

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C08G 18/08

C08G 18/42

C09D 175/06

C09D 5/00

(45) 공고일자 1997년06월28일

(11) 공고번호 97-010623

(21) 출원번호

특 1988-0004295

(65) 공개번호

특 1988-0012664

(22) 출원일자

1988년04월15일

(43) 공개일자

1988년11월28일

(30) 우선권주장

038,385 1987년04월15일 미국(US)

巴斯프 코포레이숀 에이. 더블유. 오피파리

미합중국 뉴저지 07025 클리프톤 브로드 스트리트 1255

(73) 특허권자

미합중국 뉴저지 07025 클리프톤 브로드 스트리트 1255

(72) 발명자

티모디 디. 샐라틴

미합중국 미시간 48018 파밍تون 힐스 라파엘3301

토마스 시. 발치

미합중국 미시간 48033 웨스트 블룸필드 서니크레스트 드라이브 5492

미카엘 시. 나이트

미합중국 48015 미시간 센터라인 칼쓰 8076

미카엘 디. 쉘스터킨

미합중국 미시간 48237 오크 파크 켄顿 15031

존 에스. 반 앤트워프

미합중국 미시간 48072 로이알 오크 클리지 3354

파울. 이 람버티

미합중국 미시간 48065 로메오 챠들러 스트리트 245

로버트 에이. 아모트

(74) 대리인

한규환

심사관 : 이재웅 (책자공보 제5091호)(54) 저온 플래시 및 신속건조 특성을 갖는 수분산성 베이스코트 중의 폴리우레탄 수지**요약**

내용없음

영세서

[발명의 명칭]

저온 플래시 및 신속건조 특성을 갖는 수분산성 베이스코트 중의 폴리우레탄 수지

[발명의 상세한 설명]

자동차류의 코팅에 다층계가 수년간 이용되어 왔으나, 이들계의 초기 개발 당시에는 유기용매가 필수적으로 사용되었다. 환경규정이 더욱 엄격해지고, 유기용매의 비용이 상승함에 따라 유용성

(Organic-borne)베이스코트계는 덜 바람직하게 되었다. 다층계, 특히 베이스코트계 분야에서는, 다층 코팅을 위한 수성계 개발에 최근 연구의 중심을 두어 왔다.

다층계에 수지를 분산 및 적용하기 위하여 유기용매가 아닌 수용매를 사용하게 됨에 따라 유기용매의 사용에 수반되던 여러 가지 환경적 문제와 비용문제를 해결하였으나, 수용성계는 다른 문제점을 지니고 있다.

자동차 차체에 다층계 코팅물을 적용하는 것은 코팅의 적용동안 및 그 후에 용매가 신속건조되는 계를 사용함으로써 매우 편리해질 수 있다. 이러한 신속 건조특성은 적용범위를 넓혀 주고, 분무영역내의 상대습도 및 온도조절의 최소화가 가능하여 에너지 비용을 절감할 수 있다. 건조를 촉진함으로써, 코팅 사이의 시간이 단축되어 제조효율의 증대와 에너지 비용의 감소를 가져올 수 있다. 이 밖에도, 건조한 후, 냉각 시간대가 필요치 않아, 제조효율이 더 높아질 수 있다. 저비점 유기용매는 원래 이들의 신속건조 특성에 이점이 있어, 다층 코팅물에 사용하였다. 수용성 기제 다층계를 도입함으로써, 적용후의 주어진 수지 코팅으로부터 수분의 건조가 문제시되고 있다. 제조효율을 유지시키기에 충분하리 만큼 짧은 시간동안 건조할 수 있는 베이스코트 조성물을 제조하는 것이 요청되었다.

본 발명은 다층 코팅계의 베이스코트 조성물의 제조에 사용되는 폴리우레탄 코팅물에 관한 것이다.

본 발명의 수지는 적용동안 및 그 후에 신속건조되는 성질을 지니고 있으며, 또한 우수한 코팅특성, 예를 들면, 도막(塗幕)내 금속성 안료의 매우 바람직한 배열, 고착 및 플립효과와 같은 우수한 금속 효과를 발휘한다. 비금속성 안료를 사용할 경우, 본 발명의 수지는 탁월한 장식효과를 나타낸다.

따라서, 본 발명은 자동차용 베이스코트/클리어코트계에 사용되는 폴리우레탄 코팅물의 분야에 관한 것이다. 특히 본 발명은 장쇄 카르복실산을, 폴리우레탄 수지에 추가 혼입하는 폴리에스테르 수지를 제조하는 데 사용되는 카르복실산 성분의 적어도 50중량%로 혼입하면, 저온 플래시 특성을 나타내는 베이스코트 조성물이 얻어진다는 것을 발견한 것에 관한 것이다. 이 저온 플래시 특성은 50 내지 90% 상대습도에서 베이스코트를 용착하는 경우에도 나타난다.

상술한 폴리에스테르 수지와 폴리아소시아네이트 혼합물과의 반응에 의해 제조된, 폴리우레탄 수지는 다수의 기판용 코팅 조성물로서 유용하나, 특히 자동차용 베이스코트로서 유용하다. 폴리에스테르 수지중 산성분의 적어도 약 50%가 장쇄 지방산인 폴리에스테르로부터 합성된 폴리우레탄을 함유하는 코팅물은 다층계에 사용되는 수용성 베이스코트 조성물용으로 특히 유용한 것으로 나타났다.

본 발명의 목적은 저온 플래시 및 신속건조 특성을 얻기 위해 베이스코트 제제에 혼입할 수 있는 폴리우레탄 수지를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 폴리우레탄 수지에 저온 플래시 및 신속 건조 특성을 부여할 수 있는 폴리에스테르 수지를 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 바람직한 코팅 및 장식특성을 갖고, 추가로 저온 플래시 및 신속건조 특성에 기인하여 제조 효율성을 부여하는 수용성 베이스코트 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 목적은 또한 본 명세서에 기술된 수지 및 베이스코트 조성물을 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 수지 및 베이스코트 제제를 사용하여 금속 또는 플라스틱 기판을 코팅하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 이들 목적 및 기타의 목적은 폴리우레탄 수지를 베이스코트 제제에 혼입함으로서 달성된다.

폴리우레탄 수지는 일부가 카르복실산 성분 및 적어도 2개의 히드록실 잔기를 갖는 알콜로부터 형성된 폴리에스테르 수지로 구성되어 있다. 상술하면, 본 발명은 음이온성 폴리우레탄 코팅 조성물에 관한 것으로, 이 조성물은

- 탄소수 18 내지 60을 갖는 화합물을 함유하는 장쇄 소수성 카르복실산 적어도 약 50중량%로 구성된 카르복실산 성분과 적어도 두 개의 히드록시 잔기를 갖는 알콜을 축합하여 제조된 폴리에스테르 성분과,

- 적어도 두 개의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 적어도 하나의 활성 수소 작용기 및 적어도 하나의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물과 임의로, 적어도 두 개의 활성 수소 그룹을 갖는 화합물(예를 들면, 디올, 디티올, 디아민) 또는 이들 활성 수소 그룹의 혼합물을 갖는 화합물로 된 혼합물로 이루어지는데, 상술한 폴리에스테르 성분은 이 혼합물과 반응하여 유리 카르복실산 그룹을 함유하는 폴리우레탄 수지를 형성한다. 유리카르복실산 그룹은 중화하여 수분산성 폴리우레탄 수지를 형성한다.

상술한 폴리우레탄 수지는 그라인드 수지, 가교결합제, 요변성 또는 유동성 조절제, 증점제, 안료, 알루미늄 및/또는 운모입자, 염기화제, 물, 충전제, 계면활성제, 안정화제, 가소화제, 습윤제, 분산제 접착성 증진제, 소포제, 촉매 또는 부가적 중합체, 예를 들면, 다른 성분 중 촉쇄 폴리에스테르와 함께 수분산성 베이스코트 수지로서 제조할 수 있다.

제조후, 베이스코트 조성물은 자동차 차체에 분무하거나 또는 정전기적 용착을 하는데, 바람직하기는 1회 코팅 또는 2회 코팅을 한다. 일반적으로 베이스코트의 2회 코팅에서도 코팅사이에 1분 플레이시가 적용된다. 베이스코트 용착 후, 다량의 고형분이 함유된 클리어코트를 적용하기 전, 일반적으로는 최적외관을 위해 베이스코트로부터 약 905의 물을 플래시하고, 클리어코트의 워터보일(water boil)을 제거하는 것이 바람직하다.

수분산성 음이온 수지의 바람직한 실시태양은 폴리우레탄이 과량의 이소시아네이트, 적어도 하나의 수소 작용기 및 적어도 하나의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물 및 히드록시 말단 폴리에스테르 수지의 혼합물로 형성된, 폴리우레탄 생성물에 관한 것이다. 이 혼합물은 폴리머 쇄당 하나 또는 두 개의 유리 이소시아네이트 그룹을 갖는 우레탄-함유 수지 중간체를 형성한다. 특히 바람직한 실시태양에 있어서는, 유리 이소시아네이트 그룹은 그후 적어도 하나, 바람직하기는 두 개 또는 그 이상의 히드록시 작용기를 갖는 과량의 알콜로 캐핑한다.

