

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0103432

(43) 공개일자 2006년09월29일

(21) 출원번호 10-2006-7009403

(22) 출원일자 2006년05월15일

번역문 제출일자 2006년05월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/052448

(87) 국제공개번호 WO 2005/040289

국제출원일자 2004년10월06일

국제공개일자 2005년05월06일

(30) 우선권주장 03103813.6 2003년10월15일 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 알브레히트 마르틴
스위스 체하-3012 베른 빌슈트라쎄 27
융 툰야
독일 79618 라인펠덴-헤르텐 에크베르크슈트라쎄 19
뮐레바흐 안드레아스
스위스 체하-5070 프릭 키르흐마트백 31

(74) 대리인 김영관
홍동오

심사청구 : 없음

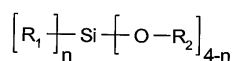
(54) 내스크래치성이 개선된 강화 피막

요약

본 발명은 유기 필름 형성 결합제(a) 및

금속 알콜레이트, 금속 할라이드 또는 화학식 I의 화합물을 염기로 가수분해시킴을 포함하는 방법으로 제조한, 수성 또는 알콜성 용매에 분산된, 작은 입자 크기의 무기 첨가제(b)를 포함하는 도료 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 은 C_1-C_8 알킬, C_5-C_8 사이클로알킬, 페닐 또는 C_1-C_4 알킬 치환된 페닐이고,

R_2 는 C_1-C_8 알킬이며,

n 은 0, 1, 2 또는 3이다.

당해 표면 보호용 피막은 강화된 것으로, 개선된 내스크래치성을 나타낸다.

색인어

도료 조성물, 유기 필름 형성 결합제, 무기 첨가제, 피막, 내스크래치성, 강화.

명세서

본 발명은 유기 필름 형성 결합제를 포함하는 도료 조성물, 바람직하게는 도료 물질, 및 표면용 도료 조성물에서의 피막의 강화제로서 및 내스크래치성 개선제로서의, 도료 조성물에 있어서의 수성 또는 알콜성 용매에 분산된, 작은 입자 크기의 무기 첨가제의 용도에 관한 것이다.

유기 피막은 일반적으로 마모 및 스크래칭에 의해 손상받기 쉽다. 금속 산화물 등의 무기 첨가제는 경질 물질이고 피막을 강화시키는 데 사용될 수 있으므로, 손상에 대한 이의 내성을 증가시킨다. 그러나, 무기 첨가제의 단점은 가시광에 대한 낮은 투과도이다. 이는 기관의 불투명성 또는 불필요한 색상 이동을 유도할 수 있다. 이러한 단점은 무기 첨가제가 가시광을 간섭하지 않기에 충분히 작은 경우 피할 수 있으며, 즉 주어진 크기 미만에서 광 회절이 억제될 수 있다. 작은 무기 입자의 제조는 예를 들면, 문헌[참조: Stober, Fink and Bohn (*J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *26*, 62)]에 기재되어 있다. 입자가 작을수록 이는 응집하고 응결하는 경향이 커진다. 이러한 경향성은 예상되는 유리한 결과를 수득하기 위하여 억제되어야 한다. 일반적으로, 응집은 입자의 작용화에 의해, 예를 들면, 입자의 표면을 매트릭스 시스템, 예를 들면, 피막과 높은 혼화성을 나타내는 반응성 그룹으로 개질시켜 억제한다. 사실상, 표면 개질이 유리한 효과를 달성하기에 필수적이라는 것이 주목되어 왔다.

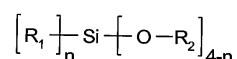
피막을 강화시키기 위하여 무기 첨가제의 사용을 기본으로 한 방법 및 조성물이 밝혀졌다. 놀랍게도, 무기 입자는 피막 성분과 우수한 혼화성을 나타내기 위하여 이의 표면을 본질적으로 개질시킬 필요가 없다. 또한 현저하게도, 이러한 피막은 이러한 무기 첨가제로 처리하지 않은 피막과 비교하는 경우, 이미 낮은 첨가제 농도로 경화된 후에도 현저히 증가된 내스크래치성을 나타낸다. 최종적으로, 본 발명의 공정에 따르는 첨가제를 소량 첨가하면 예상 외로 피막의 초기 광택이 개선되고 투명한 피막이 유도된다. 이러한 효과는 본 발명의 기술의 추가의 이점을 제공한다.

따라서, 본 발명은

유기 필름 형성 결합제(a) 및

금속 알콜레이트, 금속 할라이드 또는 화학식 I의 화합물을 염기로 가수분해시킴을 포함하는 방법으로 제조한, 수성 또는 알콜성 용매에 분산된, 작은 입자 크기의 무기 첨가제(b)를 포함하는 도료 조성물에 관한 것이다.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R_1 은 C_1-C_8 알킬, C_5-C_8 사이클로알킬, 페닐 또는 C_1-C_4 알킬 치환된 페닐이고,

R_2 는 C_1-C_8 알킬이며,

n 은 0, 1, 2 또는 3이다.

탄소수 8 이하의 알킬은 측쇄 또는 직쇄 라디칼, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n -부틸, 2급 부틸, 이소부틸, 3급 부틸, 2-에틸-부틸, n -펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n -헥실, 1-메틸헥실, n -헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n -옥틸 또는 2-에틸헥실이다.

C_5-C_8 사이클로알킬은 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 사이클로옥틸이다. 사이클로헥실이 바람직하다.

탄소수가 바람직하게는 1 내지 3, 특히 1 또는 2인 C_1-C_4 알킬 치환된 페닐은 예를 들면, o -, m - 또는 p -메틸페닐, 2,3-디메틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,5-디메틸페닐, 2,6-디메틸페닐, 3,4-디메틸페닐, 3,5-디메틸페닐, 2-메틸-6-에틸페닐, 4-3급 부틸페닐, 2-에틸페닐 또는 2,6-디에틸페닐이다.

경화 후 투명한 피막을 유도하는 투명한 도료 조성물이 특히 중요하다.

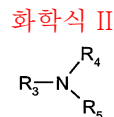
바람직하게는 금속 알콜레이트 및 금속 할라이드의 금속은 베릴륨, 알루미늄, 티탄, 크롬, 철, 아연, 지르코늄, 니오브 또는 세륨이다.

할라이드는 예를 들면, 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드이다.

바람직하게는 알콜성 용매는 메탄올, 에탄올, n -프로판올, 이소프로판올, n -부탄올, 이소부탄올 또는 3급 부탄올 또는 이들의 혼합물이다.

염기가 수성 염기인 도료 조성물이 중요하다.

염기가 화학식 II의 아민인 도료 조성물이 특히 중요하다.



위의 화학식 II에서,

R_3 , R_4 및 R_5 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_8 알킬이다.

바람직하게는 성분(b)[무기 첨가제]의 입자 크기 범위는 2 내지 300nm이다.

