

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 18 일 (18.06.2020) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2020/122486 A2

(51) 국제특허분류:
C09D 133/00 (2006.01)

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/016794

(22) 국제출원일: 2019 년 11 월 29 일 (29.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0162192 2018 년 12 월 14 일 (14.12.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (**KCC CORPORATION**)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 문성희 (**MOON, Sung Hee**); 05393 서울시 강동구 풍성로 127, 104동 105호, Seoul (KR). 김창혁 (**KIM, Chang Hyeok**); 16902 경기도 용인시 기흥구 죽현로 12, 306-1202, Gyeonggi-do (KR). 조수영 (**CHO, Su Young**); 16989 경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로527번길 67, 202동 701호, Gyeonggi-do (KR). 김맹기 (**KIM, Maeng Gi**); 44746 울산시 남구 중앙로 39, 107동 908호, Ulsan (KR). 정선화 (**JUNG, Sun Hwa**); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: WATERBORNE BASECOAT COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 수용성 베이스 코트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a waterborne basecoat composition comprising an acrylic resin, a polyurethane dispersion resin, a polyester resin, a urethane resin, a melamine-based curing agent, and an oxazoline-based curing agent.

(57) 요약서: 본 발명은 아크릴 수지, 폴리우레탄 디스퍼션 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 멜라민계 경화제 및 옥사졸린계 경화제를 포함하는, 수용성 베이스 코트 조성물에 관한 것이다.



WO 2020/122486 A2

명세서

발명의 명칭: 수용성 베이스 코트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 수용성 베이스 코트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 차체 외관은 도막의 열화 및 녹 발생이 없어야 하고, 도막의 광택이나 색채를 유지할 수 있는 내구성을 가져야 한다. 따라서, 차량의 도장공정은 통상적으로 전처리 공정을 거친 차체를 전착 도장한 후 밀착성 및 평활성의 향상을 위해 중도 도장을 실시하고, 차체의 미관을 위해 중도 도장된 차체에 베이스 도장을 실시한다. 이후 상기 베이스 코트의 색상을 보호하고 외관을 좋게 하며 외부로부터 베이스 코트를 보호하기 위해 클리어 코트를 도장하는 것이 일반적이다.
- [3] 베이스 코트 도장 및 클리어 코트 도장은 베이스 코트 조성물의 도포 및 건조 후 클리어 코트 조성물을 도포하고, 클리어 코트의 경화시(130~150°C) 클리어 코트와 베이스 코트를 함께 경화시키키는 것이 일반적이다. 이로 인해, 종래 베이스 코트 조성물은 고온경화 조건을 기준으로 조성물을 설계하고 있다. 그러나, 도장공정 비용의 절감을 위해 공정의 단축 및 낮은 온도에서 경화 가능한 조성물에 대한 요구가 증가하는 추세이다.
- [4] 이와 관련하여, 한국 등록특허 제158,534호(특허문헌 1)에는 아크릴 폴리올, 에스테르계 용제, 평활제, 슬립제 및 왁스로 구성된 첨가제, 및 알코올계 용제를 함유하는 주제 혼합물; 및 폴리이소시아네이트 및 에스테르계 용제를 함유하는 경화제 혼합물;로 구성되어 있는 2액형 아크릴 우레탄 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1과 같이 종래 저온 소부 조건, 특히 120°C 이하의 열경화 조건에서 사용할 수 있는 베이스 코트 조성물은 자동차 보수용 코팅 도료 및 부품류 도장용 조성물이 있으나, 제조된 도막의 기계적 물성이 충분하지 않아 차체용 도료로 적용하기에는 한계가 있다.
- [5] 따라서, 120°C 이하의 저온에서 경화 가능하면서도 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 적용하기에 적합한 베이스 코트 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 이에, 본 발명은 120°C 이하의 저온에서 경화 가능하면서도, 기계적 물성이 우수한 도막을 제조할 수 있는 베이스 코트 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 아크릴 수지, 폴리우레탄 디스퍼션 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 펄라민계 경화제 및 옥사졸린계 경화제를 포함하는, 수용성 베이스 코트

