

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08F 8/30 C09D 201/02		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년05월 15일 10-0179461 1998년 11월 27일
(21) 출원번호	10-1995-0701698	(65) 공개번호	특 1995-0704370
(22) 출원일자	1995년 04월 29일	(43) 공개일자	1995년 11월 20일
번역문제출일자	1995년 04월 29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/10172	(87) 국제공개번호	WO 94/10211
(86) 국제출원일자	1993년 10월 25일	(87) 국제공개일자	1994년 05월 11일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 브라질 캐나다 핀란드 일본 대한민국		
(30) 우선권 주장	7/968,786 1992년 10월 30일 미국(US)		
(73) 특허권자	피피지 인더스트리즈 인코포레이티드 리타 버그스트롬		
(72) 발명자	미합중국 펜실바니아 15272 피츠버그 원 피피지 플레이스 스와럽 산티 미합중국 펜실바니아 15044 김소니아 카터톤 드라이브 5184 맥콜럼 그레고리 제이. 미합중국 펜실바니아 15044 김소니아 브로닌 코트 5130 싱어 데브라 엘. 미합중국 펜실바니아 15217 피츠버그 위트만 스트리트 1114 울슨 커트 지. 미합중국 펜실바니아 15044 김소니아 베이커스타운 로드 3935 스테프코 에스. 토니아 미합중국 미시간 48375 노비 넘버 251 솔로몬 볼레바드 22166 마요 마이클 에이. 미합중국 펜실바니아 15239 피츠버그 스프링 할로우 코트 52		
(74) 대리인	김창세, 장성구		

**심사관 : 백영란**

**(54) 산 내식성 필름을 제공하는 아미노플라스트 경화성 필름 형성 조성물**

**요약**

본 발명은 아미노플라스트-경화가능한 필름-형성 조성물에 관한 것이다. 필름-형성 조성물은 (1) 다수의 카바메이트 및/또는 우레아 작용기를 함유하는 물질; 및 (2) 아미노플라스트 가교결합제를 포함하는 가교 결합가능한 조성물이다. 상기 조성물은 개선된 산 내식성 (acid etch resistance)을 제공하는데, 이것은 특히 자동차용 투명 코팅에 유용하다.

**명세서**

[발명의 명칭]

산 내식성 필름을 제공하는 아미노플라스트 경화성 필름 형성 조성물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 아미노플라스트 필름-형성 조성물, 특히 우수한 산내식성(acid etch resistance)을 나타내는 아미노플라스트 경화성 조성물에 관한 것이다.

[발명의 배경]

아미노플라스트-경화된 코팅 시스템은 공지되어 있으며, 많은 우수한 코팅 성질을 제공한다. 그러나, 상기과 같은 코팅, 특히 투명 코팅은 불량한 산 내식성을 갖는 것으로 널리 알려져 있다. 하이드록실 작용성 필름-형성 수지 및 아미노플라스트 가교결합제를 함유하는 통상의 코팅 시스템은 수지상의 하이드록실 그룹이 아미노플라스트와 반응하여 에테르 결합을 형성하는 경화 메카니즘에 의존한다. 예를 들어, 유럽 특허원 제 0 257 848호를 참조하라. 특정 이론에 얽매어려는 것은 아니나, 상기 에테르 결합은 산의 침투에 약하여 불량한 산 내식성을 갖는 코팅을 형성한다고 생각된다.

많은 지역에서 산 침전 현상이 일어나기 때문에 코팅의 산 내식성은 특히 자동차 코팅에 있어서 점차 필

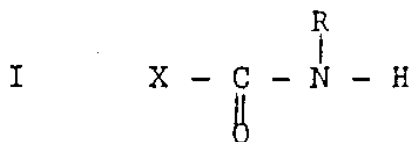
요한 성질이 되고 있다. 종래기술의 하이드록실-아미노플라스트 코팅 시스템은 산성 비로 인한 부식을 억제하는데 매우 효과적이지는 않다.

그러므로, 종래기술의 문제점을 해결하여 개선된 산 내식성을 나타내는 코팅 시스템을 제공하는 것이 바람직하다.

[발명의 개요]

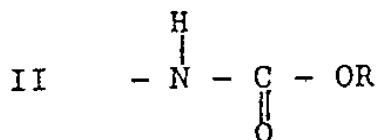
본 발명에 따라, (1) 하기 일반식의 말단 그룹 및 펜던트 그룹을 다수 함유하는 물질; 및 (2) 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹을 포함하는 아미노플라스트 가교결합체로부터 유도된, 경화가능한 필름-형성 조성물을 제공한다:

### 화학식 1



또는

### 화학식 2



상기식에서,

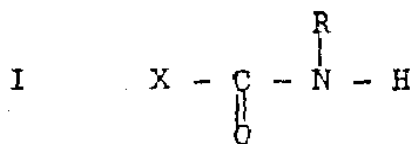
X는 -N 또는 -O이고, R은 H 또는 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 R은 X와 결합하여 5원 또는 6원 환의 일부를 형성하고, R'는 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 알킬이다.

가교결합 전에, (1) 및 (2)의 물질을 포함하는 필름-형성 조성물은, 투명한 필름-형성 조성물의 고체 중량을 기준으로, N-메틸올 그룹과 결합할 수 있는 임의의 하이드록실 작용기를 제외하고 50 미만의 계산된 하이드록실가(hydroxyl value)를 갖는다. 상기 가교결합된 코팅재는 일반식(I) 또는 (II)의 말단 그룹 또는 펜던트 그룹과 아미노플라스트의 반응으로부터 생성되는 상당수의 우레탄 및/또는 우레아 가교결합을 갖고, 이로 인해 높은 수준의 산 내식성을 제공한다.

[발명의 상세한 설명]

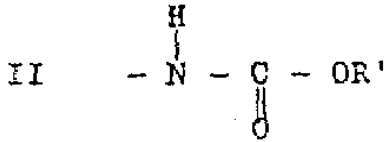
필름-형성 조성물은 (1) 하기 일반식의 펜던트 그룹 및 말단그룹을 다수 함유하는 물질; 및 (2) 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹을 함유하는 아미노플라스트 가교결합체를 포함하는 가교결합성 조성물이다:

### 화학식 3



또는

## 화학식 4



상기식에서, X는 -N 또는 -O이고, R은 H 또는 1 내지 18개, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 R은 X와 결합하여 5원 또는 6원 환의 일부를 형성하고, R'는 1 내지 18개, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알킬이다.

물질 (1)은 일반식 (I) 및/또는 (II), 바람직하게는 (I)의 펜던트 또는 말단 그룹을 분자당 평균 두개 이상 갖는다. 바람직하게는 X는 -O이다. 물질 (1)은 아크릴계 중합체, 폴리에스테르 중합체 또는 올리고머, 폴리우레탄 중합체 또는 올리고머, 또는 이들 물질들의 두개 이상의 혼합물일 수 있다. 아크릴계 중합체가 바람직하다. 가교결합 전에, 물질(1) 및 (2)을 포함하는 필름-형성 조성물은, 필름-형성 조성물의 고체 중량을 기준으로, 아미노플라스트에 있는 것과 같은 N-메틸올 그룹과 결합할 수 있는 임의의 하이드록실 작용기 및 아크릴계 중합체내의 N-메틸올 아크릴아미드 그룹과 같이 물질 (1)에 도입된 N-메틸올 그룹과 결합할 수 있는 하이드록실 작용기를 제외하고, 50 미만, 바람직하게는 25 미만, 더욱 바람직하게는 0의 계산된 하이드록실가를 갖는다. 계산된 하이드록실가는 필름-형성 조성물을 제조하는데 사용되는 다양한 성분들의 상대적인 양을 기준으로 계산된 값을 의미하는 반면, 실제 하이드록실가는 통상의 기술에 의해 필름-형성 조성물 상에서 측정된 값을 의미한다. 생성된 가교결합된 코팅은 일반식 (I) 또는 (II)의 말단 그룹 또는 펜던트 그룹과 아미노플라스트 그룹의 반응으로부터 생성되는 상당수의 우레탄 또는 우레아 가교결합을 갖고, 이로 인해 높은 수준의 산 내식성을 제공한다.