성분(b)의 제조에서 가수분해가 -20 내지 80°C , 특히 -10 내지 50°C , 예를 들면, 10 내지 25°C 에서 수행되는 도료 조성물이 특히 중요하다.

화학식 I의 화합물에서 n 이 0인 조성물이 특히 중요하다.

성분(b)가 R_2 가 에틸이고, n 이 0인, 화학식 I의 화합물을 수성 암모니아로 가수분해시킨 것인 도료 조성물이 특히 언급된다.

성분(b)의 제조용 출발 물질, 예를 들면, 금속 알콜레이트, 금속 할라이드 또는 화학식 I의 화합물은 문헌에 공지되어 있으며, 이들중 대부분은 플루카(Fluka) 또는 알드리히(Aldrich)에서 시판중이다.

도료 조성물은 바람직하게는 도료 물질 또는 페인트, 특히 수성 도료 또는 수성 페인트이다.

도료의 예는 래커, 페인트 또는 바니쉬이다. 이들은 언제나 다른 임의 성분 외에 유기 필름 형성 결합제를 함유한다.

바람직한 유기 필름 형성 결합제는 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 아미노 수지, 아크릴 수지, 아크릴 공중합체 수지, 폴리비닐 수지, 페놀 수지, 스티렌/부타디엔 공중합체 수지, 비닐/아크릴 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, UV 경화성 수지 또는 알키드 수지, 또는 이들 수지 2개 이상의 혼합물, 또는 이들 수지 또는 이들 수지의 혼합물의 염기성 또는 산성 분산액, 또는 이들 수지 또는 이들 수지의 혼합물의 수성 에멀전이다.

특히 중요한 것은 수성 도료 조성물용 유기 필름 형성 결합제, 예를 들면, 알키드 수지; 아크릴 수지; 2성분 에폭시 수지; 폴리우레탄 수지; 통상적으로 포화된 폴리에스테르 수지; 수 희석성 페놀 수지 또는 유도된 분산액; 수 희석성 우레아 수지; 비닐/아크릴 공중합체를 기재로 한 수지; 및 예를 들면, 에폭시 아크릴레이트를 기재로 한 하이브리드 시스템이다.

보다 구체적으로, 알키드 수지는 임의로 수 희석성 멜라민 수지와 함께 공기 건조 형태 또는 스토빙 시스템의 형태로 사용될 수 있는 수 희석성 알키드 수지 시스템일 수 있고; 당해 시스템은 또한 임의로 아크릴 수지 또는 당해 수지와 비닐 아세테이트 등과의 공중합체를 기재로 한 수성 분산액과 함께 사용되는 산화적 건조, 공기 건조 또는 스토빙 시스템일 수도 있다.

아크릴 수지는 순수한 아크릴 수지, 에폭시 아크릴레이트 하이브리드 시스템, 아크릴산 또는 아크릴산 에스테르 공중합체, 비닐 수지와 배합물 또는 비닐 단량체, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 스티렌 또는 부타디엔과의 공중합체일 수 있다. 이들 시스템은 공기 건조 시스템 또는 스토빙 시스템일 수 있다.

수 희석성 에폭시 수지는 적합한 폴리아민 가교결합제와 배합하여 탁월한 내기계성 및 내화학적성을 나타낸다. 액체 에폭시 수지가 사용되는 경우, 수성 시스템에 유기 용매를 가하는 공정은 생략될 수 있다. 고체 수지 또는 고체 수지 분산액의 사용은 통상적으로 필름 형성성을 개선시키기 위하여 용매를 소량 가하는 데 필요하다.

바람직한 에폭시 수지는 방향족 폴리올, 특히 비스페놀을 기재로 한 것이다. 에폭시 수지는 가교결합제와 함께 사용한다. 후자는 특히 아미노 또는 하이드록시 관능성 화합물, 산, 산 무수물 또는 루이스산일 수 있다. 이의 예는 폴리아민, 폴리아미노아미드, 폴리설파이드계 중합체, 폴리페놀, 불화붕소 및 이의 착체 화합물, 폴리카복실산, 1,2-디카복실산 무수물 또는 피로멜리트산 이무수물이다.

폴리우레탄 수지는 한편으로는 말단 하이드록실 그룹을 갖는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리부타디엔, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 유도된다.

바람직하게는, 폴리우레탄은 한편으로는 폴리에테르, 폴리에스테르 및 폴리부타디엔으로부터, 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트로부터 반응계 내에서 제조한다.

적합한 폴리비닐 수지의 예는 폴리비닐부티랄, 폴리비닐 아세테이트 또는 이의 공중합체이다.

적합한 페놀 수지는 제조 동안 페놀이 주 성분인 합성 수지, 특히 페놀 형성, 크레졸 형성, 크실레놀 형성 및 레조르시놀 형성 알데히드 수지, 알킬페놀 수지 및 페놀과 아세트알데히드, 포르포룰, 아크롤레인 또는 기타 알데히드와의 축합 생성물이다. 개질된 페놀 수지가 또한 중요하다.

UV(자외선) 경화성 수지는 하나 이상의 올레핀계 이중 결합을 함유할 수 있다. 이는 저분자량(단량체성) 또는 상대적으로 고분자량(올리고머성)일 수 있다. 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 알킬 또는 하이드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예를 들면, 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 또는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 또는 에틸 메타크릴레이트이다. 기타 예는 아크릴니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된(메트)아크릴아미드, 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 예를 들면, 이소부틸 비닐 에테르, 스티렌, 알킬스티렌 및 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 또는 비닐리덴 클로라이드이다.

2개 이상의 이중 결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜 및 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 디비닐벤젠, 디비닐 석시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리아릴 포스페이트, 트리아릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸) 이소시아누레이트이다.

상대적으로 고분자량(올리고머성) 다불포화 화합물의 예는 아크릴레이트화 에폭시 수지 및 아크릴레이트화 또는 비닐 에테르 관능성 또는 에폭시 관능성 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 폴리에테르이다. 불포화 올리고머의 추가의 예는 일반적으로 말레산, 프탈산 및 하나 이상의 디올로부터 제조되고 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 그 이외에, 비닐 에테르 단량체 및 올리고머, 및 또한 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 폴리비닐 에테르 및 에폭사이드 주쇄를 갖는 말레레이트 말단 올리고머를 사용할 수도 있다. 제WO-A 90/01512호에 기재된 바와 같이, 비닐 에테르 그룹을 포함한 올리고머와 중합체와의 배합물이 특히 적합하다. 그러나, 말레산 및 비닐 에테르로 관능화된 단량체의 공중합체가 또한 적합하다.