조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [8] 본 발명에 따른 베이스 코트 조성물은 도장공정의 열경화 온도를 종래보다 낮은 온도인 120°C 이하의 저온에서 수행 가능하여, 도장 공정시 소요되는 비용을 절감할 수 있어 경제적이다. 또한, 상기 조성물로부터 제조된 도막의 기계적 물성, 특히 광택, 내충격성, 내수성, 내한치핑성 등의 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [9] 본 발명에 따른 수용성 베이스 코트 조성물은 아크릴 수지, 폴리우레탄 디스퍼션 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 멜라민계 경화제 및 옥사졸린계 경화제를 포함한다.
- [10]
- [11] 아크릴 수지
- [12] 아크릴 수지는 이를 포함하는 베이스 코트 조성물로부터 제조된 도막의 레올로지 및 경도를 향상시키는 역할을 한다.
- [13] 상기 아크릴 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴 수지는 알릴 메타크릴레이트(AMA), 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 아크릴레이트(EA), 하이드로 에틸 아크릴레이트(HEA) 및 메타크릴산(MAA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체 유래 단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴 수지는 모노머로서 알릴 메타크릴레이트(AMA), 메틸 메타크릴레이트(MMA), 에틸 아크릴레이트(EA), 하이드로 에틸 아크릴레이트(HEA) 및 메타크릴산(MAA)를 포함하는 혼합물로부터 제조된 것일 수 있다.
- [14] 또한, 상기 혼합물은 2가 아크릴 모노머를 더 포함할 수 있다. 상기 2가 아크릴 모노머는 예를 들어, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(1,4-Butanediol diacrylate), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-Butanediol dimethacrylate), 1,5-펜타디올 디메타크릴레이트(1,5-Pentanediol dimethacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-Hexanediol diacrylate), 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트(1,6-Hexanediol dimethacrylate), 1,9-노난디올 디메타크릴레이트(1,9-Nonanediol dimethacrylate), 1,10-데칸디올 디메타크릴레이트(1,10-Decanediol dimethacrylate), 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Ethylene glycol diacrylate), 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(Ethylene glycol dimethacrylate) 등을 들 수 있다.
- [15] 나아가, 상기 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 5 내지 50 mgKOH/g이고, 산가(Av)가 5 내지 50 mgKOH/g이고, 유리전이온도(Tg)가 -30 내지 30°C이며, 25°C에서의 점도가 20 내지 600 cps일 수 있다. 다른 예로, 상기 아크릴 수지는

수산기기가 5 내지 30 mgKOH/g, 또는 8 내지 20 mgKOH/g이고, 산가가 5 내지 30 mgKOH/g, 또는 8 내지 20 mgKOH/g이고, 유리전이온도가 0°C 초과 30°C 이하, 또는 10 내지 30 °C이며, 25°C에서의 점도가 20 내지 400 cps, 또는 40 내지 200 cps일 수 있다. 상기 아크릴 수지의 수산기기가 상기 범위 내일 경우, 조성물의 경화성을 향상시켜 내충격성, 내수성, 부착성 및 내한치평성이 확보되고, 산가가 상기 범위 내일 경우, 저장안정성 및 도막경도가 확보되며, 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 저장안정성이 양호하면서 적절한 코팅물성을 확보할 수 있으며, 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 작업성이 용이한 효과가 있다.

[16] 또한, 상기 아크릴 수지는 탈이온수(deionized water)에 분산된 에멀전 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴 수지는 용매에 분산된 에멀전 형태이며, 평균 직경이 50 내지 300nm, 또는 70 내지 170nm일 수 있다. 상기 아크릴 수지가 탈이온수에 분산된 에멀전 형태일 경우, 도료의 휘발성 유기 화합물(VOC, Volatile organic compounds) 함량을 낮출 수 있는 효과가 있으며, 평균 직경이 상기 범위 내일 경우, 외관 및 입자 안정성이 양호하다.

[17] 또한, 상기 에멀전 형태의 아크릴 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량(NV)이 15 내지 50 중량%일 수 있다. 다른 예로, 상기 에멀전 형태의 아크릴 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 20 내지 45 중량%, 또는 30 내지 40 중량%일 수 있다. 에멀전 형태의 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 작업성이 양호하다.