아크릴계 물질은 아크릴산 또는 메타크릴산의 하나 이상의 알킬 에스테르, 및 선택적으로는 하나 이상의 다른 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합체이다. 아크릴산 또는 메타크릴산의 적합한 알킬 에스테르는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함한다. 적합한 기타 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체는 스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 비닐 방향족 화합물; 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 니트릴; 비닐, 및 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드와 같은 비닐리덴 할라이드, 및 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르; 및 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 산 작용성 단량체를 포함한다.

하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 하이드록실 작용성 단량체는 아크릴계 단량체와 공중합하여 상기 언급한 계산된 하이드록실가에 따라 아크릴계 물질에 하이드록실 작용성을 부여할 수 있다.

일반식 (I)(X=O)의 펜던트 카바메이트 작용기는 아크릴계 단량체를 카바메이트 작용성 비닐 단량체와 공중합시키므로써 아크릴계 중합체로 도입될 수 있는데, 예를 들면 메타크릴산의 카바메이트 작용성 알킬 에스테르이다. 이들 카바메이트 작용성 알킬 에스테르는, 예를 들어, 암모니아와 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트의 반응 생성물과 같은 하이드록시알킬 카바메이트를 메타크릴산 무수물과 반응시키므로써 제조한다. 기타 카바메이트 작용성 비닐 단량체는 예컨대, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 하이드록시프로필 카바메이트의 반응 생성물(일반식 (I)의 물질을 생성함), 또는 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 메탄올의 반응 생성물(일반식 (II)의 물질을 생성함)이다. 이소시아나산(HNCO)과 하이드록시에틸 아크릴레이트와 같은 하이드록실 작용성 아크릴계 또는 메타크릴계 단량체의 반응 생성물, 및 미합중국 특허 제3,479,328호에 기술된 화합물과 같은 또 다른 카바메이트 작용성 비닐 단량체를 사용할 수 있다. 하이드록실 작용성 아크릴계 중합체를 메틸카바메이트와 같은 저분자량의 알킬 카바메이트와 반응시키므로써 펜던트 카바메이트 그룹을 아크릴계 중합체에 또한 도입할 수 있다. 일본국 특허 공개공보 제 51-4142를 참조하였다. 또한, 하이드록실 작용성 아크릴계 중합체는 이소시아나산과 반응하여 펜던트 카바메이트 그룹을 생성할 수 있다. 미합중국 특허 제 4,364,913호에 개시된 이소시아나산의 생성을 참조하라. 이와 유사하게, 하이드록실 작용성 아크릴계 중합체는 우레아와 반응하여 펜던트 카바메이트 그룹을 갖는 아크릴계 중합체를 생성할 수 있다.

일반식 (I)(X=N)의 펜던트 우레아 그룹은 아크릴계 단량체를 아크릴산 또는 메타크릴산의 우레아 작용성 알킬 에스테르와 같은 우레아 작용성 비닐 단량체와 공중합시키므로써 아크릴계 중합체로 도입될 수 있다. 이의 실례는 아크릴산 또는 메타크릴산과 하이드록시에틸 에틸렌 우레아와 같은 하이드록시알킬 에틸렌 우레아의 축합반응 생성물을 포함한다. 기타 우레아 작용성 단량체는, 예를 들어, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 하이드록시에틸 에틸렌 우레아의 반응 생성물이다.

혼합된 펜던트 카바메이트 및 우레아 그룹을 또한 사용할 수 있다.

아크릴계 중합체 물질은, 벤조일 퍼옥사이드 또는 N,N-아조비스(이소부티로니트릴)과 같은 유기 퍼옥사이드 또는 아조 화합물과 같은 적합한 촉매의 존재하에서, 용액 중합반응에 의해 제조할 수 있다. 중합반응은 당해 분야에 통상적인 기술에 의해 단량체가 용해될 수 있는 유기용액에서 수행할 수 있다. 다른 방법으로는, 아크릴계 중합체는 당해분야에 공지된 수성 에멀전 또는 분산액 중합반응 기술에 의해 제조할 수 있다.

아크릴계 물질은 전형적으로 약 900 내지 13,000, 바람직하게는 약 1000 내지 약 5000의 수 평균 분자량 (폴리스티렌 표준물질을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정)을 갖고, 반응성 펜던트 또는 말단 카바메이트 또는 카바메이트 및/또는 우레아 그룹의 당량을 기준으로 5000 미만, 바람직하게는 140 내

지 2500의 당량을 갖는다. 당량은 아크릴계 물질을 제조하는데 사용되는 다양한 성분들의 상대적인 양 및 아크릴계 물질의 고체를 기준으로 계산된 값이다.

폴리에스테르는 필름-형성 조성물의 제형에 또한 사용될 수 있고, 폴리카복실산 또는 이의 무수물을 폴리에스테르 및/또는 에폭사이드와 폴리에스테르화반응을 시키므로써 제조할 수 있다. 통상적으로, 폴리카복실산 및 폴리올은 지방족 또는 방향족 2가산 및 디올이다.

폴리에스테르를 제조하는데 통상적으로 사용되는 폴리올은 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 2,2-디메틸-3-하이드록시프로필-2,2-디메틸-3-하이드록시프로피오네이트와 같은 알킬렌 글리콜, 및 수소화된 비스페놀 A, 사이클로헥산디올, 사이클로헥산디메탄올, 카프로락톤-기재의 디올, 예컨대 엡실론-카프로락톤과 에틸렌 글리콜의 반응생성물, 하이드록시-알킬화된 비스페놀, 폴리에테르 글리콜, 예컨대 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜 등과 같은 기타 글리콜을 포함한다. 보다 높은 작용가를 갖는 폴리올도 또한 사용할 수 있다. 이들의 실례는 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨 등을 포함한다.

폴리에스테르의 산 성분은 주로 분자당 2 내지 18개의 탄소원자를 갖는 단량체성 카복실산 또는 이의 무수물로 구성된다. 유용한 산은 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 메틸 헥사하이드로프탈산 무수물, 아디프산, 아젤라산, 세바크산, 말레산, 글루타르산, 데카노산, 도데카노산 이산 및 다양한 유형의 기타 디카복실산이다. 상기 폴리에스테르는 벤조산, 스테아르산, 아세트산 및 올레산과 같은 1가산을 소량 포함할 수 있다. 또한, 트리멜리트산 및 트리카발릴산과 같은 보다 고가의 카복실산을 사용할 수도 있다. 상기에서 산을 언급한 부분에서는 산 대신 존재하는 그의 무수물을 사용할 수 있음을 이해할 수 있다. 또한, 디메틸 글루타레이트 및 디메틸테레프탈레이트와 같은 산의 저급 알킬 에스테르를 사용할 수 있다.

