(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월04일
(11) 등록번호 10-1517706
(24) 등록일자 2015년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 1/36 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C09D 129/00 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7011168
(22) 출원일자(국제) 2011년09월30일
심사청구일자 2013년04월30일
(85) 번역문제출일자 2013년04월30일
(65) 공개번호 10-2013-0073976
(43) 공개일자 2013년07월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/054260
(87) 국제공개번호 WO 2012/044954
국제공개일자 2012년04월05일
(30) 우선권주장
12/896,166 2010년10월01일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06180181 B1*
US20060128859 A1*
US05412023 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트
(72) 발명자
베라르디 크리스토퍼 에이
미국 펜실베니아주 15237 피츠버그 푸어 리차즈 레인 2156
멜리 미쉘 엘
미국 펜실베니아주 15003 암브릿지 크레프스 로드 18
레이머스 폴
미국 펜실베니아주 15101 앨리슨 파크 로산나 드라이브 4372
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 **자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함하는 프라이머의 사용 방법**

(57) 요 약

자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 기재의 적어도 일부에 도포하는 것을 포함하는, 기재의 코팅 방법이 개시된다. 또한, 이러한 프라이머를 포함하는 다층 코팅 시스템이 개시된다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

a. 기재의 적어도 일부에, 자가 유화된(self-emulsified) 폴리에스터-멜라민 마이크로겔을 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 도포하되, 상기 폴리에스터가 친수성이고 22 내지 42의 산 가를 갖는 단계;

b. 프라이머 코팅 조성물을 먼저 경화시키지 않고, 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 제 2 코팅 조성물을 도포하는 단계;

c. 임의적으로, 제 2 코팅 조성물을 먼저 경화시키지 않고, 제 2 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 제 3 코팅 조성물을 도포하는 단계;

d. 프라이머 코팅 조성물, 제 2 코팅 조성물 및, 사용된다면, 제 3 코팅 조성물을 경화시키는 단계

를 포함하는, 기재 코팅 방법

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 코팅 조성물들 중 하나 이상은 수계(waterborne)인, 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 폴리에스터-멜라민 마이크로겔의 폴리에스터는 이소머진산(isomerginic acid), 트라이메틸올 프로판, 1,6-헥산다이올, 프탈산 무수물, 및/또는 트라이멜리트산 무수물로부터 제조된 반응 생성물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 폴리에스터는 산 작용기를 포함하는, 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 폴리에스터-멜라민 마이크로겔의 멜라민은 메틸화된 고-이미노 멜라민 유도체를 포함하는, 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 프라이머 코팅 조성물은 열경화성 분산액을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 열경화성 분산액은 상기 프라이머 코팅 조성물의 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔과 다른 추가의 마이크로겔을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 추가의 마이크로겔은

i. 에틸렌형 불포화 단량체의 하나 이상의 산 작용성 반응 생성물; 및

ii. 500 이상의 수평균 분자량을 갖는 하나 이상의 소수성 중합체

로부터 제조된 중합체성 마이크로 입자

를 포함하는, 방법

청구항 15

a. 기재의 적어도 일부에 도포된, 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔을 포함하되, 상기 폴리에스터가 친수성이고 22 내지 42의 산 가를 갖는, 프라이머 코팅 조성물;

b. 상기 프라이머 코팅 조성물을 먼저 경화시키지 않고, 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 도포된 제 2 코팅 조성물; 및

c. 임의적으로, 제 2 코팅 조성물을 먼저 경화시키지 않고, 제 2 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 도포된 제 3 코팅 조성물

을 포함하는 다층 코팅 시스템.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 프라이머 코팅 조성물이, 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔을 포함하는 안료 분쇄 비히클(pigment grind vehicle)을 포함하는, 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기재의 코팅 방법, 및, 특히, 웨트-온-웨트-온-웨트 공정으로 도포되는, 프라이머 층, 베이스코트,

및 임의적으로 클리어코트를 포함하는 복합 코팅에 관한 것이다. 프라이머 층은 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함한다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 산업에서, 경제성, 외형, 및 물리적 특성 사이의 양호한 균형을 제공하는 코팅 시스템은 4개의 개별 코팅 층을 갖는 시스템이다. 제 1 코팅은 내부식성(corrosion resistant) 층이고, 이는 전형적으로 전착(electrodeposition)에 의해 도포되고, 경화된다. 다음 코팅은 프라이머/서페이서(surfacer)이고, 이는 분무 도포된 후 경화된다. 제 3 코팅은 분무 도포된 유색 베이스코트이다. 베이스코트는 일반적으로, 최종 코팅, 즉, 시스템에 인성(toughness) 및 고광택을 제공하도록 고안된 클리어코트의 도포 전에 경화되지 않는다. 앞선 층이 경화되기 전에 한 층을 도포하는 공정을 웨트-온-웨트(wet-on-wet)(WOW) 도포라 칭한다.

[0003] 자동차 산업은, 양호한 접착력, 칩 저항력(chip resistance), 및/또는 평활도(smoothness)를 갖는 코팅된 기재를 제공하면서도 웨트-온-웨트 또는 심지어는 웨트-온-웨트-온-웨트(WOWOW)로 도포될 수 있는 저가 코팅 공정으로부터, 상당한 경제적 이점을 얻을 것이다.

발명의 내용

[0004] 본 발명은 a) 기재의 적어도 일부에, 자가 유화된(self-emulsified) 폴리에스터 마이크로겔을 포함하는 프라이머 코팅 조성물을 도포하는 단계; b) 성분 (a)의 프라이머 코팅 조성물을 먼저 실질적으로 경화시키지 않고, 성분 (a)의 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 제 2 코팅 조성물을 도포하는 단계; c) 임의적으로, 성분 (a) 및/또는 (b)를 먼저 실질적으로 경화시키지 않고, 성분 (b)의 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 제 3 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및 d) 성분 (a), (b) 및, 사용된다면, (c)의 코팅 조성물을 실질적으로 경화시키는 단계를 포함하는, 기재의 코팅 방법을 제공한다.

[0005] 또한, 본 발명은 a) 기재의 적어도 일부에 도포된, 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함하는 프라이머 코팅 조성물; b) 상기 성분 (a)의 프라이머 코팅 조성물을 먼저 실질적으로 경화시키지 않고, 성분 (a)의 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 상기 기재의 적어도 일부에 도포된 제 2 코팅 조성물; c) 임의적으로, 성분 (a) 및/또는 (b)를 먼저 실질적으로 경화시키지 않고, 상기 성분 (b)의 코팅 조성물로 코팅된 상기 기재의 적어도 일부에 도포된 제 3 코팅 조성물; 및 d) 성분 (a), (b) 및, 사용된다면, (c)의 상기 코팅 조성물을 실질적으로 경화시키는 것을 포함하는, 다층 코팅 시스템을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006] 본 발명은 웨트-온-웨트 또는 웨트-온-웨트-온-웨트 절차를 사용하는 기재 코팅 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 상기 방법은 프라이머 코팅 조성물을 기재 표면의 적어도 일부에 도포하는 제 1 단계 및 그 후, 실질적으로 프라이머를 경화시키지 않고, 제 2 코팅 조성물을 도포하는 것을 포함한다. 임의적으로, 도포 공정의 "웨트-온-웨트-온-웨트" 유형으로, 프라이머 및 제 2 코트로 코팅된 기재에 제 3 코팅 조성물이 도포된다. 도포된 코팅 조성물은 모두 동시에 경화되어 다층 코팅 시스템을 제공한다.