[18] 상기 아크릴 수지는 폴리우레탄 디스퍼션 수지 5 내지 10 중량부에 대하여 20 내지 30 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 다른 예로, 상기 아크릴 수지는 폴리우레탄 디스퍼션 수지 5 내지 10 중량부에 대하여 22 내지 27 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 적절한 레올로지 확보가 가능하고 외관, 내수성, 내충격성 및 내한치평성이 우수한 효과가 있다.

[19]

[20] 폴리우레탄 디스퍼션 수지

[21] 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 이를 포함하는 베이스 코트 조성물의 건조성을 향상시키고, 상기 조성물로부터 제조된 도막의 유연성을 향상시키는 역할을 한다.

[22] 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는

폴리에스테르-폴리카보네이트(polyester-polycarbonate) 유래 폴리우레탄 디스퍼션 수지일 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 폴리에스테르-폴리카보네이트 디올(polyester-polycarbonate diol) 유래 폴리우레탄 디스퍼션 수지일 수 있다.

[23] 또한, 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 탈이온수에 분산된 분산액 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 탈이온수에 분산된 분산액 형태이고, 평균 직경이 200 nm 이하, 또는 50 내지 200 nm일 수 있다.

- [24] 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 25°C에서의 점도가 10 내지 50 cps이고, 디스퍼션 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량(NV)이 20 내지 50 중량%일 수 있다. 다른 예로, 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 25°C에서의 점도가 20 내지 45 cps, 또는 30 내지 40 cps이고, 디스퍼션 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 25 내지 45 중량%, 또는 27 내지 40 중량%일 수 있다. 폴리우레탄 디스퍼션 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 외관 및 작업성이 우수한 효과가 있고, 고형분이 상기 범위 내일 경우, 작업성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [25] 또한, 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 5 내지 10 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 다른 예로, 상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 6 내지 9 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 폴리우레탄 디스퍼션 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 건조성, 내한치평성 및 내충격성이 우수한 효과가 있다.
- [26]
- [27] 폴리에스터 수지
- [28] 폴리에스터 수지는 이를 포함하는 베이스 코트 조성물로부터 제조된 도막의 유연성 및 외관 특성을 향상시키는 역할을 한다.
- [29] 상기 폴리에스터 수지는 카르복실산 화합물과 디올 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리에스터 수지는 아디프산(AA), 이소프탈산(IPA), 트리말레트산 무수물(TMA), 지환족산, 프탈산무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 푸마르산, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산무수물, 헥사하이드로 프탈산무수물 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 카르복실산 화합물; 및 1,6-헥산디올(1,6-HD), 네오펜틸글리콜(NPG), 트리메틸올 프로판(TMP), 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부탄디올, 1,4-헥산디올 및 3-메틸펜탄디올 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 디올 화합물;을 반응시켜 제조될 수 있다.
- [30] 또한, 상기 폴리에스터 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량(NV)이 50 내지 85 중량%인 액상 형태일 수 있다. 다른 예로, 상기 폴리에스터 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 60 내지 80 중량%, 또는 65 내지 75 중량%인 액상 형태일 수 있다. 폴리에스터 수지를 액상 형태로 사용할 경우, 제조시 작업성이 용이한 효과가 있으며, 고형분 함량이 상기 범위 내인 액상 형태의 폴리에스터 수지를 사용할 경우, 제조시 작업성이 용이한 효과가 있다.
- [31] 상기 폴리에스터 수지는 수산기가(OHv)가 50 내지 150 mgKOH/g이고, 산가(Av)가 10 내지 100 mgKOH/g이며, 가드너 점도가 P 내지 U이고, 중량평균분자량(Mw)이 500 내지 2,000 g/mol일 수 있다. 다른 예로, 상기 폴리에스터 수지는 수산기가가 80 내지 130 mgKOH/g, 또는 100 내지 120 mgKOH/g이고, 산가가 10 내지 80 mgKOH/g, 또는 20 내지 50 mgKOH/g이고,

가드너 점도가 Q 내지 T이며, 중량평균분자량이 700 내지 1,500 g/mol, 또는 800 내지 1,300 g/mol일 수 있다. 폴리에스터 수지의 수산기가 상기 범위 내일 경우, 수분산성 및 코팅물성이 양호한 효과가 있고, 산가가 상기 범위 내일 경우, 저장안정성 및 가교밀도가 향상되어 내한치핑성이 양호한 효과가 있으며, 가드너 점도가 상기 범위 내일 경우, 작업성이 용이한 효과가 있으며, 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 코팅물성 및 외관이 양호한 효과가 있다.