일반식 (I)의 펜던트 카바메이트 작용기는 우선 폴리에스테르를 형성하는데 사용되는 폴리산 및 폴리올과 반응할 수 있는 하이드록시알킬 카바메이트를 형성시키므로써 폴리에스테르로 도입될 수 있다. 폴리에스테르 올리고머는 상기 언급한 바와 같은 폴리카복실산을 하이드록시알킬 카바메이트와 반응시키므로써 제조할 수 있다. 하이드록시알킬 카바메이트의 실례는 암모니아와 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트의 반응 생성물이다. 하이드록시알킬 카바메이트는 폴리에스테르 또는 폴리카복실산의 산 작용기와 축합반응하여 펜던트 카바메이트 작용기를 생성한다. 일반식 (I)의 펜던트 카바메이트 작용기는 이소시아나산 또는 메틸 카바메이트와 같은 저분자량 알킬 카바메이트를 하이드록실 작용성 폴리에스테르와 반응시키므로써 폴리에스테르로 또한 도입될 수 있다. 또한, 펜던트 카바메이트 작용기는 하이드록시 작용성 폴리에스테르를 우레아와 반응시키므로써 폴리에스테르로 도입될 수 있다.

일반식 (I)의 펜던트 우레아 그룹은 하이드록시알킬 에틸렌 우레아와 같은 하이드록실 작용성 우레아를 폴리에스테르를 제조하는데 사용되는 폴리산 및 폴리올과 반응시키므로써 폴리에스테르로 도입될 수 있다. 폴리에스테르 올리고머는 폴리산을 하이드록실 작용성 우레아와 반응시키므로써 제조할 수 있다. 또한, 이소시아네이트로 말단화된 폴리우레탄 또는 폴리에스테르 예비중합체는 1차 아민, 아미노알킬에틸렌 우레아, 또는 하이드록시알킬 에틸렌 우레아와 반응하여 펜던트우레아 그룹을 갖는 물질을 생성할 수 있다. 이러한 중합체의 제조방법은 당해 분야에 공지되어 있으며, 미합중국 특허 제 3,563,957호에 기술되어 있다.

또한, 혼합된 펜던트 카바메이트 및 우레아 그룹을 폴리에스테르 물질에서 사용할 수 있다.

폴리우레탄은 폴리이소시아네이트를 하이드록실 작용기를 갖고 펜던트 카바메이트 및/또는 우레아 그룹을 포함하는 폴리에스테르와 반응시키므로써 형성할 수 있다. 다른 방법으로서, 폴리우레탄은 폴리이소시아네이트를 하이드록시알킬 카바메이트 또는 이소시아나산을 서로 분리된 반응물로서 반응시키므로써 제조할 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 실례는 방향족 및 지방족 폴리이소시아네이트로서, 보다 우수한 색 및 내구성 갖는 지방족 폴리이소시아네이트가 바람직하다. 적합한 방향족 디이소시아네이트의 실례는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 및 톨루엔 디이소시아네이트이다. 적합한 지방족 디이소시아네이트의 실례는 1,4-테트라메틸렌 디이소시아네이트 및 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트와 같은 직쇄 지방족 디이소시아네이트이다. 또한, 지환족 디이소시아네이트를 사용할 수 있는데, 이는 생성물에 경도를 제공하기 때문에 바람직하다. 이들의 실례는 1,4-사이클로헥실 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 알파,알파-크실렌 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실이소시아네이트)를 포함한다.

폴리에스테르 또는 폴리우레탄 물질은 전형적으로 용매 함유 시스템에서 약 300 내지 3000, 바람직하게는 약 300 내지 약 600, 수 함유 시스템에서는 약 900 내지 1500의 수 평균 분자량(폴리스티렌 표준물질을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정)을 갖고, 펜던트 카바메이트 및/또는 우레아 그룹의 당량을 기준으로 약 140 내지 2500의 당량을 갖는다. 당량은 폴리에스테르 또는 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 다양한 성분들의 상대적인 양 및 상기 물질의 고체를 기준으로 계산된 값이다.

중합체성 물질이외에도, 일반식 (II)의 펜던트 카바메이트 작용기를 갖는 비교적 저분자량의 물질은 중합체성 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아나이드와 같은 이소시아나이드로 말단화된 단량체 또는 올리고머를 알콜과 반응시키므로써 제조할 수 있다. 임의의 적합한 지방족, 지환족, 방향족 알킬 모노알콜 또는 페놀계 화합물을 사용할 수 있는데, 예를 들어, 1 내지 18개의 탄소원자를 함유하는 지방족 알콜, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-부탄올 및 n-헥산올과 같은 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 보다 저급의 지방족 알콜; 사이클로헥산올과 같은 지환족 알콜, 페닐 카비놀 및 메틸페닐 카비놀과 같은 지방족-페놀; 페놀 자체 또는 치환된 페놀(치환체가 코팅 공정에 역효과를 내지 않아야 한다)과 같은 페놀계 화합물이다. 이들의 실례는 크레졸 및 니트로페놀을 포함한다.

상기 기술한 바와 같은 펜던트 또는 말단 카바메이트 및/또는 우레아 그룹을 함유하는 아크릴계, 폴리에스테르 및 폴리우레탄 물질의 블렌드를 제조할 수 있다. 또한, 펜던트 카바메이트 및/또는 우레아 그룹을 함유하는 저분자량 물질 및 펜던트 카바메이트 및/또는 우레아 그룹을 함유하는 중합체 물질의 블렌드를 제조할 수 있다. 저분자량 물질 대 중합체 물질의 중량비는 10:90 내지 90:10, 바람직하게는 10:90 내지 40:60이다.

필름-형성 조성물은 또한 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹을 함유하는 아미노플라스트 가교결합제를 포함할 수 있다. 아미노플라스트 축합물은 포름알데히드와 아민 또는 아마이드의 반응으로부터 수득할 수 있다. 가장 통상적이고 바람직한 아민 및 아마이드는 멜라민, 우레아, 또는 벤조구아나민이다. 그러나, 다른 아민 또는 아마이드와의 축합물을 사용할 수 있는데, 예를 들어, 분말 코팅재에서 유용한 고 융점의 결정질 생성물을 제공하는 글리콜우릴의 알데히드 축합물이다. 가장 자주 사용되는 알데히드는 포름알데히드이나, 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 및 벤즈알데히드와 같은 기타 알데히드를 사용할 수 있다.

아미노플라스트는 메틸올 그룹을 함유하고, 이들 그룹의 적어도 일부는 알콜로 에스테르화되어 경화 반응을 조절한다. 메탄올, 에탄올, 부탄올 및 헥산올을 포함하는 임의의 1가 알콜을 이러한 목적으로 사용할 수 있다.

사용되는 아미노플라스트는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알콜로 에스테르화된 멜라민-, 우레아-, 또는 벤조구아나민-포름알데히드 축합물이다. 아미노플라스트는 투명한 필름-형성 조성물 중에 수지 고형물의 중량을 기준으로 약 1 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 양으로 존재한다. 가교결합 필름을 형성하기에 충분한, 상기 일반식 (I) 및 (II)의 펜던트 또는 말단 카바메이트 및/또는 우레아 작용기 대 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹의 당량비는 계산된 당량을 기준으로 0.5 내지 2:1이다.