또한, 하나 이상의 유리 라디칼 중합 가능한 이중 결합을 함유하는 화합물이 적합하다. 이들 화합물에서 유리 라디칼 중합성 이중 결합은 바람직하게는 (메트)아크릴로일 그룹의 형태이다. (메트)아크릴로일 및 각각 (메트)아크릴은 이하에서 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일 및 아크릴 및/또는 메타크릴을 각각 의미한다. 바람직하게는, 2개 이상의 중합성 이중 결합이 (메트)아크릴로일 그룹의 형태로 분자에 존재한다. 문제의 화합물은 예를 들면, 폴리(메트)아크릴레이트의 (메트)아크릴로일 관능성 올리고머성 및/또는 중합체성 화합물을 포함할 수 있다. 당해 화합물의 수 평균 분자량은 예를 들면, 300 내지 10000, 바람직하게는 800 내지 10000일 수 있다. 바람직하게는 (메트)아크릴로일 그룹의 형태로 유리 라디칼 중합성 이중 결합 화합물을 함유하는 화합물은 통상적인 방법으로, 예를 들면, 폴리(메트)아크릴레이트를 (메트)아크릴산과 반응시켜 수득할 수 있다. 이러한 그리고 기타의 제조방법은 문헌에 기재되어 있으며, 당업자에게 공지되어 있다. 이러한 종류의 불포화 올리고머는 예비중합체라고도 할 수 있다.

관능화 아크릴레이트 또한 적합하다. 이러한 관능화 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 중합체의 주쇄(기본 중합체)를 형성하는 데 통상적으로 사용되는 적합한 단량체의 예는 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트 등이다. 추가로, 관능성 단량체의 적합한 양은 관능성 중합체를 제공하기 위하여 중합 동안에 공중합된다. 산 관능화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 아크릴산 및 메타크릴산 등의 산 관능성 단량체를 사용하여 수득된다. 하이드록시 관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 하이드록시 관능성 단량체, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 및 3,4-디하이드록시부틸 메타크릴레이트로부터 형성된다. 에폭시 관능화 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체는 글리시딜 메타크릴레이트, 2,3-에폭시부틸 메타크릴레이트, 3,4-에폭시부틸 메타크릴레이트, 2,3-에폭시사이클로헥실 메타크릴레이트, 10,11-에폭시운데실 메타크릴레이트 등의 에폭시 관능성 단량체를 사용하여 수득한다. 유사하게는, 예를 들면, 이소시아네이트 관능화 중합체는 이소시아네이트 관능화 단량체, 예를 들면, 메타-이소프로페닐- α,α -디메틸벤질 이소시아네이트로부터 제조할 수 있다.

특히 적합한 화합물은 예를 들면, 에틸렌계 불포화 일관능성 또는 다관능성 카복실산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르 및 쇠 또는 부 그룹에 에틸렌계 불포화 그룹을 함유한 중합체, 예를 들면, 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 알키드 수지, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, 측쇄에 (메트)아크릴 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체 및 하나 이상의 이러한 중합체의 혼합물이다.

적합한 일관능성 또는 다관능성 불포화 카복실산의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 말레산, 푸마르산, 불포화 지방산, 예를 들면, 리놀렌산 또는 올레산이다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직하다.

그러나, 포화 디카복실산 또는 폴리카복실산을 불포화 카복실산과의 혼합물에 사용하는 것도 가능하다. 적합한 포화 디카복실산 또는 폴리카복실산의 예는 테트라클로로프탈산, 테트라브로모프탈산, 프탈산, 트리멜리트산, 헵탄디카복실산, 헥박산, 도데칸디카복실산, 헥사하이드로프탈산 등을 포함한다.

적합한 폴리올은 방향족, 특히 지방족 및 지환족 폴리올을 포함한다. 방향족 폴리올의 바람직한 예는 하이드로퀴논, 4,4'-디하이드록시비페닐, 2,2-디(4-하이드록시페닐)프로판, 및 또한 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드의 예는 위에서 언급한 폴리올, 특히 방향족 폴리올 및 에피클로로하이드린을 기재로 한 것이다. 추가의 적합한 폴리올은 중합체 쇠 또는 부 그룹에 하이드록실 그룹을 함유하는 중합체 및 공중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알콜 및 이의 공중합체 또는 폴리하이드록시알킬 메타크릴레이트 또는 이의 공중합체를 포함한다. 하이드록실 말단 그룹을 함유하는 올리고에스테르가 추가로 적합한 폴리올이다.

지방족 및 지환족 폴리올의 예는 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 알킬렌디올, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸

렌 글리콜, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-사이클로헥탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥산디올, 1,4-디하이드록시메틸사이클로헥산, 글리세롤, 트리스(β -하이드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다.

폴리올은 부분 에스테르의 유리 하이드록실 그룹이 가능하게는 개질된, 예를 들면, 에스테르화 또는 다른 카복실산으로 에스테르화된, 하나 이상의 상이한 불포화 카복실산으로 부분적으로 또는 완전히 에스테르화된 것일 수 있다. 이러한 에스테르의 예는 예를 들면, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 개질된 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테르 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트 및 트리아크릴레이트, 1,4-사이클로헥산 디아크릴레이트, 분자량이 200 내지 1500인 폴리에틸렌 글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물이다.

적합한 UV 경화성 수지는 동일하거나 상이한 불포화 카복실산과 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 2 내지 4개의 아미노 그룹을 갖는 방향족, 지환족 및 지방족 폴리아민과의 아미드를 포함한다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부틸렌디아민, 1,5-헵틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노사이클로헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 디- β -아미노에틸 에테르, 디에틸렌트리-아민, 트리에틸렌테트라민, 디(β -아미노에톡시)- 또는 디(β -아미노프로폭시)에탄이다. 추가로 적합한 폴리아민은 측쇄에 추가의 아미노 그룹을 함유할 수 있는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단 그룹을 갖는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, β -메타크릴아미도에틸 메타크릴레이트 및 N-[(β -하이드록시에톡시)에틸]아크릴아미드이다.

적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 예를 들면, 말레산 및 디올 또는 디아민으로부터 유도된다. 말레산은 부분적으로는 다른 디카복실산에 의해 대체될 수 있다. 이는 에틸렌계 불포화 공단량체, 예를 들면, 스티렌과 함께 사용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 또한 디카복실산 및 에틸렌계 불포화 디올 또는 디아민, 특히 상대적으로 장쇄, 예를 들면, 탄소수 6 내지 20인 것으로부터 유도될 수도 있다. 폴리우레탄의 예는 각각 포화 또는 불포화 디이소시아네이트 및 불포화 또는 포화 디올로부터 합성된 것이다.

폴리부타디엔, 폴리이소프렌 및 이의 공중합체가 공지되어 있다. 적합한 공단량체의 예는 올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 헥센, (메트)아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 비닐 클로라이드이다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트 그룹을 함유하는 중합체 또한 공지되어 있다. 이들은 예를 들면, 노볼락계 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물, (메트)아크릴산으로 에스테르화된 비닐 알콜 또는 이의 하이드록시알킬 유도체의 단독중합체 또는 공중합체, 또는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 단독중합체 및 공중합체이다.