- [32] 또한, 상기 폴리에스터 수지는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 10 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 다른 예로, 상기 폴리에스터 수지는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 3 내지 8.5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 폴리에스터 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 우수한 외관, 내충격성 및 내한치핑성이 확보할 수 있다.

[33]

[34] 우레탄 수지

- [35] 우레탄 수지는 이를 포함하는 베이스 코트 조성물의 작업성을 향상시키고, 상기 조성물로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시키는 역할을 한다.

- [36] 상기 우레탄 수지는 우레탄 디올계 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 우레탄 수지는 아미노 에탄올 또는 아미노 이소프로판올과 같은 일차 아미노 알코올; 또는 에틸렌 디아민, 프로필렌 디아민, 2-메틸-펜탄 디아민-(1,5) 또는 헥산 디아민-(1,6)과 같은 일차 디아민;과 에틸렌 또는 프로필렌 카보네이트와 같은 알킬렌 카보네이트의 반응에 의해 얻어진 우레탄 디올일 수 있다.

- [37] 다른 예로, 상기 우레탄 수지는 우레탄 디올계 화합물이며, 25°C에서의 점도가 2,000 내지 4,000 cps이고, 수산기가(OHv)가 200 내지 500 mgKOH/g일 수 있다. 다른 예로, 상기 우레탄 수지는 우레탄 디올계 화합물이며, 25°C에서의 점도가 2,200 내지 3,800 cps, 또는 2,500 내지 3,500 cps이고, 수산기가가 250 내지 400 mgKOH/g, 또는 280 내지 350 mgKOH/g이며, 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량(NV)이 80 내지 95 중량%, 또는 84 내지 92 중량%인 액상 형태일 수 있다. 우레탄 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 작업성이 용이한 효과가 있으며, 상기 함량 범위 내의 고형분을 포함하는 액상 형태를 사용할 경우, 작업성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다. 또한, 상기 우레탄 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 광택 및 외관 특성이 양호한 효과가 있다.

- [38] 또한, 상기 우레탄 수지는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 0.1 내지 5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 다른 예로, 상기 우레탄 수지는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 0.1 내지 3 중량부, 또는 0.5 내지 2 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 우레탄 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 도막의 유연성 및 외관 개선 효과가 있다.

[39]

[40] 멜라민계 경화제

- [41] 멜라민계 경화제는 베이스 코트 조성물의 각 성분들과 가교 반응하여 경화시키는 역할을 하며, 이를 포함하는 베이스 코트 조성물로부터 제조된 도막의 외관 특성 및 광택을 향상시키는 역할을 한다.
- [42] 상기 멜라민계 경화제는 이미노기를 포함하는 친수성 멜라민 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 멜라민계 경화제는 이미노기를 포함하는 친수성 멜라민 수지를 함유하는 액상 형태일 수 있다. 다른 예로, 상기 멜라민계 경화제는 이미노기를 포함하는 친수성 멜라민 수지를 함유하고, 멜라민계 경화제 총 중량을 기준으로 고형분 함량(NV)이 85 내지 95 중량%인 액상 형태일 수 있다.
- [43] 또한, 상기 멜라민계 경화제의 시판품으로는 Cytec사의 Cymel-325, Cymel-327 및 Cymel-385, INEOS사의 Resimene HM-2608, Resimene 718 및 Resimene 717, 및 BASF사의 Luwipal 052, 072 등을 들 수 있다.
- [44] 나아가, 상기 멜라민계 경화제는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 다른 예로, 상기 멜라민계 경화제는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 4 중량부, 또는 1.5 내지 3.5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 멜라민계 경화제의 함량이 상기 범위 내일 경우, 적절한 코팅물성을 확보할 수 있다.
- [45]
- [46] 옥사졸린계 경화제
- [47] 옥사졸린계 경화제는 베이스 코트 조성물의 각 성분들과 가교 반응하여 경화시키는 역할을 하며, 이를 포함하는 베이스 코트 조성물로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시키는 역할을 한다.
- [48] 상기 옥사졸린계 경화제는 옥사졸린기 함유 중합체일 수 있다. 예를 들어, 상기 옥사졸린계 경화제는 옥사졸린기 함유 중합체의 에멀전 형태일 수 있다. 상기 옥사졸린계 경화제를 옥사졸린기 함유 중합체의 에멀전 형태로 사용할 경우, 도료의 VOC(Volatile organic compounds) 함량을 낮출 수 있다.
- [49] 또한, 상기 옥사졸린계 경화제는 유리전이온도(Tg)가 -70 내지 10 °C이고, 고형분 함량(NV)이 옥사졸린계 경화제 총 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%일 수 있다. 다른 예로, 상기 옥사졸린계 경화제는 유리전이온도가 -60 내지 0 °C이고, 고형분 함량이 옥사졸린계 경화제 총 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%일 수 있다. 옥사졸린계 경화제의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 경화속도 및 가교밀도를 향상시켜 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 작업성을 향상시키고 VOC 함량을 감소시킬 수 있다.
- [50] 상기 옥사졸린계 경화제는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 옥사졸린계 경화제는 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지를 기준으로 2 내지 5 중량부, 또는 2.5 내지 4.5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 옥사졸린계 경화제의 함량이 상기 범위 내일 경우, 가교밀도를 증가시켜 경도가 향상되는 효과가

