(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6] C09D 5/02 C08K 5/11		(45) 공고일자	2000년01월15일
		(11) 등록번호	10-0240908
		(24) 등록일자	1999년10월30일
(21) 출원번호	10-1995-0700759	(65) 공개번호	특1995-0703031
(22) 출원일자	1995년02월27일	(43) 공개일자	1995년08월23일
번역문제출일자	1995년02월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/07536	(87) 국제공개번호	WO 94/05733
(86) 국제출원일자	1993년08월11일	(87) 국제공개일자	1994년03월17일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 핀랜드		
	국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권주장	7/938912 1992년08월31일 미국(US)		

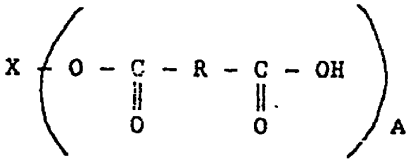
(73) 특허권자 피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드 리타 버어그스트롬
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자 탈잔,데니스
미합중국오하이오44039엔.릿지빌아담스애비뉴33942
풀,제임스에드워드
미합중국펜실바니아15044깁소니아알디#2박스376스테이트로드
하트만,마비스에드가
미합중국펜실바니아15238피츠버그로린스런로드144
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 유호일

(54) 개선된금속성안료배향을갖는수성코팅조성물

요약

수성 코팅 조성물은 수성 매질중에 중합체성 필름 형성 수지, 및 상기 조성물의 수지 고형물을 기준으로 약 1 내지 약 40중량%의 하기 일반식의 올리고머성 에스테르를 함유한다;



상기식에서,

X 는 산 또는 무수물과 반응후의 폴리올의 잔기이고,

R은 산 또는 무수물과 관련된 유기 잔기이고,

A 는 약 2이상의 평균값을 갖는다.

상기 수성 코딩 조성물은 탁월한 얼룩 저항성을 나타내고, 우수한 플로프를 가지며, 상대 습도 변동에 대한 민감성이 감소되었기 때문에 자동차 하도막 용도를 위한 착색된 금속성 코팅 조성물로서 특히 유리하다.

명세서

[발명의 명칭]

개선된 금속성 안료 배향을 갖는 수성 코팅 조성물

[발명의 배경]

본 발명은 수성 코팅 조성물, 상기 조성물을 사용한 다층 코틴된 제품의 제조 방법, 및 생성된 코티오딘 제품에 관한 것이다.

광택성 외관을 제공하는 코팅이 요구되는 자동차와 같은 기재의 코팅에 잇어서, 상기 목적하는 효과를 얻기 위해 상기 기재에 다수개의 코팅 층을 제공함은 잘 이지되어 있다. 따라서, 전형적으로 착색된 코팅 조성물을 먼저 기재에 도포한 다음 투명한 상도막을 도포한다. 투명한 이란 등명한 코팅을 의미하는 것으로, 안료를 함유하지 않거나 또는 단지 투명한 안료를 함유하는 코팅을 의미한다. 이러한 코팅 시스템을

흔히 "클리어-오버-컬러(clear-over-color)" 또는 "컬러 플러스 클리어(color plus clear)"라 칭한다.

일반적으로 알루미늄 박편과 같은 금속성 안료를 함유하는 자동차 코팅제를 사용하여 특징적으로 요구되는 광택성 외관을 얻는다. 상기와 같은 금속성 코팅 조성물의 바람직한 외고나을 얻기 위해서 상기 금속성을 안료를 코팅된 표면에 대해 평행하게 배향시키는 것이 매우 중요하다. 이러한 방식의 안료의 배열은 특히, 코팅의 "플로프(flop)"에 대해서 가장 바람직한 외관을 제공한다. "플로핀"란 시각의 변화, 즉 90 내지 180의 시각변화에 따른 금속성 알루미늄 박편의 광도 또는 밝기의 가시적인 변화를 의미한다. 밝은 색에 어두운색까지의 외관을 가시적인 변화가 클수록 상기 플로프는 우수해진다. 상기 플로프는 자동차의 선 및 곡선을 강조하며; 따라서 코팅 외관을 얻는데 매우 중요하다. 또한 금속성 안료를 기재 표면을 가로질로 균일하게 배향시키는 것이 매우 중요한데, 그렇지 않으면 밝은색과 어두운색의 얼룩진 부분이 뚜렷해 질 것이다. 이러한 상태는 통상 얼룩으로 알려져 있다.

과거 수년에 걸쳐 자동차 산업의 동향은 도색 과정중에 방출되는 휘발성 용매에 의해 야기된 대기 오염을 감소시키는 것이었다. 상기 방출을 억제시키는 한가지 접근 방법으로 "컬러 플러스 클리어" 시스테에서 착색된 색조 코팅제로서 수성 코팅 조성물을 사용하였다.

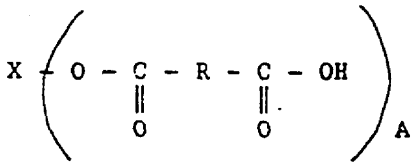
그러나, 수성 코팅 조성물은 수반되는 단점이 없지 않았다.

예를들어 상기 코팅은 종종 탁월한 필름 특성이 수득되는 적용창이 좁다. 즉, 상기는 광범위한 상대 습도에 걸쳐 용매 발포가 없는 평활한 필름을 얻기 어렵다. 또한, 높은 습도에서, 상기 필름의 얼룩이 빈번히 관찰된다.

따라서, 얼룩 및 발포에 탁월한 저항성을 갖고, 우수한 플로프를 가지며, 또한 상대 습도의 변동에 대해 민감성이 감소된 수성 코팅 조성물을 갖는 것이 바람직하다.

[발명의 개요]

본발명에 따라, 수성 매질중에 분산된 중합체성 필름 형성 수지를 함유하는 수성 코팅 조성물의 수지 고형물을 기준으로 약 1 내지 약 40중량의 하기 일반식의 올리고머성 에스텔를 함유함을 특징으로 하는 상기 수성 코팅 조성물을 제공한다:



상기식에서,

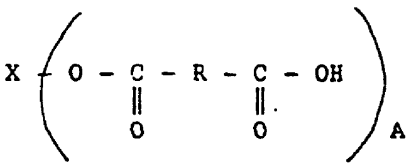
X 는 산 또는 무수물과 반응후의 폴리올의 잔기이고,

R은 산 또는 무수물과 관련된 유기 잔기이고,

A 는 약 2이상의 평균값을 갖는다.

또한 본 발명에 따라,

(I) 수성 매질중에 분산된 중합체 수성 코팅 조성물의 수지 고형물을 기준으로 약 1 내지 약 40중량의 하기 일반식의 올리고머성 에스텔를 함유함을 특징으로 하는 상기 수성 코팅 조성물을 하도막으로서 기재의 표면에 도포하고:



상기식에서,

X 는 산 또는 무수물과 반응후의 폴리올의 잔기이고,

R은 산 또는 무수물과 관련된 유기 잔기이고,

A 는 약 2이상의 평균값을 갖고;

(II) 상기 단계(I)에서 도포된 조성물을 적어도 부분적으로 건조 또는 경화시켜 상기 지개 표면상에 하도막을 형성시키고;

(III)상기 단계(II)의 하도막상에 투명한 필름 형성 조성물을 도포하고;

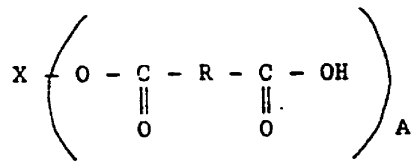
(IV) 상기 단계(III)의 투명한 조성물을 적어도 부분적으로 건조 또는 경화시켜 상기 하도막상에 투명한 상도막을 형성시킴을 포함하는, 기재상에 다층 코팅을 형성시키는 방법을 제공한다.

또한, 상수한 방법에 따라 제조된 코팅된 제품을 제공한다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 수성 코팅 조성물은 필수성분으로서 수성 매질중에 분산된 중합체성 필름 형성 수지 및 올리고머성 에스테르를 함유한다.

하기 일반식의 올리고머성 에스테르는 폴리올과 산 또는 산 무수물간의 반응에 의해 수득될 수 있다:



산 무수물이 사용되는 경우, 상기 산 무수물을 상기 무수물의 개환에 충분한 조건하에서 반응시켜 실질적으로 폴리에스테르화가 발생하지 않으면서 반-에스테를 형성시킨다. 실질적으로 폴리에스테르화가 발생하지 않음은 상기 무수물의 개환으로 생성된 카복실 그룹이 축합 중합을 일으키지 않음을 의미한다. 상기는 10중량 미만, 대개 5중량 미만의 축합 중합체가 형성됨을 의미한다.

