하여 50 % 이하, 예컨대 25 % 이하 또는 10 % 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 마모 시험 후, 경화성 필름 형성 조성물은 광택 감소를 나타내기도 할 것이다. 광택의 변화율(%)은 하기 수학식 1로 계산될 수 있다:

[수학식 1]

$$\text{변화율}(\%) = (G_{최종} - G_{초기}) / G_{초기} * 100$$

[0149] 상기 식에서,

[0150]  $G_{최종}$ 은 마모 시험 후 측정된 85° 광택이고,  $G_{초기}$ 는 마모 시험 전 측정된 85° 광택이다.

[0151] 또한, 본 발명의 특정 실시양태에서, 코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 습식 마모 시험 방법 2로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 30 미만, 예컨대 20 미만 또는 10 미만의 초기 85° 광택 및 10 광택 단위 이하 또는 5 광택 단위 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다. 또는, 습식 마모 시험 방법 2로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 초기 값과 비교하여 50 % 이하, 예컨대 25 % 이하 또는 10 % 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 마모 시험 후, 경화성 필름 형성 조성물은 광택 감소를 나타내기도 할 것이다.

[0152] 각각의 습식 마모 시험 방법 1 및 2는 각각 10 또는 40회 진행된 암텍-키슬러 세차 시험(Amtec-Kistler Car Wash Test) DIN 55668에 상응한다. 습식 마모 시험 방법 1 및 2에서, 기판 위의 경화된 코팅은 먼저 코팅의 85° 광택("최초 광택")을 측정함으로써 시험된다. 이어서, 코팅은 10 또는 40회 진행된 암텍-키슬러 세차 시험 DIN 55668을 수행하고, 그 후 85° 광택을 다시 측정한다.

[0153] 코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 건식 마모 시험 방법 1(DRY ABRASION TEST METHOD ONE)로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 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. 또는, 건식 마모 시험 방법 1로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 50 % 이하, 예컨대 25 % 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다.

[0154] 또한, 본 발명의 특정 실시양태에서, 코팅으로서 기판에 적용 후 및 경화 후, 건식 마모 시험 방법 2로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 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. 또는, 건식 마모 시험 방법 2로 측정시, 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 55 % 이하, 예컨대 25 % 이하의 85° 광택 증가를 나타낸다.

[0155] 각각의 건식 마모 시험 방법 1 및 2는 각각 아틀라스 일렉트릭 디바이스 컴퍼니(Atlas Electric Devices Company, 미국 일리노이주 시카고 소재)로부터 입수가능한 아틀라스 AATCC 크로크미터(CROCKMETER), 모델 CM-5를 이용하여 10배 문지름(rub)을 위해 무게를 젠 마모지로 코팅을 직선으로 스크래치 내도록 수행된다. 사용된 마모지는 건식 마모 시험 방법 1 및 2 각각에 대해 3M 281Q 웨토드라이(WETORDRY, 상표명) 프로덕션(PRODUCTION, 상표명) 2 및 9  $\mu\text{m}$ 의 연마지 시트(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Compan

y)로부터 상업적으로 입수가능함)이다. 건식 마모 시험 방법 1 및 2에서, 기판 위의 경화된 코팅은 먼저 코팅의 85 ° 광택("최초 광택")을 측정함으로써 시험된다. 이어서, 코팅은 건식 마모 시험 방법 1 및 2를 수행하고, 그 후에 85 ° 광택을 다시 측정한다.

[0156] 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물은 그 고유한 특성에 비추어, 본 발명에 따라 기판의 버니시 내성을 개선시키는 방법에서 사용하는데 특히 적합하다. 상기 방법은: (1) 기판에 경화성 필름 형성 조성물을 적용하여 코팅된 기판을 형성하는 단계; 및 (2) (a) 경화성 필름 형성 조성물을 경화시키기에 충분한 온도로 충분한 시간 동안 상기 코팅된 기판을 가열하는 단계, 또는 (b) 충분한 시간 동안 경화성 필름 형성 조성물을 주변 조건하에 경화시키는 단계를 포함한다. 경화성 필름 형성 조성물은 상기 개시한 임의의 것을 포함하고 코팅된 기판 위에 최외층 또는 탑코트를 형성한다.