있다.

[51]

[52] 용제

[53] 상기 베이스 코트 조성물은 용제를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 용제는 조성물의 점도를 조절하고, 휘발성 유기화합물(VOC)의 발생을 저감시키는 역할을 한다. 예를 들어, 상기 용제는 탈이온수, 순수, 초순수 및 증류수로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 물을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 용제는 물 이외에 유기 용제를 추가로 포함할 수 있다.

[54] 상기 베이스 코트 조성물은 아크릴 수지 100 중량부를 기준으로 20 내지 95 중량부의 용제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 베이스 코트 조성물은 아크릴 수지 100 중량부를 기준으로 25 내지 90 중량부의 용제를 포함할 수 있다. 조성물 내의 용제 함량이 상기 범위 내일 경우 조성물 내 수지들의 수분산성이 저하는 문제, 수성 도료의 장점인 환경 친화성이 저하되는 문제, 및 물의 증발이 충분히 되지 않아 최종 도막에 핀홀 발생 등의 도막 결함과 얼룩 발생 등의 문제를 방지할 수 있다.

[55]

[56] 안료

[57] 상기 베이스 코트 조성물은 안료를 추가로 포함할 수 있다. 상기 안료는 제조된 도막에 색상을 부여하는 역할을 한다. 예컨대, 상기 베이스 코트 조성물은 도막에 메탈릭 효과를 부여하기 위한 이펙트 안료, 도막형성 물질과 조합하여 색상 및 은폐 효과를 부여하는 착색 안료, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.

[58] 이때, 이펙트 안료의 예로는, 수성화 처리된 알루미늄 플레이크, 마이카 안료, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 착색 안료의 예로는, 옥사이드계의 무기안료, 아조(Azo), Vat 안료를 함유하는 폴리사이클릭계의 유기안료, 안트라퀴논계의 유기안료, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[59] 상기 베이스 코트 조성물은 아크릴 수지 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부의 안료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 베이스 코트 조성물은 아크릴 수지 100 중량부를 기준으로 20 내지 40 중량부의 안료를 포함할 수 있다. 상기 베이스 코트 조성물 내의 안료 함량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 막의 은폐력이 부족한 문제, 및 조성물의 안정성 저하 및 안료의 분산성 저하 등의 문제를 방지할 수 있다.