한편, 적합한 올리고머성 에스테르는 디카복실산과 폴리올의 반응, 예를들어 아디프산과 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트의 반응으로 수득할 수 있다. 전형적으로, 상기 반응물들을 물의 제거와 함께 축합 중합을 수행하기에 충분한 조건하에서 반응시킨다.

상기 일반식에서, X는 산 또는 무수물과 반응후의 폴리올 잔기이고, R은 산 또는 무수물과 관련된 유기 잔기이고, A는 약 2이상의 평균값을 갖는다. 대개 A는 2이상의 정수이다.

상기 올리고머성 에스테르의 분자량은 중요하지 않은 것으로 여겨진다. 그러나, 상술한 방법으로 수득된 바람직한 에스테르는 대개 저분자량을 갖는다. 상기 상술한 방법으로 수득된 바람직한 에스테르는 대개 저분자량을 갖는다. 상기 올리고머성 에스테르는 일반적으로 5000 미만, 바람직하게 약 350 내지 약 1000의 수평균 분자량을 간느다.

수평균 분자량은 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정한다.

표준물로서 폴리스티렌을 사용하는 수평균 분자량의 측정에 있어서, 워터스 어쏘시에이츠(Waters Associates)겔 투과 크로마토그래프 모델 201을 사용하였다. 6개의 마이크로-스티라겔(micro-Styragel)컬럼을 사용하여ㅓㅆ다. 각 컬럼의 길이는 30cm이고, 내경은 7.8mm이었다. 차동 굴절계를 검출기로서 사용하였고, 상기 컬럼들을 그들의 기공곡선으로서 log에 대한 1차 최소 평방 구획(분자량) 대 용출 부피(ml)를 사용하였다. 사용된 플라스티렌 표준물의 최소 분자량은 3,600이었고, 상기 이상의 보정 곡선은 100까지로 하였다. 상기 일련의, 컬럼의 배제 상한 및 하한은 폴리스티렌 분자량에 대해서 각각 5,000,00 및 100이다. 분자량을 측정할 샘플을 1.0 테트라하이드로푸란 용액으로서 제조하였다. 생성도니 분자량 대 체류 시간의 보정 곡선으로부터 상기 표준물에 대한 분자량을 상기 샘플의 체류 시간에 대해 할당할 수 있다. 상응하는 체류 시간에서 상기 고선의 높이(H)는 컴퓨터로 기록한다. 상기 높이-분자량(M)조합으로부터, 다음과 같이 평균을 계산한다: 수평균 분자량 = $\sum H/\sum H/M$.

이는 기록된 수이다.

특허청구된 발명의 올리고머성 에스테르는 일반적으로 약 100 내지 약 500, 바람직하게 약 150 내지 약 300 범위의 산가를 갖는다.

상기 올리고머성 에스테르는 특허청구된 코팅 조성물에, 상기 조성물의 수지 공형물을 기준으로, 약 1 내지 약 40중량, 바람직하게 약 1 내지 약 25중량 범위의 양으로 존재한다.

상기 올리고머성 에스테르는 산 무수물과 폴리올을 대개 반응 용기에서 함께 혼합함으로써 함께접촉시킬 때 제조될 수 있다. 바람직하게, 상기 반응은 질소와 같은 불활성 대기하에서 고체 성분을 용해시키고/시키거나 반응 혼합물의 점도를 강하시키는 용매의 임의 존재하에서 수행한다. 적합한 용매의 예로는 고비등 물질이 있으며, 예를들어 메틸 아밀 케톤, 디이소부틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤과 같은 케톤 뿐아니라; 디메틸 포름아미드 및 N-메틸-피롤리돈과 같은 다른 유기 용매도 포함된다.

개환 반응 반-에스테르 형성을 위해서, 1,2-디카복실산 무수물을 사용할 수 잇다. 반응 온도는 바람직하게 저온이며, 135 이하, 바람직하게 120 미만이며, 대개 70 내지 135 , 바람직하게 90 내지 120 범위이다.

반응 시간을 주로 반응 온도에 따라 매우 광범위하게 변화시킬 수 있다. 상기 반응 시간은 짧게는 10분에서 길게는 24시간까지 걸릴수 있다.

상기 반응 후에 부틸 알콜과 같은 하이드록실 용매, 및 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르와 같은 글리콜 에테르를 가할 수 있다. 임의로 올리고머성 에스테르를 디메틸에탄올아민 및 트리에틸아민과 같은 아민을 가하여 중화시킬 수 있다.

목적하는 반-에스테르의 최대 전환을 위해서 무수물 대 폴리올상의 하이드록시의 당량비는 약 0.8:1 이상(이때 상기 무수물은 단작용성으로 간주된다)이 바람직하나, 0.8:1 미만의 비도 사용할 수 있다.

목적하는 폴리에스테르의 형성에 사용할 수 잇는 무수물들 중에는 무수물 잔기의 탄소 원자를 제외하고 약 2 내지 30개의 탄소원자를 함유하는 것들이 있다. 예로서, 지환족, 올레핀 및 사이클로올레핀 무수물을 비롯한 지방족 무수물, 및 방향족 무수물이 있다. 치환된 지방족 및 방향족 무수물들도 또한 지방족 및 방향족 무수물의 정의내에 포함되나, 단 상기 치환체들은 무수물의 반응성 또는 생성된 폴리에스테르의 성질에 불리한 영향을 주지않아야 한다. 적합한 치환체의 예로 클로로, 알킬 또는 알콕시가 있다. 무수물의 예로 글루테르산 무수물, 숙신산 무수물, 메틸숙신산 무수물, 도데세닐 숙신산 무수물, 옥타데세

닐숙신산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라 하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 알킬 헥사하이드로 프탈산 무수물, 예를들어 ㅁ네틱헥사하이드로프탈산 무수무르 테트라클로로 프탈산 무수물, 엔도메틸렌 테트라하이드로프탈산 무수물, 클로렌드산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물 및 말렛나 무수물이 있다. 상기 무수물들의 혼합물도 사용할 수 있음은 물론이다. 바람직하게 메틸헥사하이드로프틸산 무수물, 또는 메틸헥사하이드로프탈산 무수물과 헥사하이드로프탈산 무수물의 혼합물을 사용한다.

사용할수 있는 폴리올들중에는 탄소수 약 2내지 20의 폴리올들이 있다. 바람직한 것은 디올, 트리올 및 이들의 혼합물이다. 예로서 탄소수 2 내지 10의 폴리올이 있다. 예를들면 지방족 폴리올, 예를들어 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 글리세롤, 1,2,3-부탄트리올, 1,6-헥쇼ㅏㄴ디올, 네오펜틸 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 트리메틸올프로판, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3,-디올, 펜탄에리쓰리톨 테트롤, 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸 프로피오네이트가 있다. 비스페놀 A 및 비스(하이드록시메틸)크실렌과 같은 방향족 폴리올도 사용할 수 있다. 바람직하게 1,4-사이클로헥산 디메탄올 및 1-(3-하이드록시-2,20디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸 프로피오네이트를 사용한다.

한편으로 증류에 의해 물을 제거하는축합에 의한 에스테르화를 이용하여 디카복실산과 폴리올을 반응시켜 적합한 올리고머성 에스테르를 수득할 수 있다. 반응 온도는 바람직하게 약 120 내지 약 230의 범위이다. 사용할 수 있는 디카복실산들중에는 지방족, 지환족 및 방향족 이산이 있다. 사용할 수 있는 디카복실산의 예로 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 이소프탈산, 테레프탈산, 사이클로헥산디카복실산 및 도데칸디카복실산이 있다.

본 발명에 따른 바람직한 올리고머성 에스테르는 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트와 메틸헥사하이드로프탈산 무수물; 1,4-사이클록헥산 디메탄올과, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물과 헥사하이드로프탈산 무수물의 혼합물; 및 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로필오네이트와 아디프산과의 반응 생성물이다.

수성 매질중에 분산된 중합체성 필름-형성 수지는 바람직하게 중합체성 미립자의 수성 분산액이다. 바람직하게 상기 미립자는 가교결합된다. 미합중국 특허 제 4,403,003호 및 본원에 인용된 참고문헌에 개시된 것들을 비롯한 광범위한 가교결합된 중합체성 미립자 분산액들이 본원에 사용하기에 적합하다. 바람직한 실시태양으로, 상기 미립자는 상기를 기준으로 분자량 300이상의 실질적으로 소수성인 축합 중합체를 30중량이상 포함한다. 상기 실질적으로 소수성인 중합체는 주쇄에 아크릴 또는 비닐 반복 단위가 필수적으로 엊ㅆ다. 바람직하게 상기 미립자는 실질적으로ㅓ 소수성인 중합체를 40중량잇아, 보다 바람직하게 50중량이상 포함한다. 실질적으로 소수성이란 중합체 샘플과 유기 성분 및 물을 혼합시, 대부분의 중합체가 유기상중에 있고, 분리된 수성상이 관찰됨을 의미한다. 적합한 축합 중합체의 예로는 하기 상세히 논의된 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르 및 알키드가 있다.