폴리에스테르 성분은 분자당 적어도 약 2개의 히드록시 그룹을 갖는 알콜 성분(폴리올) 및 카르복실산 성분으로부터 형성하는 것이 바람직하다. 카르복실산 성분은 쇄내에 탄소수 18 내지 60을 갖는 화합물을 함유하는 장쇄 카르복실산 적어도 약 50중량%로 구성된다. 이 장쇄 카르복실산 성분은 알킬, 알킬렌, 아르알킬, 아르알킬렌이거나 또는 쇄내에 탄소수 18 내지 60을 갖는 유사한 소수성 화합물이다. 폴리에스테르쇄는 측쇄일 수 있으나, 쇄의 분자화가 최소로 되도록 하는 것이

바람직하다. 본 발명의 베이스코트 조성물의 저온 플래시 및 신속건조 특성은 폴리에스테르 수지중에 고도의 소수성 그룹을 높은 수율로 갖는데 기인하는 것으로 판단된다. 탄소수 18 내지 60의 카르복실산은 적합한 소수성을 갖는 화합물의 범위를 나타낸다. 가장 바람직하기는, 이 장쇄 카르복실산은 디카르복실산이고, 이합체산으로서 공지된 탄소수 36의 디카르복실산이 가장 바람직하다. 나머지 카르복실산 성분은 단쇄 모노카르복실산 또는 디카르복실산 성분, 바람직하기는 디카르복실산으로 구성될 수 있다. 모노카르복실산 화합물을 사용할 경우, 이들은 폴리에스테르 쇄종합정지제로서 작용한다. 따라서, 고분자량 폴리에스테르를 목적으로 할 경우, 모노카르복실산의 양을 최소로 유지시

켜야 한다. 단쇄 디카르복실산은 바람직하기는 단쇄알킬 또는 알킬렌 디카르복실산, 예를 들면, 아젤라산, 아디프산 또는 등가의 지방족 디카르복실산 또는 방향족 디카르복실산이 될 수 있다. 가장 바람직한 방향족 디카르복실산은 이소프탈산이다. 다수의 단쇄 카르복실산 화합물을 사용할 수 있는데, 최대의 목표는 폴리에스테르 수지의 소수성, 신속건조 특성을 유지시키는 것이라는 점에 역점을 두어야 한다.

상술한 폴리에스테르 수지는 실제적으로 모든 탄성체 기판에 대해 유용하고 또한 폴리우레탄 코팅물로 제제하여 금속 또는 플라스틱 기판, 특히 자동차 차체로의 용착용 베이스코트 제제로 사용할 경우 특히 유용하다. 상술한 폴리에스테르로부터 합성된 폴리우레탄 수지는 신속건조, 저온 플래시 특성을 나타낸다. 물론 이들 폴리우레탄 수지는 신속건조, 저온 플래시 특성이 요구되는 분야에 유용하다. 이를 수지는 다층 베이스코트/클리어코트 자동차 코팅계의 베이스코트로서 특수한 실용성이 있다.

폴리에스테르 수지의 합성에 사용되는 카르복실산 성분 및 폴리올 성분의 조성은 혼합물 내에 함유된 산의 총 당량수를 초과하는 과량의 폴리올을 제공할 수 있는 정도이다. 환연하면, 각각 이론적으로 2 또는 그 이상의 히드록실 작용기를 갖는 히드록시 말단 폴리에스테르 분자를 얻을 수 있도록, 반응물을 선택해야 하고, 각 산 및 폴리올 성분의 화학량론 비율을 조정해야 한다는 것이다.

상술한 바와 같이, 폴리에스테르 중간물질의 형성에 사용하는 산 혼합물은 이합체산으로서 공지된 탄소수 36의 디카르복실산 생성물을 함유하는 것이 가장 바람직하다. 이러한 산을 형성시키는 방법은 공지되어 있으며, 미합중국 특허 제2,482,761호, 제2,793,220호, 제2,793,221호 및 제2,995,121호를 포함한 여러 미합중국 특허의 주재가 되어 있다. 이와 달리, 이합체산은 화공약품 공급처에서 구입할 수 있다(Emp 1 1010, Emery Chemical Co. 제품).

탄소수 36의 이합체 지방산 흙분은 약 20 내지 225에 이르는 탄소수 54의 삼합체와 함께 이합체(탄소수 36의 디카르복실산)로 이루어져 있다. 그러나, 이 기술분야에서는 이 이합체-삼합체 혼합물을 이합체로 부르며, 이러한 관례를 여기에서도 적용한다. 바람직한 등급은 이합체 97%와 삼합체 3%를 함유한 것이다. 이들 중합 반응 생성물은 중합단위로부터 회수된 형태로 사용하거나 또는 폴리에스테르를 형성하도록 폴리올 화합물과 반응시키기 전에 불포화도를 감소시키기 위해 부분적 또는 완전 수소화 처리가 되어진 형태로 사용할 수 있다.

그와 같이 형성된 폴리에스테르는 저온 플래시, 신속건조특성을 발휘하는 베이스코트 제제에 사용 가능한 폴리우레탄 수지를 형성시키는데 사용할 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄은 유리한 저장 안정성과 또한 수분산성을 가지고 있다. 본 수지의 수분산성은 최종 수지 입자에 함유된 유리카르복실산의 양과 이를 유리산 그룹으로부터 형성된 염 그룹의 수로써 조절한다.

본 명세서에 기술된 폴리우레탄을 사용하여 제조한 코팅 조성물은 수분산성 수지에 놀랄만한 저온 플래시 및 신속건조 특성을 나타낸다.

본 발명은 카르복실산 성분의 적어도 50종량%가 장쇄 카르복실산 함유 화합물로 이루어진 폴리에스테르 성분을 폴리이소시아네이트 함유 화합물, 적어도 하나의 활성 수소 작용기 및 적어도 하나의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물 및 임의로 적어도 두 개의 활성 수소 함유 잔기를 갖는 화합물로 이루어진 부가적 성분으로 된 혼합물과 반응시켜 제조한 수용성 음이온 폴리우레탄 수지에 관한 것이다. 생성된 폴리우레탄 중간물질은 상술한 폴리에스테르 혼합물의 화학량론에 따라 말단 이소시아네이트 그룹 또는 활성 수소 함유 잔기를 갖는다.

본 발명의 폴리우레탄 수지의 특히 바람직한 실시형태는, 상술한 폴리우레탄 수지 중간체가 폴리우레탄 수지의 말단위치에 유리 이소시아네이트 그룹을 함유하는 우레탄 생성물을 형성시키는 것에 관한 것이다. 이때, 이소시아네이트 그룹은 적어도 2개의 알콜 그룹, 바람직하기는 적어도 3개의 알콜 그룹을 갖는 다작용성 알콜 과량으로 캐핑한다.

폴리우레탄 수지의 각 특성은 폴리에스테르 수지의 성분에 의해 결정된다. 탄소수 약 18 내지 60의 장쇄 지방산 또는 디카르복실산 적어도 약 50종량%로 이루어진 카르복실산 성분으로부터 제조된 폴리에스테르 수지를, 수용성 베이스코트 수지에 특히 바람직한 저온 플래시 및 신속건조 특성을 나타내는 수분산성 폴리우레탄 코팅수지로 제조할 수 있다는 것을 예기치 않게 발견하였다.

폴리에스테르의 산 성분은 물론 본 발명에서 중요하며, 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 성분이 적어도 약 50종량%인 혼합물로 이루어진 것이다. 바람직하기는, 장쇄 카르복실산은 디카르복실산이며, 가장 바람직하기는 디카르복실산은 탄소수 36의 이합체 디카르복실산 또는 이합체산이다. 장쇄 카르복실산이 카르복실산 성분 100% 미만인 경우, 카르복실산 성분은 또한 하나 이상의 단쇄 카르복실산으로 이루어진다.

바람직하기는, 장쇄 지방산은 폴리에스테르 폴리올의 산 성분의 약 50 내지 80종량%를 구성한다. 주가되는 수지(주 비히클)에 있어서, 장쇄 지방산 성분은 장쇄 지방산 성분 약 75 내지 80%를 포함하고, 그라인드 수지에 있어서, 폴리에스테르 수지는 폴리에스테르 수지 약 50종량%를 포함한다. 일반적으로, 장쇄 카르복실산의 퍼센트가 높을수록 최종 폴리우레탄 수지의 신속건조 또는 플래시-오프(flash-off) 특성이 우수하게 된다. 그러나, 유리한 플래시-오프 특성은, 카르복실산 성분의 변화가, 그라인드 수지의 경우 안료에 대한 적용능을 포함하여, 수지의 금속효과, 내구성 및 기타의 특성에 미치는 영향과 균형을 이루어야 한다.

단쇄 카르복실산 성분은 모노-, 디- 또는 고도의 작용성을 갖는 카복실산 또는 탄소수 12 이하의 탄소 단위를 갖는 이들 카르복실산의 혼합물로 이루어진다. 모노카르복실산은 폴리에스테르쇄를 말단화하는 작용을 하며 이러한 목적으로 선택한다. 단쇄 카르복실산 성분은 디카르복실산이 바람직하다. 상기한 바람직한 디카르복실산 화합물은 예를 들면, 아디프산, 아젤라산 및 다른 지방

즉 디카르복실산이 포함된다.

방향족 디카르복실산이 바람직할 수 있다. 특히 바람직한 방향족 디카르복실산은 이소프탈산이다. 또한, 알킬렌 및 아르알킬렌 카르복실산을 사용할 수 있다. 폴리에스테르 중 측쇄를 목적으로 하는 경우, 3 이상의 카르복실 그룹을 함유하는 카르복실산, 예를 들면, 시트르산을 사용한다. 이러한 형태의 바람직한 산은 트리멜리트산 무수물이다.

폴리에스테르 수지는 산술한 카르복실산 성분 및 과량의 폴리올 성분으로 합성한다. 과량의 폴리올은 폴리에스테르 수지가 바람직하게 말단 히드록실 그룹을 함유할 수 있도록 사용한다. 폴리올 화합물은 평균히드록실 작용기 적어도 두 개를 갖는 것이 바람직하다.