[60]

[61] 첨가제

[62] 상기 베이스 코트 조성물은 조용제, 중화제, 촉매, 자외선 흡수제 레벨링제, 소포제, 습윤제 및 왁스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[63] 상기 베이스 코트 조성물은 아크릴 수지 100 중량부를 기준으로 50 내지 150 중량부의 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 베이스 코트 조성물은

- 아크릴 수지 100 중량부를 기준으로 60 내지 120 중량부의 첨가제를 포함할 수 있다.
- [64] 상기 조용제는 제조되는 도막의 평활성에 영향을 주고, 베이스 코트 조성물의 저장 안정성을 부여하며, 최저 도막 형성 온도를 낮추고, 도장 작업시 용제의 휘발성을 조절하는 역할을 한다.
- [65] 또한, 상기 조용제는 예를 들어, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜, N-메틸-2-피롤리돈, n-프로필알콜, i-프로필알콜, n-부탄올, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 부틸 글리콜, 헥실 글리콜, 2-에틸헥실알콜, 부틸 카르비톨 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [66] 상기 중화제는 베이스 코트 조성물의 저장안정성 향상시키고, pH를 조절(pH 7.5~9.0 수준으로)하는 역할을 한다.
- [67] 나아가, 상기 중화제는 예를 들어, 트라이메틸아민, 트라이에틸아민 및 트라이부틸아민 등의 트라이알킬아민류, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디메틸프로판올아민, N,N-디프로필에탄올아민 및 1-디메틸아미노-2-메틸-2-프로판올 등의 N,N-디알킬알칸올아민류, N-알킬-N,N-다이알칸올아민류 및 트라이에탄올아민 등의 트리알칸올아민류 등의 3급 아민 화합물; 암모니아; 트라이메틸암모늄하이드록사이드; 수산화나트륨; 수산화칼륨; 및 수산화리튬 등을 들 수 있다.
- [68] 상기 촉매는 베이스 코트 조성물의 불완전한 경화를 막아 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 상기 촉매는 예를 들어, 아민기 함유 포스페이트계 화합물 등을 들 수 있다.
- [69] 상기 자외선 흡수제는 제조된 도막에 도달하는 자외선을 막아 최종 도막의 내후성을 향상시키는 역할을 한다.
- [70] 또한, 상기 자외선 흡수제는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제일 수 있다. 예를 들어, 상기 벤조트리아졸계 자외선 흡수제는 α -[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]-1-옥사프로필]- ω -하이드록시폴리(옥시-1,2-에탄디일)(α -[3-[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropyl]- ω -hydroxypoly(oxy-1,2-ethanediyl)), α -[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]-1-옥사프로필]- ω -[3-[3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]-1-옥사프로폭시]폴리(옥시-1,2-에탄디일)(α -[3-[3-(2H-Benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropyl]- ω -[3-[3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-1-oxopropoxy]poly(oxy-1,2-ethanediyl)), 3-(2H-벤조트리아졸-2-일)-5-(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-메틸 에스테르(3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-methyl ester) 등을 들 수 있다.
- [71] 상기 레벨링제는 제조된 도막의 레벨링성 및 습윤성을 부여하는 역할을 한다.

또한, 상기 레벨링제는 양이온계, 음이온계, 또는 비이온계 계면활성제일 수 있으며, 예를 들어, 비이온계 계면활성제를 포함할 수 있다.

- [72] 상기 소포제는 도료 제조시 발생하는 기포 발생을 억제하고 도막 형성시 야기되는 핀홀 또는 팝핑(popping) 등의 현상을 억제 내지 제거하는 역할을 한다. 또한, 상기 소포제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 소포제의 시판품으로는 BYK사의 BYK-011, BYK-015, BYK-072, Air Product사의 DF-21, Munzing사의 agitan 281 및 산노프코사의 Foamster-324 등을 들 수 있다.

- [73] 상기 습윤제는 이를 포함하는 조성물로부터 제조된 도막의 레벨링성 및 습윤성을 향상시키는 역할을 하며, 도료 조성물에 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 상기 습윤제는 폴리에테르 변성 폴리실록산 계 또는 아세틸렌 알코형 습윤제 등을 들 수 있다.

- [74] 상기 왁스는 이를 포함하는 조성물로부터 제조된 도막의 건조 속도가 느려 늘어짐(sagging) 등이 발생하는 문제를 방지하는 역할을 하며, 도료 조성물에 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 상기 왁스는 에틸렌-비닐-아세테이트계 왁스 등을 들 수 있다.