UV 경화성 수지는 단독으로 사용되거나 임의의 목적하는 혼합물로 사용될 수 있다. 폴리(메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물에 결합제를 사용할 수도 있는데, 이는 광중합성 화합물이 액상 또는 점성 물질인 경우 특히 적합하다. 결합제의 양은 전체 고체 중량을 기준으로 하여, 예를 들면, 5 내지 95중량%, 바람직하게는 10 내지 90중량%, 특히 40 내지 90중량%이다. 결합제는 사용 분야 및 그 분야에 필요한 특성, 예를 들면, 수성 및 유기 용매 시스템에 대한 전개 가능성, 기판에 대한 접착성 및 산소 민감성에 따라 선택한다.

불포화 화합물은 또한 비광중합성 필름 형성 성분과의 혼합물에 사용될 수도 있다. 이는 예를 들면, 물리적 건조 중합체 또는 유기 용매 중의 이의 용액, 예를 들면, 니트로셀룰로스 또는 셀룰로스 아세토부티레이트이다. 그러나, 이는 또한 화학 및/또는 열 경화성 수지, 예를 들면, 폴리이소시아네이트, 폴리엠평사이드 또는 멜라민 수지일 수도 있다. 멜라민 수지란, 멜라민(1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민)의 축합물만을 의미하는 것이 아니라, 멜라민 유도체의 축합물까지도 의미한다.

일반적으로, 당해 성분은 열가소성 또는 열경화성 수지, 주로 열경화성 수지를 기재로 한 필름 형성 결합제를 포함한다. 이의 예는 알키드, 아크릴, 폴리에스테르, 페놀, 멜라민, 에폭시 및 폴리우레탄 수지 및 이의 혼합물이다. 열 경화성 수지의 추가 용도는 중요하게는 광중합되고 또한 열 가교결합될 수 있는, 하이브리드 시스템으로 공지된 시스템에 사용하는 것이다.

성분(a)는 예를 들면, 하나 이상의 유리 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하고 추가로 부가 반응 및/또는 축합 반응의 의미에서 반응성인 하나 이상의 다른 관능 그룹(예는 위에서 제시하였음)을 함유하는 화합물(a1), 하나 이상의 유리 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하고 추가로 부가 반응 및/또는 축합 반응의 의미에서 반응성인 하나 이상의 다른 관능 그룹을 함유하며, 추가의 반응성 관능 그룹은 성분(a1)의 추가의 반응성 관능 그룹에 대하여 보완적이거나 반응성인 화합물(a2), 필요한 경우, 유리 라디칼 중합성 이중 결합 외에 존재하는 성분(a1) 또는 성분(a2)로부터의 관능 그룹에 대하여 부가 반응 및/또는 축합 반응의 의미에서 반응성인 하나 이상의 관능 그룹을 함유하는 하나 이상의 단량체성, 올리고머성 및/또는 중합체성 화합물(a3)을 포함하는 도료 조성물을 포함할 수 있다.

성분(a2)는 각각의 경우 성분(a1)에 대하여 반응성이거나 성분(a1)에 보완적인 그룹을 포함한다. 이러한 맥락에서, 각각의 경우 한 성분에 상이한 종류의 관능 그룹이 존재하는 것이 가능하다. 성분(a3)에는 유리 라디칼 중합성 이중 결합 이외에 존재하는 (a1) 또는 (a2)의 관능 그룹과 반응할 수 있는 부가 반응 및/또는 축합 반응의 의미에서 반응성인 관능 그룹을 함유하는 사용 가능한 추가의 성분이 존재한다. 성분(a3)은 유리 라디칼 중합성 이중 결합을 함유하지 않는다. 이러한 (a1), (a2) 및 (a3)의 조합의 예는 제WO-A 99/55785호에서 찾을 수 있다. 적합한 반응성 관능 그룹의 예는 예를 들면, 하이드록실, 이소시아네이트, 에폭사이드, 무수물, 카복실 또는 차단된 아미노 그룹으로부터 선택된다. 이들의 예는 위에서 기재하였다.

도료 조성물은 예를 들면, 다음과 같은 안료, 염료, 충전제, 유동 조절제, 분산제, 요변화제, 접착 촉진제, 산화방지제, 광 안정제 및 경화 촉매로부터 선택된 하나 이상의 성분들을 추가로 포함할 수 있다.

1. 산화방지제

1.1. 알킬화 모노페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급 부틸-4-메틸페놀, 2-3급 부틸-4,6-디메틸페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디사이클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸-페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리사이클로헥실페놀, 2,6-디-3급 부틸-4-메톡시메틸페놀, 측쇄가 선형 또는 분지형인 노닐페놀, 예를 들면, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운텍-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타텍-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리텍-1'-일)페놀 및 이의 혼합물.

1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를 들면, 2,4-디옥틸티오메틸-6-3급 부틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.

1.3. 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들면, 2,6-디-3급 부틸-4-메톡시페놀, 2,5-디-3급 부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급 아밀하이드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-3급 부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐) 아디페이트.

1.4. 토코페롤, 예를 들면, α -토코페롤, β -토코페롤, γ -토코페롤, δ -토코페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E).

1.5. 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들면, 2,2'-티오비스(6-3급 부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급 부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급 부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-2급 아틸페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)디설파이드.

1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를 들면, 2,2'-메틸렌비스(6-3급 부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-3급 부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-3급 부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-3급 부틸-페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-3급 부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-3급 부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-3급 부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-3급 부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅토부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-3급 부틸-4'-하이드록시페닐)부티레이트], 비스(3-3급 부틸-4-

하이드록시-5-메틸-페닐)디사이클로펜타-디엔, 비스[2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-3급 부틸-4-메틸페닐]테트라프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅토부탄, 1,1,5,5-테트라(5-3급 부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄.

1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들면, 3,5,3',5'-테트라-3급 부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르, 옥타데실-4-하이드록시-3,5-디메틸벤질머캅토아세테이트, 트리데실-4-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질머캅토아세테이트, 트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)아민, 비스(4-3급 부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시-벤질)설파이드, 이소옥틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질머캅토아세테이트.

1.8. 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들면, 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트, 디-옥타데실-2-(3-3급 부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디-도데실머캅토에틸-2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트.

1.9. 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시-벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)페놀.

1.10. 트리아진 화합물, 예를 들면, 2,4-비스(옥틸머캅토)-6-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시-아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅토-4,6-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-3급 부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시-페닐프로피오닐)-헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트.

1.11. 벤질포스포네이트, 예를 들면, 디메틸-2,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-3급 부틸-4-하이드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질포스포산의 모노에틸 에스테르의 칼슘 염.

1.12. 아실아미노페놀, 예를 들면, 4-하이드록시아우르아닐리드, 4-하이드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트.

1.13. β -(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르, 즉 β -(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.14. β -(5-3급 부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산의 에스테르, 즉 β -(5-3급 부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄; 3,9-비스[2-(3-(3-3급 부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]-운데칸과의 에스테르.