대개의 경우 폴리에스테르 수지는 하나 이상의 폴리올, 바람직하기는 하나의 디올로 이루어진다. 폴리올 성분 약 25중량%까지는 분자당 3 이상의 히드록실 그룹을 갖는 폴리올일 수 있다. 3 이상의 히드록실 그룹을 갖는 폴리올을 선택하면, 측쇄 폴리에스테르가 얻어진다.

측쇄 폴리에스테르를 형성하는 경향이 있기 때문에 트리올 또는 고도의 다작용성 알콜이 존재하는 것이 항상 바람직하지는 않으나, 약간의 분지화는 바람직할 수 있다. 그러나, 폴리에스테르 수지가 고도로 분지화되어서는 않된다. 특히, 고도의 작용성 알콜을 높은 비율로 사용하는 경우, 폴리올 성분에 소량의 모노알콜이 존재할 수도 있다. 이들 모노 알콜은 쇄 종합정지제로서 작용한다. 어떤 경우에는, 예를 들면, 특정 고분자량 폴리올을 사용하면 폴리올은 대부분 또는 전부가 2 이상의 작용기를 갖는 화합물들을 형성할 수 있다.

폴리에스테르 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 디올은 알킬렌 글리콜, 즉 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 네오펜틸 글리콜, 1, 6-헥산디올과 다른 글리콜, 즉 수소화 비스페놀 A, 시클로헥산 디메탄올, 카프로락톤디올(예, 카프로락톤과 에틸렌 글리콜과의 반응 생성물), 히드록시알킬과 비스페놀등이 포함된다. 그러나, 다양한 형태의 다른 디올 및 언급한 바와 같은 고도의 작용성을 갖는 폴리올도 사용할 수 있다. 상기한 고도의 작용성 알콜은 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 등 뿐만 아니라 고분자량 폴리올이 포함될 수 있다.

본 발명에서 바람직한 저분자량 디올은 이 기술분야에서 공지되어 있다. 이 디올은 히드록시기가 200 또는 그 이상이며, 통상적으로는 2000 내지 2000이다. 이러한 물질은 지방족 디올, 특히 탄소수 2 내지 18을 함유하는 알킬렌 폴리올이 포함된다. 이의 예로는 에틸렌 글리콜, 1, 4-부탄디올, 지환족 디올, 즉 1, 2-시클로헥산디올 및 시클로헥산 디메탄올이 포함된다. 특히 바람직한 디올은 1, 6-헥산디올이다.

생성된 폴리에스테르 수지는, 장쇄 카르복실산으로서 이합체 지방산, 소량의 단쇄 카르복실산 성분으로서 이소프탈산 및 생성되는 폴리에스테르 폴리올이 히드록실 당량당 약 200 내지 200g 범위가 될 수 있는 과량의 1, 6-헥산디올로 제조하는 것이 바람직하다. 바람직하기는, 폴리에스테르 수지는 히드록실 당량당 700 내지 800g의 범위, 가장 바람직하기는 히드록실 당량당 약 750g를 갖는 것이다.

본 발명의 베이스코트 조성물에 유용한 폴리우레탄 수지를 제조하기 위해서는, 상술한 폴리에스테르 폴리올을 폴리이소시아네이트, 적어도 하나의 활성 수소 그룹 및 적어도 하나의 카르복실산 그룹을 갖는 다작용성 화합물 및 임의로 적어도 두 개의 활성 수소 그룹은 함유하나 카르복실산 그룹은 함유하지 않는 화합물로 이루어진 성분으로 된 혼합물과 반응시킨다.

폴리에스테르, 폴리이소시아네이트 및 다작용기 화합물은 동일 반응기 내에서 반응시키거나, 또는 목적하는 생성물에 따라 연속적으로 반응시킬 수 있다. 연속적으로 반응을 시키면 구조내에서 더욱 점돈된 수지가 생성된다. 폴리에스테르 및 다작용성 화합물을 둘다 쇄 확장제로서 작용하여 히드록실 그룹과 이소시아네이트 그룹과의 반응을 통해 폴리우레탄 골격을 형성할 수 있다. 그러나 쇄 확장제로서 작용하기 위해서는 다작용성 화합물은 적어도 두 개의 활성 수소 그룹을 함유해야 한다. 다작용성 화합물이 단지 하나의 활성 수소 그룹을 함유하는 경우 쇄의 종단화를 초래한다. 적어도 두 개의 활성 수소 그룹을 함유하거나, 카르복실산 그룹은 함유하지 않는 쇄 확장제를 추가로 가하여 폴리우레탄 수지의 쇄 길이를 증가시키거나 화학적 특성을 변화시킬 수 있다.

일반적으로, 말단부위에 유리 이소시아네이트 그룹을 갖는 중간울질 폴리우레탄 수지가 제조될 수 있도록 과량의 폴리이소시아네이트를 사용한다. 유리 이소시아네이트 그룹은 그 후 트리메틸올프로판 또는 디에탄올아민으로 바람직하게 캐핑할 수 있다.

상기한 바와 같은 다수소 물질과 반응시키는 유기 폴리이소시아네이트는 본질적으로 모든 폴리이소시아네이트가 해당되며, 바람직하기는 디이소시아네이트, 예로는 탄화수소 디이소시아네이트 또는 치환된 탄화수소 디이소시아네이트이다. 그러한 많은 유기 디이소시아네이트는 이 기술분야에서 공지된 것으로 p-페닐렌 디이소시아네이트, 비페닐 4, 4'-다이소시아네이트, 툴루엔 디이소시아네이트, 3, 3'-디메틸-4, 4-비페닐렌 디이소시아네이트, 1, 4-테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2, 2, 4-트리메틸헥산-1, 6-디이소시아네이트, 메틸렌 비스(페닐 이소시아네이트), 1, 5-나프탈렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아네이트-에틸 푸마레이트), 이소포론 디이소시아네이트(IPA) 및 메틸렌-비스(4-시클로헥실 이소시아네이트)가 포함된다. 또한 에틸렌 글리콜 또는 1, 4-부틸렌 글리콜 트리메틸올프로판 등과 같은 폴리올의 이소시아네이트-말단 부가체를 사용할 수도 있다. 이들은 장쇄 디이소시아네이트를 형성시키기 위해 상기한 바와 같은 디이소시아네이트 1몰 이상을 폴리올 1몰과 반응시켜 형성시킨다. 선택적으로, 폴리올을 디이소시아네이트와 함께 가할 수 있다.

디카르복실산이소시아네이트가 바람직하나, 다른 다작용성 이소시아네이트를 사용할 수 있다. 이의 예로는 1, 2, 4-벤젠 트리이소시아네이트 및 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트가 있다.

지방족 디이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 마무리 코팅에 있어서 이들이 더욱 우수한 색 안정성을 부여하는 것으로 나타났기 때문이다. 이의 예로는 1, 6-헥사메틸렌 디이소시

아네이트, 1, 4-부틸렌 디이소시아네이트, 메틸렌 비스(4-시클로헥실 이소시아네이트) 및 이소포론 디이소시아네이트가 있다. 이들 디이소시아네이트의 혼합물도 사용할 수 있다.

디이소시아네이트, 폴리에스테르 및 다작용성 화합물의 비율은 이소시아네이트 말단 중간물질 폴리 우레탄 수지를 제공할 수 있도록 선택한다. 이것은 폴리이소시아네이트 화학량론적 과량, 즉 다른 성분내의 친핵성 잔기(이소시아네이트와의 반응기)당 이소시아네이트 그룹 하나 이상을 사용함으로써 달성을 할 수 있다.

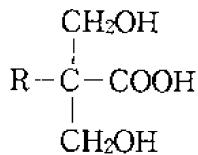
수 용해성을 측정할 목적으로 산 그룹을 폴리우레탄에 함유시키는 것이 중요하다. 예를 들면, 산 그룹이 존재하면 조성물에 수-희석성을 부여할 수 있다.

본 발명의 폴리우레탄 수지에 유리산 그룹을 제공하는데 사용되는 산은 용이하게 입수할 수 있다. 이들 산은 적어도 하나의 활성 수소 그룹 및 적어도 하나의 카르복실산 작용기를 함유한다.

활성 수소 그룹은 티올, 하드록실 또는 아민이 될 수 있으며 이중 일급 아민은 하나의 활성 수소 그룹을 함유한 것으로 간주한다.

그러한 화합물의 예로는 하드록실 카르복실산, 아미노산, 티올산, 아미노티올산, 알카놀 아미노산 및 하드록시티울산이 포함된다.

적어도 두 개의 하드록실 그룹 및 적어도 하나의 카르복실산을 함유하는 화합물이 바람직하다. 이들 화합물은 α 위치에 적어도 두 개의 수소를 함유하는 알데하이드로부터 제조할 수 있다. 이러한 알데하이드는 염기축매 존재하에 2당량의 포름알데하이드와 반응하여 2, 2-히드록시메틸 알데하이드를 형성한다. 그 후 알데하이드는 공지된 방법에 의해 산으로 서서히 산화한다. 본 발명에서 사용되는 이들 산은 다음 일반식(I)로 간략하게 표시할 수 있다.



상기 식에서, R은 하드록시메틸, 수소, 또는 탄소수 20 이하, 바람직하기는 탄소수 8 이하의 알킬이다.

본 발명에서 사용되는 이러한 산의 구체적인 예로는 2, 2-디(하드록시메틸)아세트산, 2, 2, 2-트리(하드록시메틸)아세트산, 2, 2-디(하드록시메틸)프로피온산, 2, 2-디(하드록시메틸)부티르산, 2, 2-디(하드록시메틸)펜타노산 등이 있다. 바람직한 산은 2, 2-디(하드록시메틸)프로피온산이다.