[0007] 본 발명의 특정 방법에서, 기재의 적어도 일부에 프라이머 코팅이 도포된다. 특정 실시양태에서, 프라이머 코팅은 수성이다. 하기에 기재된 바와 같이 본 기술분야에서 표준인 방법을 사용하여 기재는 프라이머의 도포 전에 전처리되고/되거나 전착될 수 있다. 프라이머 코팅 조성물은 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함한다. 본원에서 사용된 용어 "자가 유화된"은, 마이크로겔이 충분한 이온성 및/또는 친수성 특성을 가져, 추가된 안정화제, 예컨대 계면활성제의 사용없이도 수중에서 안정한 분산을 달성할 수 있게 함을 의미한다. 안정한 분산에서, 분산상은 분산된 상태, 즉, 입자들이 장기간, 예컨대 주변 온도에서 6개월 이상 응집되거나 침전되지 않는 상태로 유지될 것이다. 본원에서 사용된 용어 "마이크로겔"은 내부적으로 가교결합된 중합체 마이크로입자의 수성 분산액을 지칭한다. 몇몇 실시양태에서, 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔은 유기 용매, 예컨대 테트라하이드로푸란에서 불용성이나, 다른 실시양태에서 이는 이러한 용매에 적어도 부분적으로 가용성일 수 있다.

[0008] 본 발명의 특정 실시양태에서, 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔은 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔을 포함한다. 상기 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔은, 두 개 이상의 하이드록시기 및 복수의 카복실산기를 갖는 폴리에스터를 포함한다.

[0009] 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔의 폴리에스터는 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 폴리올 및 폴리

카복실산 및/또는 무수물로부터 제조할 수 있다. 폴리올은 당업자에게 두 개 이상의 하이드록시기를 갖는 화합물로 이해될 것이다. 적합한 폴리올은 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로판다이올, 2-메틸-1,3-프로판다이올, 1,3- 및 1,4-부탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,4-사이클로헥산 다이메탄올, 네오펜틸 글리콜, 트라이메틸올프로판, 글리세린, 및 펜타에리트리톨을 포함할 수 있다. 본 발명에 따르면 어떠한 적합한 모노- 또는 폴리카복실산/무수물도 사용될 수 있다. 폴리카복실산은 두 개 이상의 산 작용기, 또는 이들의 잔기, 예컨대 무수물기를 갖는 것으로 당업자에게 이해될 것이다. 적합한 모노카복실산은 벤조산, 노난산, 및 지방산, 예컨대 천연 원료로부터 얻은 것들(예컨대, 코코넛오일 지방산, 톨유 지방산, 이소머진산(isomerginic acid), 대두유 지방산, 및 피마자유 지방산)을 포함한다. 적합한 폴리카복실산/무수물은 프탈산/무수물, 아디프산/무수물, 사이클로헥산다이카복실산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산 무수물, C36 다이머 지방산, 말레산/무수물, 및 푸마르산/무수물을 포함한다.

[0010] 상기에 논의된 바와 같이, 폴리에스터는 복수의 카복실산기를 함유한다. 충분한 수의 카복실산기가 폴리에스터 구조물 내에 존재하여 폴리에스터로부터 형성된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔이 염기에 의해 적어도 부분적으로 중화될 때, 수중 분산액으로서 안정하게 하여야 함이 당업자에 의해 이해될 것이다. 원하는 카복실산기의 수, 및 이러한 산기의 원하는 중화도는 당업자에게 공지된 표준 방법에 의해 측정될 수 있다. 특정 실시양태에서, 폴리에스터에 적합한 산 가는 22 내지 42, 예컨대 28 내지 36이고, 이때 상기 수치는 적정(titration)으로 측정 시 1 그램의 폴리에스터를 중화시키는데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램 수를 나타낸다. 특정 실시양태에서, 폴리에스터는 또한 하이드록시기와 같은 기타의 반응성 작용기 또는 작용기들을 함유하여, 프라이머 코팅 조성물 조제 시 첨가될 수 있는 가교제와 폴리에스터-멜라민 마이크로겔이 반응할 수 있도록 한다.

[0011] 폴리에스터-멜라민 마이크로겔의 폴리에스터는 마이크로겔의 형성 전에, 임의적으로, 유기 용매에 용해될 수 있다. 적합한 유기 용매는 아세톤, 부타논 및 4-메틸-2-펜타논을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 용매는 마이크로겔이 형성된 후 마이크로겔로부터 증류될 수 있는 휘발성 용매 또는 용매들의 혼합물이다.

[0012] 폴리에스터-멜라민 마이크로겔의 멜라민은 아미노플라스트 가교결합 수지, 예컨대, 멜라민 수지(사이텍 인더스트리즈 인코퍼레이티드(Cytec Industries Inc.)로부터 상표명 CYMEL 하에 상업적으로 입수가능)의 어떠한 유형이나 가능하다. 멜라민 가교제의 적합한 형태는, 예컨대, 메틸화된 고 이미노 멜라민 유도체로 분류된 것들, 예컨대 상표명 CYMEL 327 하에 시판되는 것이다.

[0013] 폴리에스터-멜라민 마이크로겔은 본 기술분야에서 표준인 방법을 사용하여 상기의 폴리에스터 및 멜라민 수지로부터 형성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 멜라민은 폴리에스터 및 임의적인 유기 용매에 용해되고, 혼입 때까지 혼합된다. 폴리에스터 대 멜라민의 비는 50:50 내지 90:10, 예컨대 60:40 내지 80:20 범위일 수 있다. 폴리에스터의 산기의 적어도 일부를 중화시키고 물을 첨가함으로써, 혼합물은 수성상내로 역전된다. 중화제는 수용성 염기, 예컨대 아민일 수 있다. 적합한 아민은 당업자에게 널리 공지되어 있고, 트라이에틸아민, 다이메틸에탄올아민, N,N-다이메틸도데실아민, 다이이소프로필아민, 트라이에탄올아민, 및 다이에틸에탄올아민을 포함한다. 중화도는 40% 내지 100%, 예컨대 60% 내지 100%일 수 있다. 물을 첨가하기 전에 또는 첨가하는 동안, 중화용 아민을 첨가할 수 있고, 이는 분획들로 나누어 첨가할 수 있다. 아민 및 물(함께 또는 순차적으로)을 폴리에스터 및 멜라민 수지의 용액에 첨가하거나, 또는 수지 용액을 아민 및 물에 첨가할 수 있다. 후자의 경우, 아민을 물에 첨가하기 전의 수지 용액에 첨가하거나, 수지 용액을 물 중 아민의 용액에 첨가할 수 있다. 특정 실시양태에서, 마이크로유동화기 고압 충돌 유화기(MICROFLUIDIZER high pressure impingement emulsifier)(매사추세츠주 뉴튼 소재의 마이크로플루이딕스 코퍼레이션(Microfluidics Corporation)으로부터 입수가능) 또는 다른 고응력 기술을 사용하지 않고 마이크로겔을 형성할 수 있다.

[0014] 이와 같이 제조된 수성 분산액을 상승된 온도에서 유지하여, 멜라민 수지와 폴리에스터 수지 간의 가교결합 반응이 발생하도록 한다. 적합한 반응 온도는 전형적으로 50℃ 내지 100℃, 예컨대, 70℃ 내지 100℃이다. 반응의 진행은 점도 측정 및/또는 탁도 측정에 의해 관찰된다. 점도 및/또는 탁도의 증가는 중합체 혼합물의 분자량 증가를 나타내고, 이는 내부 가교결합 반응 및 마이크로겔 입자의 형성의 결과이다. 반응 혼합물 샘플의 시간에 따른 점도 및/또는 탁도 측정에서 추가의 변화가 없을 때가 반응 종말점으로 지시될 수 있다. 마이크로겔이 형성된 후, 필요하다면 진공을 사용하여, 반응 혼합물로부터 임의의 유기 용매(들)를 증류시킬 수 있다. 반응 완료 시, 중합체는, 이전 중화도가 100% 미만이었다면, 추가로, 추가의 아민으로, 예컨대 100%까지 중화시킬 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 프라이머 코팅 조성물의 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔은 자가 유화된 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔을 포함한다. 자가 유화된 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔은 복수의 카복실산

기를 포함하는 폴리에스터를 포함한다. 상기에 기재된 폴리에스터에서와 같이, 폴리에스터는 충분한 카복실산기를 가져, 적어도 약간의 카복실산기가 중화될 경우 중합체가 수중에서 안정한 분산액을 형성하도록 하는 것이 전형적으로 바람직하다. 카복실산기와 더불어, 폴리에스터는 중합가능한 이중결합을 갖고, 하이드록시 및/또는 다른 작용기를 추가로 포함할 수 있다.

