



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월27일

(11) 등록번호 10-1720368

(24) 등록일자 2017년03월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *C08G 18/16* (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01) *C08G 18/67* (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) *C08K 5/3465* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7000538
(22) 출원일자(국제) 2010년03월08일
심사청구일자 2015년01월28일
(85) 번역문제출일자 2012년01월06일
(65) 공개번호 10-2012-0046154
(43) 공개일자 2012년05월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/001421
(87) 국제공개번호 WO 2010/139375
국제공개일자 2010년12월09일
(30) 우선권주장
10 2009 024 103.5 2009년06월06일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP3027192 B2
KR1020000029519 A
KR1020000068009 A
KR1020080052673 A

(73) 특허권자
바스프 코팅스 게엠베하
독일 테-48165 윈스터 글라수리트스트라체 1
(72) 발명자
포페, 안드레아스
중국 상하이 칭 푸 디스트릭트 시 자오 후아 쉹
하우스 넘버 139
볼터링, 요하임
독일 48159 윈스터 알트하우스베크 121
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 장수길, 이귀동, 김영

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 **코팅제 및 이로부터 형성된 높은 내스크래치성 및 높은 내블리스터성을 지닌 코팅**

(57) 요약

본 발명은 (A) 적어도 하나의 히드록실 기-함유 화합물, (B) 적어도 하나의 이소시아네이트 기-함유 화합물, (C) 코팅제의 비휘발성 성분에 대해 적어도 5.0 중량%의 적어도 하나의 아미노 수지를 포함하는 코팅제로서, 상기 코팅제가 적어도 하나의 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)을 포함하며 코팅제가 히드록실 기, 이소시아네이트 기 및 가수분해 가능한 실란 기의 총합에 대해 2.5 mol% 미만의 가수분해 가능한 실란 기를 포함함을 특징으로 하는 코팅제에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 코팅제를 사용한 다단계 코팅 방법, 및 클리어코트로서의 상기 코팅제의 용도, 및 자동차 생산 페인트 공정 및 자동차 보수 페인트 공정에 대한 상기 코팅 방법의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

게마우어, 베아테

독일 48165 뮌스터 아멜스뷔레너 슈트라쎄 2 아

외니히, 알프레트

독일 48291 텔크데 보스하르 31

쥬르지크, 지모네

독일 48308 젠텐 프라이헤어-폰-트비켈-슈트라쎄
22

명세서

청구범위

청구항 1

히드록실 기를 함유하는 하나 이상의 화합물(A),

이소시아네이트 기를 함유하는 하나 이상의 화합물(B),

코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 5.0 중량% 이상의, 하나 이상의 아미노 수지(C)를 포함하는 코팅 조성물로서,

코팅 조성물이 하나 이상의 불포화된, 시클릭의, 입체적으로 방해된 아민(D)을 포함하며,

코팅 조성물이 히드록실 기, 이소시아네이트 기 및 가수분해 가능한 실란 기의 총합을 기준으로 2.5 mol% 미만의 가수분해 가능한 실란 기를 함유하는, 코팅 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 아민이 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔 또는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔인 코팅 조성물.

청구항 4

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 코팅 조성물이, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 0.001 중량% 내지 1.0 중량%의 불포화된, 시클릭의, 입체적으로 방해된 아민(D)을 함유하는 코팅 조성물.

청구항 5

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 코팅 조성물이, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 8 중량% 내지 30.0 중량%의 하나 이상의 아미노 수지를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 6

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 코팅 조성물이, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 0.1 중량% 내지 5.0 중량%의 하나 이상의 산-함유 촉매(K)를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 7

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 코팅 조성물이, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 0.5 중량% 내지 3.0 중량%의 하나 이상의 산-함유 촉매(K)를 함유하는 코팅 조성물.

청구항 8

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 코팅 조성물이 히드록실-함유 화합물(A)로서 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리메타크릴레이트 폴리올 및 폴리에스테르로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리메타크릴레이트 폴리올, 또는 폴리아크릴레이트 폴리올 및 폴리메타크릴레이트 폴리올(A)이 60 내지 300 mg KOH/g의 OH가(OH number)를 갖는 코팅 조성물.

청구항 10

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 코팅 조성물이 이소시아네이트-함유 화합물(B)로서 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트, 이들의 뷰렛 다이머 및 이소시

아누레이트 트라이머로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 11

코팅되지 않거나 예비 코팅된 기재에 착색된 베이스코트를 적용하고, 이후에 제 1항 또는 제 3항에 따른 코팅 조성물의 필름을 적용함을 포함하는, 다단계 코팅 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 착색된 베이스코트의 적용 후에, 먼저 적용된 베이스코트 재료를 실온 내지 80℃의 온도에서 건조시키고, 제 1항 또는 제 3항의 코팅 조성물의 적용 후에, 코팅을 30 내지 200℃의 온도에서 1분 내지 10시간의 시간 동안 경화시키는 다단계 코팅 방법.

청구항 13

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 조성물이 클리어코트 재료로서 사용되는, 코팅 조성물.

청구항 14

하나 이상의 착색된 베이스코트 및 그 위에 배치된 하나 이상의 클리어코트 필름을 포함하는 멀티-코트 이펙트 및/또는 칼라 페인트 시스템으로서, 클리어코트가 제 1항 또는 제 3항에 따른 코팅 조성물로부터 형성된 멀티-코트 이펙트 및/또는 칼라 페인트 시스템.

청구항 15

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 불포화된, 시클릭의, 입체적으로 방해된 아민이 용매 포핑 안정성(solvent popping stability)을 개선시키기 위해 사용되는, 코팅 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 히드록실 기를 함유한 적어도 하나의 화합물(A), 이소시아네이트 기를 함유한 적어도 하나의 화합물(B), 및 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 적어도 5.0 중량%의 적어도 하나의 아미노 수지(C)를 포함한 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 이러한 코팅 조성물을 이용한 다단계 코팅 방법, 및 클리어코트 재료로서의 본 코팅 조성물의 용도, 자동차 OEM 피니싱 및 자동차 리피니시를 위한 본 코팅 방법의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] EP 991 729 B1호에는 헤이즈(haze)-부재이고 빛나고 내산성인 클리어코트를 제공하기 위해 경화될 수 있는 개시 부에서 특정된 타입의 코팅 조성물이 기재되어 있다. 상기 특허에 기술된 코팅 조성물은 이의 촉매로서 통상적인 산 촉매, 예를 들어 인산, 산성 유기포스페이트, 또는 보다 특히, 방향족 설포산을 포함하는데, 이러한 촉매는 바람직하게 블로킹된 형태, 예를 들어 아민으로 블로킹된 형태로 사용된다.

[0004] 이러한 종류의 복합 혼합물을 사용할 때의 단점은 요망되는 성질 프로파일을 달성하기 위해 흔히 비교적 높은 촉매 농도가 필수적이라는 것이다. 그러나, 사용되는 촉매는 종종 개개의 성분 가교 반응에 대해 비선택적으로 작용하여 다양한 반응, 예를 들어 멜라민 축합 반응 및 이소시아네이트 첨가 반응에 동시에 영향을 미친다. 이는 적용의 맥락에서, 예를 들어 용매 포핑(solvent popping)에 대한 경향과 관련하여 결함을 초래할 수 있다. 또한, 상기 특허에 기술된 코팅 조성물과 관련하여, 또한 비양립성(incompatibility)이 스프레이 미스트(spray mist)에서 유발되는 것이 가능하다.

[0005] 히드록실-함유 화합물, 이소시아네이트-함유 화합물, 및 아미노 수지를 포함한 코팅 조성물은 또한 EP 1 171 356 B1 또는 국제특허출원 WO 01/09261, WO 01/09260, WO 01/09259 또는 WO 01/09231호로부터 공지되어 있다. 열가교를 위해 사용되는 촉매는 알코올성 용액 중 페닐 포스페이트의 알코올성 용액이다. 이러한 코팅 조성물은 바람직하게 2-성분 시스템으로서 제조되는데, 여기서 하나의 성분은 히드록실-함유 화합물, 및 적절한 경우 아미노 수지를 포함하며, 다른 하나의 성분은 이소시아네이트-함유 화합물을 포함한다. 이러한 코팅 조성물은 경질이고 내마모성이고, 내스크래치성이고, 내산성이고, 또한 클리어코트로서 고풍택이고 투명한 코팅을 형성시

킨다.