필름-형성 조성물은 카바메이트 및/또는 우레아 작용성 물질이 하나 이상의 비반응성 유기 용매중에 용해되는 용매-함유성(solventborne)이어야 한다. 사용될 수 있는 용매 시스템의 적합한 성분은 n-프로판올 및 n-부탄올과 같은 알콜; 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르와 같은 에테르; 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 아밀 케톤 및 메틸 N-부틸 케톤과 같은 케톤; 부틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트 및 헥실 아세테이트와 같은 에스테르; 다양한 석유 나프타 및 사이클로헥산과 같은 지환족 탄화수소, 및 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소이다. 용매의 사용량은 일반적으로 코팅 조성물의 전체 중량을 기준으로 약 0 내지 55 중량%, 바람직하게는 약 0 내지 50중량%, 가장 바람직하게는 약 40 내지 50중량%일 수 있다.

필름-형성 조성물은 또한 수-함유성(waterborne)일 수 있다. 예를 들어, 펜던트 카바메이트 및/또는 우레아 그룹을 갖는 산-작용성 물질은 아민으로 중화될 수 있고, 물에 용해되거나 분산될 수 있다. 또한, 호모지나이저(homogenizer)를 사용한 고 응력 기술에 의해 펜던트 카바메이트 및/또는 우레아 그룹을 갖는 아크릴계 및 폴리에스테르 및/또는 폴리우레탄 물질의 미립자 형태 블렌드의 수성 분산액을 제조할 수 있다. 이러한 기술은 미합중국 특허 제 5,071,904호에 기술되어 있다.

분말 코팅재, 즉 필름-형성 조성물은 고형이고, 본 발명의 카바메이트 및/또는 우레아 작용성 물질로부터 제조할 수 있다. 카바메이트 및/또는 우레아 작용성 물질을 형성하는데 사용되는 단량체는 생성된 물질이 높은 유리전이 온도(Tg), 즉 60°C 이상의 유리전이 온도를 갖도록 선택한다. 이러한 물질은 상기 언급한 바와 같은 글리콜우릴의 알데히드 축합물과 혼합되어 분말 코팅 조성물의 수지성 결합 부분을 형성할 수 있다. 필름-형성 조성물은 액체인 것이 바람직하다.

필름-형성 조성물은 또한 아미노플라스트 및 카바메이트 또는 우레아 그룹의 경화를 촉진시키기 위한 촉매를 함유하는 것이 바람직하다. 적합한 촉매의 실례는 산성 물질이며, 설폰산 또는 파라-톨루엔설폰산과 같은 치환된 설폰산을 포함한다. 상기 촉매는 보통 수지 고형물의 전체 중량을 기준으로 약 0.5 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 2중량%의 양으로 존재한다. 예를 들어, 가소제, 유동성 조절제, 산화방지제, 자외선 흡수제 및 당해분야에서 통상적인 이와 유사한 첨가제와 같은 선택적인 성분들이 조성물에 포함될 수 있다. 이들 성분은 전형적으로 수지 고형물의 전체 중량을 기준으로 25 중량% 이하로 존재한다.

상기 조성물은 브러싱, 분사, 침지 또는 유동(flowing) 도포와 같은 임의의 통상적인 코팅 기술(우수한 광택으로 인해 분사 도포방법이 바람직하다)에 의해 기재위에 도포될 수 있고, 투명한 필름-형성 조성물의 경우에는 하도된 기재위에 도포될 수 있다. 압축 공기 분사, 정전기적 분사 및 수동적 또는 자동적 방법과 같은 임의의 공지된 분사 기술을 사용할 수 있다.

코팅 조성물의 도포 후, 코팅된 기재를 가열하여 코팅재를 경화시킨다. 경화 공정에서, 용매가 제거되고, 코팅재의 필름-형성 물질이 가교결합된다. 가열 또는 경화 공정은 보통 160 내지 350°F(71 내지 177°C)의 온도에서 수행하는데, 가교결합 메커니즘을 활성화시키는 데 필요한 경우에는 보다 낮거나 높은 온도에서 수행할 수 있다. 코팅의 두께는 보통 약 0.5 내지 5밀, 바람직하게는 1.2 내지 3밀이다.

본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 더욱 자세히 설명될 것이다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부는 중량에 의한다.

#### [실시예]

하기 실시예(실시예 A-N)는 카바메이트 및/또는 우레아 작용성 물질 및 상용하는 하이드록실 작용성 물질의 제조방법을 보여준다.

#### [실시예 A]

카바메이트 작용성 아크릴계 단량체는 하기의 성분들로부터 제조된다:

<u>성 분</u>	<u>중 량(g)</u>
이소포론 디이소시아네이트(IPDI)	888.0
디부틸 주석 디라우레이트	4.6
2,6-디-t-부틸 페놀	2.6
부틸 메타크릴레이트	282.0
하이드록시프로필 카바메이트	571.2
하이드록시에틸 메타크릴레이트	416.0

적합한 반응기에 처음의 4가지 성분들을 넣고, 60℃로 가열하였다. 하이드록시프로필 카바메이트를 상기 반응 혼합물에 2시간동안 첨가하였다. 이어서 상기 반응 혼합물을 이소시아네이트 당량이 일정해질 때까지 60℃로 유지시켰다. 이어서 하이드록시에틸 메타크릴레이트를 2시간동안 첨가하고, 이 반응을 적외선 분석상으로 이소시아네이트가 사라진 것으로 나타날 때까지 유지시켰다. 생성물을 346.0g의 부틸 메타크릴레이트로 희석시켰다. 최종 생성물은 75%의 고체 함량 및 622의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다.

[실시에 B]

저분자량의 카바메이트 작용성 물질을 하기 성분들로부터 제조하였다:

<u>성 분</u>	<u>중 량(g)</u>
DESMODUR N-3300 <sup>1</sup>	3300.0
디부틸 주석 디라우레이트	4.0
부틸 아세테이트	1592.0
메탄올	613.7

<sup>1</sup> 밀즈 인코포레이티드(Miles Inc.)에서 시판하는 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트.

적합한 반응기에 처음 세가지 성분들을 넣고, 60℃의 온도로 가열하였다. 상기 반응 혼합물에 메탄올을 2시간동안 첨가하였다. 온도를 74℃로 상승시키고, 적외선 분석상으로 이소시아네이트가 사라진 것으로 나타날 때까지(1시간 30분 소요) 80℃를 유지시켰다. 최종생성물은 N-O의 가드너-홀트(Gardner-Holdt) 점도 및 961의 수 평균분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다.

[실시에 C]

하이드록실 작용성 아크릴계 중합체를 하기 성분들로부터 제조하였다.

성분	중량(g)
하이드록시에틸 아크릴레이트	200.0
부틸 메타크릴레이트	584.0
$\alpha$ -메틸 스티렌 이량체	16.0
LUPERSOL 555M60 <sup>1</sup>	80.0
t-부틸 퍼벤조에이트	24.0

<sup>1</sup> 아토켄(Atochem)에서 시판하는 t-아밀 퍼아세테이트.