[75]

- [76] 상기 베이스 코트 조성물은 25°C에서 포드컵 4호를 기준으로 30 내지 100 초의 포드컵 점도를 갖고, 조성물 총 중량을 기준으로 15 내지 50 중량%의 고형분을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 베이스 코트 조성물은 25°C에서 포드컵 4호를 기준으로 50 내지 70 초의 포드컵 점도를 갖고, 조성물 총 중량을 기준으로 20 내지 30 중량%의 고형분을 포함할 수 있다.

- [77] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 베이스 코트 조성물은 도장공정의 열경화 온도를 종래보다 낮은 온도인 120°C 이하의 저온에서 수행 가능하여, 도장 공정시 소요되는 비용을 절감할 수 있어 경제적이다. 또한, 상기 조성물로부터 제조된 도막의 기계적 물성, 특히 광택, 내충격성, 내수성, 내한치핑성 등의 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [78] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

- [79] 본 발명에 있어서, 수지의 '산가' 및 '수산기가'와 같은 작용기가는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정(titration)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.

- [80] 또한, 수지의 '중량평균분자량'은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.

- [illegible]

[86]

[87] [표2]

성분 (중량부)	실시 예 9	실시예 10	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교예 5
아크릴 수지	25.7	23.4	29	29.7	-	29	26.9
폴리우레탄 디스퍼션 수지	13	6.3	8.4	8.4	10	-	8
폴리에스터 수지	5.7	12	5.7	5.7	9	8	
우레탄 수지	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.5	1.1
멜라민계 경화제	2.6	2.6	-	5	5	4.2	3.4
옥사졸린계 경화제	4	4	5	-	4	4	4
조용제 1	1	1	1	1	1	1	1
조용제 2	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
조용제 3	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
조용제 4	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
중화제	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
왁스	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
촉매	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
자외선 흡수제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
안료	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
소포제	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
습윤제	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
증류수	14.8	17.5	17.7	17	37.8	20.2	23.5
합계	100	100	100	100	100	100	100

[88]

[89] 이하, 비교예 및 실시예에서 사용한 각 성분들의 제조사 및 제품명 등은 하기 표 3 및 4에 나타냈다.

[90] [표3]

구분		비고
아크릴 수지	에멀전 형태	수산기가 12mgKOH/g, 산가 11mgKOH/g, 유리전이온도 21°C, 25°C에서의 점도 60cps, 고형분 35중량%
폴리우레탄 디스퍼션 수지	분산액 형태	Allnex사, Daotan TW1236 (25°C에서의 점도 35cps, 고형분 30 중량%)
폴리에스터 수지	액상	수산기가 110mgKOH/g, 산가 35mgKOH/g, 가드너 점도 Q~T, 중량평균분자량 1,050g/mol, 고형분 70 중량%
우레탄 수지	우레탄 디올	King Industries사, K-FLEX UD-350W (25°C에서의 점도 3,000cps, 수산기가 325 mgKOH/g, 고형분 88 중량%)
멜라민계 경화제		이미노기를 함유하는 멜라민 수지 (Cymel 325, Cytec)
옥사졸린계 경화제		EPOCROS사, K-2010E

[91]

[92] [표4]

성분	비고
조용제1	부틸 셀룰로솔브(Butyl Cellosolve)
조용제2	n-메틸 피롤리돈(N-Methyl Pyrrolidone)
조용제3	부틸 카비톨(Butyl Carbitol)
조용제4	n-프로판올
중화제	디메틸에탄올 아민(BASF)
왁스	EVA(Ethylene-Vinyl-Acetate) 왁스, BYK
촉매	도데실벤젠 술포닉 엑시드 타입 산촉매(XP-221, King Industries)
자외선 흡수제	벤조트리아졸 계열의 구조를 가진 흡수제(Tinuvin 384, Ciba)
안료	알루미늄 페이스트 (금속안료 EMR D5620(TOYO))
소포제	오일 성분을 함유한 무기계 소포제 (agitan281, Munzing)
습윤제	아세틸렌 알콜형 습윤제 (Surfynol 104BC, Air Product)

[93]

[94] 시험예: 제조된 도막의 특성 평가

[95] 시편에 중도 도료(제조사: KCC, 제품명: FU2290)를 도포 및 건조하여 중도 도막을 형성한 후, 편평한 곳에서 실시예 및 비교예의 베이스 코트 조성물을 15 μ m의 두께로 벨 도장하였다. 이후 80°C에서 3분 동안 에어를 불어주며 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켰다(건조). 베이스 코트 상에 저온경화형 클리어 도료(제조사: KCC)를 40 μ m의 두께로 도장하고, 오븐에서 100°C로 25분간 경화시켜 최종 도막을 형성하였다. 최종 도막의 외관 특성 및 물성들을 하기와 같은 방법으로 측정하여 그 결과를 표 5에 나타냈다.

