



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0077274
 (43) 공개일자 2014년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0145853
 (22) 출원일자 2012년12월14일
 심사청구일자 2012년12월14일

(71) 출원인
주식회사 애드위너
 울산광역시 중구 다진로 385, 재 울산정밀화학센터 307호 (다운동, 울산테크노파크)

(72) 발명자
조양래
 울산 중구 종가로 15, 정밀화학센터 307호 (다운동, 울산테크노파크)

(74) 대리인
김수진, 이상필

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **자동차 도장 보호필름용 코팅제 조성물**

(57) 요약

본 발명은 (1) 아크릴폴리올 100 중량부, (2) 반응성 실리콘 디올 0.5 내지 1 중량부, (3) 지방족 또는 지환족 이소시아네이트 15 내지 25 중량부 (4) 쇠 연장제, 예를 들어 부탄디올 5 내지 10중량부로 이루어지는 도장 보호 필름 코팅용 폴리 우레탄 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 코팅 조성물은 상기 우레탄 조성물 20 내지 30 중량부, 유기 용제 70 내지 80 중량부, 멜라민 경화제 1 내지 5 중량부, 산촉매 1 내지 5 중량부, 파라핀 왁스 1 내지 5 중량부, 소포제, 예를 들어 폴리실록산 0.1 내지 3 중량부를 포함할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

아크릴폴리올 100중량부, 반응성 실리콘디올 0.5 내지 1 중량부, 지방족 또는 지환족 디이소시아네이트 15 내지 25 중량부, 색연장제 5 내지 10 중량부를 포함하고 100% 모듈러스가 60 내지 80kg/cm²인 자동차 도장 보호필름 코팅제용 폴리우레탄 조성물.

청구항 2

제 1항의 폴리우레탄 조성물 20 내지 30중량부에 유기 용제 70 내지 80 중량부, 멜라민 경화제 1 내지 5 중량부, 산촉매 1 내지 5 중량부, 파라핀 왁스 1 내지 5중량부, 폴리실록산 소포제 0.1 내지 3 중량부를 포함하는 자동차 도장 보호필름용 코팅제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

아크릴폴리올은 분자량이 2000 내지 3000이고, 반응성 실리콘디올은 수산기가 0.03 내지 5.5kgKOH/g인 것을 특징으로 하는 자동차 도장 보호필름 코팅제용 폴리우레탄 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

지방족 디이소시아네이트는 헥사메틸렌디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 및 이소포론 디이소시아네이트로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자동차 도장 보호필름 코팅제용 폴리우레탄 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 색 연장제는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 부탄디올(butane diol), 및 헥산디올(hexane diol)로 이루어지는 그룹에서 선택된 디올인 것을 특징으로 하는 자동차 도장 보호필름 코팅제용 폴리우레탄 조성물.

청구항 6

제 1항의 폴리우레탄 조성물 20 내지 30중량부를 유기 용제 70 내지 80 중량부, 멜라민 경화제 1 내지 5 중량부, 산촉매 1 내지 5 중량부, 파라핀 왁스 1 내지 5중량부, 폴리실록산 소포제 0.1 내지 3 중량부에 용해한 조성물로 도포한 것을 특징으로 하는 자동차 도장 보호용 지방족 폴리우레탄필름 필름 또는 시트.