[0016] 자가 유화된 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔의 폴리에스터는 당업자에게 공지된 방법을 사용하여, 폴리올 및 폴리카복실산 및/또는 무수물로부터 제조될 수 있다. 적어도 약간의 폴리카복실산 및/또는 무수물은 중합가능한 이중결합을 포함할 것이다. 적합한 폴리올은, 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔에 대하여 상기에 나열된 것들을 포함한다. 또한, 폴리올은, 비스페놀 A 에피클로로하이드린 수지와 같은 에폭시 수지, 에톡시화된 비스페놀 A 폴리올과 같은 에톡시화된 에폭시 수지, 및/또는 폴리(테트라하이드로푸란)다이올과 같은 폴리에터 폴리올일 수 있다. 적합한 폴리카복실 산 및/또는 무수물은, 자가 유화된 폴리에스터-멜라민 마이크로겔에 대하여 상기에 나열된 것들을 포함한다. 이중결합을 포함하는 적합한 폴리카복실산/무수물은, 말레산/무수물, 푸마르산, 트라이메틸올 프로판 모노아릴 에터, 및 이타콘산을 포함한다. 하나의 실시양태에서, 폴리에스터는 에폭시 수지, 에톡시화된 에폭시 수지, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 이소노난산, 트라이멜리트산 무수물 및 말레산 무수물로부터 제조할 수 있다.

[0017] 자가 유화된 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔의 아크릴은 당업자에게 공지된 에틸렌형 불포화 단량체를 포함한다. 이러한 단량체는, 비닐 단량체(예컨대, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 및 이소부틸렌), 아크릴산 및 이의 에스터(예컨대, 메틸, 에틸, n-부틸, 2-하이드록시에틸, 및 2-하이드록시프로필 에스터), 메타크릴산 및 이의 에스터(예컨대, 메틸, 에틸, n-부틸, 2-하이드록시에틸, 및 2-하이드록시프로필 에스터), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특정 실시양태에서, 에틸렌형 불포화 단량체는 작용성 단량체(functional monomer), 예컨대 하이드록시 작용성 단량체를 포함하여, 프라이머 코팅 조성물이 제조될 때 이에 첨가될 수 있는 가교제와 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔이 반응할 수 있도록 한다.

[0018] 자가 유화된 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔은, 본 기술분야에 공지된 임의의 수단에 의해, 상기 폴리에스터 및 아크릴계 단량체로부터 형성될 수 있다. 하나의 실시양태에서, 폴리에스터의 산기의 적어도 일부를 중화시키고 물을 첨가함으로써, 폴리에스터는 수성상내로 역전된다. 중화제는 수용성 염기, 예컨대 아민일 수 있다. 적합한 아민은 당업자에게 널리 공지되어 있고, 폴리에스터-멜라민 마이크로겔에 대하여 상기에 나열된 것들을 포함할 수 있다. 중화도는 40% 내지 100%, 예컨대 60% 내지 100%일 수 있다. 물을 첨가하기 전에 또는 첨가하는 동안, 중화용 아민을 첨가할 수 있고, 분획으로 나누어 첨가할 수 있다. 아민 및 물(함께 또는 순차적으로)을 폴리에스터 및 멜라민 수지의 용액에 첨가하거나, 또는 수지 용액을 아민 및 물에 첨가할 수 있다. 후자의 경우, 아민을 물에 첨가하기 전의 수지 용액에 첨가하거나, 수지 용액을 물 중 아민의 용액에 첨가할 수 있다.

[0019] 임의적으로, 중화 및 분산 전, 폴리에스터를 유기 용매에 용해시킬 수 있다. 적합한 유기 용매는 알코올계 용매(예컨대 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 프로필렌 및/또는 에틸렌 글리콜 알킬 에터, 다이에틸렌 및/또는 다이프로필렌 글리콜 알킬 에터), 케톤 용매(예컨대, 아세톤, 부타논, 및 4-메틸-2-펜타논), 에스터 용매(예컨대, 부틸 아세테이트 또는 에틸 락테이트), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 몇몇 실시양태에서, 상기 용매는 마이크로겔이 형성된 후 마이크로겔로부터 증류될 수 있는 휘발성 용매 또는 용매들의 혼합물이다.

[0020] 이와 같이 제조된 수성 폴리에스터에 에틸렌형 불포화 단량체를 첨가하여 에멀젼을 생성한다. 폴리에스터 대 아크릴의 비는 10:90 내지 90:10, 예컨대, 30:70 내지 70:30일 수 있다. 에틸렌형 불포화 단량체의 중합은 당업자에게 공지된 표준인 방법에 의해 성취될 수 있다. 예컨대 중합은, 과황산암모늄 또는 산화 환원계(redox system), 예컨대, 이소아스코르브산/과산화수소/제1철 암모늄 설페이트에 의해 개시될 수 있다. 당업자는, 상기 에틸렌형 불포화 단량체와 다른 에틸렌형 불포화 단량체의 중합 이외에도, 이들 조건 하에, 상기 폴리에스터의 중합가능한 이중결합이 상기 에틸렌형 불포화 단량체의 일부와 반응하여 내부적으로 가교결합된 폴리에스터-아크릴계 공중합체의 형성을 야기함을 이해할 것이다. 중합을 완료하는데 필요한 시간의 길이는 예컨대, 10분 내지 6시간으로 다양할 수 있다. 반응 온도는 예컨대, 25℃ 내지 80℃, 예컨대 35℃ 내지 45℃ 범위일 수 있다. 중합 반응의 진행은 고분자화학 분야의 기술자에게 통상적으로 공지된 기술에 의해 관찰할 수 있다. 예컨대, 발열, 단량체 농도 및 총 고체%가 모두 중합의 진행을 관찰하는 방법이다. 임의적인 유기 용매(들)는 마이크로겔이 형성된 후, 필요하다면 진공을 사용하여, 반응 혼합물로부터 증류될 수 있다. 반응 완료 시, 중합체는, 이전 중화도가 100% 미만이었다면, 추가로, 추가의 아민으로, 예컨대 100%까지 중화시킬 수 있다.

[0021] 몇몇 실시양태에서, 자가 유화된 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔은 그 자체가 필름 형성제(film former)일 수

있고, 다른 필름 형성제와 조합되어 사용될 수 있고, 및/또는 코팅 조성물 중의 안료 분쇄 비히클(pigment grind vehicle)의 일부 또는 전체를 차지할 수 있다. 안료 분쇄 비히클의 전체 또는 일부로서의 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔의 사용은 프라이머 코팅 조성물에서 더 나은 처짐(sag) 제어를 제공할 수 있고/있거나 프라이머 코팅 조성물에서 더 높은 고체 함량, 예컨대 55% 이상이 가능케 할 수 있다.