- [0006] 그러나, 알코올에 대한 이소시아네이트-함유 화합물의 높은 반응성으로 인하여, 산성의 페닐 포스페이트의 알코올성 용액이 단지 결합제 성분에만 첨가될 수 있으나, 이는 이의 저장 안정성에 해롭게 영향을 미치는 정도로 이의 반응성을 증가시킨다. 또한, 상기 코팅 조성물은 종종 실제로 너무 짧은 것으로 입증된 포트 수명(pot life)을 가져, 페인트 작업 시에 로지스틱(logistical) 및 기술적 문제를 야기시킨다. 특히, 이는 또한 허용되지 않는 코팅 결과를 초래할 수 있다.
- [0007] 또한, 아미노 수지가 사용되는 경우에, 다양한 가교 메커니즘의 조합이 또한 서로에 대한 상호 효과를 갖는 다수의 상이한 반응을 초래할 수 있으며, 이는, 특정한 상황에서, 특정 성질의 저하를 초래할 수 있다.
- [0008] DE 10 2005 045 150.0 A1호에는 촉매로서 포스포산 디에스테르 및 디포스포산 디에스테르를 포함하는 개시부에서 특정된 타입의 코팅 조성물이 기재되어 있다. 이러한 촉매는 비교적 약한 산이기 때문에, 이러한 촉매들이 불균형하게 대량으로 첨가되어야 한다. 이러한 높은 농도로 작업할 때, 특히, 멀티코트 페인트 시스템의 환경에서, 이러한 종류의 포물레이션의 복잡성은 코팅 작업의 상황에서 원치않은 결과를 초래한다. 보다 특히, 기재의 층 두께의 함수로서의 용매 포핑(solvent popping)의 발생, 또는 스프레이 미스트(spray mist) 전후의 영향의 결과로서의 용매 포핑의 발생은 이러한 시스템에서 비교적 자주 발생할 수 있는 현상이다.
- [0009] 마지막으로, 아직까지 공개되지 않은 특허출원 DE 10 2007 061 855.9-43호에는 적어도 하나의 히드록실-함유 화합물, 적어도 하나의 이소시아네이트-함유 화합물, 적어도 하나의 인-함유 촉매 및 적어도 하나의 비시클릭 아민을 포함한 코팅 조성물로서, 코팅 조성물의 하나 이상의 성분, 바람직하게 이소시아네이트-함유 화합물이 각 경우에 히드록실 기, 이소시아네이트 기 및 가수분해 가능한 실란 기의 총합을 기준으로 2.5 mol% 내지 97.5 mol%의 양으로 가수분해 가능한 실란 기를 함유하는, 코팅 조성물이 기재되어 있다. 코팅 조성물의 적어도 하나의 성분, 보다 특히 이소시아네이트-함유 화합물의 실란에 의한 개질의 결과로서, 얻어진 코팅은 매우 양호한 내스크래치성을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 따라, 본 발명에서 기초로 하는 과제는 양호한 내산성 및 동시에 매우 양호한 전체 외관과 함께 높은 내스크래치성을 갖는 코팅을 형성시키는, 코팅 조성물, 보다 특히 자동차 OEM 피니시 및 자동차 리피니시에서 클리어코트를 위한 코팅 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 보다 특히, 기재의 층 두께에 대해 의존적인 용매 포핑의 발생, 및 스프레이 미스트 정착 전후의 영향의 결과로서의 용매 포핑의 발생은 방지되어야 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기에 기술된 과제의 측면에서, 히드록실 기를 함유한 적어도 하나의 화합물(A), 이소시아네이트 기를 함유한 적어도 하나의 화합물(B), 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 적어도 5.0 중량%의 적어도 하나의 아미노수지(C)를 포함하는 코팅 조성물로서, 적어도 하나의 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)을 포함하고, 히드록실 기, 이소시아네이트 기 및 가수분해 가능한 실란 기의 총합을 기준으로 2.5 mol% 미만의 가수분해 가능한 실란 기를 함유한 코팅 조성물이 발견되었다.
- [0013] 본 발명은 또한 이러한 코팅 조성물을 이용한 다단계 코팅 방법, 및 클리어코트 재료로서의 본 코팅 조성물의 용도, 및 자동차 OEM 피니싱 및 자동차 리피니시를 위한 본 코팅 방법의 용도에 관한 것이다.
- [0014] 종래 기술의 측면에서, 당업자에게, 본 발명이 기초로 하는 과제가 본 발명의 코팅 조성물에 의해 해소될 수 있다는 것은 놀랍고도 예견치 못한 것이다. 이에 따라, 보다 특히, 적어도 하나의 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민을 첨가함으로써, 얻어진 코팅의 그밖의 성질들, 예를 들어 보다 특히 내산성, 내스크래치성(scratch resistance) 및 전체 외관에 임의의 나쁜 영향을 미치는 이러한 아민을 첨가하지 않으면서, 기재의 층 두께에 의존적인 용매 포핑의 발생, 및 또한 스프레이 미스트 정착 전후의 영향의 결과로서의 용매 포핑의 발생을 방지하는 것이 가능하다는 것은 놀라운 것이다. 그 결과로서, 본 발명의 코팅 및 페인트 시스템, 보다 특히 클리어코트가 특히 기술적이고 심미적으로 요구되는 자동차 OEM 피니싱의 분야에서 사용되는 것이 가능하다.
- [0015] 마지막으로, 본 발명의 코팅 조성물이 특히 용이하고 매우 양호한 재현성으로 제조되는 것이 가능하며, 페인트

도포 시에, 이러한 코팅 조성물은 임의의 현저한 독성학적 또는 환경학적 문제를 발생시키지 않는다.

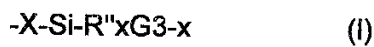
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 코팅 조성물

[0017] 본 발명의 코팅 조성물의 특징은 히드록실 기, 이소시아네이트 기 및 가수분해 가능한 실란 기의 총합을 기준으로, 각 경우에 2.5 mol% 미만, 보다 특히 1 mol% 미만, 및 매우 바람직하게 0.5 mol% 미만의 가수분해 가능한 실란기를 함유한다는 것이다.

[0018] 본원에서 가수분해 가능한 실란 기는 통상적으로 실리콘에 부착된 수분-가수분해 가능한 라디칼을 함유한 기이다. 가수분해 가능한 실란 기는, 예를 들어 실리콘에 부착되어 있는, 할로젠 라디칼, 보다 특히 염소 및 브롬일 수 있거나, 실리콘에 부착되어 있는 알콕시 기, 알킬카르보닐 기, 및 아실옥시 기일 수 있다. 특히 바람직한 가수분해 가능한 실란 기는 알콕시실란 기 Si(OR')이다.

[0019] 보다 특히, 코팅 조성물은 히드록실 기, 이소시아네이트 기 및 하기 구조 단위(I)의 총합을 기준으로, 2.5 mol% 미만, 특히 1 mol% 미만, 및 매우 바람직하게 0.5 mol% 미만의 하기 화학식 (I)의 구조 단위를 함유한다:



[0020] 상기 식에서,

[0021] G는 동일하거나 상이한 가수분해 가능한 기이며,

[0022] X는 유기 라디칼, 보다 특히 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌 라디칼이며, 매우 바람직하게 X는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이며,

[0023] Rⁿ는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황, 또는 NR_a 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, 여기서 R_a는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며,

[0024] 바람직하게, Rⁿ는 알킬 라디칼, 보다 특히 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이며,

[0025] x는 0 내지 2, 바람직하게 0 내지 1이며, 더욱 바람직하게 x는 0이다.

[0026] 가수분해 가능한 기(G)는 할로젠, 보다 특히 염소 및 브롬의 군으로부터, 알콕시 기의 군으로부터, 알킬카르보닐 기의 군으로부터, 및 아실옥시 기의 군으로부터 선택될 수 있다. 알콕시 기(OR')가 특히 바람직하다.