장쇄 폴리우레тан 수지는 폴리우레탄 쇄를 적어도 두 개의 활성 수소 그룹은 함유하나, 카르복실산 그룹은 함유하지 않는 화합물 또는 이들의 혼합물. 예를 들면 디올, 디티올, 디아민, 또는 하드록실, 티올 및 아민 그룹이 혼재하는 혼합물, 예를 들면, 알칸올아민, 아미노알킬 머캅탄 및 이 중에서도 특히 하드록시알킬 머캅탄으로 확장함으로써 수득할 수 있다. 본 발명의 이러한 실시형태의 목적으로는 1급 및 2급 아민은 하나의 활성 수소를 함유하는 것으로 간주한다. 쇄 확장제로서 알칸올아민 예를 들면, 에탄올아민 또는 디에탄올아민이 바람직하게 사용되며, 가장 바람직하게는 디올이 사용된다. 폴리우레탄 쇄 확장제로 사용되는 바람직한 디올의 예로는 1, 6-헥산디올, 시클로헥산 디메틸올 및 1, 4-부탄디올이 포함된다. 특히 바람직한 디올은 네오펜틸 글리콜이다. 물론, 폴리우레탄 수지의 폴리에스테르 성분을 합성하는데 사용하는 것과 동일한 디올을 여기에서도 이용할 수 있다. 적어도 3개의 하드록실 그룹을 함유하는 폴리하드록시 화합물은 쇄 확장제로서 사용할 수 있으나, 이들 화합물을 사용하면 분지된 폴리우레탄 수지가 생성된다. 본 발명의 목적을 위해서는 폴리우레탄 수지 내의 분지화 양을 최소화 하는 것이 바람직하다. 따라서, 폴리하드록시 화합물을 사용할 경우, 폴리우레탄 생성 혼합물 중 아주 소량의 성분으로 제한하는 것이 바람직하다. 이들 고도의 작용성 폴리하드록시 화합물은 예를 들면 트리메틸프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 및 기타의 화합물이 포함된다.

폴리우레탄 수지는 적어도 두 개의 활성 수소 그룹을 갖는 이들 화합물을 사용하여 어떤 방법으로든 쇄 확정을 할 수 있다. 이때, 이들 화합물은 폴리이소시아네이트, 폴리에스테르 및 다작용성 화합물의 혼합물에 가하거나, 또는 이와 달리 중간 단계에서 반응시켜 중간 폴리우레탄 수지의 말단에 존재하는 두 개의 유리 이소시아네이트 그룹에 결합시킬 수 있다.

일반적으로 폴리에스테르 수지와 폴리이소시아네이트, 적어도 두 개의 하드록실 그룹 및 하나의 카르복실산 그룹을 함유하는 다작용성 화합물 및 쇄 확장제의 혼합물을 반응시켜 제조한 중간 폴리우레탄 수지는 유리 이소시아네이트 그룹으로 말단화하는 것이 바람직하다. 이의 달성을 위해서는 과량의 폴리이소시아네이트 성분을 사용한다. 물론 다른 성분의 물비율을 중간 및 최종 폴리우레탄 수지의 목적하는 특성에 따라 조정할 수 있다. 폴리에스테르 성분은 반응혼합물의 단지 약 80중량% 이하로 포함되며, 바람직하기는 혼합물 내 반응물의 약 20 내지 약 70중량%로 포함된다.

본 발명의 특히 바람직한 한 실시형태에 있어서, 다작용성 알콜을 목적하는 단계(점도와 존재하는 이소시아네이트 그룹에 의해 결정)에서 반응을 종결(유리이소시아네이트 그룹을 캐핑함)하는데 사용함으로써 잔류 하드록실 그룹을 제공하게 된다. 아미노 그룹은 존재하는 이소시아네이트 그룹과 우선적으로 반응하기 때문에, 에탄올아민, 디에탄올아민 등과 같은 아미노 알콜이 그 목적에 특히 바람직하다. 에틸렌 글리콜, 트리메틸올프로판 및 하드록시 말단 폴리에스테르 같은 다작용성 알콜을 이러한 방법으로 사용할 수도 있다.

폴리에스테르, 다작용성 이소시아네이트 및 말단화제 성분의 비율을 다양하게 할 수 있으나, 결화를 피하고 결화되지 않은, 하드록실 그룹 함유 우레탄 반응 생성물을 생성할 수 있도록 그 양을 선정해

야 한다는 것이 이 기술분야의 통상의 지식을 가진 사람에게 주지되어 있다. 우레탄 반응 생성물의 히드록실가(hydroxyl value)는 적어도 50이어야 하며, 바람직하기는 약 20 내지 약 200이다.

혼합물에 사용하는 폴리이소시아네이트의 양은 혼합물 내 반응물의 약 20 내지 30중량%가 바람직하나, 사용된 폴리에스테르, 최종 폴리우레탄 수지의 산가(acid number) 및 최종 폴리우레탄 수지의 목적하는 분자량에 따라 달라질 수 있다. 폴리이소시아네이트의 양은 중간 폴리우레탄의 말단 그룹을 유리 이소시아네이트 그룹으로 또는 히드록실 그룹으로 하느냐에 따라 달라질 수도 있다.

따라서, 트리메틸올프로판 또는 디에탄올아민으로 캐핑을 위해 중간 폴리우레탄 수지를 유리 이소시아네이트로 말단화하는 것이 바람직한 경우, 과량의 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다. 중간 폴리우레탄 수지를 히드록실 그룹으로 말단화할 경우는 폴리이소시아네이트를 화학량론 양 이하로 사용할 수 있다.

적어도 하나의 활성 수소 그룹 및 적어도 하나의 카르복실산 그룹을 함유하는 다작용성 성분의 양은 최종 폴리우레탄 수지의 목적하는 산가에 따라 달라질 수 있다. 최종 폴리우레탄 수지의 산가는 적어도 약 10이며, 이 다작용성 성분의 양은 폴리우레탄 생성 반응 혼합물의 반응물(폴리이소시아네이트, 폴리에스테르, 다작용성 화합물 및 임의로 다른 쇄 확장제, 예를 들면 두 개의 활성 수소를 함유하거나 카르복실 그룹은 함유하지 않는 화합물)의 약 1 내지 약 25중량%로 포함한다. 산가가 증가함에 따라 폴리우레탄 수지의 수분산성이 잠재적으로 증가하기 때문에 산가는 높은 것이

바람직하다. 산가의 실제적 상한선은 최종 수지의 저온 플래시 또는 신속건조 특성 및 물리적 성질에 역효과를 주지 않는 선이다. 물론, 산가의 상한선은 최종 폴리우레탄 수지의 화학조성에 따라 달라질 수 있으나, 일반적으로는 본 발명의 폴리우레탄 수지의 실제적 산가의 상한선은 약 100이다.

폴리우레탄 수지를 제조하는데 사용되는 쇄 확장제의 양은 반응물의 약 2 내지 25중량%이다. 사용되는 양은 목적하는 쇄 확장의 양 및 폴리우레탄 분자의 크기에 따라 좌우될 수 있다.

폴리우레탄 수지를 합성한 후, 유리 카르복실산 그룹을 염기로 중화하여 염 그룹을 형성시킨다. 바람직하게는, 염기는 아미노 함유 화합물이다. 일반적으로 3급 아민이 1급 및 2급 아민보다 바람직한데, 그 이유는 1급 및 2급 아민은 아미노플라스트 가교결합제와 반응하는 경향이 있기 때문이다.

바람직한 3급 아민은 트리알킬아민, 예를 들면 트리메틸 및 트리에틸아민이다. 또한 바람직하게는 트리에탄올아민이다. 디메틸에탄올아민은 특히 바람직하다.

본 발명의 폴리우레тан 수지는 다른 성분과 함께, 금속 또는 플라스틱 기판, 예를 들면 자동차 차체 상에 분무 또는 정전기적 용착을 하는 수분산성 베이스코트 조성물로 제조한다. 일반적으로, 상술한 바와 같이 제조한 폴리우레탄 수지는 아미노플라스트 수지, 안료, 그라인드 수지, 물, 일부의 유기 용매, 알루미늄 및/또는 운모입자와 유동성 조절제와 혼합한다. 다른 성분으로는 예를 들면, 소량의 각종 총전제, 계면활성제, 가소제, 안정화제, 습윤제, 분산제, 소포제, 접착성 증진제 및 촉매가 포함될 수 있다. 바람직한 한 실시형태에 있어서, 측쇄 폴리에스테르 성분을 베이스코트 조성물에 가할 수도 있다.

상술한 바와 같이, 폴리우레탄 수지의 수분산물이 기본 또는 주 비히를 수지로 사용된다. 일반적으로 기본 또는 주 비히를 수지는 베이스코트 조성물에 존재하는 총 고형분의 약 20 내지 80중량%로 포함된다. 바람직한 폴리우레탄 수지는 이황체 지방산, 이소프탈산 및 1, 6-헥산디올로부터 합성된 폴리에스테르로 제조한 수지이다. 생성된 폴리에스테르는 이소포론의 디이소시아네이트, 디메틸올프로피온산 및 디올, 예를들면 네오펜릴 글리콜과 반응시킨다. 그후 유리 이소시아네이트 그룹을 갖는, 얻어진 폴리우레탄 중간물질은 이를 그룹을 캐핑하기 위해 트리메틸올프로판과 반응시킨다.