1.15. β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르, 즉 β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산과 1가 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리

톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥스아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.16. 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐 아세트산의 에스테르, 즉 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐 아세트산과 일가 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥스아미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄과의 에스테르.

1.17. β -(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들면, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)트리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)-하이드라지드, N,N'-비스[2-(3-[3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥스아미드(Naugard[®]XL-1, 공급원: Uniroyal).

1.18. 아스코르브산(비타민 C)

1.19. 아민계 산화방지제, 예를 들면, N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2급 부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸펜틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸헵틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디사이클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-사이클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔설파모일)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-2급 부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-allyl디페닐아민, 4-이소프로폭시디페닐-아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-3급 옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐아민, 예를 들면, p,p'-디-3급 옥틸디페닐아민, 4-n-부틸-아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노나노일아미노페놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-3급 부틸-4-디메틸아미노-메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라-메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아나이드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 3급 옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노알킬화와 디알킬화 3급 부틸/3급 옥틸디페닐-아민의 혼합물, 모노알킬화와 디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화와 디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화와 디알킬화 이소프로필/이소헥실-디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화와 디알킬화 3급 부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디하이드로-3,3-디메틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노알킬화와 디알킬화 3급 부틸/3급 옥틸페노티아진의 혼합물, 모노알킬화와 디알킬화 3급 옥틸페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, 디노닐페노티아진, 모노-노닐페노티아진, 모노알킬화와 디알킬화 노닐페노티아진의 혼합물, N,N,N',N'-테트라페닐-1,4-디아미노부트-2-엔, 위에서 기재한 치환되지 않거나 치환된 디페닐아민 중의 하나와 위에서 기재한 치환되지 않거나 치환된 페노티아진 중의 하나와의 혼합물.

2. UV 흡수제 및 광 안정제

2.1. 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-2급 부틸-5'-3급 부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급 아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α -디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급 부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-3급 부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-2H-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 생성

물; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ (여기서, R은 3'-3급 부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐이다), 2-[2'-하이드록시-3'-(α,α -디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-벤조트리아졸; 2-[2'-하이드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α,α -디메틸벤질)페닐]벤조트리아졸.

2.2. 2-하이드록시벤조페논 및 포름아미딘, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시, 4,2',4'-트리하이드록시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 벤조페논; N-알킬-N,N'-디아릴포름아미딘, 예를 들면, 벤조산, 4-[[[(메틸페닐아미노)메틸렌]아미노] 에틸 에스테르[Tinuvin 101 (RTM), Ciba Specialty Chemicals Inc.]; 벤조산, 4-[[[(에틸페닐아미노)메틸렌]아미노] 에틸 에스테르; 2-프로펜산, 3-(4-메톡시페닐)-, 2-에틸헥실 에스테르[Uvinul 3088 (RTM), BASF]; 2-프로펜산, 2-시아노-3,3-디페닐-, 에틸 에스테르[Uvinul 3035 (RTM), BASF]; 또는 2-프로펜산, 2-시아노-3,3-디페닐-, 2-에틸헥실 에스테르[Uvinul 3039 (RTM), BASF].

2.3. 치환되거나 치환되지 않은 벤조산의 에스테르, 예를 들면, 4-3급 부틸페닐 살리실레이트, 페닐 살리실레이트, 옥틸페닐 살리실레이트, 디벤조일 레조르시놀, 비스(4-3급 부틸벤조일)레조르시놀, 벤조일 레조르시놀, 2,4-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 헥사데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥타데실 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트, 2-메틸-4,6-디-3급 부틸페닐 3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤조에이트.

2.4. 아크릴레이트, 예를 들면, 에틸 α -시아노- β,β -디페닐아크릴레이트, 이소옥틸 α -시아노- β,β -디페닐아크릴레이트, 메틸 α -카보메톡시신나메이트, 메틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 부틸 α -시아노- β -메틸-p-메톡시신나메이트, 메틸 α -카보메톡시-p-메톡시신나메이트 및 N-(β -카보메톡시- β -시아노비닐)-2-메틸인돌린.

2.5. 니켈 화합물, 예를 들면, 2,2'-티오비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀]의 니켈 착체, 예를 들면, n-부틸아민, 트리에탄올아민 또는 N-사이클로헥실디에탄올아민 등의 추가의 리간드가 존재하거나 부재한 1:1 또는 1:2 착체, 니켈 디부틸디티오카바메이트, 모노알킬 에스테르의 니켈 염, 예를 들면, 4-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질포스폰산의 메틸 또는 에틸 에스테르, 케톡심의 니켈 착체, 예를 들면, 2-하이드록시-4-메틸페닐운데실케톡심의 니켈 착체, 추가의 리간드가 존재하거나 부재한 1-페닐-4-라우로일-5-하이드록시피라졸의 니켈 착체.

2.6. 입체 장애 아민, 예를 들면, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산과의 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급 옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 선형 또는 환형 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급 부틸벤질)-말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸-옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 선형 또는 환형 축합물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)-에탄과의 축합물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시-와 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-사이클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진과의 축합물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리-클로로-1,3,5-트리아진과의 축합물, 및 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS Reg. No. [136504-96-6]); 1,6-헥산디아민과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과의 축합물 및 N,N-디부틸아민과 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘과의 축합물(CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4.5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-사이클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로-[4.5]데칸과 에피클로로하이드린과의 반응 생성물, 1,1-비스-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카보닐)-2-(4-메톡시페닐)에탄, N,N'-비스-포르밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시메틸렌말론산과 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-하이드록시피페리딘과의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)]실록산, 말레산 무수물- α -올레핀 공중합체와 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘 또는 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘과의 반응 생성물.

2.7. 옥스아미드, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥스아닐리드, 2,2'-디에톡시옥스아닐리드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급 부톡스아닐리드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급 부톡스아닐리드, 2-에톡시-2'-에틸옥스아닐리드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥스아미드, 2-에톡시-5-3급 부틸-2'-에톡스아닐리드 및 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급 부톡스아닐리드와 이의 혼합물, o- 및 p-메톡시-이치환된 옥스아닐리드의 혼합물 및 o- 및 p-에톡시-이치환된 옥스아닐리드와의 혼합물.

2.8. 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필-옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-하이드록시프로폭시)-2-하이드록시페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-도데실옥시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸-페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-하이드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-하이드록시프로필옥시]페닐}-4,6-비스-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진.

3. 금속 탈황성제, 예를 들면, N,N'-디페닐옥스아미드, N-살리실알-N'-살리실로일 하이드라진, N,N'-비스(살리실로일)하이드라진, N,N'-비스(3,5-디-3급 부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라진, 3-살리실로일아미노-1,2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살릴 디하이드라지드, 옥스아닐리드, 이소프탈로일 디하이드라지드, 세바코일 비스페닐하이드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오포프로피오닐 디하이드라지드.

4. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐알킬 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급 부틸페닐) 포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,6-디-3급 부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)-펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(3급 부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급 부틸페닐) 4,4'-비페닐렌 디포스포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급 부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테트라-3급 부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2',2"-니트릴로-[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-3급 부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-3급 부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란.