[0027] 개개의 바람직한 알콕시 라디칼(OR')은 동일하거나 상이할 수 있지만, 라디칼의 구조에 있어 중요한 것은 이러한 것들이 가수분해 가능한 실란 기의 반응성에 영향을 미치는 정도이다. 바람직하게, R'는 알킬 라디칼, 보다 특히 1개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이다. 실란 기의 반응성을 증가시키는 라디칼 R', 다시 말해서 양호한 이탈기가 특히 바람직하다. 이에 따라, 메톡시 라디칼은 에톡시 라디칼에 비해 바람직하며, 이러한 에톡시 라디칼은 또한 프로폭시 라디칼에 비해 바람직하다. 이에 따라, 특히 바람직하게, R'는 에틸 및/또는 메틸, 보다 특히 메틸이다.

[0028] 히드록실-함유 화합물(A)

[0029] 사용되는 히드록실-함유 화합물(A)은 바람직하게 저분자량 폴리올 및 올리고머 및/또는 폴리머 폴리올이다.

[0030] 저분자량 폴리올로서, 예를 들어 디올, 예를 들어 바람직하게는 에틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,2-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 및 1,2-시클로헥산디메탄올, 및 폴리올, 예를 들어 바람직하게는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올헥산, 1,2,4-부탄트리올, 펜타에리스리톨, 및 디펜타에리스리톨이 사용된다.

[0031] 이러한 종류의 저분자량 폴리올은 바람직하게 올리고머 및/또는 폴리머 폴리올 성분(A)에 소량으로 배합된다.

[0032] 바람직한 올리고머 및/또는 폴리머 폴리올(A)은 GPC(겔투과 크로마토그래피)로 측정하여, 500 달톤 초과, 바람직하게 800 내지 100,000 달톤, 보다 특히 1,000 내지 50,000 달톤의 중량평균분자량 Mw를 갖는다. 폴리에스테르 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 폴리실록산 폴리올, 및 보다 특히 폴리아크릴레이트 폴리올 및/또는 폴리메타크릴레이트 폴리올 및 이들의 코폴리머가 특히 바람직하며, 하기에서 이는 폴리아크릴레이트 폴리올로서 칭하여진다.

- [0034] 폴리올은 바람직하게 30 내지 400 mg KOH/g, 보다 특히 100 내지 300 mg KOH/g의 OH가를 갖는다.
- [0035] DSC(시차열분석)에 의해 측정된 폴리올의 유리전이온도는 바람직하게 -150℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 -120℃ 내지 80℃이다.
- [0036] 적합한 폴리에스테르 폴리올은 예를 들어, EP-A-0 994 117 및 EP-A-1 273 640호에 기재되어 있다. 폴리우레탄 폴리올은 바람직하게, 폴리에스테르 폴리올 예비폴리머를 적합한 디- 또는 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조되는 것으로서, 예를 들어 EP-A-1 273 640호에 기재되어 있다.
- [0037] 적합한 폴리실록산 폴리올은 예를 들어 WO-A-01/09260호에 기재되어 있으며, 여기서, 기술된 폴리실록산 폴리올은 바람직하게 추가 폴리올, 보다 특히 비교적 높은 유리전이온도를 갖는 추가 폴리올과 조합하여 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따라 특히 바람직한 폴리아크릴레이트 폴리올은 일반적으로 코폴리머로서, 바람직하게 각 경우에 폴리스티렌 표준물을 이용한 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하여, 1,000 내지 20,000 달톤, 특히 1,500 내지 10,000 달톤의 중량평균분자량 Mw를 갖는다.
- [0039] 코폴리머의 유리전이온도는 일반적으로 -100℃ 내지 100℃, 보다 특히 -50℃ 내지 80℃(DSC로 측정)이다.
- [0040] 폴리아크릴레이트 폴리올은 바람직하게 60 내지 300 mg KOH/g, 보다 특히 100 내지 250 mg KOH/g, 매우 바람직하게 150 내지 190 mg KOH/g의 OH가를 갖는다. 히드록실 가(OH가)는 얼마나 많은 칼륨 히드록사이드 mg이 1 g의 물질에 의한 아세틸화에서 결합된 아세트산의 양과 동일한 지를 나타낸 것이다. 측정을 위하여, 샘플은 아세트산 무수물-피리딘과 함께 비등되며, 얻어진 산은 칼륨 히드록사이드 용액으로 적정된다(DIN 53240-2).
- [0041] 폴리아크릴레이트 폴리올은 바람직하게 0 내지 30 mg KOH/g의 산가를 갖는다. 이러한 산가는 성분(b)의 개개 화합물 1 g을 중화시키는데 소비되는 칼륨 히드록사이드의 mg의 수를 나타낸 것이다(DIN EN ISO 2114).
- [0042] 완전히 경화된 코팅의 성질은 또한 히드록실-함유 결합제의 선택을 통해 영향을 받을 수 있다. 일반적으로 말하면, 성분(A)의 OH 가가 증가함에 따라, 얻어진 코팅의 내스크래치성이 증가한다. 그러나, OH 가는 또한 너무 높게 선택되지 않아야 하는데, 왜냐하면 그렇지 않으면 완전한 가교가 일어나는 것이 가능하지 않기 때문이다.
- [0043] 사용되는 히드록실-함유 모노머 단위에는 바람직하게 히드록시알킬 아크릴레이트 및/또는 히드록시알킬 메타크릴레이트, 예를 들어, 보다 특히 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시프로필 아크릴레이트, 3-히드록시프로필 메타크릴레이트, 3-히드록시부틸 아크릴레이트, 3-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 보다 특히 4-히드록시부틸 아크릴레이트 및/또는 4-히드록시부틸 메타크릴레이트가 있다.
- [0044] 폴리아크릴레이트 폴리올을 위해 사용되는 추가의 모노머 단위에는 바람직하게 알킬 아크릴레이트 및/또는 알킬 메타크릴레이트, 예를 들어 바람직하게 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 3차-부틸 아크릴레이트, 3차-부틸 메타크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 라우릴아크릴레이트 또는 라우릴 메타크릴레이트, 시클로알킬 아크릴레이트 및/또는 시클로알킬 메타크릴레이트, 예를 들어 시클로펜틸 아크릴레이트; 시클로펜틸 메타크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트 또는, 보다 특히 시클로헥실 아크릴레이트 및/또는 시클로헥실 메타크릴레이트가 있다.
- [0045] 폴리아크릴레이트 폴리올을 위한 추가 모노머 단위로서, 비닐방향족 탄화수소, 예를 들어 비닐톨루엔, 알파-메틸스티렌, 또는 보다 특히, 아크릴산 또는 메타크릴산의 스티렌, 아미드 또는 니트릴, 비닐 에스테르 또는 비닐 에테르, 및 소량의 보다 특히 아크릴 및/또는 메타크릴산을 사용하는 것이 가능하다.
- [0046] 결합제(BM)로서 하기 성분들을 공중합시킴으로써 얻어질 수 있는 (메트)아크릴레이트 코폴리머를 사용하는 것이 바람직하다:
- [0047] (a1) 10 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%의, 3-히드록시프로필 아크릴레이트 또는 3-히드록시프로필 메타크릴레이트 또는 2-히드록시프로필 아크릴레이트 또는 2-히드록시프로필 메타크릴레이트 또는 2-히드록시에틸 아크릴레이트 또는 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 4-히드록시-n-부틸 아크릴레이트 또

는 4-히드록시-n-부틸 메타크릴레이트 또는 이러한 모노머들의 혼합물,

[0048] (b1) 0 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게 0 중량% 내지 15 중량%의, 아크릴산의 비-(a1) 히드록실-함유 에스테르 또는 메타크릴산의 히드록실-함유 에스테르, 또는 이러한 모노머들의 혼합물,

[0049] (c1) 0 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게 10 중량% 내지 70 중량%의, 알코올 잔부에서 적어도 4개의 탄소 원자를 지닌 (메트)아크릴산의 비-(a1) 및 비-(b1) 지방족 또는 지환족 에스테르, 또는 이러한 모노머들의 혼합물,

[0050] (d1) 0 중량% 내지 3 중량%, 바람직하게 0.5 중량% 내지 2 중량%의, 에틸렌계 불포화 카르복실산, 또는 에틸렌계 불포화 카르복실산의 혼합물, 및

[0051] (e1) 0 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게 5 중량% 내지 35 중량%의, 비닐방향족, 및/또는 비-(a1), 비-(b1), 비-(c1), 및 비-(d1) 에틸렌계 불포화 모노머, 또는 이러한 모노머들의 혼합물;

[0052] 상기 성분 (a1), (b1), (c1), (d1) 및 (e1)의 중량비의 총합은 항상 100 중량%이다.