분자량 300이상의 실질적으로 소수성인 중합체가 경화된 코팅 조성물에 화합적으로 결합시키기에 적합함은 물론이다. 즉, 상기 중합체는 예를들어 코팅 조성물중에 존재할수도 있는 멜라민 포름알데히드 수지, 또는 달리, 또한 사용할수 있는 다른 필름 형성 수지와 같은 가교 결합체와 함께 반응할 수 있는 하이드록시 그룹과 같은 작용기를 함유한다는 의미에서 반응성이다. 바람직하게 상기 중합체는 500이상, 보다 바람직하게 800이상의 분자량을 갖는다. 전형적으로 상기 분자량은 약 300 내지 약 10,000,보다 대개 약 300 내지 약 2,000 범위이다. "아크릴 또는 비닐 반복 단위가 필수적으로 없는 "이란 상기 중합체가 아크릴 레이트, 스티렌등과 같은 전형적인 유리 라디칼 중합성 단량체들로 부터 제조되지 않았으을 의미한다.

상기 언급한 바와 같이, 폴리에스테르, 폴리우렌탄, 알키드 및 폴리에테르 수지가 적합한 실질적으로 소수성인 중합체의 예이다. 상기 폴리에스테르 수지는 오일 또는 지방산 변형이 필수적으로없다. 즉, 알키드 수지가 광범위한 의미로 폴리에스테르 유형의 수지이지만, 이들은 오일 변현된 것이고 따라서 일반적으로 폴리에스테르 수지로서 지칭되지는 않는다. 상기 폴리에스테르로 2종류가 있다. 한가지 유형은 불포화된 다작용산 및 다가 알콜로 부터 유도된 불포화 폴리에스테르이다. 말레산 및 푸마르산이 통상적인 불포화산 성분이나, 트리메틸을 프로판 모노 또는 디알릴 에스테르와 같은 메타크릴산 불포화 알콜도 사용할 수 있다, 통상적으로 사용되는 다가 알콜은 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨 및 솔비톨이다. 목적하는 특성을 제공하기 위해 상기 반응에 포화산 이 종종 포함되기도 할 것이다. 포화산의 예로 프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 아젤레산, 세바크산 및 이들의 무수물이 있다. 포화된 폴리에스테르는 포화 또는 방향족 다작용산, 바람직하게 디카복실산, 및 2개이상의 평균 하이드록실 작용기를 갖는 다가 알콜들의 혼합물로 부터 유도된다. 폴리에스테르의 다른 성분으로 하이드록시산 및 락톤, 예를들어 리시놀레산 , 12-하이드록시스테아르산, 카프로락톤, 부티로락톤 및 디메틸올프로피온산을 포함할 수 있다.

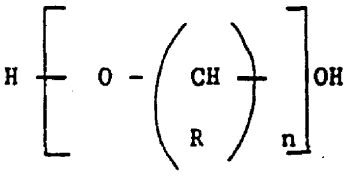
알키드는 다양한 무수, 반-무수 및 비-무수 오일들이 다양한 비로 화학적ㅇ로 결합된 폴리카복실과 다가 알콜의 폴리에스테르이다. 따라서, 예를들어 알키드 수지는 프탈산, 말레산, 푸마르산, 이소프탈산, 숙신산, 아디프산, 아젤레산, 세바크산과 같은 폴리카복실산 뿐아니라, 존재하는 경우 이들 산의 무수물로 부터 제조된다. 상기 폴리카복실산과 반응할 수 있는 다가 알콜로는 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 2,3-부틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨, 솔비톨 및 만니톨이 있다.

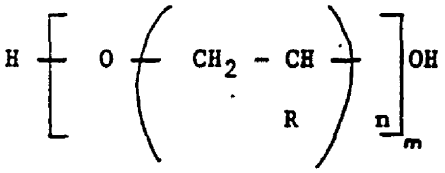
알키드 수지는 폴리카복실산 및 다가 알콜을 목적하는 성질에 따른 비율로 부수, 반-무수 또는 비-무수 오일과 함께 반응시켜 제조한다.

오일들은 제조과정도중 에스테르화에 의해 상기 수지 분자에 커플링되어 중합체의 구성부분이 된다. 상기 오일은 안전히 포화되거나 또는 우세하게 불포화된다. 필름으로 주조하는 경우, 상기 완전히 포화된 오일은 가교결합되고 산화에 따라 급속히 건조되어 보다 강하고 내용매성인 필름을 생성시키는 경향이 있다. 적합한 오일로 코코넛 오일, 생선유, 아마인유, 등유, 피마자유, 면실유, 잇꽃유,대두유 및 톨유가 있다. 다양한 비율의 상기 폴리카복실산, 다가 알콜 및 오일을 사용하여 당해분야에 잘 공지된 다양한 특성의

알키드 수지를 수득한다.

폴리에테르 폴리올의 예로 하기 일반식의 화합물을 포함하는 폴리아킬렌 에테르 풀리올이 있다:





상기식들에서, 치환체 R은 수소 또는 혼합된 치환체를 포함하여 탄소수 1 내지 5를 갖는 저급 알킬이고, n은 전형적으로 2 내지 6이고, m은 10내지 100또는 그이상이다.

폴리(옥시테트라에틸렌)글리콜, 폴리(옥시-1,2-프로필렌)글리콜 및 폴리(옥시-1,2-부틸렌)글리콜이 포함된다.

다양한 폴리올, 예를들어 트리메틸올프로판, 펜타에리쓰리톨 등과 가은 글리콜의 옥시알킬화로 부터 형성된 폴리에테르 폴리올이 또한 유용하다. 지시된 바와 같이 사용할 수 있는 보다 큰 작용성의 폴리올을 예를들어 솔비톨 또는 슈크로즈와 같은 화합물을 옥시알킬화시켜 제조할 수 있다. 한가지 통상적으로 사용되는 옥시알킬화 방법은 산성 도는 염기성 촉매의 존재하에서 폴리올을 알킬렌 옥사이드, 예를들어 에틸렌 또는 프로필렌 옥사이드와 반응시키는 것이다.

폴리에테르 폴리올에 대해서, 탄소 대 산솨의 중량비는 보다 우수한 소수성 특성을 위해서 높은 것이 바람직하다. 따라서 탄소 대 산소비는 3/1이상이 바람직하며 4/1이상이 보다 바람직하다.

폴리우레탄 수지는 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 반응은 말단 하이드록실 그룹이 존재하도록 하는 소량(OH/NCO의 당량비가 1:1이상임), 또는 달리 OH/NCO의 당량비가 1:1미만으로 되어 말단 이소시아네이트 그룹을 생성시킬 수 있도록 하는 소량의 유기 폴리이소시아네이트를 사용하여 수행할 수 있다. 바람직하게 폴리우레탄 수지는 말단 하이드록실 그룹을 갖는다.

유기 폴리이소시아네이트는 지호나족 폴리이소시아네이트를 비롯한 지방족 폴리이소시아네이트 또는 방향족 폴리이소시아네이트일수 있다. 유용한 지방족 폴리이소시아네이트로는 지방족 디이소시아네이트, 예를들어 에틸렌 디이소시아네이트, 1,2-디이소시아네이토프로판, 1,3-디이소시아네이토프로판, 1,6-디이소시아네이토헥산, 1,4-부틸렌 디이소시아네이트)및 이소포론 디이소시아네이트가 있다. 유용한 방향족 디이소시아네이트 및 지방족 디이소시아네이트로는 톨루엔 디이소시아네이트, 메타크실렌디이소시아네이트 및 파라크실렌디이소시아네이트의 각종 이송체가 있으며, 또한, 4-클로로-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,5-테트라하이드로나프탈렌 디이소시아네이트, 4,4'-디벤질 디이소시아네이트 및 1,2,4-벤젠 트리이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 또한 각종 이성체 또는 알파, 알파, 알파', 알파'-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트를 사용할 수 있다, 폴리이소시아네이트로서 또한 유용한 것은 마일즈사(Miles, Inc)의 DESMODUR 3300과 같은 이소시아누레이트 및 마일즈사의 DESMODUR N100과 같은 이소시아네이트들의 비유레트이다.

폴리올은 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올등과 같은 중합체이거나, 또는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸레 ㄴ글리콜, 글리세롤,트리메틸올프로판 또는 헥산트리올과 같은 간단한 디올 또는 트리올일수 있다. 혼합물들도 또한 사용할수 있다.