5. 하이드록실아민, 예를 들면, N,N-디벤질하이드록실아민, N,N-디에틸하이드록실아민, N,N-디옥틸하이드록실아민, N,N-디라우로일하이드록실아민, N,N-디테트라데실하이드록실아민, N,N-디헥사데실하이드록실아민, N,N-디옥타데실하이드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실하이드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실하이드록실아민, 수소화 탈로우 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민.

6. 니트론, 예를 들면, N-벤질- α -페닐니트론, N-에틸- α -메틸니트론, N-옥틸- α -헵틸니트론, N-라우릴- α -운데실니트론, N-테트라데실- α -트리데실니트론, N-헥사데실- α -펜타데실니트론, N-옥타데실- α -헵타데실니트론, N-헥사데실- α -헵타데실니트론, N-옥타데실- α -헵타데실니트론, N-헵타데실- α -헵타데실니트론, N-옥타데실- α -헥사데실니트론, 수소화 탈로우 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민으로부터 유도된 니트론.

7. 티오시너지스트, 예를 들면, 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

8. 퍼옥사이드 포집제, 예를 들면, β -티오디-프로피온산의 에스테르, 예를 들면, 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β -도데실머캅토)프로피오네이트.

9. 염기성 공안정제, 예를 들면, 벨라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이드, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄, 고급 지방산의 알칼리 금속염 및 알칼리 토금속염, 예를 들면, 스테아르산 칼슘, 스테아르산아연, 마그네슘 베헤네이트, 스테아르산마그네슘, 나트륨 리시놀레이트 및 칼륨 팔미테이트, 안티몬 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트.

10. 충전제 및 강화제, 예를 들면, 탄산칼슘, 실리카이트, 유리 섬유, 유리 벌브, 아스베토스, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 목분 및 기타 천연 제품의 분말 또는 섬유, 합성 섬유.

11. 기타 첨가제, 예를 들면, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 레올로지 첨가제, 촉매, 유동 조절제, 형광 증백제, 내염화제, 대전방지제 및 발포제.

12. 벤조푸란 및 인돌린, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,325,863호; 미국 특허공보 제4,338,244호; 미국 특허공보 제5,175,312호; 미국 특허공보 제5,216,052호; 미국 특허공보 제5,252,643호; 독일 특허공보 제4316611호; 독일 특허공보 제4316622호; 독일 특허공보 제4316876호; 유럽 공개특허공보 제0589839호; 유럽 공개특허공보 제91102호 또는 유럽 공개특허공보 제1291384호에 기재된 것, 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)페닐]-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 5,7-디-3급 부틸-3-[4-(2-스테아릴옥시에톡시)페닐]벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-3급 부틸-3-(4-[2-하이드록시에톡시]페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-3급 부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-3급 부틸벤조푸란-2-온 또는 3-(2-아세틸-5-이소옥틸페닐)-5-이소옥틸벤조푸란-2-온.

추가 첨가제는 예를 들면, 도료 조성물의 총 중량에 대하여 0.01 내지 10%의 농도로 가한다.

안료는 예를 들면, 이산화티탄, 산화철, 알루미늄 브론즈 또는 프탈로시아닌 블루이다.

충전제의 예는 활석, 알루미늄, 알루미늄 실리카이트, 바리테스, 운모 및 실리카이다.

유동 조절제 및 요변화제는 예를 들면, 개질된 벤토나이트를 기재로 한다.

접착 촉진제는 예를 들면, 개질된 실란을 기재로 한다.

적합한 경화 촉매는 예를 들면, 광개시제이다. 본 발명에 따르는 방법에 사용하기에 적합한 광개시제는 원칙적으로 전자기파로 조사되는 경우 하나 이상의 유리 라디칼을 형성하는 어떠한 화합물 및 혼합물이라도 된다. 이는 서로 독립적으로 또는 상승적으로 작용하는 복수의 개시제 및 시스템으로 이루어진 개시제 시스템을 포함한다. 광개시제, 예를 들면, 아민, 티올, 보레이트, 에놀레이트, 포스핀, 카복실레이트 및 이미다졸 이외에, 증감제, 예를 들면, 아크리딘, 크산텐, 티아젠, 쿠마린, 티옥산톤, 트리아진 및 염료를 사용할 수도 있다. 이러한 화합물 및 개시제 시스템에 대한 기재 내용은 예를 들면, 문헌 [참조: Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, and in Bradley G. (ed.) Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd.]에서 찾을 수 있다. 이러한 화합물 및 유도체는 예를 들면, 다음 종류의 화합물로부터 유도된다: 벤조인, 벤질 케탈, 벤조페논, 아세토페논, 하이드록시알킬페논, 아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드, 아실포스핀 설파이드, 비스아실포스핀 설파이드 아실옥시이미노케톤, 알킬아미노 치환된 케톤, 예를 들면, 미클러 케톤, 퍼옥시 화합물, 디니트릴 화합물, 할로겐화 아세토페논, 페닐글리옥살레이트, 이량체성 페닐글리옥살레이트, 벤조페논, 옥심 및 옥심 에스테르, 티옥산톤, 쿠마린, 페로센, 티타노센, 오늄 염, 설포늄 염, 요오도늄 염, 디아조늄 염, 보레이트, 트리아진, 비스이미다졸, 폴리실란 및 염. 위에서 언급한 종류의 화합물로부터의 화합물 서로의 배합물 및 상응하는 광개시제 시스템 및/또는 증감제와 이의 배합물을 사용하는 것 또한 가능하다.

성분(b)의 고형분이 도료 조성물의 전체 고형분의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5중량%, 특히 0.1 내지 5중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 4중량%의 양으로 존재하는 도료 조성물이 특히 중요하다.

또한, 본 발명은 도료 조성물의 제조방법에 관한 것으로, 제1 성분(a)을 성분(b)와 혼합하고; 50 내지 140℃의 온도에서 정압하에 대부분 또는 모든 용매가 증발될 때까지 용매를 증류시키고; 임의로, 제2 성분(a)를 가함을 포함한다.

제1 성분(a)가 폴리에틸렌이고 제2 성분(a)가 폴리이소시아네이트이거나, 제1 성분(a)이 폴리아크릴레이트이고 제2 성분(a)가 멜라민인 도료 조성물의 제조방법이 특히 중요하다.

도료 물질은 통상적인 기술에 의해, 예를 들면, 분무, 침지, 산포 또는 전자부착에 의해 기판에 도포할 수 있다. 다수의 경우, 복수의 코트가 도포된다. 결합제가 물리적, 화학적 또는 산화적 건조 수지인지 또는 열 경화 또는 방사선 경화 수지인지의 여부에 따라, 피막은 실온에서 또는 열(스토빙)에 의해 또는 조사시켜 경화한다.