명세서

기술분야

본 발명은 자동차 도장 보호필름(Paint Protection Film, PPF)으로 사용하는 무황변 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머(Aliphatic Thermoplastic Elastomer) 시트(Sheet)에 사용하는 내광변색, 광택, 내마모, 부착력, 내오염성이 우수한 투명 폴리우레탄계 코팅제 조성물에 관한 것으로 폴리우레탄 수지, 반응성 실리콘 디올, 소포제, 파라핀계 왁스, 멜라민 경화제, 산촉매를 포함하는 자동차 도장 보호필름용 코팅제 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 무황변(Aliphatic) 열가소성 폴리우레탄계 도장 보호필름의 경우 외부 노출 시 빛이나 열에 의한 변색은 매우 우수하지만 먼지, 곤충이나 조류의 배설물 등에 노출 시 세척이 쉽게 되지 않아 오염이 잘되고 있다. 또한 비가 수분에 노출 시 건조가 빨리 이루어지지 않아 필름 내구성 저하가 발생하고 있다.
- [0003] 이러한 단점을 극복하기 위해 필름에 코팅을 하는데, 일반적으로 사용되고 있는 아크릴계, 에폭시계, 멜라민계는 경도가 높아 코팅 후 코팅층이 깨지는 현상이 발생하여 적용하기가 어려운 점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 우레탄구조를 소프트 세그먼트로 아크릴폴리올, 반응성 실리콘 디올과 지방족 이소시아네이트로 구성하였고 하드세그먼트로 부탄디올과 지방족이소시아네이트로 구성하였다. 코팅제 내구성 향상을 위해 UV안정제와 소포제, 파라핀왁스를 첨가하여 부가적인 기능도 추가하여 자동차 도장 보호필름에 내광변색과 광택, 내마모, 부착력, 내오염성이 향상된 코팅제 조성물을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명의 지방족 열가소성 폴리우레탄계 도장보호 필름용 코팅제 조성물은 (1) 아크릴폴리올 100 중량부, (2) 반응성 실리콘 디올 0.5 내지 1 중량부, (3) 지방족 또는 지환족 이소시아네이트 15 내지 25 중량부 (4) 쇠연장제, 예를 들어 부탄 디올 부탄디올 5 내지 10중량부로 이루어지는 폴리 우레탄 조성물 20 내지 30 중량부와 유기 용제 70 내지 80 중량부로 이루어진다. 이 조성물 100중량부에 멜라민 경화제 1 내지 5 중량부, 산촉매 1 내지 5 중량부, 파라핀 왁스 1 내지 5 중량부, 소포제, 예를 들어 폴리실록산 0.1 내지 3 중량부를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0006] 본 발명의 코팅제 조성물은 내광변색과 광택, 내마모, 부착력, 내오염성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 본 발명의 자동차 도장 보호 필름용 코팅제 조성물은 아크릴폴리올 100중량부, 반응성 실리콘 디올 0.5 내지 1 중량부, 쇠연장제 5 내지 10 중량부, 지방족 또는 지환족 이소시아네이트 15 내지 25 중량부를 혼합, 중첩가반응을 통해 중합 수지를 제조하고 이 중합물 20 내지 30 중량부를 플라스크 내 투입 후 메칠에칠케톤 등의 유기 용제 80 내지 70 중량부를 투입하여 교반기 알피엠(RPM) 700 내지 800을 유지하여 중합수지가 완전히 용해될 때까지 교반한다. 용해가 완전히 되었을 때 멜라민 경화제 1 내지 5 중량부, 산 촉매 1 내지 5중량부, 파라핀 왁스 1 내지 5 중량부, 폴리실록산 등의 소포제 0.1 내지 3 중량부를 부가하여 경화시켜 이루어지는 코팅제 조성물로 구성되어 있다.
- [0008] 본 발명에 사용되는 아크릴폴리올은 부착성, 가공성, 내블록킹성, 상용성이 우수한 것으로 수산기값이 37 내지 44 mgKOH/g이 이루어져 있고 코팅제 내마모, 오염방지 기능을 부여하기 위해 반응성 실리콘 디올을 적용하였으며 수산기 함유율이 0.07wt% 인 것을 혼합하여 신장율이 600% 이상 되는 지방족 열가소성 폴리우레탄 시트를 연신 시 깨짐을 방지하기 위해 코팅제 신율을 높이기 위해 소프트 세그먼트(Soft-segment) 비율을 높이기 위해 총 혼합 폴리올 비율을 높인 것이 특징이다. 투명성과 광택, 내광 특성을 요구하는 제품으로 변색에 강한 지방족 또는 지환족 이소시아네이트를 적용하였다. 더욱 바람직하게는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI:Hexamethylene

diisocyanate), 디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(H12MDI:Dicyclohexylmethane diisocyanate), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI:Isoporone diisocyanate) 이들 중 하나 또는 2 이상의 혼합물로 이루어지는 것으로 사용될 수 있다. 상기 쇄연장제는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 부탄디올(butane diol), 헥산디올(hexane diol) 등의 디올류로 이루어지는 것으로 되어있다.