상기한 폴리우레탄 반응 생성물은 아미노플라스트 수지와 혼합한다. 아미노플라스트 수지는 멜라민, 우레아 및 유사 화합물의 알데히드 축합 생성물이다. 멜라민, 우레아 또는 벤조구안아민과 포름알데히드의 반응으로부터 수득한 생성물이 가장 일반적이며, 여기에서 바람직하다. 그러나, 다른 아민 및 아미드의 축합 생성물, 예를 들면 트리아진, 디아진, 트리아졸, 구아니딘, 구안아민과 알킬 및 아릴 치환 우레아와 알킬 및 아릴 치환 멜라민을 포함하는 상기 화합물의 알킬 및 아릴 치환 유도체의 알데히드 축합물을 사용할 수도 있다. 상기 화합물의 예로서 N, N'-디메틸우레아, 벤조우레아, 디시안디아미드, 포르모구안아민, 아세토구안아민, 암멜린, 2-클로로-4, 6-디아미노-1, 3, 5-트리아진, 6-메틸-2, 4-디아미노-1, 3, 5-트리아진, 3, 5-디아미노트리아졸, 트리아미노피리미딘, 2-마크토-4, 6-디아미노피리딘, 2, 4, 6-트리에틸트리아미노-1, 3, 5-트리아진 등이 있다.

사용하는 알데히드는 주로 포름알데히드인 반면, 다른 알데히드, 예를 들면, 아세트알데히드, 크로뮴알데히드 악크릴레인, 벤즈알데히드, 푸르푸랄 등으로부터 다른 유사 축합 생성물을 제조할 수 있다.

아민-알데히드 축합 생성물은 메탄올 또는 유사 알킬을 그룹을 함유하며, 대부분의 경우, 적어도 이들 알킬을 그룹의 일부분은 알콜과 반응하여 에테르화됨으로써 유기용매 가용성 수지를 생성한다. 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헨탄올 등과 같은 알콜, 뿐만 아니라 벤질알콜 및 다른 방향족 알콜, 시클로헥산올과 같은 시클로알콜, 모노에테르 또는 셀로솔브(cellosolves) 및 카르비톨(carbitolsTM; Union Carbide)과 같은 글리콜 및 3-클로로프로판올과 같은 할로겐 치환- 또는 다른 치환 알콜을 포함하여, 모노히드릭 알콜은 어느 것이든 이 목적에 사용할 수 있다. 메탄올 또는 부탄올을 사용하여 에테르화한 아민-알데히드 수지가 바람직하다.

또한, 그라인드 수지를 본 발명의 베이스코트 조성물에 사용한다. 안료수지가 많은 수용성 폴리우레탄 수지로 이루어질 수 있는 반면, 기본적 또는 주 비히를 수지와 화학 특성이 유사한 그라인드 수지는 적어도 약 50중량%가 탄소수 18 내지 60의 카르복실산, 바람직하게는 디카르복실산인 카르복실산 성분으로 이루어진 폴리에스테르 수지 성분을 함유하는 것이 바람직하다. 그라인드 수지는 코팅 조성을 총 고형분의 약 2 내지 약 75중량% 범위이고, 바람직한 색에 따라 다양하며, 바람직하게는 베이스코트 조성물의 약 5 내지 약 40중량%를 함유한다.

본 발명의 실시형태에서 그라인드 수지로서 사용하는 바람직한 음이온성 폴리우레탄 수지는 이합체 지방산, 아디프산 및 1, 6-헥산디올로부터 합성된 폴리에스테르 폴리올로부터 생성한다. 최종 폴리에스테르디올을 이소포론 디이소시아네이트, 디메틸올프로피온산 및 네오펜틸 글리콜과 반응시켜 디에탄올아민으로 캐핑된 폴리우레탄 중간체를 생성한다.

바람직한 장식 특성을 제공하기 위해 안료를 베이스코트에 혼합할 수 있다. 안료를 상기 안료수지 및 선택적으로 다른 첨가제와 함께 혼합하여 안료 페이스트를 형성한다. 이 분야에 공지된 표준 안료는 어느 것이나 이들 안료를 바람직한 저온 플래시 및 신속건조 특성에 영향없이 제조할 수 있는 한 본 발명의 수지와 함께 사용할 수 있다. 염료제 또는 안료의 특수예로서 무기 또는 유기의 예를 들면 그라피트, 카본블랙, 아연 크로메이트, 스트론튬 크로메이트, 바륨 크로메이트, 연크로메이트, 연 시아나이드, 티타늄 디옥사이드, 아연 옥사이드, 카드뮴 설파이드, 철 옥사이드, 알미늄 박편, 운모박편, 아연 설파이드, 프탈로 시아닌 복합체, 나프톨레드, 퀸아크리돈 및 할로겐화티오인디고 안료를 들 수 있다.

바람직한 금속안료는 바람직하게는 알미늄 금속박편과 혼합된 금속분말이다. 바람직한 알미늄 박편 안료는 실베르린 코포레이티드(Silberline corp, Lansford, Pennsylvania) 또는 에가트 웨크(Echkar Werke, Guenterstahl, West Germany)로부터 입수할 수 있다. 알미늄 박편 안료는 향상된 금속 베니어를 갖는 코팅을 제공한다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 있어서는, 포스페이트 에스테르로 안정화된 표준등급 알미늄을 사용한다. 또한 다른 금속 박편 안료의 예로서 은(Ag)을 사용할 수도 있으나, 이것은 대개 비용이 엄청나게 비싸고 외관이 열세하다. 또한 금속안료는 비금속 안료와 혼합할 수도 있으나, 이것은 바람직한 금속 효과를 감소시키지 않도록 주의깊에 선택해야 한다.

베이스코트에 사용되는 수지는 탈이온수에 분산시킨다. 탈이온수의 전도도는 알미늄과 물의 반응에 의한 가스발생을 방지하기 위해 $13\mu\text{Q}^{-1}$ 미만, 가장 바람직하게는 약 $5\mu\text{Q}^{-1}$ 미만인 것이 바람직하다. 또한 탈이온수는 수도물에 자연발생하는 염을 피하기 위하여 선택한다. 또한 다른 용매를 탈이온수와 함께 사용할 수도 있다. 특히 바람직한 용매는 부틸 셀로솔브(Butyl CellosolveTM)로서, 이것은 베이스코트 조성물에 안료가 혼합, 제조 및 분산되는 것을 조장한다. 또한 다른 용매 예를 들면, 저비점의 모노- 및 폴리히드릭 알콜, 에테르, 에스테르, 케톤 및 다른 유기물을 사용할 수 있다. 베이스코트 조성물의 약 80%까지를 구성하는, 바람직하게는 베이스코트 조성물(물 포함)의 약 10중량% 내지 20중량%를 구성하는 유기용매는 최종 베이스코트 조성물에서 각 성분의 분산성(가소성) 및 이의 저휘발성이 충진되도록 선택해야 한다.

또한, 바람직하게는 유동성 조절제를 베이스코트 조성에 혼합한다. 유동성 조절제는 최종 조성물의 점도를 조절하며, 베이스코트를 자동차 차체와 같은 수직 표면상에 스프레이한 후의 새김 또는 러닝을 방지하는 양을 혼합한다. 유동성 조절제를 혼합한 직접적인 효과는 유동성 조절, 차체 및 스프레이성을 부여하는 것이다. 유동성 조절제를 첨가하는 다른 유용한 효과는 금속박편 안료의 플립효과를 증진하고, 두꺼운 코팅막을 용착하며, 기판의 완전한 피복도를 성취하는 것이다. 또한, 이들 첨가제를 함유하는 스프레이 코팅을 하면 최종코팅된 기판상에서 금속파편 안료가 보다 나은 배향을 나타낸다. 본 발명의 실시형태에서 사용된 유동성 조절제는 퓨움 실리카 화합물 및 벤토나이트 점도를 포함한다. 바람직한 퓨움 실리카 화합물은 예를 들면 에어로실 R972(Aerosil R972 ; Degussa Corporation, Frankfurt, West Germany로부터 입수 가능)와 같은 소수성 실리카 화합물이다. 베이스코트 조성물에 사용할 수 있는 바람직한 다른 유동성 조절제는 합성 냉트륨 리튬 마그네슘 실리케이트 헥토라이트 점도이다. 상기 점도의 일례를 들면, 라포니트 RD(Laponite RD; Laporte, Inc., Saddlebrook, New Jersey로부터 입수 가능)이다. 바람직한 실시형태에서는 유동성 조절제를 혼합한다. 유동성 조절제가 포함되는 경우 일반적으로는, 베이스코트 조성물의 약 0.1 내지 약 20중량%를 구성하고, 바람직하게는 최종 베이스코트 조성물의 약 1 내지 약 5중량%를 구성한다.

일반적으로, 유동성 조절제의 입도는 이들 수지의 전체적인 요변성에 작용한다. 본 발명의 실시형태에서는 유동성 조절제를 재료에 혼탁시킨다. 유동성 조절제는 혼탁되어 적어도 부분적으로는, 쿨롱 또는 정전기적 상호작용을 통해 작용한다고 할 수 있다.

일반적으로, 입도는 0.1미크론 이하에서 약 200미크론 이상이 될 수 있다. 입도는 부분적으로 유동성을 증진시키도록 적용할 수 있다. 적당한 상황에서는 입도 약 0.01 내지 10미크론도 가능하다.