EKTAPRO EEP(이스트만 케미칼즈(Eastman Chemicals)에서 시판하는 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 236.8g) 및 부틸 아세테이트(105.2g)의 블렌드를 적합한 반응기에 넣고, 가열하여 환류시켰다. 처음의 3가지 성분들을 50g의 EKTAPRO EEP와 혼합하였다. t-아밀퍼아세테이트 및 80g의 EKTAPRO EEP를 또한 함께 혼합하였다. 상기 반응물을 환류시키면서, 3시간동안 상기 반응 용기에 아크릴계 단량체의 예비혼합물 및 개시제의 예비혼합물을 동시에 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물을 1시간동안 계속 환류시키고, 약 30분동안 8.0g의 t-부틸 퍼벤조에이트를 첨가하였다. 상기 반응을 30분동안 계속 환류시켰다. 30분동안 8.0g 이상의 t-부틸 퍼벤조에이트를 첨가하고, 이 반응물을 30분동안 계속 환류시켰다. 나머지 t-부틸 퍼벤조에이트를 30분동안 첨가하고, 반응물을 2시간동안 계속 환류시켰다. 추가로 전체 약 54g의 EKTAPRO EEP를 상기 반응 혼합물에 첨가하여 고체 함량을 약 60%로 조절하였다. 이어서 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 최종 생성물은 57%의 고체 함량 및 1220의 수 평균분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다. 아크릴계 중합체는 고체를 기준으로 약 92.2의 하이드록실가를 가졌다

[실시에 D]

카바메이트 작용성 아크릴계 중합체를 하기 성분들로부터 제조하였다.

성분	중량(g)
부틸 아세테이트	332.0
EKTAPRO EEP	103.0
카바메이트 작용성 아크릴계 단량체(실시에 A로부터)	349.9
부틸 메타크릴레이트	279.1
$\alpha$ -메틸 스티렌 이량체	12.5
t-아밀 퍼아세테이트	63.2
부틸 아세테이트	81.4

적합한 반응기에 처음의 두가지 성분들을 첨가하고 가열하여 환류시켰다. 카바메이트 작용성 아크릴계 단량체, 부틸 메타크릴레이트 및  $\alpha$ -메틸 스티렌 이량체를 상기 반응 혼합물에 3시간동안 첨가하였다. 이어서 t-아밀 퍼아세테이트 및 부틸 아세테이트를 3.5시간동안 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간동안 계속 환류시키고, 실온으로 냉각시켰다. 최종 생성물은 49.9%의 고체 함량 및 1346의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다. 생성된 물질의 카바메이트 당량은 대략 900이었다.

[실시에 E]

수성 매질에 분산된 카바메이트 작용성 아크릴계 중합체를 하기 성분들로부터 제조하였다:

<u>성 분</u>	<u>중 량(g)</u>
n-프로판올	350.0
부틸 아크릴레이트	202.0
메틸 메타크릴레이트	195.2
카바메이트 작용성	
아크릴계 단량체(실시에 A)	349.9
아크릴산	25.0
t-도데실 머캡탄	3.2
t-부틸 퍼옥토에이트	14.4
n-프로판올	46.4
디메틸 에탄올 아민(DMEA)	23.2
물	700.0

적합한 반응기에 n-프로판올을 넣고 가열하여 환류시켰다. 이후의 5가지 성분들을 3시간동안 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 이와 동시에, t-부틸 퍼옥토에이트 및 46.4g의 n-프로판올을 3.5시간동안 첨가하였다. 반응물을 1시간동안 계속 환류시켰다. 약 95℃에서 상기 반응 혼합물에 DMEA를 첨가하고, 이어서 물을 첨가하였다. 반응물을 실온으로 냉각시켰다. 최종 생성물은 35.3%의 고체 함량 및 3728의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다. 생성된 물질의 카바메이트 당량은 대략 1040이었다.

[실시에 F]

카바메이트 작용성 아크릴계 라텍스를 하기 성분들로부터 제조하였다:



성분	중량(g)
공급물 A:	
물	783.4
ALIPAL CO-436 <sup>1</sup>	15.1
중탄산나트륨	1.8
공급물 B:	
물	114.8
암모늄 퍼설페이트	5.2
공급물 C:	
부틸 아크릴레이트	277.5
메틸 메타크릴레이트	263.7
카바메이트 작용성	
아크릴계 단량체(실시에 A)	502.0
부틸 메타크릴레이트	136.9
아크릴산	36.4
t-도데실 머캅탄	18.2
물	757.7
ALIPAL CO-436	17.4
DDBSA-DMEA <sup>2</sup>	11.5
공급물 D:	
다이소프로판올 아민	
(물중의 50%)	67.2

<sup>1</sup> GAF 코포레이션에서 시판하는 음이온성 에폭시화된 노닐 페놀.

<sup>2</sup> 1 몰의 디메틸 에탄올아민을 함유하는 물에 1 몰의 도데실 벤젠 설펜산을 용해시켜 제조한 DDBSA-DMEA 용액.

적합한 반응기에 공급물 A를 넣고 80℃로 가열시켰다. 상기 반응 혼합물에 25g의 공급물 C 및 이어서 공급물 B 전부를 첨가하고, 이 혼합물을 20분동안 그대로 유지시켰다. 나머지 공급물 C를 3시간동안 첨가하였다. 상기 반응물을 2시간동안 80℃로 유지시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 공급물 D로 희석시킨 후, 최종 생성물은 42.8%의 고체 함량 및 12,393의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다. 생성된 물질의 카바메이트 당량은 대략 1140이었다.

[실시에 G]

우레아 작용성 폴리에스테르 올리고머를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량(g)
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	840.95
하이드록시에틸렌 우레아 <sup>1</sup>	1275.47
부틸 주석산	2.12
트리페닐 포스파이트	4.23
크실렌	226.1
물	101.7
n-프로판올	406.9

<sup>1</sup> UCar RD-65-1로 유니온 카바이드(Union Carbide)에서 시판.

질소 스파징 장치 및 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩이 장착된 적합한 반응기에 처음의 5가지 성분들을 넣고, 가열하여 환류시켰다. 반응물(88.2g)로부터 물이 제거되었을 때, 반응 혼합물의 산가는 5미만으로 감소되었다. 이어서 반응 혼합물을 진공 스트립핑시켜 크실렌을 제거하고, 70℃로 냉각시키고, n-프로판

을 및 물로 희석시켰다. 반응 혼합물은 77%의 고체 함량(최종 측정치) 및 약 247의 중량 평균 분자량(폴리스티렌 표준물질을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피로 측정함)을 가졌다.

[실시에 H]

카바메이트 작용성 폴리에스테르 올리고머를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량(g)
메틸헥사하이드로프탈산 무수물	505.68
ESTERDIOL 204 <sup>1</sup>	716.04
부틸 주석산	2.12
우레아	120
크실렌	50
n-프로판올	1180

<sup>1</sup> 유니온 카바이드에서 시판하는 2,2-디메틸-3-하이드록시프로필-2,2-디메틸-3-하이드록시프로피오네이트.

질소 스파징 장치 및 단-스타크 트랩이 장착된 적합한 반응기에 처음 3가지 성분들을 넣고 가열하여 환류시켰다. 물이 반응물로부터 제거되었을 때, 반응 혼합물의 산가는 1 미만으로 감소되었다. 이어서 반응 혼합물을 150℃로 냉각시키고, 우레아 및 크실렌을 첨가하였다. 반응 혼합물을 28시간동안 계속 환류시키고, 진공 스트립핑시켜 크실렌을 제거하였다. n-프로판올로 희석시킨 후, 반응 혼합물은 52.6%의 고체 함량(최종 측정치) 및 A의 가드너-홀트 점도를 가졌다.