[0157] 본 발명은 하기 실시예에 보다 구체적으로 개시되나, 다양한 변형과 변화가 당업자에게 명확하기 때문에 이는 단지 예시적인 것으로 의도된다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

#### 실시예 A

[0159] 본 실시예는 폴리실록산 폴리올의 제조, 약 3 내지 4의 중합도를 가지는, 즉  $(\text{Si}-\text{O})_3$  내지  $(\text{Si}-\text{O})_4$ 의 펜타실록산의 수소규소화 생성물을 개시한다. 폴리실록산 폴리올을 하기 성분의 혼합물로부터 제조하였다:

성분	당량(중량)	당량	중량부(kg)
충전물 I:			
트라이메틸올프로판 모노알릴 에테르	174.0	756.0	131.54
충전물 II:			
마실왁스 베이스 <sup>1</sup>	156.7 <sup>2</sup>	594.8	93.21
충전물 III:			
염화 백금산		10 ppm	
톨루엔			0.23
이소프로판올			0.07

<sup>1</sup>폴리실록산-함유 수소화 규소, 바스프 코포레이션(BASF Corporation)으로부터 상업적으로 입수 가능.

<sup>2</sup>이염화 수은 결정을 기초로 한 당량(중량).

[0161] 질소 블랭킷을 유지하기 위한 수단을 갖춘 적합한 반응 용기에, 충전물 I 및 총 단량체 고체의 20 내지 25 ppm에 상응하는 양의 중탄산 나트륨을 주변 조건에서 첨가하고, 온도를 질소 블랭킷하에 75 °C로 점진적으로 증가시켰다. 상기 온도에서 5.0 %의 충전물 II를 교반하에 첨가한 후에, 총 단량체 고체의 양을 기준으로 활성 백금의 10 ppm에 상응하는 충전물 III를 첨가하였다. 이어서, 반응을 95 °C로 발열 반응을 허용하고, 이때 충전물 II의 나머지를 온도가 95 °C를 초과하지 않는 속도로 첨가하였다. 상기 첨가의 완료 후에, 반응 온도를 95 °C로 유지하고 수소화 규소 흡수 벤드( $\text{Si}-\text{H}$ ,  $2150 \text{ cm}^{-1}$ )의 소멸에 대해 적외선 분광법으로 모니터링하였다.

#### 실시예 B

[0163] 본 실시예는 폴리실록산 중의 양성자화된 실리카 분산액의 제조를 개시한다. 기계적 교반기를 갖춘 4구 등근바닥 플라스크에서 ACEMATT TS100(25 g, 에보니크 인더스트리즈 아게로부터 입수가능)을 메탄올(250 g)과 혼합하였다. 교반하는 동안, 혼합물을 점도가 현저하게 감소되고 pH가 1 미만이 될 때까지 HCl 산을 첨가하였다. 1시간 동안 교반한 후에, 혼합물을 부흐너 깔때기를 사용하여 여과하고 메탄올로 행군 후에 120 °F에서 밤새 건조하였다. 이어서, 양성자화된 실리카를 메탄올(256 g)과 혼합하고 기계적 교반기, 온도 프로브, 환류 응축기, 첨가 깔때기, 진공 출구 및 질소 입구를 갖춘 4구 등근바닥 플라스크에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 상기에 개시된 폴리실록산 폴리올(144 g)을 메탄올/실리카 혼합물에 첨가하였다. 폴리실록산의 첨가의 완료시, 메틸 이소부틸 캐톤(163.38 g)을 첨가하고, 전체 혼합물을 45분 동안 교반하였다. 이어서, 혼합물을 30 °C로 가열하고 진공을 적용하여 메탄올을 제거하였다. 목적하는 양의 메탄올을 제거한 후에, 혼합물을 80 °C로 1시간 동안 가열하였다. 생성된 실록산 중의 실리카의 분산액은 약 48 % 고체였다.

[0164] 실시예 1은 본 발명에 따른 경화성 필름 형성 조성물의 제조를 나타낸다. 성분의 개별적 팩을 먼저 혼합한 후에, 기판에 적용 직전에 팩을 합함으로써 상기 조성물을 제조하였다.

[0165]

## 실시예 1

성분	중량 (g)
A-액	
에버솔브(EVERSORB) 74 <sup>1</sup>	0.45
에버솔브 93L <sup>1</sup>	0.6
BYK 300 <sup>2</sup>	0.2
에디톨(ADDITOL) VXL 4930 <sup>3</sup>	0.06
다이부틸 주석 다이라우레이트	0.02
D871 <sup>4</sup>	10.0
아크릴 폴리올 1 <sup>5</sup>	3.82
아크릴 폴리올 2 <sup>6</sup>	2.20
실록산/실리카 분산액 <sup>7</sup>	24.0
B-액	
테스보더 엔-3600 <sup>8</sup>	13.7

<sup>1</sup>에버라이트 케미컬 인더스트리얼 코포레이션(Everlight Chemical Industrial Corp.)으로부터 입수가능.