[0053] 히드록실-함유 화합물(A)은 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 각 경우에 통상적으로 20 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 30 중량% 내지 65 중량%의 양으로 사용된다.

[0054] **이소시아네이트-함유 화합물(B)**

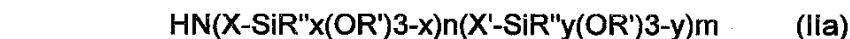
[0055] 성분(B)로서, 본 발명의 코팅 조성물은 자유, 즉 비블로킹된 및/또는 블로킹된 이소시아네이트 기를 지닌 하나 이상의 화합물을 포함한다. 본 발명의 코팅 조성물은 바람직하게 자유 이소시아네이트 기를 지닌 화합물(B)를 포함한다. 대안적으로, 이소시아네이트-함유 화합물(B)의 이소시아네이트 기는 블로킹된 형태로 사용될 수 있다. 이는 선택적으로 본 발명의 코팅 조성물이 일-성분 시스템으로서 사용될 때의 경우이다.

[0056] 본 발명에 따라 사용되는 이소시아네이트-함유 화합물(B)에는 바람직하게 통상적인 치환되거나 비치환된 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 헤테로사이클 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트가 있다. 바람직한 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트의 예는 하기와 같다: 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 비페닐 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 1,4-디이소시아네이트, 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥산 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 1,12-도데칸 디이소시아네이트, 시클로부탄 1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 메틸시클로헥실 디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔 2,4-디이소시아네이트, 헥사히드로톨루엔 2,6-디이소시아네이트, 헥사히드로페닐렌 1,3-디이소시아네이트, 헥사히드로페닐렌 1,4-디이소시아네이트, 퍼히드로페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트 (예를 들어, Desmodur®, Bayer AG), 테트라메틸자일릴 디이소시아네이트 (예를 들어, TMXDI®, American Cyanamid), 및 상술된 폴리이소시아네이트의 혼합물. 추가적으로 바람직한 폴리이소시아네이트에는 상술된 디이소시아네이트의 뷰렛 다이머 및 이소시아누레이트 트라이머가 있다.

[0057] 특히 바람직한 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트에는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌디시클로헥실 디이소시아네이트, 이들의 뷰렛 다이머 및/또는 이소시아누레이트 트라이머가 있다.

[0058] 본 발명의 다른 구체예에서, 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트는 우레탄 구조 단위를 갖는 폴리이소시아네이트 예비폴리머로서, 이는 폴리올을 화학양론적 과량의 상술된 폴리이소시아네이트와 반응시킴으로써 얻어진다. 이러한 종류의 폴리이소시아네이트 예비폴리머는 예를 들어, US-A-4,598,131호에 기재되어 있다.

[0059] 이소시아네이트-함유 화합물(B)에서, 바람직하게 2.5 mol% 미만, 보다 특히 1 mol% 미만, 더욱 바람직하게 0.5 mol% 미만의 이소시아네이트 기가 하기 화학식 (IIa)의 화합물 및/또는 하기 화학식 (IIIa)의 화합물과 반응되거나, 매우 바람직하게 어떠한 이소시아네이트 기도 하기 화학식 (IIa)의 화합물 및/또는 하기 화학식 (IIIa)의 화합물과 반응되지 않는다:



[0061] [상기 식에서, R'는 수소, 알킬 또는 시클로알킬이며, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 바람직하게 R'는 에틸 및/또는 메틸이며,

[0062] X, X'는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 선형 및/또는 분지형 알킬렌 또는 시클로알킬렌이며, 바람직하게 X, X'는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 라디칼이며,

[0063] R"는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, 여기서 Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 바람직하게 R"는 알킬 라디칼, 보다 특히 1개 내지 6개의 C 원자를 갖는 알킬 라디칼이며,

[0064] n은 0 내지 2이며, m은 0 내지 2이며, m+n은 2이며, x, y는 0 내지 2이다]

[0065] **H-Z-(X-SiR"x(OR')^{3-x}) (IIIa)**

[0066] [상기 식에서, Z는 -NH-, -NR-, -O-이며, 여기서, R은 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, 탄소 사슬은 비인접한 산소, 황 또는 NRa 기에 의해 중단되는 것이 가능하며, Ra는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아르알킬이며, x는 0 내지 2이며, X, R', R"는 상기 화학식 (IIa)에 대해 기술된 정의를 갖는다]

[0067] 이소시아네이트-함유 화합물(B)는 통상적으로 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 각 경우에 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게 15 중량% 내지 45 중량%, 더욱 바람직하게 20 중량% 내지 40 중량%의 양으로 사용된다.

[0068] **아미노 수지(C)**

[0069] 본 발명에서 코팅 조성물이 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 적어도 5.0 중량%의 적어도 하나의 아미노 수지(C)를 포함하는 것이 필수적이다. 코팅 조성물은 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 각 경우에 바람직하게 8 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게 10 중량% 내지 25 중량%의 적어도 하나의 아미노 수지(C)를 함유한다.

[0070] 적합한 아미노 수지(C)의 예에는 코팅 산업 분야에서 통상적으로 사용되는 모든 아미노 수지가 있으며, 얻어진 코팅 조성물의 성질들은 아미노 수지의 반응성에 의해 조절될 수 있다. 고려되는 화합물에는 알데히드, 보다 특히 포름알데히드, 및 예를 들어 우레아, 멜라민, 구안아민, 및 벤조구안아민의 축합 생성물이 있다. 아미노 수지는 알코올 기, 바람직하게 메틸올 기를 함유하는데, 이는 일반적으로 알코올로, 부분적으로 에테르화되거나 바람직하게 완전히 에테르화된다. 보다 특히, 저급의 알코올로 에테르화된 아미노 수지가 사용된다. 메탄올 및/또는 에탄올 및/또는 부탄올로 에테르화된 아미노 수지를 사용하는 것이 바람직하며, 이의 예로 상품명 Cymel®, Resimene®, Maprenal®, 및 Luwipal®, 보다 특히 Cymel® 202, Luwipal® 018, 및 Setamine® US 138로 상업적으로 입수가 가능한 제품이 있다.

[0071] 아미노 수지(C)는 널리 확립된 화합물로서 예를 들어 미국특허출원번호 US 2005/0182189 A1, 1쪽 문단 [0014]에서 4쪽 문단 [0028]에 상세히 기재되어 있다.

[0072] **불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)**

[0073] 본 발명에서 코팅 조성물이 적어도 하나의 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)을 포함하는 것이 필수적이다. 바람직하게, 코팅 조성물은 적어도 하나의 불포화된, 비시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)을 포함한다. 매우 바람직하게, 코팅 조성물은 아민(D)으로서 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔 (DBN으로 약칭함), 또는 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU로 약칭함)을 포함한다.

[0074] 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)은 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 바람직하게 0.001 중량% 내지 1.0 중량%, 특히 바람직하게 0.01 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 사용된다.

[0075] 또한, US 5,691,439호로부터, 특정의 3차 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 예를 들어 피리딘 또는 포화된 시클릭 아민, 예를 들어 디아자비시클로[2,2,2]옥탄이 히드록실-함유 화합물의 이소시아네이트 기와의 반응을 촉진시키는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 여러 경우에서, 이소시아네이트 기와 히드록실 기와의 반응을 위한 이러한 촉매의 사용은 멜라민 가교의 억제에 초래한다. 사용되는 아민에 따라, 또한 예를 들어 트리에틸아민의 경우에서 달성되는 것 보다 이소시아네이트 기의 보다 낮은 전환율을 관찰하는 것이 가능하다. 이소시아네이트 기 전환의 이러한 억제 또는 감소는 얻어진 표면의 보다 불량한 내약품성을 포함한 결과를 초래할 수 있다.

[0076] 또한, 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 적어도 5.0 중량%의 적어도 하나의 아미노 수지를 함유한 코팅 조성물이 흔히 용매 포핑에 대한 증가된 경향을 나타낸다는 것이 공지되어 있는데, 이는 보다 특히 축합 생성물

이 높은 정도로 방출된다는 사실에 기인할 수 있다.