[실시에 I]

카바메이트 작용성 폴리에스테르를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량(g)
DOWANOL PM 카바메이트 <sup>2</sup>	332.5
폴리에스테르 <sup>1</sup>	455
부틸 주석산	2.12

<sup>1</sup> 1:1:1 몰비의 헥사하이드로프탈산 무수물, ESTERDIOL 204 및 1,6-헥산디올의 반응 생성물.

<sup>2</sup> DOWANOL PM 및 우레아의 반응 생성물로서, DOWANOL PM의 95%는 프로필렌 글리콜의 모노메틸 에테르이고, 다우 케미칼 캄파니에서 시판한다.

질소 스파징 장치 및 단-스타크 트랩이 장착된 적합한 반응기에 상기 성분들을 넣고 140 내지 145℃로 가열하였다. 감압하에서 반응 혼합물로부터 DOWANOL PM을 제거하였다. 상기 반응 혼합물을 기체 크로마토그래피상으로 DOWANOL PM이 검출되지 않을 때까지 유지시켰다. 생성된 반응 혼합물은 연질의 왁스와 같은 불투명 물질이었다.

[실시에 J]

예비-에멀전을 하기 성분들을 함께 교반시키므로써 제조하였다:

성분	중량(g)
실시에 I의 카바메이트	
작용성 폴리에스테르	125.0
메틸 메타크릴레이트	100.0
부틸 아크릴레이트	100.0
스테아릴 메타크릴레이트	25.0
N-메틸올 아크릴아미드	
(물중의 48% 용액)	83.4
메타크릴산	10.0
도데실벤젠설포산(물중의 70%)	14.3
N,N-디메틸 에탄올 아민	2.5
IGEPAL CO-897 <sup>1</sup>	7.2
철(III) 암모늄 설페이트(물중의 1%)	2.5
물	500.0

<sup>1</sup> GAF 코포레이션에서 시판하는 비이온성 에톡시화된 노닐 페놀.

예비 에멀전을 8000psi에서 M110 MICROFLUIDIZER 고압 충돌 에멀전화기 (마이크로플루이딕스 (Microfluidics) 인코포레이티드에서 시판)를 통과시켜 청백색 에멀전을 생성하였다. 상기 에멀전을 적합한 반응기로 옮기고, 질소 블랭킷을 형성시켰다. 우선 50.0g의 물에 용해된 1.5g의 이소아스코르브산 및 2.5g의 머캅토프로피온산의 혼합물을 첨가하여 중합반응을 개시하고, 25.0g의 물중의 2.19g의 과산화수소 (35%) 용액을 15분동안 적가하였다. 에멀전을 14분동안 26℃에서 66℃로 발열시켰다. 이어서, 나머지 단량체를 5.0g의 물에 용해된 0.5g의 이소아스코르브산을 첨가하고, 35% 과산화수소 0.5g을 첨가하므로써 중합반응시켰다. 추가의 발열반응(56℃에서 59℃로)이 관찰되었다. 라텍스의 pH는 물과 디이소프로판올아민의 1:1 혼합물 16.45g을 첨가하므로써 증가되었다. 최종 생성물은 41.0%의 고체 함량을 가졌다.

[실시에 K]

우레아 작용성 폴리에스테르 올리고머를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량(g)
도데칸디오산	575.0
하이드록시에틸 에틸렌 우레아	637.74
부틸 주석산	1.21
크실렌	198.66

상기 성분들을 적합한 반응기에 넣고 단-스타크 트랩을 통해 가열 환류시켜 물을 제거하였다. 반응 혼합물의 온도를 산가가 5 미만이 될 때까지 환류온도로 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 120℃로 냉각시키고, 반응 혼합물중의 휘발성 물질을 감압하에서 제거하면 고체함량이 98.7%이 된다. 반응 혼합물을 80:20 중량비의 프로판올:물 혼합물을 사용하여 고체 함량이 65%가 되도록 희석시켰다. 생성물은 606의 수 평균 분자량 및 대략 230의 우레아 당량을 가졌다.

[실시에 L]

카바메이트 작용성 아크릴계 단량체를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량(g)
하이드록시프로필 카바메이트	600.0
2,6-디- <i>t</i> -부틸 메틸 페놀	3.9
트리페닐 포스파이트	2.22
메타크릴산 무수물	810.0
톨루엔	1200.0
수산화나트륨(16.7%)	1260.0

적합한 반응기에 처음의 4가지 성분들을 넣고, 100℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 메타크릴산 무수물이 하이드록시프로필 카바메이트와 완전히 반응할 때까지(기체 크로마토그래피로 측정함) 상기 온도로 유지시켰다. 이 반응물을 실온으로 냉각시키고, 톨루엔 및 수산화나트륨을 첨가하였다. 30분동안 교반한 후, 반응 혼합물을 분별깔대기에 넣었다. 톨루엔층의 생성물을 함유하는 상부층을 플라스크에 수집하고, 진공 증류로 톨루엔을 제거하였다.

[실시에 M]

카바메이트 작용성 아크릴계 라텍스를 하기 성분들로부터 제조하였다:

성분	중량(g)
공급물 A:	
물	450.0
ALIPAL CO-436	9.3
중탄산나트륨	0.8
공급물 B:	
물	50.0
암모늄 퍼설페이트	2.2
공급물 C:	
카바메이트 작용성	
아크릴계 단량체(실시에 L)	180.0
부틸 아크릴레이트	240.0
메틸 메타크릴레이트	120.0
스티렌	60.0
아크릴산	16.8
<i>t</i> -도데실 머캅탄	9.0
물	400.0
ALIPAL CO-436	18.0
PGNP-15 <sup>1</sup>	26.0
공급물 D:	
디이소프로판올 아민	
(물중의 50%)	20.0

<sup>1</sup> 1 물의 노닐 페놀을 15 물의 글리시돌과 반응시키므로써 제조한 비이온성 계면활성제

적합한 반응기에 공급물 A를 넣고 80℃로 가열시켰다. 상기 반응 혼합물에 25 g의 공급물 C 및 이어서 공급물 B 전부를 첨가하고, 이 혼합물을 20℃로 유지시켰다. 나머지 공급물 C를 3시간동안 첨가하였다. 상기 반응물을 2시간동안 80℃로 유지시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 공급물 D를 희석시킨 후, pH는 7.7이었다. 최종 생성물은 40.5%의 고체 함량 및 5706의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정)을 가졌다.

[실시에 N]

하이드록실 작용성 아크릴계 라텍스를 하기 성분들로부터 제조하였다:

<u>성 분</u>		<u>중 량(g)</u>
공급물 A:	물	450.0
	ALIPAL CO-436	9.3
	중탄산나트륨	0.8
공급물 B:	물	50.0
	암포늄 퍼설페이트	2.2
공급물 C:	하이드록시에틸 아크릴레이트	180.0
	부틸 아크릴레이트	240.0
	메틸 메타크릴레이트	120.0
	스티렌	60.0
	아크릴산	16.8
	t-도데실 머캅탄	9.0
	물	400.0
	ALIPAL CO-436	18.0
	PGNP-15	26.0
공급물 D:	다이소프로판올 아민	
	(물중의 50%)	20.0

적합한 반응기에 공급물 A를 넣고 80℃로 가열시켰다. 상기 반응 혼합물에 25 g의 공급물 C 및 이어서 공급물 B 전부를 첨가하고, 이 혼합물을 20분동안 유지시켰다. 나머지 공급물 C를 3시간동안 첨가하였다. 상기 반응물을 2시간동안 80℃로 유지시키고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 공급물 D를 첨가한 후, pH는 7.84이었다. 최종 생성물은 40.2%의 고체 함량 및 5213의 수 평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피로 측정) 및 고체함량을 기준으로 22의 하이드록실 가를 가졌다.