[0022] 본 발명자들은 어떠한 특정 이론에도 구속됨을 원치 않으나, 프라이머 코팅 조성물에서의 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔의 존재는, 후속 도포되는 코팅 조성물(b)의 홀드아웃(hold-out)을 개선할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "홀드아웃"은 먼저 도포되어 경화되지 않은 코팅 조성물과 후속 도포되어 경화되지 않은 코팅 조성물 간의 유의적인(significant) 혼합의 방지 또는 최소화, 즉, 층들이 대체로 분리되어 구별됨을 나타낸다. 따라서, 본 발명은 웨트-온-웨트 또는 웨트-온-웨트-온-웨트 도포에서 분리되어 구별된 층을 유지할 수 있게 한다. 층들간의 홀드아웃이 양호하지 않은 코팅 시스템은 불량한 외형, 예컨대 머드-크래킹(mud-cracking)을 갖고, 이는 코팅 표면 상의 작은 크랙(crack) 또는 틈(fissure), 또는 가공 조건의 범위에 걸쳐 일관된 단파 발생에 의해 입증된다.

[0023] 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔은, 사용자가 원하는 임의의 양으로 프라이머 코팅 조성물에 사용될 수 있다. 특정 실시양태에서, 이는 프라이머 코팅 조성물의 총 수지 고체를 기준으로 20 중량% 내지 80 중량%, 예컨대 40 중량% 내지 60 중량% 범위일 수 있다.

[0024] 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함하는 프라이머 코팅 조성물은, 추가의 수성 중합체 수지, 예컨대 폴리우레탄 수지, 폴리에스터-폴리우레탄 수지, 열경화성 분산액, 또는 이들의 조합물을 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 추가의 수성 중합체 수지는 폴리우레탄 분산액, 예컨대 본원에 참고로 적절히 부분적으로 인용하는 미국 특허 제 7,709,093호의 실시예 1에 기재된 것일 수 있다. 열경화성 분산액의 예시는, 본원에 참고로 적절히 부분적으로 인용하는 미국 특허 제 6,180,181호(컬럼 3, 26행 내지 컬럼 13, 8행)에 기재되어 있다. 열경화성 분산액은, (a) 에틸렌형 불포화 단량체의 산 작용성 반응 생성물 및 (b) 500 이상의 수평균 분자량을 갖는 소수성 중합체를 포함하는 마이크로입자를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 소수성 중합체는 20 미만의 산가를 갖는다. 추가의 수성 중합체 수지의 총량은 예컨대, 제 1 코팅 조성물의 총 수지 고체를 기준으로 5 중량% 내지 60 중량%, 예컨대 12 중량% 내지 40 중량%일 수 있으나, 더 높거나 더 낮은 양 또한 사용될 수 있다.

[0025] 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔과 더불어, 프라이머 코팅 조성물은, 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔의 작용기와 반응하여 경화된 필름을 형성할 수 있는 하나 이상의 가교결합 물질을 추가로 포함할 수 있다. 임의의 적합한 가교결합 물질이 사용될 수 있다. 적합한 가교결합 물질은 아미노플라스트 및 폴리이소시아네이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 유용한 아미노플라스트 수지는 아미노- 또는 아미노-기 보유 물질과 포름알데하이드의 부가 생성물을 기제로 할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 가교결합제는 메틸화된 고 이미노 멜라민 유도체, 예컨대 상표명 CYMEL 325 하에 시판되는 것이다.

[0026] 사용된 알데하이드는 포름알데하이드일 수 있으나, 다른 알데하이드, 예컨대 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 아크롤레인, 벤즈알데하이드, 푸르푸랄, 글리옥살 등으로부터 다른 유사한 축합 생성물(condensation product)을 제조할 수도 있다.

[0027] 또한, 다른 아민 및 아마이드의 축합 생성물, 예컨대, 트라이아진, 다이아진, 트라이아졸, 구아니딘, 구아나민, 및 이러한 화합물의 알킬- 및 아릴-치환된 유도체(알킬- 및 아릴-치환된 유레아 및 알킬-및 아릴-치환된 멜라민 포함)의 알데하이드 축합물이 사용될 수 있다. 이러한 화합물의 예는 N,N'-다이메틸 유레아, 벤조유레아, 다이시안다이아마이드, 포르마구아나민, 아세토구아나민, 글리코유릴, 아멜린, 3,5-다이아미노트라이아졸, 트라이아미노피리미딘, 2-머캅토-4,6-다이아미노피리미딘 및 화학식 $C_3N_3(NHCOXR)_3$(X는 질소, 산소 또는 탄소이고, R은 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 저급 알킬기 또는 저급 알킬기들의 혼합물, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, n-옥틸, 및 2-에틸헥실이다)의 카바모일 트라이아진이다. 이러한 화합물들 및 이들의 제조는, 본원에 참고로 적절히 부분적으로 인용하는 미국 특허 제 5,084,541호(컬럼 2, 50행 내지 컬럼 7, 63행)에 상세히 기재되어 있다.

[0028] 상기 아미노플라스트 수지는 메틸올 또는 유사한 알킬올기를 함유할 수 있고, 이러한 알킬올기의 적어도 일부는 알코올과의 반응에 의해 에터화될 수 있다. 메탄올, 에탄올, 펜타놀, 헥사놀, 헵타놀을 포함하는 임의의 1가 알코올뿐 아니라, 벤질 알코올 및 다른 방향족 알코올, 사이클로헥사놀과 같은 환형 알코올, 글리콜의 모노에터, 및 3-클로로프로판올 또는 뷰톡시에탄올과 같은 할로겐-치환된 또는 다른 치환된 알코올도 이러한 목적을 위해 사용할 수 있다.

[0029] 가교결합제로서는 임의의 적합한 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다. 상기 폴리이소시아네이트는 다양한 이소시아네이트-함유 물질로부터 제조할 수 있고, 차단된 폴리이소시아네이트일 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 하기의 다이이소시아네이트로부터 제조되는 트라이머를 포함한다: 톨루엔 다이이소시아네이트, 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 다이이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트 이성질체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 테트라메틸 자일릴렌 다이이소시아네이트 및 4,4'-다이페닐메틸렌 다이이소시아네이트. 또한, 차단된 폴리이소시아네이트도 사용할 수 있다. 적합한 차단제의 예는 상승된 온도에서는 차단하지 않을 물질, 예컨대 메탄올을 포함하는 저급 지방족 알코올, 메틸 에틸 케톡심과 같은 옥심, 카프로락탐과 같은 락탐, 및 다이메틸피라졸과 같은 피라졸을 포함한다.

[0030] 사용된 가교결합 물질의 양은 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 이는 프라이머 코팅 조성물의 총 수지 고체를 기준으로 5 중량% 내지 50 중량%, 예컨대, 10 중량% 내지 25 중량% 범위일 수 있다.

[0031] 특정 실시양태에서, 프라이머 코팅 조성물은 촉매를 함유하여 가교결합 반응을 촉진시킬 수 있다. 아미노플라스트 경화에 적합한 촉매는 당업자가 선택할 수 있고, 산, 예컨대, 산 인산 및 술폰산 또는 치환된 술폰산을 포함할 수 있다. 예는 도데실벤젠 술폰산, 파라톨루엔 술폰산 등을 포함한다. 이소시아네이트 경화에 적합한 촉매는 유기주석(organotin) 화합물, 예컨대 산화다이부틸틴, 산화다이옥틸틴, 다이부틸틴 다이라우레이트 등을 포함한다. 촉매는 다양한 양으로 존재할 수 있다. 특정 실시양태에서, 촉매는 프라이머 코팅 조성물의 총 수지 고체를 기준으로 0.05 중량% 내지 5.0 중량%, 예컨대 0.08 중량% 내지 2.0 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0032] 특정 실시양태에서, 프라이머 코팅 조성물에 추가의 성분, 예컨대 안료 및 충전제가 존재할 수 있다. 임의의 적합한 안료 및 충전제가 사용될 수 있다. 유용한 안료는 은폐(hiding) 안료(예컨대, 산화티타늄, 산화아연, 산화안티몬 등) 및 유기 또는 무기 UV 불투명화(opacifying) 안료(예컨대, 산화철, 투명 적(red) 또는 황(yellow) 산화철, 카본 블랙, 프탈로시아닌 블루 등)를 포함한다. 유용한 충전제는 바륨 설페이트, 마그네슘 실리케이트, 칼슘 카보네이트, 및 실리카를 포함한다. 충전제 및 안료의 양은 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 충전제 및 안료는, 프라이머 코팅 조성물의 총 고체를 기준으로 20 중량% 내지 80 중량%, 예컨대 30 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0033] 프라이머 코팅 조성물은 상기에 기재된 구성성분 이외에도, 다양한 다른 임의적인 물질을 함유할 수 있다. 이러한 물질은 산화방지제, UV-흡수제 및 힌더드 아민 광 안정화제, 예컨대 힌더드 페놀, 벤조페논, 벤조트라이아졸, 트라이아졸, 트라이아진, 벤조에이트, 피페리디닐 화합물 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 물질은 임의의 적합한 양으로 첨가될 수 있다. 특정 실시양태에서, 이러한 물질은 프라이머 코팅 조성물의 총 고체를 기준으로 4 중량% 이하의 양으로 첨가될 수 있다. 다른 임의적인 물질은 조용매, 조막제(coalescing agent), 중화용 아민, 소포제, 가소제, 회합 증점제(associative thickener), 살균제 등을 포함할 수 있다.