[0077] 이에 따라, 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)의 본 발명의 사용이 히드록실 기와 이소시아네이트 기와의 반응을 촉진시키며 멜라민 가교가 억제되지 않는다는 것은 놀라운 것이다. 그러나, 심지어 코팅 조성물이 적어도 5.0 중량%의 아미노 수지를 함유할 때, 특히 불포화된 시클릭의 입체적으로 방해된 아민(D)의 본 발명의 사용을 통해, 얻어진 코팅 필름의 외관 및 내약품성과 같은 다른 성질들을 손상시키지 않으면서 코팅의 용매 포핑 경향이 감소된다는 것은 놀라운 것이다. 보다 특히, 본 발명의 코팅 조성물은 기재의 층 두께에 의존적인 용매 포핑 경향을 감소, 및 스프레이 미스트 정착 전후의 영향의 결과로서의 용매 포핑 경향을 감소시키는 데 탁월하다.

[0078] 추가 촉매(K)

[0079] 본 발명의 코팅 조성물은 요망되는 경우에 추가 촉매를 추가적으로 포함할 수 있다. 보다 특히, 본 발명의 코팅 조성물은 적어도 하나의 산-함유 촉매(K)를 추가로 포함할 수 있다.

[0080] 예를 들어, 본 발명의 코팅 조성물은 하나 이상의 설포산-기반 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은 예를 들어, p-톨루엔설포산, 도데실벤젠설포산 또는 디노닐나프탈렌설포산을 추가로 포함할 수 있다. 산-함유 촉매로서, 이러한 것들은 바람직하게 인산 에스테르 및/또는 인산 일부 에스테르를 포함한다. 일반적으로 말하면, 특히 강산을 사용할 때에, 블로킹된 형태, 예를 들어 아민으로 블로킹된 형태의 산 촉매를 사용하는 것이 유리하다. 이로부터, 산은 다시 열에 의해 방출될 수 있다.

[0081] 촉매(K)로서 상응하는 아민-블로킹된 인산 에스테르, 및 보다 특히 아민-블로킹된 에틸헥실 포스페이트 및 아민-블로킹된 페닐 포스페이트, 매우 특히 바람직하게 아민-블로킹된 비스(2-에틸헥실)포스페이트가 사용된다.

[0082] 이러한 산-함유 촉매(K)는 통상적으로 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로, 각 경우에 0.01 중량% 내지 6.0 중량%, 바람직하게 0.1 중량% 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게 0.5 중량% 내지 3.0 중량%의 양으로 사용된다.

[0083] 코팅 조성물의 추가 성분 및 코팅 조성물의 도포

[0084] 본 발명의 코팅 조성물은 통상적으로 적어도 하나의 유기 용매를 추가로 포함한다. 본 발명의 코팅 조성물을 위해 적합한 용매는 보다 특히 코팅 조성물에서 코팅 조성물의 다른 구성성분들에 대해 화학적으로 불활성인 용매이다. 이러한 용매의 예에는 지방족 및/또는 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 솔벤트 나프타, Solvesso 100 또는 Hydrosol® (ARAL), 케톤, 예를 들어 아세톤, 메틸 에틸 케톤 또는 메틸 아밀 케톤, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 펜틸 아세테이트, 또는 에틸 에톡시프로피오네이트, 에테르, 또는 상술된 용매들의 혼합물이 있다.

[0085] 또한, 본 발명의 코팅 조성물은 적어도 하나의 통상적이고 공지된 코팅 첨가제(F)를 유효량으로, 즉 코팅 조성물의 비휘발성 성분을 기준으로 각 경우에 바람직하게 최대 30 중량%, 더욱 바람직하게 최대 25 중량%, 및 더욱 바람직하게 최대 20 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

[0086] 적합한 코팅 첨가제의 예는 하기와 같다:

[0087] - 특히, UV 흡수제;

[0088] - 특히, 광안정화제, 예를 들어 HALS 화합물,

[0089] - 벤조트리아졸 또는 옥살아닐리드,

[0090] - 자유 라디칼 스캐빈저,

[0091] - 슬립 첨가제,

[0092] - 중합 억제제,

[0093] - 소포제,

[0094] - 반응성 희석제로서, 종래 기술로부터 주지되어 있고 바람직하게 $-Si(OR)_3$ 기에 대해 불활성인 종류의 반응성 희석제,

[0095] - 습윤제, 예를 들어 실록산, 불소 화합물, 카복실산 모노에스테르, 인산 에스테르, 폴리아크릴산 및 이들의 공

중합체, 또는 폴리우레탄,

- [0096] - 접착 촉진제, 예를 들어 트리시클로데칸디메탄올,
- [0097] - 흐름 조절제,
- [0098] - 막-형성 보조제, 예를 들어 셀룰로즈 유도체,
- [0099] - 충전제, 예를 들어 실리콘 디옥사이드, 알루미늄 옥사이드 또는 지르코늄 옥사이드를 기반으로 한 나노입자 [이에 대한 상세한 설명은 문헌[Roempp Lexikon "Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, pages 250 to 252]에 기재됨],
- [0100] - 유동성 조절 첨가제(rheology control additive), 예를 들어 특허 WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 또는 WO 97/12945호로부터 공지된 첨가제; 가교된 폴리머 미세입자, 예를 들어 EP-A-0 008 127호에 기재된 가교된 폴리머 미세입자; 무기 필로실리케이트, 예를 들어 몬트모릴로나이트 타입의 알루미늄-마그네슘 실리케이트, 소듐-마그네슘, 및 소듐-마그네슘-불소 리튬 필로실리케이트; 실리카, 예를 들어 Aerosils®; 또는, 이온성 및/또는 결합성 기(associative group)를 함유한 합성 폴리머, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리(메트)아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-말레산 무수물 코폴리머 또는 에틸렌-말레산 무수물 코폴리머 및 이들의 유도체, 또는 소수성으로 개질된 에톡실화된 우레탄 또는 폴리아크릴레이트,
- [0101] - 난연제, 및/또는
- [0102] - 상술된 물 스캐빈저.
- [0103] 본 발명의 다른 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 부가적으로 추가 안료 및/또는 충전제를 포함할 수 있고, 착색된 톱코트를 생산하기 위해 제공될 수 있다. 이러한 목적을 위해 사용되는 안료 및/또는 충전제는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0104] 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된 본 발명의 코팅이 심지어 이미 경화된 전기코트, 서페이스 코트, 베이스코트 시스템, 또는 통상적인 공지된 클리어코트 시스템에 대해 우수하게 접착하고, 자동차 OEM(생산 라인) 피니싱에서의 이의 사용 이외에, 자동차 리피니시(automotive refinish)를 위해 또는 이미 페인팅된 자동차 차체의 모듈형 스크래치 방지(modular scratchproofing)를 위해 매우 적합하다.
- [0105] 본 발명의 코팅 조성물의 도포는 임의의 통상적인 도포 방법, 예를 들어 스프레이(spraying), 나이프 코팅, 살포(spreading), 푸어링(pouring), 딥핑(dipping), 침지, 살수(trickling) 또는 롤링에 의해 이루어질 수 있다. 도포 시에, 코팅될 기체는 고정 상태로 있게 할 수 있으며, 도포 장치 또는 유닛이 이동될 수 있다. 대안적으로, 코팅될 기체, 특히 코일이 이동될 수 있으며, 도포 유닛이 기체에 대해 고정되거나 적절히 이동될 수 있다.
- [0106] 스프레이 도포 방법, 예를 들어 압축-공기 스프레이, 에어리스 스프레이(airless spraying), 고속 회전, 전착 스프레이 도포(ESTA)를 적절한 경우에 고온-공기 스프레이와 같은 고온 스프레이 도포와 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 도포된 코팅 조성물은 특정 휴지 시간 후에 경화될 수 있다. 상기 휴지 시간은, 예를 들어 흐름 및 코팅 필름의 탈기를 위해, 또는 용매와 같은 휘발성 성분의 증발을 위해 제공된다. 상기 휴지 시간은 상승된 온도의 적용 및/또는 감소된 습도에 의해 보장되고/거나 짧아질 수 있으며, 단 이는 코팅 필름에 대한 임의의 손상 또는 변형, 예를 들어 조기의 완전 가교를 수반하지 않는다.
- [0108] 코팅 조성물의 열적 경화는 방법적 측면에서 특별하지 않지만, 통상적인 공지된 방법, 예를 들어 대류식 오븐에서의 가열 또는 IR 램프로의 조사에 따라 일어난다. 이러한 열적 경화는 또한 단계별로 일어날 수 있다. 다른 바람직한 경화 방법에는 근적외선(NIR)으로 경화시키는 방법이 있다.
- [0109] 열적 경화는 유리하게 30℃ 내지 200℃, 더욱 바람직하게 40℃ 내지 190℃, 및 특히 50℃ 내지 180℃의 온도에서 1분 내지 최대 10 시간, 더욱 바람직하게 2분 내지 최대 5 시간, 및 특히 3분 내지 3 시간 동안 일어나지만, 자동차 리피니시를 위해 사용되는 온도인 바람직하게 30℃ 내지 90℃의 온도에서, 보다 긴 경화 시간이 이용될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 코팅 조성물은 신규한 경화된 코팅, 특히 코팅 시스템, 보다 특히 클리어코트, 몰딩, 특히 광학적 몰딩, 및 자가-지지 필름을 형성시키며, 이들 모두는 고도의 내스크래치성이고 특히 약품 및 풍화에 대해 안정하고 매우 양호한 전체 외관을 나타낸다. 본 발명의 코팅 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트는 응력 크랙을 발생

시키지 않으면서 40 μm 초과 두께의 필름으로도 형성될 수 있다.