미립자의 나머지는 비닐 단량체 또는 비닐 단량체들의 혼합물의 중합체를 포함한다. 이들 단량체들을 본원에서는 중합성 종들로 지칭한다. 적합한 물질들의 예로 아크릴 및 메타크릴산의 알킬 에스테르를 비롯한 아크릴 단량체, 예를들어 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, ㅂ주틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아클릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴ㄹ이트, 스티렌, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 말레산 및 푸마르산의 알킬 에스테르, 비닐 및 비닐리덴 할라이드, 아크릴산, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 에테르, 알릴 에테르, 라울리 메타크릴레이트 및 N-부톡시메틸 아크릴아미드가 있다. 바람직하게 미립자의 나머지를 차지하는 중합ㅊ를 제조하는데 사용되는 비닐 단량체는 아크릴 단량체들중ㅇ서 선택된다, 분자량 300이상의 중합체는 또한 수성 매질중에 거의 불용성이며ㅏ, 미립자의 나머지를 차지하는 중합체의 제조에 사용되는 단량체 혼합물에 용해될 수 있다.

수성 매질중의 중합체성 미립자의 분산액은 바람직하게 하기 보다 충분히 개시한 고압 기법에 의해 제조된다. 먼저, 미립자의 나머지를 차지하는 중합체의 제조에 사용된는 비닐 단량체 또는 비닐 단량체들의 혼합물을 수성 매질 및 분자량 300이상의 실질적으로 소수성인 중합체와 함께 철저히 교반한다. 본원을 위해서, 상기 비닐 단량체 또는 비닐 단량체들의 혼합물과 실질적으로 소수성인 중합체를 함께 유기성분으로서 지칭한다. 일반적으로 상기 유기 성분들은 또한 다른 유기종들을 포함하며, 바람직하게 유기 용매가 거의 없다. 즉, 20이하의 유기용맬ㄹ 또한 포함시키는 것도 바람직할 수 있다. 예를들어 상기 유기상이 25에서 1000센티포이즈(1.0파스칼-초)이상의 브룩필드 점도 또는 W가드너 홀트 점도를 갖는 경우 몇몇 용매를 사용하는 것이 바람직할 수도 있다. 수성 미립자 분산액의 몇몇 용도, 예를들어 코팅 조성물용 수지성 결합제로서의 본 발명의 용도에서, 상기 코팅 조서울에 대한 유합 용매를 갖는 것이 바람직할수도

있다. 편의상 유기 성분의 일부로서 라텍스의 합성중에 상기 유합 용매를 포함시킬 수 있다. 유기성분에 혼입시킬 수 있는 적합한 수불용성 용매의 예로는 벤질 알콜, 크실렌, 메틸 이소부틸 케톤, 광물성 알콜, 부탄올, 부틸 아세테이트, 트리부틸 포스페이트 및 디부틸 프탈레이트가 있다.

압력은 단위 면적당 힘으로 나타낸다. 마이크로플루이다이저® 유화제에 의한 정확한 기작은 유화전 혼합물을 가압하여 미립화시키는 것이지만, 이는 완전히 이해되고 있지 않다. 압력을 한가지 이상의 방식으로 가하는 것이 이론화되었다. 가압시키는 한가지 방식은 전단력에 의한 것으로 여겨진다. 전단력은 하나의 층 또는 면을 인접한 평행면으로 평행하게 이동시키는 힘을 의미한다. 압력은 또한 대량의 압축 압력으로서 모든면으로 부터 가해질 수 있다. 이경우에, 압력은 어떠한 전단력 없이도 가해질수 있다. 추가의 강한 압력 생성 방법은 공동화에 이해서이다. 공동화는 액체중의 압력이 가화를 일으킬정도로 충분히 감소될때 발생한다. 기포의 형성 및 포집은 단시간에 걸쳐 격심하게 발생하고 강한 압력을 생성시킨다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 전단력과 공동화는 모두 유화전 혼합물을 미립화시키는 압력을 생성시키는데 기여하는 것으로 여겨진다.

일단 상기 혼합물이 미립자로 미립화되면, 각 입자내의 중합성 종들을 수성 매질중에 안정하게 분산된 중합체 미립자가 생성되기에 충분한 조건하에서 중합시킨다. 상기 안정하게 분산된 미립자를 얻기에 충분한 필수 조건들중 하나가 반응 혼합물중의 분산제로서도 지치되는 계면활성제의 존재임은 물론이다. 상기 계면활성제는 바람직하게 상기 언급한 유기 성분을 미립화전에 수성 매질중에서 혼합할때 존재한다. 한편, 계면활성제를 마이크로플루이다이저® 유화제중에서의 미립화 직후에 상기 매질내로 도입시킬 수 있다.

그러나, 상기 계면활성제는 입자 형성 공정의 중요한 부분일수 있으며 필수적인 분산 안정성을 얻기 위해 종종 필요하다. 계면활성제는 유화된 입자들이 응집되어 보다 큰 입자를 형성하는 것을 방지하는 물질일 수 있다.

통상적인 유화 중합도중 사용할수 있는 동일한 계면활성제 또는 분산제가 또한 상기 고압 기법에 적합하다. 적합한 계면활성제의 예로 도데실벤젠설폰산의 디메틸에탄올아민염, 나트륨 디옥틸설포숙시네이트, 에톡실화된 노닐페놀 및 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트가 있다. 당해분야의 숙련가에게 잘 공지된 다른 물질도 또한 본원에 적합하다. 일반적으로, 이온성 및 비이온성 계면활성제 모두를 함께 사용하며, 계면활성제의 양은 전체 고형물을 기준으로 약 1내지 약 10, 바람직하게 약 2 내지 약 4 범위이다. 아미노플라스트 경화성 분산액의 제조에 특히 바람직한 계면활성제는 도데실벤젠설폰산의 디메틸엔탄올아민 염이다.

중합성 종들의 유리 라디칼 중합을 수행하기 위해서, 유리 라디칼 개시제가 또한 필요하다. 수용성 및 유용성 개시제가 모두 사용될 수 있다. 몇몇 개시제, 예를들어 산화환원 개시제를 첨가하면 강한 발열 반응이 일어날 수 있기때문에, 상기 개시제를 반응 수행 직전에 다른 성분에 가하는 것이 일반적으로 바람직하다. 수용성 개시제의 예로 암모늄 퍼옥시디설페이트, 칼륨 퍼옥시디설페이트 및 과산화 수소 가 있다. 유용성 개시제의 예로는 t-부틸 퍼벤조엥;ㅣ트 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)이 있다. 본원에서는 암모늄 퍼옥시디설페이트/나트륨 메타비설파이트 또는 t-부틸하이드로퍼옥사이드/이소아스코르브산과 같은 산화환원 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

몇몇 경우에, 반응물 종들의 일부를 나머지 반응물들과 수성매질의 미립화 후에 가하는 것이 바람직할 수도 있음은 물론이다. 상기 반응물종의 예로서 하이드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 수용성 아크릴 단량체가 있다.

이어서 상기 미립화된 혼합물에 미립자내의 중하성 종들의 중합을 유도하기에 충분한 조건을 가한다. 상기 특정 조건들은 중합되는 실제 물질에 따라 다양할 것이다. 중합을 오나료시키는데 필요한 시간은 전형적으로 약 10분 내지 약 6시간으로 다양하다.

중합 반응의 진행은 중합체 화합분야의, 숙련가들에게 통상적으로 공지된 기법에 따를수 있다. 예를들어 열 발생, 단량체 농도 및 전체 고형물 가 중합의 진행을 감시하는 모든 방법들이다.

수성 미립자 분산액은 배치 공정 또는 연속 공정으로 제조할 수 있다. 하나의 배치 공정으로, 미반응된 미세 분산액을 초기에 물로 채워진 가열된 반응기에 약 1 내지 4시간에 걸쳐 공급한다. 개시제를 동시에 공급할 수 있으며, 상기는 미세 분산액의 일부이거나 또는 미세분산액에 공급하기 전에 반응기에 충전될 수 있다. 최적 온도는 사용되는 특정 개시제에 따라 변한다. 반응시간은 전형적으로 약 2시간 내지 약 6시간 범위이다.

또다른 배치 공정으로, 반응 용기를 중합되는 미세분산액 전량으로 채운다. 산화환원 개시제와 같은 적합한 개시제가 첨가되면 중하이 개시도니다. 적합한 초기 온도는 중합열이 배치온도를 성분들의 비점이상으로 증가시키지 않도록 선택한다. 따라서, 대규모 생산을 위해서 상기 미세분산액은 생성되는 전체 열의 양을 흡수하기에 충분한 열용량을 갖는 것이 바람직하다.