도료 물질은 바람직하게는 금속성 기판, 예를 들면, 철, 강, 구리, 아연 또는 알루미늄, 및 이들의 합금 기판; 플라스틱 또는 자동 기판에 대하여 클리어코트 또는 탑코트이다.

또한, 착색 도료 조성물로부터 부착된 베이스코트를 포함하는 다성분 복합물 도료 조성물 및 베이스코트 위에 탑코트로서 형성된 본 발명에 따르는 선행 경화 조성물 중의 어느 하나가 중요하다.

성분(b)는 피막과 금속 사이의 접착성에 유리한 영향을 미치고, 도료 조성물의 저장 안정성에 부정적인 영향을 미치지 않으며, 결합제와의 우수한 혼화성을 나타낸다는 추가의 이점이 있다.

따라서, 본 발명의 바람직한 양태는 표면에 대한 도료 조성물의 피막 강화제 및 내스크래치성 개선제로서의 성분(b)의 용도이다.

또한, 본 발명은 성분(a) 및 (b)를 포함하는 도료 조성물을 기판에 도포한 다음, 이를 건조 및/또는 경화시킴을 포함하는, 기판의 보호방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 표면을 성분(a) 및 (b)를 포함하는 도료 조성물로 처리한 다음, 이를 건조 및/또는 경화시킴을 포함하는, 표면 위의 내스크래치성이 개선된 강화 피막의 제조방법에 관한 것이다.

아래의 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 부 및 백분율은 중량 기준이다.

실시예 1: 졸 101의 제조

a) 폴리에틸렌 성분 P1의 제조

마크리날(Macrynal) SM 510n(60%, 공급원: Solutia) 54.8g, 부틸글리콜 아세테이트 11.5g, 솔베쏘(Solvesso) 100(제조원: Exxon) 4.70g, 메틸 이소부틸 케톤 5.68g, 아연 옥토에이트 0.07g 및 BYK 300(독일 소재의 Byk-Chemie, 소포제) 0.15g을 혼합하여 폴리에틸렌 성분 P1 76.9g을 수득한다.

b) 졸 101의 제조

테트라에톡시실란(스위스 소재의 Fluka AG) 64.6g을 메탄올로 희석하여 총 용적이 500ml가 되도록 한다. 투명한 용액을 둘 다 메탄올 500ml에 완전히 용해시킨 암모니아 12.5g과 물 37.5g의 용액과 함께 동시에 1ℓ 환저 플라스크로 가한다. 용액을 2시간 동안 교반한다. 그 후, 역학적 광 산란은 23nm의 입자 크기를 나타낸다. 이 용액 21.55g을 실시예 1a에 따라 제조한 폴리에틸렌 성분 P1 29.98g에 가하고, 교반하여 완전히 혼합한다. 혼합물을 휘발물의 증류로 농축하여 잔류 고형분이 35.8%인 졸 101을 28.06g의 최종 중량으로 수득한다.

실시예 2: 졸 102의 제조

실시예 1b에 따라 제조한 메탄올계 용액 3.17g을 실시예 1a에 따라 제조한 폴리에틸렌 성분 P1 30.02g에 가하고, 교반하여 완전히 혼합한다. 혼합물을 휘발물의 증류로 농축하여 잔류 고형분이 40.6%인 졸 102를 30.78g의 최종 중량으로 수득한다.

실시예 3: 졸 103의 제조

테트라에톡시실란(스위스 소재의 Fluka AG) 11.2g을 에탄올로 희석하여 총 용적이 90ml가 되도록 한다. 투명한 용액을 둘 다 에탄올 90ml에 완전히 용해시킨 암모니아 2.59g과 물 7.77g의 용액과 함께 동시에 250ml 환저 플라스크로 가한다. 용액을 5시간 동안 교반한다. 그 후, 역학적 광 산란은 100nm의 입자 크기를 나타낸다. 이 용액 60.05g을 실시예 1a에 따라 제조한 폴리올 성분 P1 51.30g에 가하고, 교반하여 완전히 혼합한다. 혼합물을 225mmbar하에 42℃에서 휘발물의 증류로 농축하여 잔류 고형분이 49.8%인 졸 103을 56.68g의 최종 중량으로 수득한다.

실시예 4: 졸 104의 제조

테트라에톡시실란(스위스 소재의 Fluka AG) 27.50g을 메탄올로 희석하여 총 용적이 250ml가 되도록 한다. 투명한 용액을 둘 다 메탄올 250ml에 완전히 용해시킨 암모니아 8.75g과 물 26.25g의 용액과 함께 동시에 500ml 환저 플라스크로 가한다. 용액을 2시간 동안 교반한다. 그 후, 역학적 광 산란은 162nm의 입자 크기를 나타낸다. 이 용액 3.43g을 실시예 1a에 따라 제조한 폴리올 성분 P1 40.04g에 가하고, 교반하여 완전히 혼합한다. 혼합물을 휘발물의 증류로 농축하여 잔류 고형분이 43.1%인 졸 104를 25.75g의 최종 중량으로 수득한다.

실시예 5: 졸 105의 제조

에탄올 1.2ℓ와 수성 암모니아(25%) 70ml를 1.5ℓ 플라스크 속에서 혼합하고, 5분 동안 교반한다. 이어서, 테트라에톡시실란 167.1g(180ml)을 한번에 가하고 용액을 주위 온도에서 2일 동안 교반한다. 이 용액 1ℓ를 또 다른 1.5ℓ 플라스크로 옮기고 3-메타크릴로일옥시프로필-트리메톡시실란(Silan A174, Fluka, purum) 31.35g(30ml)을 한번에 가하고 1시간 동안 교반한다. 질소를 실온에서 2시간 동안, 이어서 졸의 용적이 약 250ml로 감소될 때까지 75℃에서 이러한 "졸"을 통하여 버블링시킨다. 헥산 100ml를 가하고 원심분리(2000rpm, 7분)시켜 백색 침전물을 분리한다. 침전물을 헥산 100ml와 에탄올 30ml의 혼합물에 재현탁시켜 정제하고 위와 같이 원심분리시켜 분리한다. n-부틸 아세테이트 50ml를 가하고, 혼합물을, 균질하고 안정하고 약간 불투명한 실리카 나노입자의 분산액이 수득될 때까지 2시간 동안 격렬하게 진탕시킨다. 투과 전자 현미경(TEM)으로 측정된 입자 크기는 132nm이고, 고형분은 35중량%이다.

실시예 6: 폴리우레탄 피막의 내스크래치성

실시예 1 내지 4에 따라 제조한 졸 101 내지 104의 특정량(표 1 참조)을 데스모더(Desmodur) N 75(RTM)(이소시아네이트, Bayer) 2.31g으로 처리한다. 수득한 투명한 코트 제형(고형분 50%)을 이어서 흑색 베이스코트로 예비피복된 알루미늄 패널(10cm×30cm) 위에 40μm의 건조 필름 두께로 투명한 탑코트로서 도포한다. 도포 후, 투명한 코트를 80℃에서 45분 동안 경화시킨다.