바람직한 베이스코트 조성물은 기본적 수지 또는 주 비히를 수지 및 그라인드 수지 외에, 또한 분자체 폴리에스테르 수지로 된 수지 비히를 적어도 약 5중량%로 구성된다. 분자체 폴리에스테르는 도포성 및 물리적 특성(향상된 가교결합밀도에 기인함)을 증진시키기 위해 첨가한다. 일반적으로, 분자체 폴리에스테르는 폴리에스테르 성분과 같은 성분으로부터 생성되며, 장쇄 및 단쇄 카르복실산 성분에 부가하여 소량의 3작용산 또는 산무수물을 사용한다. 따라서, 분자체 폴리에스테르의 카르복실산 성분은 장쇄 지방산, 바람직하게는 탄소수 36의 이합체 지방산 적어도 50중량% 및 이소프탈산과 같은 디카르복실산과 트리멜리트산 무수물과 같은 3작용 카르복실산 소량의 조합체 50중량% 이하로 구성한다. 바람직한 실시형태에 있어서, 분자체 폴리에스테르는 이합체 지방산, 이소프탈산 및 1, 6-헥산디올로부터 합성한다. 트리멜리트산 무수물을 소량, 약 5 내지 약 20%를 폴리에스테르화 반응에 첨가하여 폴리에스테르를 분지시킨다. 분자체 폴리에스테르는 최종 산가 10 내지 50, 바람직하게는 20 내지 40이 되도록 한다. 일반적으로, 분자체 폴리에스테르는 수지 비히를 약 20%로 구성되지만 색상에 따라 더 낮아질 수도 있다.

사용한 첨가제는 어느 것이나, 예를 들면 표면 활성제, 충전제, 안정화제, 습윤제, 분산제, 점착성 증진제 등은 베이스코트 조성에 혼합될 수 있다. 선행기술에 잘 알려진 첨가제이더라도, 사용량은 코팅 및 신속건조 특성에의 악영향을 피하도록 주의깊에 조절해야 한다.

본 발명의 베이스코트 조성물의 제조에 있어서, 각 성분의 첨가순서는 종종 매우 중요하다. 일반적으로 용매중의 가교결합제는 용액중의 유동성 조절제에 첨가하고, 충분히 혼합한다. 그후, 주 비히를 수지 분산액(아민으로 중화됨)을 교반하여 유동성 조절 용액에 첨가한다. 필요하다면, 부틸 셀로

솔브™ 중의 알미늄 금속박편 및/또는 운모입자(알미늄 금속 베니어가 바람직하지 않은 경우에는 운모입자를 단독으로 사용)의 슬러리는 분지쇄 폴리에스테르 수지 및 디메틸에탄올아민의 사전 혼합된 슬러리와 혼합한다. 다음에, 상기 알미늄 혼합물을 수지 비히클, 가교결합제 및 유동성 조절제를 함유하는 슬러리와 교반한다. 다음에 폴리우레탄 수지, 안료, 충전제, 안정화제, 가소제 및 다른 첨가제로 구성된 안료 페이스트를 상기 최종 혼합물과 교반하여 혼합한다. 안료 페이스트 입자는 사용전에 샌드밀, 아트리터 또는 다른 통상의 밀링장치로 제조한다.

안료 페이스트는 아미노플라스틱 수지를 안료 페이스트에 첨가되는 총 폴리우레탄 수지의 약 1/4과 혼합하여 제조할 수 있다. 안료를 상기 슬러리에 약 1/2시간 교반하여 첨가한다. 다음에 폴리우레탄 수지의 나머지를 첨가하고, 최종 페이스트를 다시 1/2시간 혼합한다. 페이스트의 pH 및 점도를 측정하고, 모든 조정은 탈이온수 및/또는 3급 아민을 첨가하여 실시한다. 바인더에 대한 안료의 중량비는 대개 0.15 내지 5.0범위이다. 안료량은 안료와 바인더 총 중량의 6 내지 60% 범위이다. 또한, 제조된 도포전의 페이스트를 제조하는 다른 공자된 방법을 사용할 수 있다.

최종 베이스코트 조성은 예를 들어, N-에틸모르폴린과 같은 3급 아민을 사용하여 pH 7.6 내지 7.80이 되도록 조정한다. 점도는 탈이온수를 사용하여 조정할 수 있다. 최종 베이스코트 조성은 하기 성분의 지시된 중량비로 구성한다.

표 1

성 분	함량(최종 베이스코트 조성 고형분의 중량%)
폴리우레탄 수지	20~80%
멜라민	5~50%
유동성 조절제	0~20%
분지쇄 폴리에스테르	0~35%
안료	2~65%

상기한 베이스코트 조성물은 예를 들면, 공기 분무기(Binks Model 60 Spray gun ; Binks Manufacturing Corporation, Franklin park, Illinois로부터 입수 가능) 또는 다른 통상적인 스프레이 기구를 사용하여 1회 또는 2회 코팅으로 금속 또는 플라스틱 기판에 적용할 수 있다. 또한 베이스코트 조성물은 정전기적으로 적용할 수도 있다. 베이스코트 조성물은 바람직하게는 50 내지 80psi, 상대습도 50 내지 90%(최적으로는 상대습도 60 내지 80%) 및 온도 70 내지 90°F에서 스프레이하는 것이 바람직하다.

용착후, 베이스코트 조성물은 상대습도 5 내지 40%에서 따뜻한 공기를 송풍하여 온도범위 약 실온 내지 약 140°F에서 30초 내지 약 10분 내에 플래시 건조시킨다. 바람직한 플래시 온도는 약 120°F이고, 바람직하게는 약 1 내지 5분간 수행한다. 따라서, 상기한 플래시 조건에 의해 용매(물과 유기물)의 약 90 내지 95%가 이러한 단시간에 베이스코트로부터 플래시된다.

제1의 베이스코트를 용착한 후, 제2의 베이스코트는 건조(플래시 오프)하지 않고, 제1베이스코트 상에 용착시킬 수 있고, 또는 이와 달리 클리어코트를 플래시 베이스코트 상에 용착시킬 수도 있다. 이 분야에 공지된 많은 클리어코트 조성물을 사용할 수도 있다. 채색되지 않은 또는 다른 투명하게 채색된 공지의 코팅제는 어느 것이나 클리어코트로서 사용하는데 기본적이며 적합하다. 전형적인 투명 코트 조성물을 필름형성수지 30 내지 70% 및 휘발성 유기용매 30 내지 70%를 함유한다.

베이스코트 층 상에 클리어코트를 피복한 후, 이 다층코팅을 하소하여 폴리머릭 비히클을 가교결합시키고, 다층 폴리머릭 조성물로부터 잔류성 수분 및 유기용매 소량을 분리한다. 바람직한 하소법은 온도 150내지 300°F에서 10 내지 60분간 피복기판을 가열하는 것을 포함한다. 하소법은 코팅을 단단하고, 내구성이 필름으로 경화한다.

본 발명은 하기한 몇몇 실시예와 관련지어 좀 더 기술할 것이다.

이들 실시예는 본 발명의 예증으로 나타낸 것이며, 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아니다. 달리 언급이 없는 한, 실시예중의 모든 부 및 퍼센트는 중량으로 나타내었다.

(폴리우레탄 예 1)

폴리우레탄 수지의 제조방법 : 이소프탈산 551.9g(폴리에스테르 수지의 15.8%), 앤플 1010(이화제지방산 : Emery chemical Co.로부터 입수 가능) 1923g(54.9%) 및 1, 6-헥산디올 1025.1g(29.3%)와 툴루엔 100g를 반응용기(분류킬럼을 갖는 플라스크)에 채워 폴리에스테르 폴리울 수지를 제조하였다. 부가 툴루엔을 첨가하여 기구를 가득 채울 수도 있다. 혼합물을 질소암하에 가열하고 축합생성물인 물을 제거하였다. 상기 가열 동안에 물 235.7g이 증류분리되었다. 약 200°C에서 산기가 8 이하가 될 때까지 가열을 계속하였다. 다음에 200°C에서 남아 있는 툴루엔을 진공하에 제거하여 폴리우레탄 수지용 폴리에스테르 수지를 생성하였다.

이 때에, 상기 합성된 폴리에스테르 수지 697.9g, 디메틸올프로피온산 43.0g, 네오펜틸 글리콜 16.1g, 이소포론 디이소시아네이트 243.0g 및 메틸 이소부틸 케톤 300g를 상기 반응기에 채우고 이소시아네이트 일정치가 수득될 때까지 환류가열하였다(약 128°C). 다음에 트리메틸올프로판 36.8g을 반응기에 첨가하고 배치를 부가적으로 1시간 더 환류시켰다. 이때에, 질소 제거는 멈추고, 배치는 95°C로 냉각한다. 다음에, 디메틸에탄올아민 28.6g 및 물 100lbs를 일부의 물을 세정에 사용하여 첨가하였다. 다음에 배치를 균질화될 때까지 방치하고(약 5분간), 물 2048.71g을 격렬한 교반하에 20

분에 걸쳐 첨가하였다.

혼합물 첨가가 끝나면 격렬한 교반과 고온으로 가열 증류하여 물 및 메틸 이소부틸 케톤을 제거하였다. 다음에 물을 배치에 회수하고, 증류분리한 메틸 이소부틸 케톤 약 300g을 버렸다. n-부탄을 238g을 첨가하고, 배치를 80°C에서 30분간 놓아두었다. 다음에 배치를 분리하고, 10미크론 필터를 통해 여과시켜 본 발명의 베이스코트 조성물용 폴리에스테르-우레탄 비히클을 수득하였다. 최종 분산액은 고형분 함량 30%이고, 가드너 점도(Gardner viscosity)는 Z2이었다.

(폴리우레탄 분산액 2)

폴리에스테르 수지의 제조방법 ; 아디프산 1995g, 이합체산 1995g 및 1, 6-헥산디올 2450g과 툴루엔 136g을 반응용기에 채웠다. 혼합물을 질소압하 209°C로 가열하여 산가가 8 이하가 될 때까지 물을 제거하였다. 남아 있는 툴루엔은 진공하에서 제거하여 고형분 함량 98% 이상의 폴리에스테르 수지를 생성하였다.

폴리우레탄 분산액의 제조방법 :

상기 폴리에스테르 857.4g을 네오펜틸 글리콜 14.6g, 디메틸올프로피온산 53.1g, 이소포론 디이소시아네이트 306.5g, 메틸 에틸 케톤 97.1g 및 메틸 아밀 케톤 235.0g과 혼합하고, 이소시아네이트 일정치가 수득될 때까지 환류시켰다.