[0111] 이러한 이유로, 본 발명의 코팅 조성물은 이동수단(특히, 모터 운송수단, 예를 들어 모터 사이클, 버스, 트럭 또는 자동차) 또는 이의 부품; 빌딩의 내부 및 외부; 가구, 윈도우 및 문; 플라스틱 몰딩, 특히 CD 및 윈도우; 작은 산업 부품, 코일, 컨테이너, 및 패키징; 백색가전; 필름; 광학적, 전기적 및 기계적 구성성분; 및 중공 유리제품 및 일상 물품 상에서 장식, 보호 및/또는 이펙트-부여의 고도의 내스크래치성 코팅 및 코팅 시스템으로서의 우수한 적합성을 나타낸다.

[0112] 본 발명의 코팅 조성물 및 코팅 시스템, 특히 클리어코트는 특히 기술적이고 심미적으로 특히 요구되는 자동차 OEM(생산 라인) 피니싱 및 자동차 리피니시 분야에서 사용된다. 특히 바람직하게, 본 발명의 코팅 조성물은 다 단계 코팅 방법, 보다 특히 코팅되지 않거나 예비 코팅된 기재에 먼저 착색된 베이스코트를 도포하고 이후에 본 발명의 코팅 조성물을 갖는 코트를 도포하는 방법으로 사용된다. 이에 따라, 본 발명은 또한 적어도 하나의 착색된 베이스코트 및 그 위에 배치된 적어도 하나의 클리어코트를 포함하는 멀티코트 칼라 및/또는 이펙트 페인트 시스템을 제공하며, 여기서 클리어코트는 본 발명의 코팅 조성물로부터 형성된다.

[0113] 수-회석성 베이스코트 물질 뿐만 아니라 유기 용매를 기반으로 하는 베이스코트 물질이 사용될 수 있다. 적합한 베이스코트 물질은 예를 들어, EP-A-0 692 007 및 인용된 문헌, 컬럼 3 50줄 이하에 기재되어 있다. 도포된 베이스코트 물질은 바람직하게 먼저 건조되고, 즉 유기 용매 및/또는 물 중 적어도 일부가 증발 단계에서 베이스코트 필름으로부터 제거된다. 건조는 바람직하게 실온 내지 80°C의 온도에서 수행된다. 건조 이후에 본 발명의 코팅 조성물이 도포된다. 이후에, 2-코트 시스템이 바람직하게 자동차 OEM 피니싱을 위해 사용되는 조건 하에서, 30°C 내지 200°C, 더욱 바람직하게 40°C 내지 190°C, 및 특히 50°C 내지 180°C의 온도에서 1분 내지 최대 10 시간, 더욱 바람직하게 2분 내지 최대 5 시간, 및 특히 3분 내지 최대 3 시간 동안 베이킹되지만, 바람직하게 30°C 내지 90°C인 자동차 리피니시를 위해 사용되는 온도에서는 보다 긴 경화 시간이 이용될 수 있다.

[0114] 본 발명의 코팅 조성물로 생산된 코트는 특히 높은 약품 안정성 및 풍화 안정성 및 매우 양호한 세차 저항 및 내스크래치성에 있어 현저하며, 동시에 매우 양호한 전체 외관을 나타낸다.

[0115] 본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 코팅 조성물은 플라스틱 기재, 보다 특히 투명한 플라스틱 기재를 코팅하기 위한 투명한 클리어코트 재료로서 사용된다. 이러한 경우에, 코팅 조성물은 UV 흡수제를 포함하는데, 이는 양 및 타입의 측면에서 또한 플라스틱 기재의 효율적인 UV 보호를 위해 디자인된다. 또한, 코팅 조성물은 매우 우수한 외관과 함께, 내스크래치성 및 풍화 안정성의 우수한 조합을 나타낸다. 이에 따라 코팅된 투명 플라스틱 기재는 바람직하게 자동차 구조에서 유리 성분을 위해 대체물로서 사용되며, 이러한 플라스틱 기재는 바람직하게 폴리메틸 메타크릴레이트 또는 폴리카보네이트로 이루어진다.

[0116] 실시예

[0117] 폴리아크릴레이트 폴리올 (A1)의 제조

[0118] 질소가 흘러보내어지고 콘덴서가 장착된 반응기를 175.0 중량부의 펜틸 아세테이트로 채우고, 이러한 초기 충전물을 교반하면서 140°C로 가열하였다.

[0119] 이와는 별도로, 두 개의 별개의 공급물을 제조하였다. 공급물 1은 285.8 중량부의 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 1.50 중량부의 아크릴산, 144.4 중량부의 에틸헥실 메타크릴레이트, 68.8 중량부의 에틸헥실 아크릴레이트, 및 119.3 중량부의 시클로헥실 메타크릴레이트로 이루어졌다.

[0120] 공급물 2는 26.0 중량부의 솔벤트 나프타 및 74.4 중량부의 3차-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (Peroxide TBPEH)로 이루어졌다. 140°C의 온도에 도달하였을 때, 공급물 2를 285분에 걸쳐 서서히 그리고 균일하게 계량 첨가하였다. 공급물 2의 첨가하고 15분 후에, 공급물 1을 반응기에 240분에 걸쳐 서서히 그리고 균일하게 계량 첨가하였다. 공급물 2의 계량 첨가를 마친 후에, 반응 혼합물을 후-중합을 위해 140°C에서 추가 60분 동안 교반하였다. 이러한 시간 동안에, 26.5 중량부의 솔벤트 나프타 및 6.2 중량부의 3차-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (Peroxide TBPEH)로 이루어진 공급물 3을 준비하였다. 후-중합 시간이 종료될 때, 온도를 110°C로 냉각시켰으며, 110°C에 도달한 후에, 공급물 3을 60분에 걸쳐 균일하게 계량 첨가하였다. 공급물 3의 계량 첨가를 완료한 후에, 반응 혼합물을 후-중합을 위해 110°C에서 추가 120분 동안 교반하였다.

[0121] 얻어진 생성물의 고형물 함량은 66.0%이고 이의 산가는 6 mg KOH/g (고형물 기준)인 것으로 밝혀졌다.