연속 공정으로, 유화전 혼합물 또는 원료 물질이 혼합물을 균질화기에 통과시켜 미세분산액을 제조하고, 이를 즉시 가열된 튜브, 예를들어 스테인레스 강, 또는 중합이 일어나는 열 교환기에 통과시킨다. 개시제는 상기 튜빙에 들어가기 직전에 미세분산액에 가한다.

연속공정에서는 산화환원 유형의 개시제를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 다른 개시제들은 라텍스를 반응 튜빙에서 조기 분출시킬 수 있는 질소 또는 이산화 탄소와 같은 기체를 생성시킬 수 있기 때문이다. 반응온도는 약 25 내지 약 80, 바람직하게 약 35 내지 약 45의 범위일수 있다., 체류시간은 전형적으롱 ㅏㄱ 5분 내지 약 30분의 범위이다.

반응이 일어나는 튜빙은 미세분산액의 가열에 필요하다기 보다는 발생되는 열의 제거에 필요하다. 일단 개시제가 첨가되면, 반응은 짧은 유도시간 후에 동시에 개시되며 중합으로 부터 생성된 발열 반응은 온도를 급속시 상승시킬 것이다.

개시제가 모두 소비된 후에도 여전히 유리 단량체가 남아있다면, 추가량의 개시젤르 가하여 상기 나머지 단량체를 소거할 수 있다.

일단 중합이 완료되면, 생성된 생성물은 수성 매질중의 안정한 중합체 미립자 분산액이며, 여기에서 상기 분자량 300이상의 실질적으로 소수성인 중합체 및 중합성 종들로 부터 형성된 중합체는 각 미립자내에 함유되어 있다. 따라서, 상기 수성 매질은 수용성 중합체가 거의 없다. 생성된 중합체 미립자는 물론 상기 수성 매질에 불용성이다. 수성매질에 수용성 중합체가 거의 없다는데 있어서, 상기 "거의 없음"은 상기 수성 매질이 용해된 중합체를 30이하, 바람직하게, 15이하로 함유함을 의미한다.

"안정하게 분산된"이란 상기 중합체 미립자가 정치지 가라앉지 않으며 응집되거나 침전되지 않음을 의미한다. 전형적으로, 전체 고형물을 50%로 희석시 상기 미립자 분산액은 실온에서 1달간 숙성했을때 조차도 정치되지 않는다.

상술한 바와 같이, 중합체 미립자 분산액의 매우 중요한 태양은 입자 크기가 균일하게 작다. 즉 중합후에 상기 중합체 미립자의 20% 미만이 5μ(5×10^{-6}m)이상, 보다 바람직하게 1μ(1×10^{-6}m)이상의 평균직경을 갖는다는 것이다. 일반적으로, 상기 미립자는 약 0.01 내지 약 10μ(1×10^{-6}m 내지 약 1×10^{-6}m)의 평균 직경을 갖는다. 바람직하게 중합후 입자들의 평균 직경은 약 0.05 내지 약 0.5μ(5×10^{-8}m 내지 약 5×10^{-7}m)범위이다. 상기 입자 크기는 쿨터(Coulter)로 부터 구입한 쿨터 N4 장치와 같은 입자 크기 분석기를 사용하여 측정할 수 있다. 상기 장치에는 입자 크기를 측정하기 위한 상세한 설명서가 첨부되어 있다. 그러나, 간단하게, 수성 분산액의 샘플을 상기 샘플의 농도가 상기 장치에 필요한 특정 한계내에 도달하때까지 물로 희석한다. 측정 시간은 10분이다.

상기 미립자 분산액은 저점성의 고 고형 물질이다. 전체 고형분 함량이 약 45 내지 약 60%인 분산액을 직접 제조할 수 있다. 상기를 또한 전체 고형물 약 30 내지 약 40$의 보다 적은 고형물 수준으로 제조할 수 있으며 스트립핑에 의해 약 55 내지 약 65%의 보다 큰 고형물 수준으로 농축시킬수 있다. 상기 중합체의 분자량 및 수성 분산액의 점도는 서로 독립적이다. 중량 평균 분자량은 수백 내지 100,000이 범위일수 있다. 브룩필드 점도는 또한 50RPM에서 적합한 스핀들을 사용하여 25℃에서 측정시 상기 고체 및 조성물에 따라 약 0.01 내지 약 100포이즈(약 1×10^{-3} 내지 약 10.0 파스칼-초), 바람직하게 약 0.2 내지 약 5포이즈(약 0.02 내지 약 0.5 파스칼-초)로 매우 광범위할 수 있다.

상기 미립자 분산액은 가교결합되거나 또는 가교결합되지 않을수 있다. 가교결합되지 않았을때 상기 미립자내의 중합체는 선형이거나 분지될수 있다.

추가로, 특허청구된 수성 조성무의 중합체성 필름 형성 수지는 당해분야의 숙련가들에게 잘 공지된 수용성 중합체 또는 공중합체일수 있다.

올리고머성 에스테르를 코팅 조성물의 다른 성분들(즉, 필름형성 수지, 가교결합제, 안료등)과 함께 가함으로써 특허청구된 코팅 조성물에 혼입시킬수 있다. 상기 첨가는 상기 코팅 조성물을 교반하면서 수행한다. 이어서 pH를 딤틸에탄올아민 또는 트리에틸아민과 같은 아민을 가함으로써 약 8.0 내지 9.0의 표준 실시 범위로 조정한다.

한편으로, 상기 상세히 개시된 바람직한 중합체성 미립자와 함께, 바람직하지는 않지만, 올리고머성 에스테를 중합체성 미립자를 제조하는 도중에 혼입시킬수 있다. 구체적으로, 올리고머성 에스테를 중합체성 미립자와 저온 블렌딩시키고 이어서 마이크로플루이다이저®로 돌려보낸다. 또한 상기 올리고머성 에스테르를 상기 상세히 개신한 중합체성 미립자의 제조에서 첫번째 단계로서 상술한 비닐 단량체와 블렌딩시킬수 있다.

바람직한 실시태양으로 특허청구된 발명의 코팅 조성물은 아미노플라스트 가교결합제와 같은, 중합체성 미립자를 경화시키는데 적합한 가교결합제를 추가로 포함한다.

아미노플라스트 수지는 아미노-또는 아미도-그룹 수반 물질과 포름알데히드의 부가 생성물을 기본으로 한다. 알콜 및 포름알데히드와, 멜라민, 우레아 또는 벤조구아나민과의 반응으로 부터 수득된 축합생성물이 가장 통상적이고 본원에 바람직하다. 그러나, 다른 아민 및 아미드의 축합 생성물들도 또한 사용할수 있으며, 예를들어 트리아진, 디아진, 트라졸, 구아나딘, 구아나민, 및 알킬-및 아릴-치화된 멜라민의 알데히드 축합물이 있다. 상기 화합물들의 몇가지 예로서 N,N'-디메틸 우레아, 벤조우레아, 디시안디아미드, 포름아구아나민, 아세토구아나민, 글리콜우릴, 아넬린, 2-클로로-4,6-디아미노-1,3,5-트리아진등이 있다.

사용되는 알데히드는 포름알데히드가 가장 흔하지만, 다른 알데히드, 예를들어 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 아크롤레인, 벤즈알데히드, 푸르푸릴, 글리옥살등으로 부터 다른 유사 축합 생성물을 제조할수 있다.

상기 아미노플라스트 수지는 메틸올 또는 유사한 알킬올 그룹을 함유하며, 대부분의 경우에, 상기 알킬올 그룹중 적어도 일부는 알콜과의 ㅂ반응에 의해 에테르화되어 유기 용매 가용성 수지를 제공한다. 상기를 목적으로 임의의 1가 알콜, 예를들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올등의 상기와 같은 알콜 뿐아니라, 벤질 알콜 및 다른 방향족 알콜, 환상 알콜, 예를들어 사이클로헥산올, 셀로솔브 및 카르비톨과 같은 글리콜의 모노에테르, 및 할로겐 치환되거나 기타의 치환된 알콜, 예를들어 3-클로로프로판올 또는 부톡시에탄올을 사용할수 있다. 바람직한 아미노플라스트 수지는 메탄올 또는 부탄올로 실질적으로 알킬화된 것이다.