하기 실시예(1-12)는 카바메이트, 우레아 또는 하이드록실 작용성 물질 및 아미노플라스틱 경화제로 제조되는 다양한 투명 필름-형성 조성물의 제조방법을 설명한다. 코팅 조성물은 색-및-투명성(color-plus-clear)을 평가하였다.

[실시예 1]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
n-부틸 아세테이트	-	7.0
EKTAPRO EEP	-	19.0
TINUVIN 1130 <sup>1</sup>	3.0	3.0
TINUVIN 292 <sup>2</sup>	0.3	0.3
폴리부틸아크릴레이트 <sup>3</sup>	0.4	0.7
유동성 조절제 <sup>4</sup>	1.0	2.3
CYMEL 327 <sup>5</sup>	30.0	33.3
실시에 D의 카바메이트		
함유 아크릴계	69.0	138.8
페닐산 포스페이트	1.0	1.2

<sup>1</sup> 시바 가이키 코포레이션(Ciba Geigy Corporation)에서 시판하는 치환된 벤조트리아졸 자외선 안정화제.

<sup>2</sup> 시바 가이키 코포레이션에서 시판하는 구조적으로 장애된 3차 아민 광안정화제.

<sup>3</sup> 약 6700의 Mw 및 약 2600의 Mn을 갖는, 크실렌중에서 제조된 62.5% 고체함량의 유동성 조절제.

<sup>4</sup> 미합중국 특허 제 4,147,688호의 실시예 11에 따라 제조된 중합체성 미립자.

<sup>5</sup> 아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)에서 시판하는 고도로 매틸화되고 높은 이미노함량을 갖는 아미노플라스트 수지.

[실시에 2]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
헥실 아세테이트	-	7.0
EKTAPRO EEP	-	15.1
TINUVIN 1130	3.0	3.0
TINUVIN 292	0.3	0.3
폴리부틸아크릴레이트	0.4	0.7
유동성 조절제	1.0	2.3
CYMEL 327	30.0	33.3
실시에 D의 카바메이트		
함유 아크릴계	49.0	97.0
실시에 C의 하이드록실		
함유 아크릴계	20.0	35.1
페닐산 포스페이트	1.0	1.2

[실시에 3]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

<u>성 분</u>	<u>고체 중량(g)</u>	<u>용액 중량(g)</u>
헥실 아세테이트	-	7.0
EKTAPRO EEP	-	18.8
TINUVIN 1130	3.0	3.0
TINUVIN 292	0.3	0.3
폴리부틸아크릴레이트	0.4	0.7
유동성 조절제	1.0	2.3
CYMEL 327	30.0	33.3
실시에 D의 카바메이트		
함유 아크릴계	29.0	57.3
실시에 C의 하이드록실		
함유 아크릴계	40.0	70.1
페닐산 포스페이트	1.0	1.2

[실시에 4]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

<u>성 분</u>	<u>고체 중량(g)</u>	<u>용액 중량(g)</u>
헥실 아세테이트	-	7.0
EKTAPRO EEP	-	19.3
TINUVIN 1130	3.0	3.0
TINUVIN 292	0.3	0.3
폴리부틸아크릴레이트	0.4	0.7
유동성 조절제	1.0	2.3
CYMEL 327	30.0	33.3
실시에 D의 카바메이트		
함유 아크릴계	9.0	17.8
실시에 C의 하이드록실		
함유 아크릴계	60.0	105.1
페닐산 포스페이트	1.0	1.2

[실시에 5]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
n-부틸 아세테이트	-	7.0
EKTAPRO EEP	-	15.0
TINUVIN 1130	3.0	3.0
TINUVIN 292	0.3	0.3
폴리부틸아크릴레이트	0.4	0.7
유동성 조절제	1.0	2.3
CYMEL 327	30.0	33.3
실시에 C의 하이드록실 함유 아크릴계	69.0	120.7
페닐산 포스페이트	1.0	1.2

[실시에 6]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
n-아밀 알콜	-	35.1
TINUVIN 1130	3.0	3.0
TINUVIN 292	0.3	0.3
폴리부틸아크릴레이트	0.4	0.7
실시에 B의 저분자량 카바메이트 작용성 물질	11.1	15.9
실시에 D의 카바메이트 작용성 아크릴계	32.5	64.2
실시에 G의 우레아 작용성 폴리에스테르	11.1	14.4
실시에 H의 카바메이트 작용성 폴리에스테르	10.3	17.3
페닐산 포스페이트	1.0	1.2

실시에 1 내지 6의 필름-형성 조성물을 착색된 하도에 도포하여 일렉트로코팅된(electrocoated) 강철 기재상에 색-및-투명성 복합 코팅을 형성하였다. 실시에 1 내지 6을 위한 착색된 하도는 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드(PPG Industries Inc.)에서 시판하며, NHU-9517로 나타낸다. 하도는 흑색으로 착색시켰다. 강철 위에 사용되는 일렉트로코트는 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드에서 시판하며, ED-11로 나타낸다.

약 75°F(24°C)의 온도에서, 일렉트로코팅된 강철 판넬에 하도를 두 층의 피막으로 분사도포하였다. 상기 두번의 하도 도포 사이에 90초동안 플래시(flash)하였다. 두번째 하도 도포 후에, 투명한 코팅 조성물을 도포하기 전에 75°F(24°C)에서 약 5분간 플래시하였다. 실시에 1-6의 투명 코팅 조성물을 상기 두층의 피막으로 하도된 패넬에 각각 도포하고, 피막 사이에는 75°F(24°C)에서 90초동안 플래시하였다. 75°F(24°C)에서 10 내지 15분동안 상기 복합 코팅재를 공기 플래시시키고, 이어서 285°F(141°C)에서 30분동안 소성시켜 하도 및 투명한 코팅을 모두 경화시켰다. 상기 판넬을 수평 위치에서 소성시켰다. 복합 코팅재의 성질을 하기 표 1에 나타냈다.



[표 1]

실시에	조성물의 하이드록실 가	OH 작용성 수지의 중량%	산 부식 등급*	크실렌 스폿 후 3분 후의 연필경도**
1	0	0	3	F
2	23	20	4	F
3	46	40	5	F
4	69	60	8	F
5	115	100	8	H
6	0	0	3	H

\* 폴리에틸렌 분사병을 사용하여 황산 용액(350g의 탈이온수 및 12g의 황산으로 pH 2.0 ± 0.1을 만듦)을 판넬에 분사하여 1/4 인치 이하의 방울 크기 분포를 갖도록 하였다. 대략 2.5 내지 3.0g의 용액을 4×4 인치 판넬에 도포하였다. 이어서 상기 판넬을 20분동안 110°F(43℃)의 오븐에 두었다. 상기 판넬을 오븐으로부터 제거하고 분사/소성 절차를 2회 이상 반복하여 110°F(43℃)에서 총 60분동안 처리하였다. 세번째 주기 후, 상기 판넬을 비누 및 물로 세척하고, 건조시킨후, 1-10 단위의 산 내식성(1=부식이 관찰되지 않음; 10=심하게 부식됨)등급을 평가하였다.

\*\* ASTM D 3353-74에 따라 측정된 연필 경도(고우지 경도(Gouge hardness))를 판넬에 0.5 인치 내지 2 인치의 크실렌 방울을 떨어뜨리고 닦아내어 건조시킨 후 즉시 측정하였다.