- [0009] 본 발명에 따른 자동차 도장보호 필름 투명 코팅제용 폴리우레탄 제조방법은,
- [0010] 1) 아크릴폴리올 100 중량부와 반응성 실리콘디올 0.5 내지 1 중량부를 80 내지 100℃에서 30분간 교반하고 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환족 이소시아네이트 15 내지 25 중량부를 혼합 폴리올에 투입 후 15 내지 20 분간 교반하는 1차 반응단계;
- [0011] 2) 1차 반응단계 후 쇄연장제 5 내지 10 중량부를 투입한 후 중합물이 백탁현상이 발생할 때까지 400 내지 800rpm으로 중합시키는 2차 반응단계;
- [0012] 3) 상기 2차 반응단계에 도달 한 반응물은 금형에 옮겨 100 내지 120℃ 오븐에서 12시간 내지 15시간 숙성하는 숙성단계;
- [0013] 4) 상기 3차 숙성단계에서 수득된 중합물을 용해가 쉽게 될 수 있도록 10 내지 15mm 직경으로 분쇄하는 분쇄단계;
- [0014] 5) 상기 분쇄단계에서 용해가 가능한 용기에 투입하고 엠이케이 70 내지 80중량부를 투입하고 800 내지 1000rpm으로 교반하면서 분쇄단계에서 수득한 폴리 우레탄 20 내지 30 중량부를 투입하여 용해하는 용해단계;
- [0015] 6) 상기 용해단계에서 수득한 고형분 30%에 코팅제가 도포 시 발생할 수 있는 기포 제거를 위한 소포제, 레벨링성을 부여하는 파라핀 왁스, 코팅 후 코팅제가 유기용제나 화학물질에 다시 용해되지 않도록 경화할 수 있는 멜라민 경화제 혼합단계;
- [0016] 7) 상기 혼합단계에서 수득한 혼합물은 경화제가 열에 의해 경화될 수 있도록 산 촉매를 투입하여 120 내지 150℃에서 2 내지 3분간 방치 후 완전히 경화시키는 경화단계;
- [0017] 들을 포함하여 이루어지는 짐을 특징으로 한다.

[0018] 상기 1차 중합단계에서는 반응성이 느린 지방족 이소시아네이트와 충분한 반응을 유도하기 위해 간이 프리폴리머(Semi-prepolymer)로 우레탄을 형성하여 일정한 분자량이 형성될 수 있도록 유도하였다. 2차 중합단계에서 유기용제인 엠이케이, 톨루엔, 아세톤에 쉽게 용해될 수 있도록 쇄 연장제를 몰비(NCO/OH)가 1이하로 구성하여 반응비를 조절하였다. 반응비(NCO/OH)가 1이상인 경우 부반응으로 용해성이 떨어질 수 있다.

[0019] 일반적인 폴리우레탄이 반응시 용제 내에서 프리폴리머 반응을 하는 방법이지만 본 발명에서는 세미 프리폴리머 반응을 통해 벌크상태의 짐을 획득 후 용제에 용해하는 방법으로 개발한 것이 특징이다.

표 1

폴리우레탄 중합제 조성

[0020]

| 원재료명 | | 실시예(중량비) | | | |
|------|----------------|----------|-------|-------|-------|
| | | *1 | *2 | *3 | *4 |
| 원재료명 | JP-2240*1 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| | SF2000E*2 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | HDI*3 | 19.2 | 20.4 | 21.9 | 23.5 |
| | Butane diol*4 | 7.1 | 7.8 | 8.6 | 9.5 |
| | Songnox 1010*5 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |

[0021] *1 : JP-2240, 아크릴 폴리올-분자량 2500 (정우화인)

- [0022] *2 : SF2000E, 반응성 실리콘 디올-분자량 19500 (케이씨씨)
- [0023] *3 : HDI, 헥사메틸렌디이소시아네이트-분자량 168 (독일 바이엘)
- [0024] *4 : 부탄디올, 쇠연장제-분자량 90 (코리아피티지)
- [0025] *5 : Songnox 1010, 산화방지제 (송원산업)

표 2

투명코팅제 제조

| 원재료명 | | 실시예(중량비) | | | |
|------|-------------|----------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 원재료명 | 실시예 1 | 30.0 | | | |
| | 실시예 2 | | 30.0 | | |
| | 실시예 3 | | | 30.0 | |
| | 실시예 4 | | | | 30.0 |
| | MEK*6 | 70.0 | 70.0 | 70.0 | 70.0 |
| | BYK-333*7 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | Flex-W*8 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | D-ACE 553*9 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| | ADT-290*10 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | DN-980S*11 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |

- [0027] *6 : MEK, 유기용제 (미국 엑슨모빌)
- [0028] *7 : BYK 333, 소포제 (독일 BYK)
- [0029] *8 : Flex-W, 파라핀 왁스 (나노켄)
- [0030] *9 : D-ACE 553, 멜라민 경화제 (동성화학)
- [0031] *10 : ADT-290, 산 촉매 (동성화학)
- [0032] *11 : DN-980S, 무황변 경화제(애경화학)

[0033] 상기 제조된 코팅제는 폴리우레탄 중합 시 하드 세그먼트 량을 변량시켜 코팅 기재인 무황변 투명 폴리우레탄필름의 경도와 유사하게 설계하여 연신 시 코팅층이 파괴되지 않고 내광성, 광택, 내마모, 부착성이 우수한 성능이 발휘되는 것을 확인하였다.

[0034] **측정 및 평가**

[0035] 동성하이켄에서 개발한 NEOTHANE 9094AP 무황변TPU 150 μ m 필름 위에 도막 두께 10 내지 15 μ m으로 콤마코팅 후 120 $^{\circ}$ C에서 3 내지 5분 경화시킨 후 24시간 상온 숙성 후 물성을 측정하였다.

[0036] 물성은 NEOTHANE 9094AP 무황변TPU 150 μ m 필름을 기준으로 100% 모듈러스, 인장강도, 신장율, 내광노화, 광택, 내마모, 부착성(코팅층) 시험으로 평가하였다.

표 3

[0037]

투명 코팅제 물성

| 평가항목 | 9094필름 | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 |
|----------------------------------|--------|------|------|------|------|
| 100% 모듈러스, kg/cm ² *1 | 79 | 65 | 68 | 71 | 75 |
| 인장강도, kg/cm ² *2 | 595 | 333 | 342 | 348 | 351 |
| 신장율, %*3 | 700 | 653 | 648 | 633 | 625 |
| 내광노화, ΔE*4 | 0.56 | 0.46 | 0.43 | 0.37 | 0.22 |
| 광택*5 | 72 | 83 | 88 | 91 | 93 |
| 내마모, mg/1000cycle*6 | 50 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 부착성, kg/2cm*7 | | 미파괴 | 미파괴 | 미파괴 | 부분파괴 |
| 내용제성*8 | | 미용해 | 미용해 | 미용해 | 미용해 |

[0038]

*1: 인장속도는 200mm/min로 ASTM D882에 준하여 측정

[0039]

*2: *1과 상동

[0040]

*3: *1과 상동

[0041]

*4: Q-UV시험기, 50℃에서 15일간 조사 후 색차계로 측정

[0042]

*5: *4시험 후 광택계(60도)로 측정

[0043]

*6: *4시험 후 Taber마모시험기로 측정

[0044]

*7: *4시험 후 인장기 시험

[0045]

*8: *4시험 후 엠이케이(MEK)용제를 스프레이 후 용해성 관찰

[0046]

결과

[0047]

자동차 도장 보호필름으로 적용하는 동성하이캠 NEOTHANE 9094AP 150 μ m 무황변 폴리우레탄 필름의 경우 기계적 물성이 매우 우수한 특성을 나타내고 있으나 광택과 내마모성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 자동차 도장면에 노출되는 제품으로 광택변화와 마모성은 매우 중요한 평가항목 판단된다.

[0048]

본 발명에서의 실시예1의 경우 기계적 물성은 떨어지지만 내광노화, 광택, 내마모가 향상 되는 것을 확인할 수 있었다. 부착성 시험을 통해 코팅층이 파괴되지 않는 것도 확인 할 수 있었다. 실시예2와 3에서 하드세그먼트가 함량이 증가할수록 내광노화, 광택, 내마모가 향상되는 것을 확인하였다. 실시예 4에서 부착성 시험 시 신율이 약 450%되었을 때 코팅층이 부분파괴되는 것을 확인하였다. 실시예 1에서 4 모두 내용제성은 우수한 것으로 나타났다.