[0122] 요변제 T1의 제조

- [0123] 질소가 흘러 보내어지고 콘덴서가 장착된 5 ℓ 반응기를 924.00 중량부의 솔벤트 나프타로 채우고, 이러한 초기 충전물을 교반하면서 140℃로 가열하였다.
- [0124] 이와는 별도로, 두 개의 별개의 공급물을 제조하였다. 공급물 1은 338.10 중량부의 스티렌, 253.50 중량부의 n-부틸 메타크릴레이트, 338.10 중량부의 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 16.80 중량부의 아크릴산, 439.50 중량부의 시클로헥실 메타크릴레이트, 및 304.20 중량부의 2-히드록시에틸 메타크릴레이트로 이루어졌다. 공급물 2는 60.00 중량부의 솔벤트 나프타 및 168.90 중량부의 퍼옥사이드 TBPEH (3차-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트)로 이루어졌다. 140℃의 온도에 도달하였을 때, 공급물 2를 285분에 걸쳐 서서히 및 균일하게 계량 첨가하였다. 공급물 2를 첨가하고 15분 후에, 공급물 1을 240분에 걸쳐 서서히 그리고 균일하게 반응기에 계량 첨가하였다. 공급물 2의 계량 첨가를 완료한 후에, 반응 혼합물을 후-중합을 위해 140℃에서 추가 120분 동안 교반하였다. 고형물을 179.40 g의 솔벤트 나프타로 조절하였다. 얻어진 생성물의 고형물 함량은 60.00%이고 산가는 9.00 mg KOH/g (고형물 기준)이고, 점도 (23℃, 솔벤트 나프타 중 55% 농도)는 2000 mPas (2500 s⁻¹) (CAP03) (DIN ISO 2884-1)인 것으로 밝혀졌다. OH가는 155.6 mg KOH/g인 것으로 밝혀졌다.
- [0125] 75 중량부의 얻어진 폴리아크릴레이트 폴리올을 16.3 중량부의 부틸 아세테이트 중에서 희석시켰다. 이러한 혼합물에 8.7 중량부의 Aerosil[®] 380 (7 nm의 평균 1차 입자 크기 및 380 m²/g의 BET 비표면적을 갖는, Evonik로부터의 상업적 친수성 실리카)를 첨가하였다. 이후에 용해기(VDH-1, Vollrath, 원주속력 8 - 28 m/s)에서 60℃의 온도로 얻어진 혼합물을 균질화시켰다. 마지막으로, 상기 혼합물을 교반기 밀(모델 ZWM 46, 연마 매질 0.6-0.8 mm, 타입 ER 120 A, 충전 수준 85)에서 밀링 충전물 1 kg 당 0.18 kWh의 에너지 입력 및 60℃의 최대 페이스트 온도로 밀링하였다. 얻어진 페이스트를 유동성 보조제(rheological assistant)로서 사용하였다.
- [0126] **요변제 T2의 제조**
- [0127] 하기 상이한 부분을 제외하고, 요변제 T1의 제조와 동일한 방식으로 요변제 T2를 제조하였다:
- [0128] 먼저, 솔벤트 나프타 중 65% 농도의 폴리아크릴레이트 폴리올을 하기 모노머 단위들로부터 제조하였다: 32 중량%의 n-부틸 아크릴레이트, 14 중량%의 n-부틸 메타크릴레이트, 13 중량%의 스티렌, 20 중량%의 히드록시에틸 아크릴레이트, 20 중량%의 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 및 1 중량%의 아크릴산.
- [0129] 43.8 중량%의 이러한 폴리아크릴레이트 폴리올 용액을 11.1 중량%의 Aerosil[®] R812 (7 nm의 평균 1차 입자 크기 및 260 m²/g의 BET 비표면적을 갖는, Evonik로부터의 상업적 소수성 실리카), 21.7 중량%의 자일렌 및 23.4 중량%의 부탄올과 혼합하고, T1의 제조와 동일한 방식으로 처리하여 요변제 T2를 수득하였다.
- [0130] **경화제의 제조**
- [0131] 53 중량%의, 상업적 헥사메틸렌 이소시아누레이트의 90% 농도 용액 (상업 제품 Basonat[®] HI190, BASF SE), 23 중량%의, 이소포론 디이소시아네이트 이소시아누레이트의 70% 농도 용액 (상업 제품 Desmodur[®] N 4470, Bayer Material Science), 10 중량%의 부틸 아세테이트, 10 중량%의 솔벤트 나프타, 및 4 중량%의 촉매 용액(K1)을 혼합하였다. 상기 촉매 용액 (K1)은 39.35 중량%의 2-에틸헥실 포스페이트, 50 중량%의 메톡시프로필 아세테이트 및 10.65 중량%의 트리에틸아민으로부터 얻어진 것이다.
- [0132] **비교 실시예 C1 및 본 발명 실시예 1의 코팅 조성물의 제조 및 도포**
- [0133] 비교 실시예 C1의 결합제 혼합물 및 본 발명의 실시예 1의 결합제 혼합물을, 하기 표 1에 기술된 성분들을 혼합함으로써 제조하였다. 비교 실시예 1의 클리어코트 재료 및 본 발명의 실시예 1의 클리어코트 재료를, 100 중량부의 결합제 혼합물을 하기 표 2에 기술된 소정의 중량부의 경화제와 합하고, 균일한 혼합물을 형성시킬 때까지 교반함으로써 제조하였다.

[0134] 표 1: 비교 실시예 1 및 본 발명의 실시예 1의 결합제 혼합물의 조성, 중량부

	비교 실시예 C1	본 발명의 실시예 1
아크릴레이트 수지 A1	55.00	55.00
Cymel 202 ¹⁾	16.00	16.00
요변제 페이스트 T2	2.00	2.00
요변제 페이스트 T1	4.00	4.00
Disperbyk 161 ²⁾	0.3	0.3
에톡시프로필 아세테이트	4.03	4.03
Tinuvin 123 ³⁾	0.8	0.8
Tinuvin 384 - 2 ⁴⁾	1.1	1.1
솔벤트 나프타 160/180	3	3
Byk 325 ⁵⁾	0.15	0.15
GB 에스테르 ⁶⁾	1.5	1.5
화이트 스피릿 1451200	2	2
부틸디글리콜 아세테이트	3	3
1-메톡시프로필 아세테이트	3	3
부틸디아세테이트	4	4
트리에틸아민	0.8	0
부탄올 중 DBN의 30% 농도 용액 ⁷⁾	0	0.2

[0135]

[0136] 상기 표 1에서의 부호:

[0137] ¹⁾ Cytec Industries로부터의, 상업적 메톡시메틸부톡시부틸멜라민 수지, n-부탄올 중의 82.7% 농도,

[0138] ²⁾ Byk Chemie로부터의, 고분자량 블록 코폴리머를 기반으로 한 상업적 분산제의 메톡시프로필 아세테이트 및 부틸 아세테이트 중의 30% 농도 용액,

[0139] ³⁾ Tinuvin® 123, Ciba로부터의, 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한, 상업적 광안정화제,

[0140] ⁴⁾ Tinuvin® 384, Ciba로부터의, 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제,

[0141] ⁵⁾ Byk Chemie로부터의, 폴리에테르-개질된 메틸알킬폴리실록산 코폴리머를 기반으로 한 상업적 흐름 조절제의 52% 농도 용액,

[0142] ⁶⁾ 부틸 글리콜레이트, Helm AG로부터의 상업적 용매,

[0143] ⁷⁾ 부탄올 중의 DBN (1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔)의 30% 농도 용액.

[0144] 표 2: 비교 실시예 1 및 본 발명의 실시예 1의 코팅 조성물의 조성

	비교 실시예 C1	본 발명의 실시예 1
모 니스(stock varnish) 100 중량부 당 경화제의 첨가량	36.1	36

[0145]

[0146] 비교 실시예 1의 코팅 조성물 및 본 발명의 실시예 1의 코팅 조성물을 제조한 직후에, 통상적이고 공지된 음극 전착된, 열경화된 전기코트, 통상적이고 공지된 열경화된 서페이스 코트 및 80℃에서 10분 동안 사전 건조된 상업적인 일반적 블랙 베이스코트 재료(BASF Coatings AG)의 코트가 각각 코팅된 금속 시험 판넬에 이러한 코팅 조성물을 도포하여 코팅을 형성시켰다. 베이스코트 및 클리어코트를 140℃에서 22분 동안 동시에 경화시켰다. 얻어진 베이스코트의 필름 두께는 7.5 μm이었으며, 얻어진 클리어코트의 필름 두께는 대략 35 μm이었다.

[0147] **스프레이 미스트 동화(spray mist assimilation)의 평가**

[0148] 스프레이 미스트 동화와 관련하여 재료의 강건성(robustness)을 시험하기 위하여, 새로이 도포된 클리어코트 필름을 2분 플래싱한 후에, 스프레이 도포에 의해 다시 한번 추가 클리어코트 재료로 코팅하였다. 제-미스트 형성된 표면의 표면 질을 용매 포핑의 안정성 및 이의 스프레이 미스트 민감성에 대해 검사하였다. 그 결과는 하

기 표 3에 나타내었다.