[0034] 특정 실시양태에서, 프라이머 코팅 조성물은 소정 수준의 UV 내구성을 보여주는데, 이는 본 기술분야에 공지된 임의의 수단(예컨대, 적절한 첨가제의 사용, UV-내구성 필름 형성제의 사용, 및/또는 UV 내구성을 제공하는 것으로 공지된 폴리에스터 마이크로겔용 단량체의 선정(예컨대, 방향족보다는 지방족 단량체)을 통해 성취될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 폴리에스터 마이크로겔은 40 중량% 초과, 예컨대 60 중량% 초과의 지방족 단량체를 포함한다.

[0035] 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔을 포함하는 프라이머 코팅 조성물은, 당업자에게 공지된 임의의 적합한 코팅 공정에 의해 기재의 표면에 도포될 수 있다. 예컨대, 프라이머 코팅 조성물은, 딥 코팅, 직접 롤 코팅, 역 롤 코팅, 커튼 코팅, 분무 코팅, 브러시 코팅, 정전 분무 코팅, 및 이들의 조합에 의해 도포될 수 있다. 기재에 코팅 조성물을 도포하기 위한 방법 및 장치는 부분적으로는 기재 물질의 구조 및 유형에 의해 결정된다.

[0036] 기재에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 주변 온도(25℃) 또는 상승된 온도에서, 필름을 건조시키기에는 충분하나 조성물의 성분을 그다지 가교결합시키지는 않을 정도의 시간에 걸쳐, 공기건조에 의해 물 및 용매를 필름의 표면으로부터 증발시킴으로써, 조성물을 적어도 부분적으로 건조시킬 수 있다.

[0037] 프라이머 코팅 조성물을 기재에 도포하고 임의적으로 건조한 후(경화시키지는 않음), 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 제 2 코팅 조성물을 도포한다. 특정 실시양태에서, 제 2 코팅 조성물은 베이스코트이다. 제 2 코팅 조성물은 통상의 베이스코트 코팅 조성물, 예컨대 미국 특허 제 7,709,093호(컬럼 19, 56 내지 60행 및 컬럼 20, 22 내지 43행) 및 제 6,180,181호(컬럼 16, 18 내지 33행)에 기재된 바와 같고, 이들 모두 본원에 참고로 적절히 부분적으로 인용한다. 다른 적합한 조성물은 PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부

터 HWB 및 DWB로서 상업적으로 입수가능한 제형을 포함할 수 있다. 제 2 코팅 조성물은, 가교결합 물질, 안료, 및 추가의 성분, 예컨대 프라이머 코팅 조성물에 대해 상기에 기재된 것, 또는 추가로 본원에 적절히 부분적으로 인용하는 미국 특허 제 7,776,959호(컬럼 4, 38행 내지 컬럼 5, 59행)에 기재된 것을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 베이스코트는 투명 또는 반투명성일 수 있고/있거나 효과 안료와 같은 착색제를 함유할 수 있다. 본원에서 사용된 문구 "투명 또는 반투명성"은, 5% 이상의 헤이즈(haze)를 갖는 코팅 층 및/또는 그 안에 사용된 착색제, 예컨대 안료를 지칭한다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 투명 또는 반투명성 코팅/안료는 5 내지 55%의 헤이즈를 갖고, 다른 실시양태에서는 10 내지 55%의 헤이즈를 갖는다. 헤이즈는 물질의 투명도의 척도이고, ASTM D1003으로 측정된다. 이러한 실시양태에서, 프라이머 층에서의 소정 수준의 UV 내구성이 바람직할 수 있다.

[0038] 제 2 코팅의 도포 후, 주변 온도(25℃) 또는 상승된 온도에서, 필름을 건조시키기에는 충분하나 조성물의 성분을 그다지 가교결합시키지는 않을 정도의 시간에 걸쳐, 공기건조에 의해 물 및 용매를 필름의 표면으로부터 증발시킴으로써, 적어도 부분적으로 건조시킬 수 있다.

[0039] 본 발명의 방법의 실시양태에서는, 프라이머 코팅 조성물로 코팅된 기재에 제 2 코팅 조성물을 도포하고 임의적으로 건조한 후(경화시키지는 않음), 제 2 코팅 조성물로 코팅된 기재의 적어도 일부에 제 3 코팅 조성물을 도포할 수 있다. 특정 실시양태에서, 제 3 코팅 조성물은 클리어코트이다. 적합한 클리어코트 조성물의 예는 미국 특허 제 5,098,947호(컬럼 3, 9행 내지 컬럼 8, 59행), 제 5,196,485호(컬럼 2, 13행 내지 컬럼 10, 47행), 제 5,814,410호(컬럼 4, 51행 내지 컬럼 9, 57행) 및 제 5,663,240호(컬럼 2, 10행 내지 컬럼 5, 7행)에 기재된 것을 포함하고, 이들 모두 본원에 참고로 적절히 부분적으로 인용한다. 제 3 코팅 조성물은 가교결합 물질, 내마모 입자, 예컨대, 본원에서 적절히 부분적으로 인용하는 미국 특허 제 7,053,149호(컬럼 19, 50행 내지 컬럼 24, 29행)에 기재된 것, 및 추가의 성분 예컨대, 프라이머 코팅 조성물에 대해 상기에 기재된 것을 포함할 수 있으나, 전형적으로, 코팅을 불투명하게 만드는 착색제는 아니다.

[0040] 제 3 코팅 조성물이 기재에 제 2 코팅 조성물의 적어도 일부 상에 도포된 실시양태에서, 프라이머와 후속하는 코팅 조성물로 코팅된 기재를 가열하여 코팅 조성물을 경화한다. 경화 작업 중, 물 및/또는 용매는 코팅의 표면으로부터 증발되고 가교결합 반응이 발생한다. 특정 실시양태에서, 가열 또는 경화 작업은 71℃ 내지 177℃ 범위의 온도에서 20 내지 40분 동안 수행된다. 필요에 따라 가교결합 메카니즘을 활성화시키기 위해 더 낮거나 더 높은 온도가 사용될 수도 있다. 건조 및 가교결합된 코팅 시스템의 두께는 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 건조 및 가교결합된 코팅 시스템의 두께는 0.2 내지 5 밀(5 내지 125 마이크로미터), 또는 0.4 내지 10 밀(10 내지 250 마이크로미터)일 수 있다.