<sup>2</sup>비와이케이 케미(Byk Chemie)로부터 입수가능.

<sup>3</sup>사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능.

<sup>4</sup>파피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능한 용매 배합물.

<sup>5</sup>하이드록시프로필 아크릴레이트, 이소스테아르산, 글리시딜 메타크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트로 이루어진 용제형 아크릴 폴리올.

<sup>6</sup>하이드록시프로필 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 스티렌, 카드라 이/아크릴산 부가물 및 아크릴산으로 이루어진 용제형 아크릴 폴리올.

<sup>7</sup>상기 실시예 B에 개시된 것.

<sup>8</sup>바이엘 머터리얼사이언스(Bayer MaterialScience)로부터 입수가능.

[0166]

실시예 1의 필름 형성 조성물을 유색 베이스코트에 분무 적용하여 프라이밍된 전기코팅된 강철 패널 위에 색상-플러스-투명 복합체 코팅을 형성하였다. 사용된 패널은 에이씨티 래보래토리스 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(파피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 입수가능)로 코팅하였다. 블랙(Black) EHP T407을 주변 온도(약 70 °F(21 °C))에서 WSB 유체 노즐을 가진 사타제트(SATAjet) 3000을 이용하여 수동 분무하였다. 약 0.3 내지 0.8 mil(약 7 내지 20 μm)의 건식 필름 두께가 베이스코트에 표적이 되었다. 베이스코트 패널을 클리어코트 적용 전 15분 이상 동안 주변 온도(약 70 °F(21 °C))에서 플래쉬(flash)되게 하였다.

[0168]

코팅 조성물을 각각, 적용 사이에 주변의 플래쉬와 함께 2개의 코트에서 주변 온도에서 베이스코팅된 패널에 테빌비스(Devilbiss) GTi HVLP 분무 총을 이용하여 수동 분무하였다. 클리어코트는 1 내지 2 mil(약 25 내지 51 μm)의 건식 필름 두께에 표적이 되었다. 모든 코팅을 베이킹(baking) 전 약 20분 동안 주변 온도 또는 에어 플래쉬에서 경화되도록 하였다. 임의적 베이킹은 140 °F(60 °C)에서 30분 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 범위 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

[0169]

코팅	본래 85° 광택	습식 마모 시험 방법 1 후 광택(증가율(%))	습식 마모 시험 방법 2 후 광택(증가율(%))
실시예 1A <sup>1</sup>	7.2	7.5 (4.2%)	7.1 (-1.4%)
실시예 1B <sup>1</sup>	9.6	11 (14.6%)	10.7 (11.5%)

<sup>1</sup>실시예 1A 및 1B는 실시예 1의 2개의 별개의 복제이다.

표 2

코팅	본래 85° 광택	건식 마모 시험 방법 1 후 광택(증가율(%))	건식 마모 시험 방법 2 후 광택(증가율(%))
실시예 1A <sup>1</sup>	7.2	7.7 (6.9%)	8.3 (15.3%)
실시예 1B <sup>1</sup>	9.6	13.1 (36.4 %)	14.6 (52.1%)
<sup>1</sup> 실시예 1A 및 1B는 실시예 1의 2개의 별개의 복제이다.			

[0170]

상기 표의 데이터는 본 발명의 경화성 필름 형성 조성물이 우수한 버니시 내성을 나타낸다는 것을 시사한다. 실시예의 코팅은 습식 마모 시험 방법에 대해 2 광택 단위 미만의 광택 증가를 나타낸다. 또한, 실시예의 코팅은 건식 마모 시험 방법에 대해 5 광택 단위 이하의 광택 증가를 나타낸다.

[0171]

본 발명은 이의 특정 실시양태의 구체적인 세부사항을 참조하여 설명되었다. 이러한 세부사항은 첨부된 특허청 구범위에 포함되는 한에 있어서 및 특허청구범위에 포함되는 정도를 제외하고는 본 발명의 범위에 대한 제한으로 간주되려는 의도가 아니다.