특허청구된 코팅 조성물은 상술한 성분들 이외에, 다양한 다른 임의의 물질을 함유할수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 경우에 따라, 다른 수지성 물질을 생성된 코팅 조성물의 물리적 성능 및 특성에 불리한 영향을 미치지 않는한 중합체성 미립자의 분산액과 함께 사용할 수 있다. 또한, 물성 조절제, 자외선 광 안정제, 촉매, 충전제등과 같은 물질도 존재할 수 있다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 수성 코팅 조성물은 자동차 컬러 플러스 클리어 용도에 하도 조성물로서 특히 적합하다. 상기 용도를 위해서 안료는 주요 성분들중 하나이다. 사용할수 있는 안료는 금속 안료의 필요 여부에 따라 다양한 유형의 것이다. 금속성 코팅이 바람직한 경우, 알루미늄 박편을 사용하는 것이 바람직하다. 다양한 등급의 알루미늄 박편을 예를들어 실버라인 스파클 실버(Silberline Sparkle

Silver) 5000 AR, 토요(Toyo) 8260 및 오브론(Obron) OBT 8167 STAPA M으로 입수할수 있다. 또한 하이드로럭스(Hydrolux) 400 및 엑컬트(Ekkert) 47700과 같은 크롬 처리된 알루미늄 박편을 사용할 수 있다. 기타의 금속 안료도 청동 박편, 코팅된 운모, 니켈 박편, 주석 박편, 은 박펴느 구리 박편 또는 이들의 혼합물이 있다. 적합한 안료의 다른 예로 운모, 철 산화물, 납 산화물, 카본 블랙, 이산화 티탄, 활석 뿐아니라, 각종 컬러 안료가 있다. 특정 안료 대 결합제 비는 상기가 목적하는 필름 두께 및 적용 고형물에서 필수적인 은폐를 제공하는 한 매우 유리하다. 상기 코팅 조성물은 특히 얼룩에 대해 저항성이다. ("얼룩"이란 밝은색과 어두운색의 얼룩반점 영역을 야기시키는 침착된 필름중의 금속 안료의 불규칙적인 배향을 의미한다.) 상기 조성물은 우수한 수평도 및 흐름 특성을 가지며 상기 코팅의 탁월한 플로프에 의해 입증되는 탁월한 양질의 자동차 광택을 나타낸다. 상기 조성물은 또한 저 휘발성 유기 성분을 갖는다. 일반적으로 휘발성 유기 성분은 3.5lb/gal(419.4kg/m3) 미만이다. 또한, 하도막으로서 사용된 특허청구된 코팅 조성물은 매우 용도가 넓으며, 용매 함유 투명도막, 수성 투명도막 및 분말 투명도막을 포함한 상도막으로서의 다양한 투명 코팅 조성물과 함께 사용할 수 있다.

특허청구된 코팅 조성물을 브러싱, 침지, 유동 코팅, 분무등을 비롯한 통상적인 수단으로 도포할 수 있으나, 가장 흔하게는 분무에 의해 도포한다. 공기 분무 및 정전기 분무를 위한 통상적으로 공지된 분무 기법 및 장치, 및 수동 또는 자동 방법을 사용할 수 있다.

기재에 상기 하도막 조성물을 도포하는 동안, 하도막 필름이 상기 기재상에 형성된다. 전형적으로, 하도막의 두께는 약 0.01 내지 5밀($2.54x10^{-7}$ 내지 $1.27x10^{-4}$m), 바람직하게 0.1 내지 2밀($2.54x10^{-6}$ 내지 $5.08x10^{-5}$m)이다.

하도막 조성물을 기재에 도포한 후에, 상기 기재의 표면상에 필름이 형성된다. 이는, 용매, 즉 유기 용매 및 물을 가열 또는 단순히 공기 건조에 의해 하도막으로부터 축출시킴으로써 수행된다. 바람직하게, 가열 단계는 상도막 조서물이 하도막 조성물을 용해시킴 없이, 즉 "속으로 퍼짐"없이 상기 하도막에 도포될 수 있도록하는 기간동안 수행될 것이다. 적합한 건조 조건은 특정 하도막 조성물, 몇몇 수기재 조성물의 주변 습도에 따라 변하나, 일반적으로 약 100 내지 250°F(39 내지 121℃)의 온도에서 약 1 내지 5분의 건조 시간이 상기 두 도막의 혼합을 최소화시키기에 적합할 것이다. 동시에, 상기 하도막 조성물로 적절히 습윤시킨다. 또한, 하나 이상의 하도막 및 복수개의 상도막을 도포하여 최적의 외관을 나타낼수도 있다. 대개 도막들사이에, 먼저 도포된 하도막 또는 상도막을 플래쉬시킨다. 즉 약 1 내지 20분간 주변 조건에 노출시킨다. 투명한 상도막 조성물을 하도된 기재에 하도막과 관련하여 상술한 임의의 통상적인 코팅 기법으로 도포할 수 있으나, 분무 도포를 사용하는 것이 최상의 광택을 제공하므로 바람직하다.

상도막 조성물을 하도막에 도포한 후에, 코팅된 기재를 가열 하여 상기 코팅층들을 경화시킨다. 경화 공정에서, 상기 상도막 및/또는 하도막의 필름 형성 물질을 임의의 존재하는 가교결합제를 사용하여 가교결합시킨다. 가열 또는 경화 공정은 대개 160 내지 360°F(71 내지 177℃) 범위의 온도에서 수행하나, 경우에 따라 보다 높거나 낮은 온도를, 임의의 필요한 가교결합 기작을 활성화시키기에 충분한가에 따라 사용할수도 있다.

본 발명의 목적을 위해서, "경화"라 용어가 임의의 외부적으로 첨가된 가교결합제를 사용하지 않는 건조를 포함함은 물론이다.

상기 상도막의 두께는 대개 약 0.5 내지 5밀($1.27x10^{-5}$ 내지 $1.27x10^{-4}$m), 바람직하게 1.2 내지 3밀($3.05x10^{-5}$ 내지 $7.62x10^{-5}$m)이다.

본 발명을 하기의 실시예를 참고로 더욱 개시할 것이다. 달리 지시하지 않는한 모든 부는 중량기준이다.

[실시예 1]

폴리우레탄 아크릴레이트를 하기 성분들로부터 제조하였다.

양(g)	물 질
1000	수평균 분자량 1000의 폴리(네오펜틸 글리콜 아디페이트), FORMREZ 55-112(Witco)로서 시판됨
116	하이드록시에틸 아크릴레이트(HEA)
1.4	디부틸틴 디라우레이트
1.4	부틸화된 하이드록시톨루엔
244	테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트(TMXDI)
340	부틸 아크릴레이트(BA)

상기 TMXDI를 70 내지 76℃의 온도에서 1시간에 걸쳐 가하면서 처음 4개의 성분드을 플라스크에서 교반하였다. 부틸 아크릴레이트 90g을 사용하여 상기 TMXDI를 함유하는 부가 깔때기를 세정하고, 이어서 상기 혼합물의 온도를 상기 이소시아네이트가 모두 반응되는 추가의 2시간동안 70℃에서 유지시켰다. 나머지 부틸 아크릴레이트를 가하여 가드너-홀트 점도 X, 산가 0.8 및 하이드록실가 29의 80% 용액을 제조하였다.

전-유화액을 하기 성분드을 함께 교반시켜 제조하였다 :

양(g)	물 질
750.0	상기로 부터의 폴리우레탄 예비중합체
110.0	메틸 메타크릴레이트(MMA)
90.0	부틸 아크릴레이트(BA)
30.0	에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA)
20.0	아크릴산(AA)
33.3	ALIPAL Co-436(암모늄 노닐페놀 테트라-에틸렌옥시 설페이트의 60% 용액, GAF 코포레이션으로 부터 구입)
29.9	PGNP-15(폴리글리시딜 노닐페놀, Dixie Chemical Co. 로 부터 구입)
13.3	에어로졸 OT-75(나트륨 디옥틸 설포숙시네이트의 75% 용액, 아메리칸 사이아나미드로 부터 구입)
5.9	도데실벤젠설폰산의 70% 용액
1.4	N,N-디메틸 에탄올아민(DMEA)
2.0	황산 암모늄 제1철(FAS)의 1% 수용액
0.12	Foamkill 649
700.0	물

전-유화액을 8000psi(5.52x107 파스칼)에서 M110 마이크로폴루이다이저® 에 2회 통과시켜 푸르스름한 유화액을 수득하였다. 상기 유화액을 온도계, 기계 교반기, 냉각기 및 질소 유입관이 장착된 4목 환저 플라스크로 옮겼다. 먼저 물 350g에 용해된 이소아스코르브산 1.5g의 혼합물을 가한다음, 물 250g중의 35% 과산화 수소 1.5g 용액을 15분에 걸쳐 가함으로써 중합을 개시시켰다. 상기 유화액의 온도 24 내지 59℃로 되었다. 라텍스의 pH를 수성 DMEA의 33% 용액 41.0g을 가하여 3.6에서 8.2로 조절하였다. 최종적으로, 물 13g에 용해된 Proxel GXL(ICI 로부터 구입한 살충제) 1.9g를 가하였다. 상기 라텍스의 전체 고형물은 42.9%이었고 브룩필드 점도(50rpm, #1 스핀들)는 31cps (0.031 파스칼-초)이었다.