[0041] 다른 실시양태에서, 제 2 코팅 조성물은 모노코트이다. 모노코트 코팅 조성물은 통상의 코팅 조성물, 예컨대 베이스코트에 대해 상기에 기재된 것이며, 후속하는 클리어코트는 전형적으로 사용되지 않는다. 제 2 코팅의 도포 후, 프라이머 및 제 2 코팅 조성물로 코팅된 기재를 가열하여 코팅 조성물을 경화시킨다. 경화 작업은 제 2 코팅이 베이스코트인 경우에 대해 상기에 기재된 바와 같이 수행할 수 있다. 건조 및 가교결합된 코팅 시스템의 두께는 다양할 수 있다. 특정 실시양태에서, 건조 및 가교결합된 코팅 시스템의 두께는 0.2 내지 5 밀(5 내지 125 마이크로미터), 또는 0.4 내지 10 밀(10 내지 250 마이크로미터)일 수 있다.

[0042] 본 발명의 방법에 따른 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔의 사용은, 경화될 시, 하나 이상의 바람직한 특성, 예컨대 양호한 외형(평활도) 및/또는 색 제어, 기재에 대해 양호한 접착성, 및/또는 칩 저항성을 갖는 코팅 시스템을 제공할 수 있다.

[0043] 따라서, 본 발명은 또한, 본원에 기재된 바와 같은, 프라이머 층, 제 2 코팅 및 임의적인 제 3 코팅을 포함하는 다층 코팅 시스템에 관한 것이다.

[0044] 임의의 기재가 본 발명의 방법에 따라 코팅될 수 있다. 적합한 기재는 무기 또는 금속 물질, 열경화성 물질, 열가소성 물질, 및 이들의 조합으로부터 형성된 것일 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 코팅된 금속 기재는 철계 금속(예컨대, 철, 강철, 및 이들의 합금), 비철계 금속(예컨대, 알루미늄, 아연 및 이들의 합금), 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따라 금속 기재의 표면 상에 코팅을 침착시키기 전, 당업자에게 널리 공지된 것과 같은 물리적 또는 화학적 수단으로 표면을 완전히 세척 및 탈지함으로써, 금속 표면으로부터 외부 물질을 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 전처리 코팅, 예컨대 보나징크(BONAZINC) 아연-풍부 전처리(PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부터 상업적으로 입수가능)를 금속 기재의 표면의 적어도 일부 상에 침착시킬 수 있다.

[0046] 전형적으로, 상기 기재된 프라이머 코팅 조성물의 도포 전에, 전기전도성 기재, 예컨대 금속 기재의 표면 상에 전착된 코팅이 적용될 수 있다. 유용한 전착가능한 코팅 조성물은 통상의 음이온 또는 양이온 전착가능한 코팅 조성물을 포함한다. 전착 코팅의 방법은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 유용한 조성물 및 방법은, 예컨대, 본원에서 적절히 부분적으로 인용하는 미국 특허 제 5,530,043호(음이온 전착 관련) 및 미국 특허 제 5,760,107호, 5,820,987호 및 4,933,056호(양이온 전착 관련)에 논의되어 있다.

[0047] 유용한 열경화성 물질은 폴리에스터, 에폭사이드, 페놀계, 폴리우레탄 및 이들의 혼합물을 포함한다. 유용한 열가소성 물질은 폴리올레핀, 폴리아마이드, 열가소성 폴리우레탄, 열가소성 폴리에스터, 아크릴계 중합체, 비닐 중합체, 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0048] 본 발명에 따라 코팅된 기재는 예컨대, 자동차 부품일 수 있다. 기재의 두께는 원하는 바에 따라 다양할 수 있다. 차체의 많은 내하중 부품은 금속 기재로부터 형성되고, 이것들은 차체 판넬, 문, 펜더(fender), 후드 또는 범퍼를 포함할 수 있다. 전형적으로 열가소성 및 열경화성 물질로부터 형성된 자동차 부품은 범퍼 및 트림(trim)을 포함할 수 있다. 금속 및 비금속 부품 모두에 적용할 수 있는 코팅 시스템을 갖는 것이 바람직하다.

[0049] 달리 명확히 기재하지 않는 한, 본원에 사용된 모든 수, 예컨대 값, 범위, 양 또는 백분율을 표현하는 것들은, "약(about)"이라는 용어가 명확히 기재되어 있지 않더라도 "약"이 앞에 붙은 것처럼 읽힐 수 있다. 복수형은 단수형을 포함하고, 단수형은 복수형을 포함한다. 예컨대, 본 발명이 자가 유화된 폴리에스터 마이크로겔, 폴리에스터-멜라민 마이크로겔, 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔 등에 대하여 단수형으로 기재되었다 할지라도, 이들과 다른 성분들의 혼합물(마이크로입자의 혼합물 포함)이 사용될 수 있다. 또한, 본원에서 사용된 용어 "중합체"는 예비중합체, 올리고머, 및 단독중합체와 공중합체 모두를 지칭함을 의미한다. 접두사 "폴리"는 2 이상을 지칭한다. 범위가 주어진 경우, 이러한 범위의 종말점 및/또는 이러한 범위 내의 부분범위의 수는 본 발명의 범위 내에서 임의의 조합으로 결합될 수 있다. "포함하는", "~와 같은", "예컨대" 등과 같은 용어는 "포함하는/~와 같은/예컨대, 그러나 이에 국한되지는 않는"을 의미한다.

[0050] **실시예**

[0051] 본 발명은, 단지 본 발명의 예시로서 본 발명을 실시예의 세부 사항으로 제한하고자 하는 것은 아닌 하기의 실시예를 참고로 하여 추가로 기재될 것이다. 달리 표시되지 않는 한, 모든 부는 중량부이다.

[0052] **실시예 A**

[0053] 하기의 성분들로부터 폴리에스터를 제조하였다:

[0054]

	원료	양 (g)
부가물 1	이소머진산 SF[1]	658
	트라이메틸올프로판	333.4
	1,6-헥산다이올	153
	프탈산 무수물	278.4
부가물 2	트라이멜리트산 무수물	182.6
부가물 3	메틸이소부틸케톤	394

[0055] [1]이소머진산 SF는 하부르거 페트케미(Harburger Fettchemie)로부터 입수가능하고, 약 60%의 공액 다이엔(conjugated diene) 치환된 C_{18} 지방산을 함유하는 지방산 혼합물이다.

[0056] 교반기, 가스 유입구, 온도계 및 냉각기가 장착된 4구 2 리터 반응 플라스크에 부가물 1의 내용물을 첨가하였다. 반응 혼합물을 230℃까지 단계적으로 가열하고 산가가 5 미만이 될 때까지 유지하였다. 느린 질소 스트림이 응축수의 제거를 도왔다. 산가 5 미만에 도달하자마자, 반응물을 150℃ 미만까지 냉각시켰다. 그 후 부가물 2를 첨가하고, 반응 혼합물을 190℃까지 가열하고, 매 30분마다 산가를 측정하였다. 산가 32에 도달하자마자, 반응 혼합물을 110℃까지 냉각시키고 그 후 부가물 3으로 희석시켰다. 생성 수지는 80%의 고체 함량을 가졌다.

[0057] **실시예 B**

[0058] 하기의 성분들로부터 본 발명에 따른 폴리에스터-멜라민 마이크로겔을 제조하였다:

	원료	양 (g)
부가물 1	실시예 A로부터의 폴리에스터	219.8
부가물 2	CYMEL 327[2]	83.6
부가물 3	다이메틸에탄올아민(DMEA)	5.6
	탈이온(DI)수	106
부가물 4	탈이온수	355
부가물 5	DMEA	1.82
	탈이온수	122
부가물 6	탈이온수	57

[0059]

[0060] [2]CYMEL 327은 사이텍 인더스트리즈 인코퍼레이티드(Cytec Industries, Inc.)로부터 입수가능한 메틸화된 고 이미노 멜라민 유도체이다.