[실시에 7]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합함으로써 제조하였다:

성분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
TINUVIN 1130	3.5	3.5
CYMEL 328 <sup>1</sup>	30.0	34.9
실시에 E의 카바메이트		
함유 아크릴계	70.0	198.4
페닐산 포스페이트	1.0	5.0
물	-	137.0

<sup>1</sup> 아메리칸 시아나미드에서 시판하는 CYMEL 327의 수-함유 유사물.

[실시에 8]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

<u>성 분</u>	<u>고체 중량(g)</u>	<u>용액 중량(g)</u>
실시에 F의 카바메이트		
함유 아크릴계	70.0	162.6
CYMEL 303 <sup>1</sup>	30.0	30.0
TINUVIN 1130	3.5	3.5
DDBSA 용액 <sup>2</sup>	1.0	5.0
FC 430 용액 <sup>3</sup>	0.1	2.0
디이소프로판올 아민 용액 <sup>4</sup>	-	3.9
n-메틸-2-피롤리돈	-	5.0
이소프로판올	-	5.0
물	-	25.0

<sup>1</sup> 아메리칸 시아나미드에서 시판하는 헥사메톡시메틸 펄라민 수지.

<sup>2</sup> 탈이온수의 디이소프로판올아민으로 중화된 도데실벤젠 설펜산의 20 중량% 용액.

<sup>3</sup> 3M 코포레이션에서 시판하는 비이온성 계면활성제.

<sup>4</sup> 탈이온수중의 디이소프로판올아민의 50 중량% 용액.

[실시에 9]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

<u>성 분</u>	<u>고체 중량(g)</u>	<u>용액 중량(g)</u>
실시에 K의		
DDDA/HEEU 올리고머	70.0	116.7
CYMEL 328	30.0	34.9
페닐산 포스페이트 용액	1.0	5.0
테고 웨트 ZFS 453 <sup>1</sup>		
(Tego Wet ZFS 453)	0.09	0.36

<sup>1</sup> 테고 케미 서비스 게엠베하(Tego Chemie Service GmbH)에서 시판하는 비이온성 계면활성제.

[실시에 10]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
실시에 J의 카바메이트		
작용성 아크릴계 및		
폴리에스테르 라텍스		
CYMEL 303	70.0	170.61
TINUVIN 1130	30.0	30.0
DDBSA 용액	3.5	3.5
FC 430 용액	1.0	5.0
FC 430 용액	0.1	2.0
디이소프로판올 아민 용액	-	3.2
n-메틸-2-피롤리돈	-	5.0
이소프로판올	-	5.0
물	-	58.1

[실시에 11]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
실시에 M의 카바메이트		
작용성 아크릴계 라텍스		
CYMEL 303	70.0	172.8
TINUVIN 1130	30.0	30.0
p-TSA 용액 <sup>1</sup>	3.5	3.5
디이소프로판올 아민 용액	1.0	5.0
이소프로판올	-	3.5
물	-	50.0
	-	17.3

<sup>1</sup> 물중의 디이소프로판올로 중화시킨 파라-톨루엔 설펜산의 20 중량% 용액.

[실시에 12]

투명한 필름-형성 조성물을 하기 성분들을 함께 혼합하므로써 제조하였다:

성 분	고체 중량(g)	용액 중량(g)
실시에 N의 하이드록실		
작용성 아크릴계 라텍스		
CYMEL 303	70.0	174.2
TINUVIN 1130	30.0	30.0
p-TSA 용액	3.5	3.5
디이소프로판올 아민 용액	1.0	5.0
이소프로판올	-	3.5
물	-	50.0
	-	16.3

실시에 7 내지 12의 필름-형성 조성물을 착색된 하도에 도포하여 일렉트로코팅된 강철 기재상에 색-빛-투명성 복합 코팅을 형성하였다. 실시에 7 내지 12를 위한 착색된 하도는 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드에서 시판하며, BWB-8555로 나타낸다. 하도는 흑색으로 착색시켰다. 강철 위에 사용되는 일렉트로코트는 피피지 인더스트리즈 인코포레이티드에서 시판하며, ED-11로 나타낸다.

약 75°F(24℃)의 온도 및 약 60%의 상대습도에서, 일렉트로 코팅된 강철 판넬에 하도를 두 층의 피막으로 분사도포하였다. 상기 두 층의 하도 사이에 90초동안 플래시하였다. 두번째 하도 도포 후에, 투명한 코팅 조성물을 도포하기 전에 250°F(121℃)에서 약 5분간 예비소성시켰다. 실시예 7내지 12의 투명 코팅 조성물을 상기 두층의 피막으로 하도된 판넬에 각각 도포하고, 하도 사이에는 75°F(24℃)에서 90초동안 플래시하였다. 75°F(24℃)에서 10 내지 15분동안 상기 복합 코팅재를 공기 플래시시키고, 이어서 285°F(141℃)에서 30분동안 소성시켜 하도 및 투명한 코팅을 모두 경화시켰다. 상기 판넬을 수평 위치에 서 소성시켰다. 복합 코팅재의 성질을 하기 표 2에 나타냈다.

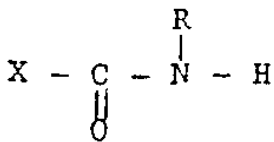
[표 2]

실시예	산 부식 등급
7	3
8	3
9	2
10	5
11	5
12	9

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(1) 필름 형성 조성물중의 수지 고형물의 중량을 기준으로 50 내지 90중량%의, 하기 구조식을 갖는 다수의 말단 또는 펜던트 우레아 또는 카바메이트 그룹을 함유하는 폴리에스테르, 폴리이소시아네이트로부터 형성된 폴리우레탄 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 중합체 또는 올리고머; 및 (2) 필름 형성 조성물중의 수지 고형물의 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%의, 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹을 함유하는 아미노플라스틱 가교결합제를 포함하고; 상기 펜던트 또는 말단 그룹과 상기 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹의 반응을 통해 가교결합 가능하고, 이때 상기 펜던트 또는 말단 그룹 대 메틸올 또는 메틸올 에테르 그룹의 당량비는 0.5내지 2:1이고 가교결합된 필름을 형성하기에 충분하며; N-메틸올 그룹과 결합된 모든 하이드록실 작용기를 제외하고, 조성물중의 고체 중량을 기준으로, 50 미만의 계산된 하이드록실가를 가지므로써, 펜던트 또는 말단 그룹과 상기 메틸올 및/또는 메틸올 에테르 그룹의 반응으로부터 생성되는 우레탄 및/또는 우레아 가교결합을 가지는 가교결합된 코팅을 형성하는 것을 특징으로 하는, 경화가능한 필름-형성 조성물.



상기식에서, X는 -N 또는 -O이고, R은 H 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 R은 X와 결합하여 5원 또는 6원 환의 일부를 형성한다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, X는 -O이고, R은 H인 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체 또는 올리고머가 분자당 평균 두개 이상의 상기 말단 또는 펜던트 그룹을 갖는 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체 또는 올리고머가 상기 말단 또는 펜던트 그룹의 당량을 기준으로 약 140 내지 2500의 당량을 갖는 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 아미노플라스틱가 멜라민과 포름알데히드, 및 선택적으로 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 알코올의 축합물인 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, X가 -N인 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, R0이 H인 조성물.