[실시예 A]

1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트(Ester Diol 204) 및 메틸헥사히이드로프탈산 무수물(ED 204/MHHPA)의 폴리산 반-에스테르를 하기 성분들의 혼합물로부터 제조하였다 :

성 분	중량부(g)
Ester Diol 204	2550.0
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	4116.0
메틸 이소부틸 케톤	1466.5
에탄올	666.6

상기 Ester Diol 204 및 메틸 이소부틸 케톤 1466.5g을 반응 용기에 충전시키고 질소대기하에서 115℃로 가열하였다. 메틸헥사하이드로프탈산 무수물을 90분에 걸쳐 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 115℃에서 4시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 110℃로 냉각시킨 다음 에탄올을 가하고(잔류 무수물과 반응시키기 위해서)상기 반응 혼합물을 가열 환류시키고 2시간동안 유지시켰다. 반응 혼합물을 125℃의 용기 온도로 스트립핑시켰다. 이어서 상기 반응 혼합물을 메틸 이소부틸 케톤으로 고형분 80%로 조정하였다.

[실시예 B]

디-트리메틸올프로판 및 메틸헥사하이드로프탈산 무수물의 폴리산 반-에스테르(디-TMP/MHHPA)를 하기 성분들의 혼합물로부터 제조하였다 :

성 분	중량(g)
디-트리메틸올프로판	1584.8
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	4120.7
메틸 이소부틸 케톤	570.5
n-프로필 알콜	2114.4

상기 디-트리메틸올프로판 및 메틸 이소부틸 케톤 540.5g을 반응 용기에 충전시키고 질소 대기하에서 115℃로 가열하였다. 메틸헥사하이드로프탈산 무수물을 115℃에서 약 2시간에 걸쳐 가하였다. 나머지 메틸 이소부틸 케톤을 세정액으로서 가하였다. 반응을 115℃에서 4시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 100℃로 냉각시키고, n-프로필 알콜을 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 105℃로 가열하고 2시간동안 유지시키고 이어서 실온으로 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물은 72.3%의 고형분 함량 및 163의 산가를 갖는다.

[실시예 C]

트리메틸올프로판 및 메틸헥사하이드로프탈산 무수물의 폴리산 반-에스테르(TMP/MHHPA)를 하기 성분들의 혼합물로부터 제조하였다 :

성 분	중량(g)
트리메틸올프로판	588.1
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	2208.5
메틸 이소부틸 케톤	1198.4
에틸 알콜	279.2

상기 트리메틸올프로판 및 메틸 이소부틸 케톤 1065.4g을 반응 용기에 충전시키고 질소 대기항서 115℃로 가열하였다. 메틸헥사 하이드로프탈산 무수물을 115℃에서 약 2시간에 걸쳐 가하였다. 나머지 메틸 이소부틸 케톤을 세정액으로서 가하였다. 반능을 115℃에서 4시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 100℃로 냉각시키고, n-프로필 알콜을 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 105℃로 가열하고 2시간동안 유지시키고 이어서 125℃의 반응온도로 스트립핑시켜 상기 에틸 알콜을 제거하였다. 총 495g의 용매가 제거되었다. 반은 혼합물을 실온으로 냉각시키고 메틸 이소부틸 케톤 215g을 반응 혼합물에 가하여 고형분을 70%로 조정하였다. 상기 반응 혼합물은 69.9%의 고형분 함량 및 190의 산가를 갖는다.

[실시예 D]

네오펜틸 글리콜 및 메틸헥사하이드로프탈산 무수물의 폴리산반-에스테르(NPG/MHHPA)를 하기 성분들의 혼합물로부터 제조하였다 :

성 분	중량(g)
네오펜틸 글리콜	1300.0
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	4116.0
메틸 이소부틸 케톤	2321.1
에틸 알콜	541.6

상기 네오펜틸 글리콜 및 메틸 이소부틸 케톤 2121.1g을 반응 용기에 충전시키고 질소 대기하에서 115℃로 가열하였다. 메틸헥사하이드로푸탈산 무수물을 115℃에서 약 2시간에 걸쳐 가하였다. 나머지 메틸 이소부틸 케톤을 세정액으로서 가하였다. 반응을 115℃에서 4시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 100℃로 냉각시키고, n-프로필 알콜을 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 105℃로 가열하고 2시간동안 유지시키고 이어서 125℃의 반응온도로 스트립핑시켜 상기 에틸 알콜을 제거하였다. 총 495g의 용매가 제거되었다. 반은 혼합물을 실온으로 냉각시키고 메틸 이소부틸 케톤 215g을 반응 혼합물에 가하여 고형분을 70%로 조정하였다. 상기 반응 혼합물은 69.9%의 고형분 함량 및 190의 산가를 갖는다.

[실시예 E]

1,4-사이클로헥산메탄올과, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물 및 헥사하이드로프탈산 무수물 혼합물의 폴리산 반-에스테르(1,4-CHDM/HHPA/MHHPA)를 하기 성분들의 혼합물롭터 제조하였다 :

성 분	중량부(g)
1,4-사이클로헥산디메탄올	216.0
헥사하이드로프탈산 무수물	143.2
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	338.1
부틸 셀로솔브	232.4
탈이온수	211.4
디메틸에탄올아민	253.6

상기 사이클로헥산디메탄올 및 헥사하이드로프탈산 무수물을 반응 용기에 충전시키고 질소 대기하에서 115℃로 가열하였다. 메틸헥사하이드로프탈산 무수물을 115℃에서 약 2시간에 걸쳐 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 115℃에서 4시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 100℃로 냉각시킨 다음, 부틸 셀로솔브, 및 날이온수와 디메틸에탄올아민의 혼합물을 가하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물은 51.5%의 고형분 함량 및 113.1의 산가를 갖는다.

[실시예 F]

1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트(Ester Diol 204) 및 아디프산의 폴리산 반-에스테르 (ED-204/아디프산)를 하기 성분들의 혼합물로부터 제조하였다 :

성 분	중량부(g)
Ester Diol 204	614.4
아디프산	876.0
차아인산	0.3
크실렌	263.0
부틸 셀로솔브	691.1
탈이온수	848.2
디메틸에탄올아민	534.0

상기 Ester Diol 204, 아디프산, 치아인산 및 크실렌을 반응용기에 충전시기고 환류 냉각기, 및 크실렌으로 충전딘 딘-스타크 트랩을 장착시켰다. 반은 혼합물을 질소하에서 가열환류시키고 산가가 204가 될때까지 물을 제거하면서 환류시켰다. 이어서 반은 혼합물을 125℃로 냉각시키고 총 고형분 100%로 스트립핑시켰다. 이어서 반응 혼합물을 90℃로 냉각시킨 다음 부틸 셀로솔브, 및 탈이온수와 디메틸에탄올아민의 혼합물을 가하고, 실온으로 냉가시켰다. 상기 반응 혼합물은 404%의 고형분 함량 및 99.8의 산가를 갖는다.

[실시예 G]

펜타에리쓰리를 및 메틸헥사하이드로프탈산 무수물의 폴리산반-에스테르(PE/MHHPA)를 하기 성분들의 혼합물로부터 제조하였다 :

성 분	중량부(g)
펜타에리쓰리톨	1089.3
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	5274.4
부틸 아세테이트	1257.8
n-프로판올	1736.9

상기 펜타에리쓰리 및 부틸 아세테이트를 반응 용기에 충전시키고 질소 대기하에 100℃로 가열하였다. 메틸헥사하이드로프탈산 무수물을 100℃에서 약 2시간 걸쳐 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 115℃에서 4시간동안 유지시켰다. 이어서 반응 혼합물을 100℃로 냉각시키고, n-프로판올을 가하였다. 이어서 반응 혼합물을 105℃로 가열하였다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 상기 반응 혼합물은 72.3%의 고형분 함량 및 189.8의 산가를 갖는다.

[실시예 II]

각 올리고머성 에스테르를 평가하기 위해서 수성 코팅 조성물을 하기 방식으로 제조하였다.

알루미늄 안료 페이스트를 하기 물질들을 함ㄲ[혼합시켜 제조하였다.