[0061] 교반기, 가스 유입구, 온도계 및 냉각기가 장착된 1 리터 자켓 반응 용기에 부가물 1의 내용물을 첨가하였다. 균질화를 위해 교반 하에 부가물 2를 첨가하였다. 부가물 3 중 DMEA의 양은 출발 폴리에스터의 산가를 기준으로 80% 총중화율로 계산하였다. 그 후 부가물 3을 첨가하고 5분 동안 교반하고 이어서 부가물 4를 첨가하였다. 반응 혼합물을 88℃까지 가열하였다. 88℃에 도달하자마자, 샘플을 제거하고 회전점도계(rotational viscometer)로 점도를 측정하였다. 반응이 진행함에 따라 측정된 점도는 증가하였다.

[0062] 4000 mPas의 점도에 도달하였을 때, 온도를 55℃로 감소시키고 진공 하에 메틸이소부틸케톤을 제거하였다. 그 후 부가물 5 및 6을 첨가하여 수지를 충분히 중화시키고 고체를 25%까지 감소시켰다.

[0063] **실시예 C**

[0064] 하기의 성분들로부터 폴리에스터 분산액을 제조하였다:

	원료	양 (g)
부가물 1	EPON 880[3]	188
	이소노난산	158
	에틸트라이페닐포스포늄 요오다이드	0.35
부가물 2	MACOL 98 BPA:EO[4]	492
	1,4-사이클로헥산다이메탄올	360
부가물 3	말레인산 무수물	49
	트라이멜리트산 무수물	288
부가물 4	DOWANOL DPM[5]	165
부가물 5	다이메틸에탄올아민	52.2
	탈이온(DI)수	470
부가물 6	탈이온수	2329

[0065]

[0066] [3]EPON 880은 헥시온 스페셜티 케미컬즈(Hexion Specialty Chemicals)로부터 입수가능한 비스페놀 A 에피클로로하이드린 수지이다.

[0067] [4]Cymel MACOL 98 BPA:EO는 바스프(BASF)로부터 입수가능한 에톡시화된 비스페놀 A 폴리올이다.

[0068] [5]DOWANOL DPM는 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Co.)로부터 입수가능한 다이프로필렌 글리콜 모노메틸 에터이다.

[0069] 교반기, 가스 유입구, 온도계 및 냉각기가 장착된 4구 5 리터 반응 플라스크에 부가물 1의 내용물을 첨가하였다. 반응 혼합물을 150℃까지 가열하고 잔류 산가가 3 미만이 될 때까지 유지하였다. 그 후 플라스크에 부가물 2 및 부가물 3의 내용물을 첨가하고, 컬럼 헤드 온도가 100℃를 초과하지 않도록 반응 혼합물을 최대

190℃까지 가열하였다. 느린 질소 스트림이 응축수의 제거를 도왔다. 산가 33에 도달하자마자 반응물을 135℃까지 냉각시키고, 그 지점에서 100℃ 미만까지 연속으로 냉각시키며 부가물 4를 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃ 미만으로 냉각하였을 때 부가물 5 및 부가물 6을 첨가하여 수성 분산액을 제조하였다. 최종 분산액은 32%의 고체 함량과 6.5의 pH 값을 가졌다.

[0070] **실시예 D**

[0071] 하기의 성분들로부터 본 발명에 따른 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔을 제조하였다:

[0072]

	원료	양 (g)
부가물 1	실시예 C로부터의 폴리에스터	1500
	다이메틸에탄올아민(DMEA)	2.3
	탈이온(DI)수	240
부가물 2	하이드록시프로필메타크릴레이트	33.2
	스티렌	66.4
	부틸 아크릴레이트	66.4
부가물 3	이소아스코르빈산	0.511
	탈이온수	5
부가물 4	제1철 암모늄 설페이트	0.0034
	탈이온수	5
부가물 5	과산화수소(35%)	2.34
	탈이온수	20
부가물 6	DMEA	4.58
	탈이온수	5

[0073] 교반기, 가스 유입구, 온도계 및 냉각기가 장착된 4구 5 리터 반응 플라스크에 부가물 1의 내용물을 첨가하였다. 반응물을 35℃까지 가열하는 동안 진공을 적용하여 용존산소를 제거하였다. 35℃에 도달하자마자, 질소 스트림으로 진공을 깨고, 질소 대기 하에 반응을 계속하였다. 부가물 2를 첨가하고 이어서 5분 동안 교반하고, 그 후 부가물 3 및 4를 첨가하고 이어서 5분 동안 교반하였다. 그 후 부가물 5를 한꺼번에 첨가하고 2분 내에 발열이 나타났다. 반응 온도는 10분 내로 55℃에 도달하였다. 그 후 반응물을 65℃까지 가열하고 1시간 동안 유지하여 단량체 전환을 완료하였다. 그 후 반응물을 35℃까지 냉각시키고 부가물 6을 첨가하였다. 35%의 고체 함량 및 6.8의 pH를 갖는 거의 투명인 분산액을 수득하였다.

[0074] **실시예 1**

[0075] **폴리에스터-멜라민 마이크로겔을 사용하는 프라이머 코팅 조성물**

[0076] 하기의 성분들로부터 본 발명에 따른 프라이머 코팅 조성물을 제조하였다. 먼저 PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드(PPG Industries Inc.)로부터 상업적으로 입수가능한 안료 분산액을 수계(waterborne) 물질에 적합한 용기에서 블렌딩하였다.

[0077]

물질	양 (g)
86T62-9166 TiO_2, PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부터 입수가능한 착색 페이스트	175.43
86B2792 카본블랙, PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부터 입수가능한 착색 페이스트	43.85

[0078] 상기 성분들을 15분 동안 혼합하고, 교반하면서 하기 성분들을 첨가하였다:

[0079]

물질	양 (g)
CYMEL 325[6]	21.25
프로필렌 글리콜	5.00
에틸렌 글리콜 모노헥실 에터	3.30
ISOPAR K MINERAL SPIRIT[7]	3.80
다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	4.90

[0080] [6]CYMEL 325는 사이텍 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부터 입수가능한 메틸화된 고 이미노 멜라민 유도체이다.

[0081] [7]ISOPAR K MINERAL SPIRIT은 엑손모빌 케미컬 컴퍼니(ExxonMobil Chemical Company)로부터 입수가능하다.

[0082] 이 혼합물을 15분 동안 혼합하고 하기의 수지 바인더를 첨가하였다:

[0083]

물질	양 (g)
실시예 B의 폴리에스터-멜라민 마이크로겔	157.92
폴리우레탄 분산액(미국 특허 7,709,092의 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조됨)	51.68
탈이온수	12.67
다이메틸 에탄올 아민(탈이온수 중 50% 용액)	1.33

[0084] 상기 샘플의 점도는, 1.09/1의 안료 대 바인더의 비 및 43.42%의 고체로, 포드컵 #4번으로 21초였다. 샘플의 pH는 8.57이었다.

[0085] **실시예 2**

[0086] **폴리에스터 아크릴레이트 수지를 사용하는 프라이머 코팅 조성물**

[0087] 하기의 성분들로부터 실시예 1과 유사한 프라이머 코팅 조성물을 제조하였다. 먼저 안료 분산액을 수계 물질에 적합한 용기에서 블렌딩하였다.

[0088]

물질	양 (g)
86T62-9166 TiO_2, PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부터 입수가능한 착색 페이스트	175.43
86B2792 카본블랙, PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드로부터 입수가능한 착색 페이스트	43.85

[0089] 상기 성분들을 15분 동안 혼합하고, 교반하면서 하기 성분들을 첨가하였다:

[0090]

물질	양 (g)
CYMEL 325	21.25
프로필렌 글리콜	5.00
에틸렌 글리콜 모노헥실 에터	3.30
ISOPAR K MINERAL SPIRIT	3.80
다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	4.90

[0091] 이 혼합물을 15분 동안 교반하고 하기의 수지 바인더를 첨가하였다:

[0092]

물질	양 (g)
실시예 D의 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔	112.80
폴리우레탄 분산액(미국 특허 7,709,092의 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조됨)	51.68
탈이온수	30.33
다이메틸 에탄올 아민(탈이온수 중 50% 용액)	2.00

[0093] 상기 샘플의 점도는, 1.09/1의 안료 대 바인더의 비 및 45.98%의 고체로, 포드컵 #4번으로 25초였다. 샘플의 pH는 8.56이었다.