표 3: 용매 포핑에 대한 안정성의 평가

샘플	2분 후 스프레이 미스트 포핑
비교 실시예 C1	심각한 포핑, 전체 시험 영역에 걸쳐 분포
본 발명의 실시예 1	매우 최소한의 포핑, 비교 실시예 C1에 보다 현저히 작은 폼(pop)

또한, 비교 실시예 1 및 본 발명의 실시예 1의 코팅의 내약품성을 구배 오븐 방법에 의해 추가적으로 조사하였다. 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다.

내약품성의 측정을 위하여, 경화된 코팅이 제공된 상술된 금속 시험 판넬(Byk-Gardener로부터의 구배 오븐 판넬)을 2 cm의 거리에서 피펫을 이용하여 20% 농도의 황산 용액의 방울(약 0.25 ml)로 처리하였다. 온도 구배 오븐 (Byk-Gardener)에서, 이러한 것을 30분 동안 35 내지 80℃의 판넬의 길이방향으로 온도 구배로 처리하였다. 물질에 대해 노출시킨 후에, 상기 물질들을 흐르는 물로 제거하고, 손상을 24 시간 후에 시각적으로 평가하였다. 저항률을 평가하기 위하여, 클리어코트 상의 제 1의 가시적 공격(visible attack)의 범위(온도)를 기록하였다. 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다 ("24시간 후 손상 시작(℃)"). 이러한 손상의 제 1 평가 이후에, 시험 판넬을 대류 오븐에서 80℃로 2 시간 동안 저장하고, 손상을 다시 시각적으로 평가하였다. 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다 ("2 h 80℃ 후 손상 시작(℃)").

표 4: 내약품성의 평가

물질	손상 개시(BD)	C1	Ex.1
황산	24 시간 후의 BD (°C)	45	45
황산	2 시간 80 °C 에서의 BD (°C)	49	48
수성 소듐 히드록사이드	24 시간 후의 BD (°C)	58	57
수성 소듐 히드록사이드	2 시간 80 °C 에서의 BD (°C)	66	64
판크레아틴	24 시간 후의 BD (°C)	38	38
판크레아틴	2 시간 80 °C 에서의 BD (°C)	62	66
목재 수지	24 시간 후의 BD (°C)	45	43
목재 수지	2 시간 80 °C 에서의 BD (°C)	68	68
전부 탈미네랄화된 물	24 시간 후의 BD (°C)	66	62
전부 탈미네랄화된 물	2 시간 80 °C 에서의 BD (°C)	66	>75

표 4의 결과에서는 디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔은 얻어진 코팅의 내약품성에 악영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

전체 외관을 BASF Coatings AG로부터의 표준 상업적 솔리드-칼라 검정색 수성 베이스코트 위에 2.5 bar에서 3회의 스프레이 패스(spray pass)로 코팅 조성물을 공압 도포(pneumatic application)한 후에 평가하였다. 이후에, 얻어진 코팅을 실온에서 5분 동안 플래싱시킨 후에, 140℃에서 22분 동안 베이킹시켰다. 본 발명의 실시예 1 및 비교 실시예 1의 베이킹된 코팅 필름을 Firma Byk-Gardner로부터의 "Wave Scan" 기기를 이용하여 조사하였으며, 1250개의 측정 포인트를 10 cm의 길이에 걸쳐 기록하였다. 반사를 상기 기기에 의해 장파 반사("장파"=LW), 즉 0.6 mm 내지 10 mm 범위의 구조에 대한 광세기의 변화, 및 단파 반사("단파"=SW), 즉 0.1 mm 내지 0.6 mm 범위의 구조에 대한 광세기의 변화로 분리시켰다. Wave-Scan 측정의 결과를 하기 표 5 및 표 6에 나타

내었다.

표 5: 프로파일, 수평

실시에	장파	단파
비교 실시예 C1	4.2	19
본 발명의 실시예 1	4.2	19.8

표 6: 프로파일, 수직

실시에	장파	단파
비교 실시예 C1	9.5	17.1
본 발명의 실시예 1	7.4	18.3

표 5 및 표 6의 결과에서는 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔의 첨가가 얻어진 코팅의 외형에 악영향을 미치지 않는 것으로 나타나고 있다.

실시예 2 및 3의 코팅 조성물의 제조 및 코팅의 생산

본 발명의 실시예 1의 결합제 혼합물을 제조하는 것과 동일한 방식으로, 본 발명의 실시예 2 및 3의 결합제 혼합물을 하기 표 7에 기술된 성분들로부터 제조하였다.

표 7: 본 발명의 실시예 2 및 3의 결합제 혼합물의 조성, 중량부

	본 발명의 실시예 2	본 발명의 실시예 3
아크릴레이트 수지 A1	55.00	55.00
Cymel 202 ¹⁾	16.00	16.00
요변제 페이스트 T2	2.00	2.00
요변제 페이스트 T1	4.00	4.00
Disperbyk 161 ²⁾	0.3	0.3
메톡시프로필 아세테이트	4.03	4.03
Tinuvin 123 ³⁾	0.8	0.8
Tinuvin 384 - 2 ⁴⁾	1.1	1.1
솔벤트 나프타 160/180	3	3
Byk 325	0.15	0.15
GB 에스테르 ⁵⁾	1.5	1.5
화이트 스피릿 145/200	2	2
부틸다글리콜 아세테이트	3	3
1-메톡시프로필 아세테이트	3	3
부틸글리콜 아세테이트	4	4
트리에틸아민	0.8	0
부탄올 중 DBN의 30% 농도 용액 ⁷⁾	0.2	0
부탄올 중 DBU의 30% 농도 용액 ⁸⁾	0	0.2

표 7에서의 기호:

¹⁾ Cytec Industries로부터의, 상업적 메톡시메틸부톡시부틸멜라민 수지, 부탄올 중 82% 농도

²⁾ Byk Chemie로부터의, 고분자량 블록 코폴리머를 기반으로 한 상업적 분산제의 부틸 아세테이트 및 메톡시프로필 아세테이트의 30% 농도 용액

³⁾ Ciba로부터의, Tinuvin®123, 입체적으로 방해된 아민을 기반으로 한 상업적 광안정화제,

⁴⁾ Ciba로부터의, Tinuvin® 384, 벤조트리아졸을 기반으로 한 상업적 광안정화제

⁵⁾ Byk Chemie로부터의, 폴리에테르-개질된 메틸알킬폴리실록산 코폴리머를 기반으로 한 상업적 흐름조절제의

52% 농도 용액

6) 부틸 클리콜레이트, Helm AG로부터의 상업적 용매

7) 부탄올 중 DBN (1,5-디아자비스클로[4.3.0]논-5-엔)의 30% 농도 용액

8) 부탄올 중 DBU(1,8-디아자비스클로[5.4.0]운데크-7-엔)의 30% 농도 용액.

본 발명의 실시예 1의 코팅 조성물의 제조와 동일한 방식으로, 본 발명의 실시예 2 및 3의 코팅 조성물을 결합제 혼합물 100 중량부를 기준으로, 각 경우에 하기 표 8에 기술된 소정의 중량분율의 경화제로부터 제조하였다.

표 8: 본 발명의 실시예 2 및 3의 코팅 조성물의 조성

	본 발명의 실시예 2	본 발명의 실시예 3
모 니스(stock varnish) 100 중량부 당 경화제의 첨가량	36	36

상이한 아민의 촉매적 활성을 평가하기 위하여, 이소시아네이트 기의 전환을 IR 분광법(ATR 방법)을 이용하여 140℃에서 경화 시간의 함수로서 모니터링하였다. 여기서, 본 발명의 실시예 2 및 본 발명의 실시예 3 둘 모두에 대하여, 이소시아네이트 기의 전환은 비교 실시예 C1에 비해 높은 것으로 나타났다.

또한, 본 발명의 실시예 2 및 3의 코팅 조성물에 대하여, 스프레이 미스트 동화를 비교 실시예 C1 및 본 발명의 실시예 1에 대해 기술된 바와 같이 시각적으로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

표 9: 용매 포핑에 대한 안정성의 평가

샘플	2분 후 스프레이 미스트 포핑
본 발명의 실시예 2	매우 최소한의 포핑, 비교 실시예 C1에 보다 다소 및 현저히 작은 폼(pop), 본 발명의 실시예 1에 비해 약간 양호한 외관
본 발명의 실시예 3	매우 최소한의 포핑, 비교 실시예 C1에 보다 다소 및 현저히 작은 폼(pop), 본 발명의 실시예 2에 비해 약간 양호한 외관