양(g)	물 질
26.3	에틸렌 글리콜 모노헥실 에테르
4.0	프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르
14.3	분자량 425의 폴리(프로필렌 글리콜)
3.6	자외선 흡수제(TINUVIN 130, 시바 가이기사)
0.7	인산화된 에폭시*
34.8	처리된 알루미늄 안료(HYDROLUX 400, 오브론사)
53.3	Cymel 385(아미노플라스트 수지, 아메리칸 사이아나미드)

*상기 인산화된 폴리에폭사이드는 하기 방식으로 제조하였다 :

85% 인산 266.7g 및 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 344.4g의 혼합물을 질소 대기하에서 110℃로 가열하였다. EPON 828(쉘 케미칼 캄파니사로부터 시판되는 비스페놀 A의 디 글리시딜 에테르) 1105.0g, 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 542.2g, 크실렌 38.2g 및 에틸 트리페닐포스포늄 요오다이드[모톤 티오콜(Morton Thiokol) 캄파니에서 시판됨)] 1.10g의 용액을 2시간에 걸쳐 상기 인산 용액에 가하였다. 이어서 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 52.6g을 사용하여 적가 깔때기를 세정하고 상기 용액을 가하였다. 상기 용액을 추가로 2시간동안 110℃에서 유지시키고 추가로 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 44.0g을 가하였다. 최종 생성물은 총 고형분 함량 61.5%, 가드너 홀트 점도 X, 1.650의 산/g 밀리당량을 갖는다.

상술한 성분들을 15분간 교반하고 1시간동안 정지시켰다.

상기 실시예 I에서 제조된 라텍스를 하기와 같이 약 8.8의 pH로 중화시켰다.

양(g)	물 질
88.7	실시예 I의 라텍스
1.2	탈이온수중의 디메틸에탄올아민 50% 용액
7.2	지방족 탄화수소 쉘 SOL71
8.4	디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르
41.3	탈이온수
8.4	프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르

코팅 조성물을 알루미늄 안료 페이스트와 중화된 라텍스를 함께 배합시켜 제조하였다.

상기 실시예 A 내지 G에 개시될 올리고머성 에스테르를 각각 상술한 코팅 조성물에서 평가하였다. 각 에스테르들을 교반하면서 수지 고형물을 기준으로 20중량%의 양으로 상기 코팅 조성물에 가하였다. 이어서 pH를 적당량의 탈이온수중의 디메틸에탄올아민 50% 용액을 가하여 8.8로 조절하였다.

각 코팅 조성물은 약 32%의 스프레이 고형분 및 24 내지 26초의 스프레이 점도(4번 포드 컵)를 갖는다.

착색된 코팅 조성물을, BONDERITE 40(ACT 로부터 시판됨)로 처리되고 ED-11로서 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 시판되는 양이온형 전착성 프라이머로 전기코팅된 저온의 회전 스틸상에서 하도 조성물로서의 용도에 대해 평가하였다.

상기 12" x 18"(30.5cm x 45.7cm)의 크기의 ED-11 코팅된 패널을 시판되는 피피지 유러피언 프라이머 써페이서 코ㄷ드(PPG European primer surfacer coded) E 730G305로 초벌칠하였다. 상기 프라이머 써페이서를 329°F(165℃)에서 25분간 경화시켰다.

하도막을 250cc/분의 유체 전달 속도로 AV 1915 FX 바늘 및 797 에어 캡을 사용하는 데빌비스(Devilbiss) 스프레이 건을 사용하여 60%의 상대 습도, 75 내지 80°F(24 내지 27℃)에서 초벌칠된 기재에 분무 도포하고, 200°F(93℃)에서 플래시 소성시켰다. 상기 하도막 필름의 두께는 0.5 내지 1.0밀(12.7 내지 25.4μ) 범위이었다.

상기 하도된 패널을 250°F(121℃)에서 30분간 경화시켰다. 상기 경화된 필름을 명암 영역(이는 또한 줄무늬 또는 얼룩으로서도 알려짐)에 대한 가시적인 검사로 평가하였다. 또한, 면의 밝기 및 면/플로프 특성을 또한 가시적으로 검사하였다.

결과를 하기 표에 나타내었다 :

올리고머성 에스테르 첨가제	가시적인 얼룩 등급
없 음	-
실시예 A의 ED-204/MHHPA	++
실시예 B의 Di-TMP/MHHPA	+
실시예 C의 TMP/MHHPA	+
실시예 D의 NPG/MHHPA	+
실시예 E의 1,4-CHDM/HHPA/MHHPA	++
실시예 F의 ED-204/아디프산	++
실시예 G의 PE/MHHPA	+

주석 :

++ : 얼룩 및 줄무늬의 완전한 제거
탁월한 표면/플로프
매우 밝은 표면, 우수한 색체

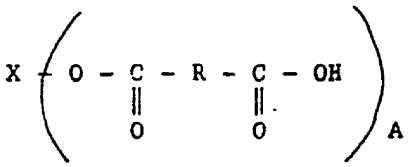
+ : 매우 약간의 얼룩 및 줄무늬
개선된 표면/플로프
밝은면

- : 심각한 얼룩 및 줄무늬
평균적인 표면/플로프
평균적인 표면 밝기

(57) 청구의 범위

청구항 1

조성물의 수지 고형물을 기준으로 약 1 내지 40중량%의, 100 내지 500의 산가를 갖는 하기 일반식의 올리고머성 에스테르를 첨가제로 함유함을 특징으로 하는, 수성 매질중에 중합체성 필름 형성 수지를 함유하는 수성 기재 코팅 조성물 :



상기식에서, X는 산 또는 무수물과의 반응후에 하이드록실 그룹당 하나 내지 50개의 탄소 원자를 함유하는 폴리올의 잔기이고, R은 산 또는 무수물의 유기 잔기이고, A는 2 이상의 평균값을 갖는다.

청구항 2

제1항에 있어서, 약 1 내지 약 25중량%의 상기 올리고머성 에스테르를 함유하는 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리올이 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트, 1,4-사이클로헥산 디메탄올, 트리메틸올프로판, 디-트리메틸올프로판, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 펜타에쓰리톨로 이루어진 그룹중에서 선택된 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, R이 탄소수 2 내지 30의 방향족 또는 지환족 무수물의 잔기인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, R이 알킬 치환된 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물 및 알킬 치환된 헥사하이드로프탈산 무수물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 폴리카복실산 무수물의 잔기인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 올리고머성 에스테르가 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트와 메틸 헥사하이드로프탈산 무수물의 반응 생성물인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 7

제1하에 있어서, 상기 올리고머성 에스테르가 1,4-사이클로헥산디메탄올과, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물 및 헥사하이드로프탈산 무수물의 혼합물과의 반응 생성물인 수서어 기재 코팅 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 올리고머성 에스테르가 1-(3-하이드록시-2,2-디메틸프로필)-3-하이드록시-2,2-디메틸프로피오네이트와 아디프산의 반응 생성물인 수성 기재 코팅 생성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 필름 형성 수지가 가교결합제와 반응할 수 있는 작용기를 함유하는 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 가교결합제를 함유하는 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 가교결합제라 아미노플라스트 수지인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 휘발성 유기성분 함량이 3.5lb/gal 미만인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 필름 형성 수지가, 비닐 단량체(들) 및 소수성 중합체의 중량을 기준으로 30중량% 이상의 실질적으로 소수성인 중합체(이때 상기 중합체는 상기 중합체 주쇄중에 아크릴 또는 비닐 반복 단위가 필수적으로 없으며 분자량이 300 이상이다)와 비닐 단량체 또는 비닐 단량체들의 혼합물과의 혼합물을 수성 매질 중에 형성시키고 상기 혼합물을 고압 기법에 의해 미립자로 미립화시킨 다음 상기 비닐 단량체(들)를 중화시켜 상기 수성 매질중에 안정하게 분산된 미립자를 형성시킴으로써 제조된 중합체성 미립자를 포함하는 라텍스인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 소수성 중합체가 폴리에스테르 또는 폴리 우레탄인 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 미립자가 가교결합된 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 16

제14항에 있어서, 가교결합제를 함유하는 수성 기재 코팅 조성물.

청구항 17

(I) 제1항에 따른 착색된 수서 기재 코팅 조성물을 하도막으로서 기재의 표면에 도포하고 : (II) 상기 단계(I)에서 도포된 조성물을 적어도 부분적으로 건조 또는 경화시켜 상기 기재 표면상에 하도막을 형성시키고; (III) 상기 단계(II)의 하도막상에 투명한 필름 형성 조성물을 도포하고; (IV) 상기 단계(III)의 투명한 조성물을 적어도 부분적으로 건조 또는 경화시켜 상기 하도막상에 투명한 상도막을 형성시킴을 포함하는, 기재상에 다층 코팅을 형성시키는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 하도막이 가교결합제를 함유하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 투명 상도막이 용매 기재인 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 투명 상도막이 수성 기재인 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 투명 상도막이 분말 코팅 조성물인 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 하도막이 금속 안료를 함유하는 방법.

청구항 23

제18항의 방법에 따라 코팅된 기재.