이때에 디에탄올아민 24.8g을 첨가하고, 혼합물을 30분간 방치하였다. 디메틸에탄올아민 24.8g 및 탈이온수 116.8g과 이소프로필 알콜 118.2g를 첨가하고, 15분간 혼합시켰다. 다음에 탈이온수 3123.2g를 격렬하게 교반하면서 20분에 걸쳐 첨가하였다. 최종 분산액은 고형분 함량 26%이었고, 적합한 가드너 점도를 갖았다.

(폴리우레탄 분산액 3)

폴리에스테르의 제조방법 ; 이합체산 770g, 1, 6-헥산디올 230g 및 툴루엔 25g을 채우고, 최종 혼합물을 200°C로 가열하였다. 산가가 10 이하로 될 때까지 물을 제거하면서 가열을 계속하였다. 다음에 남아 있는 툴루엔은 진공하에서 제거하였다.

폴리우레탄 ; 상기 폴리에스테르 700g, 네오펜틸 글리콜 12.6g, 디메틸올프로피온산 43g, 이소포론 디이소시아네이트 244g, 메틸 에틸 케톤 77.8g 및 메틸 아밀 케톤 195.3g을 폴리우레탄 분산액 2의 방법을 사용하여 반응시켰다. 최종 분산액은 고형분 함량 26%이었고, 가드너 점도는 Z1이었다.

분지 폴리에스테르 1 ; 이합체산 259g, 1, 6-헥산디올 2564g 및 이소프탈산 744g을 채우고, 혼합물을 교반하면서 질소압하 195°C로 산가가 10 이하가 될 때까지 가열하였다. 다음에 혼합물을 150°C로 냉각하고, 트리멜리트산 무수물을 1000g을 서서히 첨가하고, 산가가 30 내지 32로 될 때까지 환류시켰다. 150°C 이하로 냉각한 후, 부틸 셀로솔브™ 729g 및 n-부탄을 1459g을 첨가하였다. 최종 폴리에스테르는 고형분 함량 70%이고, 가드너 점도는 U-V이었다.

분지 폴리에스테르 2 ; 이합체산 1230g, 1, 6-헥산디올 769.5g을 채우고, 교반하면서 질소압하 195°C로 가열한다. 산가가 10 이하가 될 때까지 가열을 계속하였다. 다음에 혼합물을 150°C로 냉각하고, 트리멜리트산무수물을 420.1g을 서서히 첨가하고, 산가가 30 이하가 될 때까지 가열하였다. 다음에 부틸 글리콜 335g 및 n-부탄을 670g을 교반하면서 첨가하였다. 최종 폴리에스테르 용액은 고형분 함량 70%이고, 가드너 점도는 Z1이었다.

분지 폴리에스테르 3 ; 1, 6-헥산디올 868.7g, 이합체산 1346.2g 및 이소프탈산 386g을 산가가 8 이하가 될 때까지 195°C에서 가열하였다.

다음에 트리멜리트산 무수물을 206.6g을 교반하에 서서히 첨가하고, 산가가 30 이하로 될 때까지 가열을 계속하였다. 다음에 n-부탄을 부틸글리콜 2 : 1 혼합물을 고형분 함량 70%가 될 때까지 첨가하였다. 최종 분지 폴리에스테르 수지의 가드너 점도는 U이었다.

(코팅제의 제조방법)

코팅제의 조성을 표 2에 나타내었고, 여기에서 숫자는 중량부를 나타낸다. 이하 표 2의 성분에 관하여 설명한다.

농축제 1 ; 에어로실 R 972 페이스트(Degussa)

물, 유기용매 혼합물 중에 11%의 농도로 적합한 폴리우레탄 그라인드 수지 및 멜라민과 샌드밀된 소수성 퓨ーム 실리카.

농축제 2 ; 합성 나트륨 리튬 마그네슘 실리케이트 헥토라이트 점토 라포니트 RD 페이스트(Laporte), 탈이온수 중에 2% 농도, 페이스트는 수중에서 1시간 코울레스 블레이드(Cowles blade)와 교반하여 제조한다.

농축제 3 ; 탈이온수 중에 3% 농도의 라포니트 RD 페이스트.

농축제 2와 동일하게 제조함.

티타늄 디옥사이드 안료 페이스트 : 적합한 폴리우레탄 그라인드 수지 및 멜라민과 함께 샌드밀된 듀퐁 R-960 티타늄 디옥사이드 41% 농도.

멜라민 수지 ; 시판 메탄올 에테르화 멜라민/포름알데히드 수지로, n-부탄을 중 고형분 함량 90중량 %.

알미늄 안료 I ; 4.5% 버코펫 40(Vircopet 40, Albright Wilson, Richmond, Va.)으로부터 입수 가능

한 포스페이트 에스테르)으로 전처리한 실베르린 SS-5251AR(SilberLineSS-5251AR).

알미늄 안료 II ; 에카트 웨카제 스타파 히드롤락 WH-R607.

알미늄 안료 III ; 에카트 웨크제 스타파 히드롤락 WH-8487.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
농축제 2	40	37		37	38				
농축제 3			25				13	13	
멜라민 수지	4	4	4	4	8	7	4	1	2
부틸 셀로솔브	1	1	1	1	1	2			1
폴리우레탄 1(30% NV)	40			40				18	
폴리우레탄 2(26%)		44			42		38	17	
폴리우레탄 3(26%)			44			38			
알미늄 I (54% NV)		6			6		6	6	
알미늄 II (65% NV)			5						

(실시예 1 내지 4)

멜라민 수지 및 부틸 셀로솔브를 미리 혼합하고, 교반하면서 농축제에 첨가하였다. 다음에 폴리우레탄 분산액을 교반하면서 상기 혼합물에 첨가하였다. 먼저, 알미늄 안료 및 부틸 셀로솔브를 혼합하고, 폴리에스테르 수지를 첨가한 후, 최종적으로 5% DMEA 용액을 사용하여 상기 슬러리를 미리 중화시켜 알미늄 슬러리를 제조하였다. 다음에 알미늄 슬러리를 교반하면서 폴리우레탄/농축제/멜라민 혼합물에 첨가한다.

(실시예 5)

멜라민 수지 및 부틸 셀로솔브™의 반을 미리 혼합하고, 교반하면서 농축제를 첨가하였다. 다음에 폴리우레탄 분산액을 첨가하였다. 따로 알미늄 안료, 남아 있는 부틸 셀로솔브™ 및 멜라민 수지를 혼합하여 알미늄 슬러리를 제조하였다. 다음에 교반하면서 알미늄 슬러리를 도료의 나머지에 첨가하였다. 다음에 수중의 5% 디메틸에탄올아민을 사용하여 pH를 조정하였다.

(실시예 6)

알미늄 안료, 멜라민 수지 및 부틸 셀로솔브를 사용하여 교반하면서 알미늄 슬러리를 제조하였다. 폴리우레탄 분산액을 알미늄 슬러리에 첨가하였다. 다음에 교반하면서 농축제를 첨가하였다. 5% DMEA를 사용하여 pH를 조정하고, 탈이온수를 사용하여 정도를 조정하였다.

(실시예 7)

폴리우레탄 분산액, 멜라민 수지 및 부틸 셀로솔브를 교반하면서 혼합하였다. 실시예 1 내지 5에서 와 같이 알미늄 슬러리를 제조하고, 교반하면서 처음의 혼합물에 첨가하였다. 교반하면서 농축제를 첨가하였다. 탈이온수를 사용하여 정도를 조정하였다.

(실시예 8 및 9)

멜라민 수지 및 부틸 셀로솔브를 미리 혼합하고, 교반하면서 농축제 3에 첨가하였다. 다음에 교반하면서 폴리우레탄 분산액을 첨가하였다. 실시예 8에서는 5% DMEA를 사용하여 폴리에스테르 수지를 미리 중화시키고, 다음에 교반하면서 첨가하였다. 농축제 1(R972 페이스트)을 첨가한 다음, 티타늄 디옥사이드 페이스트를 교반하면서 첨가하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a)(i) 두 개 이상의 히드록실 그룹을 함유하는 알코올과 카르복실산 성분의 반응 혼합물을 포함하여 구성되는 폴리에스테르 성분으로서, 상기한 카르복실산 성분이 탄소수 18 내지 60을 갖는 하나 이상의 장쇄 카르복실산 약 50중량% 이상과, 하나 이상의 단쇄 디카르복실산 최대 약 50%를 포함하여 구성되는 폴리에스테르 성분 ; (ii) 하나 이상의 활성 수소와 하나 이상의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성의 화합물 ; (iii) 히드록실, 설프히드릴, 1급 아민 및 2급 아민으로 이루어진 그룹에서 선택된 2 이상의 활성 수소를 가지며, 그 중 하나의 활성 수소는 상기 1급 아민에 의하여 제공되는 화합물 ; 및 (iv) 폴리이소시아네이트의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 음이온성 폴리우레탄 수지를, 베이스코트 조성물의 최종 고형분 함량 기준으로 약 20 내지 80중량% ;

(b) 아미노플라스틱 가교결합제 약 5 내지 50중량% ;

(c)(i)(1) 탄소수 18 내지 60을 갖는 화합물을 함유하는 하나 이상의 장쇄 카르복실산 50중량% 이상과, 하나 이상의 단쇄 디카르복실산 50중량% 이하를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분, 및 (2) 작용기가 평균 2개 이상인 알코올 성분의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 폴리에스테르 성분 ; 및