[0094] **실시예 3**

[0095] **안료 분쇄 비히클로서 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔을 사용하는 프라이머 코팅 조성물**

[0096] 하기의 성분들로부터 본 발명에 따른 프라이머 코팅 조성물을 제조하였다. 먼저 하기의 성분들로부터 안료 페이스트를 제조하였다:

물질	양 (g)
실시예 D의 폴리에스터-아크릴계 마이크로겔	67.20
탈이온수	7.96
다이메틸 에탄올 아민(탈이온수 중 50% 용액)	0.47
DREWPLUS L 108 소포제[8]	2.27
BYK 181 분쇄 첨가제[9]	4.15
RAVEN 410 카본블랙[10]	3.36
R972 발연 실리카[11]	1.12
솔베이로부터 입수가능한 바륨 설페이트	95.20
이산화티타늄[12]	5.60
마그네슘 실리케이트 마이크로탈크 MP 10-52[13]	6.72
탈이온수	4.92

[0097]

[0098] [8]애쉬랜드 케미컬즈(Ashland Chemicals)로부터 입수가능.

[0099] [9]비와이케이-케미(Byk-Chemie)로부터 입수가능.

[0100] [10]콜럼비안 케미컬즈(Columbian Chemicals)로부터 입수가능.

[0101] [11]데구사(Degussa)로부터 입수가능.

[0102] [12]듀퐁 케미컬즈(DuPont Chemicals)로부터 입수가능.

[0103] [13]바렛츠 미네랄스(Baretts Minerals)로부터 입수가능.

[0104] 상기 성분들을 먼저 고속 카울(cowl) 용해기로 1시간 동안 분산시켰다. 그 후 이 예비혼합물을 1.5 시간 동안 아이거 미디어 밀(Eiger Media mill)을 사용하여 밀링하였다. 교반하면서 이 페이스트에 하기의 성분들을 첨가하였다:

물질	양 (g)
CYMEL 325	21.25
프로필렌 글리콜	5.00
에틸렌 글리콜 모노헥실 에터	3.30
Isopar K Mineral Spirit	3.80
다이에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	4.90

[0105]

[0106] 이 혼합물을 15분 동안 교반하고 하기의 수지 바인더를 첨가하였다:

물질	양 (g)
열경화성 분산액(미국 특허 6,180,181에 기재된 바와 같이 제조됨)	87.35
폴리우레탄 분산액(미국 특허 7,709,092의 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조됨)	51.68
탈이온수	30.27
다이메틸 에탄올 아민(탈이온수 중50% 용액)	3.01

[0107]

[0108] 상기 샘플의 점도는, 1.12/1의 안료 대 바인더의 비 및 52.94%의 고체로, 포드컵 #4번으로 27초였다. 샘플의 pH는 8.60이었다.

[0109] 이러한 실시예의 프라이머 코팅 조성물을 수계 대조군(control)과 대비하여 웨트-온-웨트-온-웨트(WOWOW)로 시험하였다. 수계 대조군 프라이머는 JWPW8110이었고, 이는 PPG 칸사이 오토모티브 피니시즈(PPG Kansai Automotive Finishes)로부터 상업적으로 입수가능하다. 시험 기재는 10.16 cm x 30.48 cm(4 인치 x 12 인치)의, 양이온 전착가능한 코팅(PPG 인더스트리즈 인코퍼레이티드의 ED6060으로 상업적으로 입수가능)으로 전착코팅된 ACT 냉간 압연 강(cold rolled steel) 판넬이었다. 각 실시예 및 수계 대조군의 프라이머 코팅 조성물을 60%의 상대 습도 및 21℃에서 상기 판넬에 분무 도포하였다(0.8 밀의 1 코트 자동 분무). 베이스코트를 도포하기 전에 한 세트의 판넬을 주변 온도(25℃)에서 5분 동안 유지하였다(표 1의 "주변" 플래시). 베이스코트를 도포하기 전에 판넬의 제 2 세트를 80℃에서 5분 동안 부분적으로 탈수시켰다(표 1의 "가열된" 플래시).

[0110] 그 후 모든 판넬을 JWBW8R3(PPG 칸사이 오토모티브 피니시즈로부터 상업적으로 입수가능)로 공지된 연청색 금속

베이스코트로 코팅하였다(0.55 밀의 2 코트 자동 분무). 상기 판넬을 80℃에서 5분 동안 플래시 소성하고 그 후 클리어코트 키노(Kino) JCC1200(PPG오토모티브 피니시즈로부터 상업적으로 입수가능)으로 코팅하였다(1.9 밀의 2 코트 자동 분무). 상기 판넬을 110℃에서 10분 동안 소성하고 그 후 140℃에서 20분 동안 소성하였다.

[0111] 용매계 대조군 판넬을 프라이머 코팅 FCP6519(PPG 칸사이 오토모티브 피니시즈로부터 입수가능)로 코팅하고 그 후 140℃에서 30분 동안 소성하여 코팅을 완전히 경화하였다. 그 후, 상기 수계 대조군 및 실시예 조성물에 대하여 상기에 기재된 바와 같이 베이스코트 및 클리어코트를 도포하였다.

[0112] 장파 및 단파 수치로 보고되는 결과를 갖는 비와이케이 웨이브스캔(Byk Wavescan)을 사용하여 클리어코트의 평활도를 측정하였다(더 낮은 값은 더욱 평활한 필름을 의미한다). 하기의 표 1은 측정된 특성을 제공한다.

[0113] **표 1**

[0114]

실시예	가능 고체[14], %	분무 고체[15], %	플래시 유형	장파	단파
용매계 대조군	60.0	65.7	완전히 경화	4	26
수계 대조군	44.8	47.1	주변[16]	6	34
			가열[17]	5	30
실시예 1	43.4	50.5	주변	5	28
			가열	5	28
실시예 2	46.0	51.1	주변	5	29
			가열	5	27
실시예 3	52.9	59.2	주변	5	28
			가열	5	29

[0115] [14]가능 고체(Can Solids)는 액체 코팅 제형에 대해서 측정하였다. 미리 칭량된(preweighed) 샘플을 110℃에서 60분 동안 호일 팬에서 가열하고 % 비휘발성 물질을 계산하였다.

[0116] [15]분무 고체(Spray Solids)는, "4 x 4" 포일 스퀘어에 분무 도포되고 주변 온도(25℃)에서 5분 동안 플래시된 코팅 샘플에 대해 측정하였다. 코팅된 기재를 140℃에서 30분 동안 가열하고 % 비휘발성 물질을 계산하였다.

[0117] [16]주변 플래시 판넬은 베이스코트 도포 전에 주변 온도(25℃)에서 5분 동안 유지하였다.

[0118] [17]가열된 플래시 판넬은 베이스코트 도포 전에 80℃로 5분 동안 가열하였다.

[0119] 표 1에 나타낸 바와 같이, 각 실시예 1 내지 3은 주변 또는 가열된 플래시 시에, 용매계 대조군에 필적할만하고 수계 대조군보다 우수한 평활도를 가졌다. 실시예 1 내지 3의 고체는 모두 수계 대조군보다 높았고, 실시예 3의 고체는 용매계 대조군에 필적할만하였다.

[0120] 본 발명의 특정 실시양태는 예시의 목적으로 상기에 기재되었으나, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명으로부터 벗어남이 없이 본 발명의 세부사항의 다수의 변경이 발생할 수 있음이 당업자에게는 명백하다.