피복된 패널의 내스크래치성을 다음 방법을 사용하여 측정한다: 패널의 20° 광택을 경화한지 48시간 후에 측정한다(DIN 67 530). 패널을 후속적으로 암텍 키스틀러(Amtect Kistler) 장치에 의해 표 1에 나타낸 사이클 수로 스크래칭에 노출시킨다. 20° 광택을 다시 각각의 시험 패널의 스크래칭된 면적 위에서 측정한다. 결과를 표 1에 요약한다.

[표 1]

실시예	졸	실리카 중량%	입자 크기 (nm)	초기 광택	10사이클 후의 광택	20사이클 후의 광택
6a ^{a)}	-	-	-	83	57	34
6b ^{b)}	101 7.80g	3.7	23	91	n.m. ^{c)}	40
6c ^{b)}	102 8.57g	0.53	23	90	69	49
6d ^{b)}	103 7.20g	13.5	100	74	62	54
6e ^{b)}	104 7.70g	0.52	162	89	73	69
a) 비교 실시예						
b) 본 발명에 따르는 실시예						
c) 측정되지 않음						

실시예 7: UV 경화성 피막의 내스크래치성

실시예 5에 따라 제조한 졸 105의 특정량(표 3 참조)을 표 2에 따르는 수지 혼합물 50g에 가하였다.

[표 2]

중량부	수지
57.3	에베크릴(Ebecryl) 284 (RTM) ^{a)}
41.4	로스키덜(Roskydal) UA VP LS2308 (RTM) ^{b)}
1.3	글라이드(Glide) 100(RTM) ^{c)}
0.3	이르거큐어(Irgacure) 184 (RTM) ^{d)}
a) 에베크릴 284(RTM)(UCB Chemicals)는 지방족 우레탄아크릴레이트 88부와 헥산디올디아크릴레이트 12부를 함유한다.	
b) 로스키덜 UA VP LS2308(RTM)(Bayer AG)은 지방족 우레탄 트리/테트라아크릴레이트이다.	
c) 글라이드 100(RTM)(Tego Chemicals)은 유동제이다.	
d) 이르거큐어 184(RTM)(Ciba Specialty Chemicals Inc.)는 α -하이드록시케톤 광개시제이다.	

실리카 20중량%를 함유하는 수득한 투명 코트 제형을 후속적으로 흑색 베이스코트로 예비피복된 알루미늄 패널(10cm × 30cm) 위에 건조 필름 두께 40 μ m로 투명한 탑코트로서 도포하였다. 도포 후, 용매를 오븐 속에서 80℃에서 10분 동안 플래싱 오프(flashing off)시켰다. 투명한 코트를 각각 컨베이어 벨트 속도 5m/분으로 120W/cm의 2개의 수은 매질 압력 램프하에 경화시킨다.

피복된 패널의 내스크래치성을 실시예 6과 유사하게 측정하였다. 결과를 표 3에 요약한다.

[표 3]

실시예	졸	실리카 중량%	입자 크기 (nm)	초기 광택	10사이클 후의 광택	20사이클 후의 광택
7a ^{a)}	-	-	-	86	71	44
7b ^{b)}	105 11.8g	20	132	86	74	47
a) 비교 실시예						
b) 본 발명에 따르는 실시예						

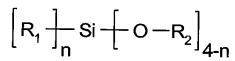
(57) 청구의 범위

청구항 1.

유기 필름 형성 결합제(a) 및

금속 알콜레이트, 금속 할라이드 또는 화학식 I의 화합물을 염기로 가수분해시킴을 포함하는 방법으로 제조한, 수성 또는 알콜성 용매에 분산된, 작은 입자 크기의 무기 첨가제(b)를 포함하는 도료 조성물.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

R₁은 C₁-C₈ 알킬, C₅-C₈ 사이클로알킬, 페닐 또는 C₁-C₄ 알킬 치환된 페닐이고,

R₂는 C₁-C₈ 알킬이며,

n은 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 피막이 투명한 도료 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 금속이 베릴륨, 알루미늄, 티탄, 크롬, 철, 아연, 지르코늄, 니오브 또는 세륨인 도료 조성물.

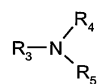
청구항 4.

제1항에 있어서, 알콜성 용매가 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올 또는 3급 부탄올인 도료 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 염기가 화학식 II의 아민인 도료 조성물.

화학식 II



위의 화학식 II에서,

R₃, R₄ 및 R₅는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₈ 알킬이다.

청구항 6.

제1항에 있어서, 무기 첨가제의 입자 크기 범위가 2 내지 300nm인 도료 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 가수분해가 -20 내지 80℃의 온도에서 발생하는 도료 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, n이 0인 도료 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 성분(b)가, 수성 암모니아로 가수분해된 화학식 I의 화합물(여기서, R_2 는 에틸이고, n은 0이다)인 도료 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 페인트인 도료 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 수성 페인트인 도료 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 성분(a)가 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지, 아미노 수지, 아크릴 수지, 아크릴 공중합체 수지, 폴리비닐 수지, 페놀 수지, 스티렌/부타디엔 공중합체 수지, 비닐/아크릴 공중합체 수지, 폴리에스테르 수지, UV 경화성 수지, 알키드 수지, 이들 수지 2개 이상의 혼합물, 이들 수지 또는 이들 수지의 혼합물의 염기성 또는 산성 분산액, 또는 이들 수지 또는 이들 수지의 혼합물의 수성 에멀전인 도료 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 안료, 염료, 충전제, 유동 조절제, 분산제, 요변화제, 접착 촉진제, 산화방지제, 광 안정제 및 경화 촉매로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는 도료 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 성분(b)의 고형분이, 도료 조성물의 전체 고형분의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 20중량%의 양으로 존재하는 도료 조성물.

청구항 15.

제1 성분(a)를 성분(b)와 혼합하고, 50 내지 140℃의 온도 범위에서 정상압하에 대부분 또는 모든 용매가 증발될 때까지 용매를 증류시키고, 임의로, 제2 성분(a)를 가함을 포함하는, 제1항에 따르는 도료 조성물의 제조방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 제1 성분(a)가 폴리오일이고 제2 성분(a)가 폴리이소시아네이트이거나, 제1 성분(a)가 폴리아크릴레이트이고 제2 성분(a)가 멜라민인 방법.

청구항 17.

제1항에 따르는 도료 조성물을 기판에 도포한 다음, 이를 건조시키고/시키거나 경화시킴을 포함하는, 기판의 보호방법.

청구항 18.

표면을 제1항에 따르는 도료 조성물로 처리한 다음, 이를 건조시키고/시키거나 경화시킴을 포함하는, 표면 위에서의 내스크래치성이 개선된 강화 피막의 제조방법.

청구항 19.

표면용 도료 조성물의 내스크래치성 개선제 및 피막 강화제로서의, 제1항에서 정의한 성분(b)의 용도.