(ii) 3개 이상의 카르복실산 그룹을 갖는 다작용성 카르복실산 또는 산무수율 2 내지 25중량%의 반

응생성물을 포함하여 구성되는 촉매 폴리에스테르 수지 5 내지 약 35중량% ; 및

(d)(i) 안료를, 안료 함유 그라인드 수지를 기준으로 하여, 약 6 내지 약 60중량% ;

(ii)(1) 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 50중량% 이상과 단쇄 디카르복실산 최대 50중량%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분과 2개 이상의 히드록실기를 갖는 알코올의 반응으로 제조되는 폴리에스테르 수지 성분 ; 및 (2) 하나 이상의 활성 수소 및 아민으로 중화된 하나 이상의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물, 2개 이상의 활성 수소 그룹을 갖는 하나 이상의 화합물 및 폴리이소시아네이트의 혼합물의 반응으로 제조되는 폴리우레탄 수지를, 안료 함유 그라인드 수지를 기준으로 하여, 약 20 내지 약 75중량% ; 및

(iii)아미노플라스틱 가교결합제를, 안료 함유 그라인드 수지를 기준으로 하여, 약 20 내지 약 60중량% 포함하여 구성되는 안료 함유 그라인드 수지 약 2 내지 75중량%를 포함하여 구성되는 금속 또는 플라스틱에의 용착용 베이스코트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분(a)의 폴리우레탄 수지에 함유되는 장쇄 카르복실산이 C₃₆ 이합체 지방산을 포함하여 구성되는 것임을 특징으로 하는 베이스코트 조성을.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 성분(d)(ii)(2)의 다작용성 화합물이 트리멜리트산 무수물임을 특징으로 하는 베이스코트 조성을.

청구항 4

(a)(i)(1) 탄소수 18 내지 60을 갖는 하나 이상의 장쇄 카르복실산 50중량% 이상과 단쇄 디카르복실산 최대 약 50중량%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분과 두 개 이상의 히드록실 그룹을 갖는 알코올의 반응으로 제조되는 폴리에스테르 수지 성분 ; 및 (2) 하나 이상의 활성 수소 그룹 및 아민으로 중화된 하나 이상의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물 및 폴리이소시아네이트의 혼합물의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 음이온 폴리우레탄 조성을 ;

(ii) 가교결합제 ;

(iii)(1)(A) 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 50중량% 이상, 단쇄 디카르복실산 50중량% 이하를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분 ; 및 (B) 알코올 작용기를 평균 2개 이상 함유하는 알코올의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 폴리에스테르 성분과

(2) 3개 이상의 카르복실산 그룹을 갖는 다작용성 카르복실산 또는 산무수물 약 2 내지 25중량% ; 의 반응 생성물을 포함하여 이루어지는 촉쇄 폴리에스테르 수지 ;

(iv) 안료를 포함하여 이루어지는 하나 이상의 수용성 베이스코트 조성물 ; 및

(b) 상기 베이스코트 조성을 오버코팅하기 위한 클리어 톱코트 조성을 포함하여 구성되는 다층 페인트 조성을.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 성분(a)(i)(1)의 장쇄 카르복실산이 C₃₆ 이합체 지방산임을 특징으로 하는 다층 페인트 조성을.

청구항 6

(A)(1) 탄소수 18 내지 60을 갖는 하나 이상의 장쇄 카르복실산 50중량% 이상과, 단쇄 디카르복실산 최대 약 50중량%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분과 두 개 이상의 히드록실 그룹을 갖는 알코올의 반응으로 제조되는 폴리에스테르 수지 ; 및 (2) 하나 이상의 활성 수소 작용기 및 아민으로 중화된 하나 이상의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물, 2 이상의 활성 수소 그룹을 갖는 하나 이상의 화합물 및 폴리이소시아네이트의 혼합물을 포함하여 구성되는 음이온성 폴리우레탄 수지 ,

(B) 가교결합제, 및

(C) 유동성 조절제를 포함하여 구성되는 다층코팅에 사용되는 수용성 베이스코트 조성을 ;

(a) 용액 중의 상기 가교결합제를 용액 중의 상기 유동성 조절제에 가하고 완전히 혼합하는 단계 ; 및

(b) 상기 음이온성 폴리우레тан 수지의 수용성 분산물을 교반하면서 가하고, 완전히 혼합하는 단계의 순차적인 단계로 제조하는 방법.

청구항 7

(a)(i)(1) 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 50중량%와 단쇄 디카르복실산 최대 약 50중량%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분과 두 개 이상의 히드록실 그룹을 갖는 알코올의 반응으로 제조되는 폴리에스테르 수지 성분 ; 및 (2) 하나 이상의 활성 수소 작용기 및 아민으로 중화된 하나 이상의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성 화합물, 2개 이상의 활성 수소 그룹을 갖는 하나 이상의 화합물 및 폴리이소시아네이트의 혼합물의 반응 생성물로부터 얻어지는 폴리우레탄 수지 ;

(ii) 가교결합제 ;

(iii) 유동성 조절제 ; 및

(iv)(1)(A) 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 50중량% 이상, 단쇄 디카르복실산 약 50중량% 이하, 3개 이상의 카르복실산 그룹을 가지는 다작용성 카르복실산 약 2 내지 25중량%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분 ; 및 (B) 작용기를 평균 2개 이상 함유하는 알코올 성분의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 폴리에스테르 성분 ; 및

(2) 3개 이상의 카르복실산 그룹을 갖는 다작용성 카르복실산 약 2 내지 25중량% ; 의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 기형성된 측쇄 폴리에스테르 수지를 포함하여 구성되는 수용성 베이스코트 조성물을 프라임된 기판에 한 층 이상 적용하는 단계 ;

(b) 상기 베이스코트를 플래시 건조하는 단계 ;

(c) 상기 베이스코트 상에 클리어 톱코트를 한 층 이상 적용하는 단계 ; 및

(d) 상기 베이스코트 및 톱코트를 딱딱한 내구성 막으로 경화시키는 단계를 포함하여 구성되는 자동차 기판의 다층코팅 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 성분(a)(i)(1)의 장쇄 카르복실산이 C₃₆ 이합체 지방산임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

(a)(i) 두 개 이상의 하드록실 그룹을 함유하는 알코올 및, 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 약 50중량% 이상과 단쇄 디카르복실산 최대 약 50%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분을 가지는 폴리에스테르 성분 ; (ii) 하나 이상의 활성 수소 작용기와 하나 이상의 카르복실산 작용기를 갖는 다작용성의 화합물 ;(iii) 2 이상의 활성 수소 그룹을 갖는 화합물 ; (iv) 폴리이소시아네이트 ; 및 (v) 유리카르복실산 그룹을 중화하기 위한 아민 함유 화합물의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 음이온성 폴리우레탄 수지를, 베이스코트 조성물의 최종 고형분 함량 기준으로 약 20 내지 80중량% ;

(b) 아미노플라스틱 가교결합제 약 5 내지 약 50중량% ;

(c) 퓨ーム 실리카 화합물, 벤토나이트 점토 및 헥토라이트 점토로 구성된 그룹에서 선택된 유동성 조절제 약 0.1 내지 약 25중량%

(d)(i) 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 50중량% 이상과, 단쇄 디카르복실산 48중량% 이하 및 3개 이상의 카르복실산 그룹을 가지는 다작용성 카르복실산 또는 산무수물 2 내지 25중량%를 포함하여 구성되는 카르복실산 성분 ; 및 (ii) 작용기가 평균 2개 이상인 알코올 성분의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 측쇄 폴리에스테르 수지 약 0 내지 약 35중량% ; 및

(e) 안료 약 2 내지 약 75중량%를 포함하여 구성되는 하나 이상의 수용성 베이스코트 조성물로 코팅된 기판으로서, 상기 베이스코트 조성물은 클리어 톱코팅으로 코팅되기 전에 플래시 건조되고, 상기 베이스코트 조성물 및 상기 톱코팅은 딱딱한 내구성 막으로 경화되어 있는, 다층 코팅된 금속 또는 플라스틱 기판.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 성분(a)(i)(1)의 장쇄 카르복실산이 C₃₆ 이합체 지방산임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 유동성 조절제를 더욱 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 베이스코트 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유동성 조절제가 헥토라이트 점토임을 특징으로 하는 베이스코트 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 유동성 조절제를 약 2 내지 약 25중량% 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 베이스코트 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 유동성 조절제가 퓨ーム 실리카 화합물, 벤토나이트 점토 및 헥토라이트 점토로 구성되는 그룹에서 선택된 것임을 특징으로 하는 베이스코트 조성물.

청구항 15

제6항에 있어서,

(c)(i) 운모 입자의 슬러리 및

(ii) 기형성된 측쇄 폴리에스테르 수지 분산물로서, 상기 폴리에스테르 수지가

(1)(A) 탄소수 18 내지 60을 갖는 장쇄 카르복실산 50중량% 이상, 단쇄 디카르복실산 50중량% 이하, 3개 이상의 카르복실산 그룹을 가지는 다작용성 카르복실산 약 2 내지 25중량%를 포함하여 구성되는

카르복실산 성분 ; 및 (B) 작용기를 평균 2개 이상 함유하는 알코올 성분의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 폴리에스테르 성분 화합물 ; 및

(2) 3개 이상의 카르복실산 그룹을 갖는 다작용성 카르복실산 약 2 내지 25중량%의 반응 생성물을 포함하여 구성되는 폴리에스테르 분산물을 포함하여 구성되는 사전 혼합 슬러리를 교반하면서 가하여, 완전히 혼합하는 순차적인 단계를 더욱 포함하여 구성되는 방법 .

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 성분(i)의 슬러리가 알루미늄 금속 박편을 더욱 포함하여 구성되는 것임을 특징으로 하는 방법 .