[96] (1) 도장작업성

[97] 베이스 코트 조성물의 벨 도장시 조성물의 분무 상태로 도장작업성을 평가하였으며, 분무 상태를 보고 판단하며 미립화 상태에 따라 비교 평가하였다.

[98] (2) 외관

[99] 최종 도막을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 이용하여 CF값을 측정하였으며, 상기 CF값은 높을수록 도막의 외관 특성이 우수한 것으로 판단하였다. 구체적으로, CF값이 65 이상일 경우 우수(◎), 60 이상 65 미만일 경우 양호(○), 55 이상 60 미만일 경우 보통(△), 55 미만일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[100] (3) 광택

[101] 최종 도막의 20° 광택을 측정하였으며, 측정된 광택값이 90 이상일 경우 우수(◎), 88 이상 90 미만일 경우 양호(○), 86 이상 88 미만일 경우 보통(△), 86 미만일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[102] (4) 재도장 부착성

[103] 최종 도막 중 베이스 코트와 클리어 코트를 박리한 후, 상술한 바와 동일한 방법으로 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 5의 베이스 코트 조성물과 클리어 도료를 재도장 및 경화시켜 재도장 도막을 제조하였다. 이후 재도장 도막에 바둑목법으로 부착성을 측정하였다.

[104] 구체적으로, 상기 바둑목법은 칼날로 재도장 도막에 가로 및 세로 각각 100개의 정사각형(가로 2mm × 세로 2mm)으로 긁고 테이프를 사용하여 떼어내어 부착성을 측정하였다. 이때, 100개의 정사각형이 100% 온전히 붙어있는 경우 우수(◎), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 양호(○), 50% 이상 70% 미만인 경우 보통(△), 50% 미만인 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[105] (5) 내충격성

[106] 30cm 높이에서 500g의 추를 최종 도막에 떨어뜨렸을 때, 최종 도막의 표면을 관찰하여 내충격성을 평가하였다. 구체적으로, 표면에 깨짐(CRACK)이나 충격의 흔적이 없는 경우 (◎), 흔적이 있는 경우 보통(△), 최종 도막이 깨지거나 벗어진 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[107] (6) 내수성

[108] 40°C 항온조에 최종 도막을 10일간 침적한 후 항목 (4)의 바둑목법과 동일한

방법으로 부착성을 측정하였으며, 평가 기준도 동일하게 적용하여 도막의 내수성을 평가하였다.

[109] (7) 칠흐름성

[110] 중도 도막이 형성된 시편을 수직으로 걸어놓고 실시예 및 비교예의 베이스 코트 조성물을 상술한 바와 동일한 방법으로 도장하고 건조 및 경화한 후 제조된 도막의 표면을 관찰하여 조성물의 칠흐름성을 평가하였다.

[111] 전작 도장된 직경 5 mm 홀이 뚫린 강판에 상술한 바와 같이 중도 및 클리어 도장을 실시한 다음, 홀 하단부에 칠이 맺히는 것을 관찰했다. 흐름 발생이 관찰되는 시작점의 최종 도막 막후 μm 를 흐름 한계 막후로 기록하였다. 이때, 측정된 흐름 한계 막후 수치가 낮을수록 칠흐름성이 부족한 것으로 판단했다.

[112] 구체적으로, 흐름 한계 막후가 40 μm 이상일 경우 우수(◎), 35 μm 이상 40 μm 미만일 경우 양호(○), 30 μm 이상 35 μm 미만일 경우 보통(△), 30 μm 미만일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[113] (8) 내한치핑성

[114] 최종 도막을 -20°C에 3시간 방치한 후 4bar의 압력으로 50g의 칩핑 스톤을 밀어내어 최종 도막의 표면을 가격하였다. 이때, 최종 도막의 손상부위가 1mm 이하 일 경우 우수(◎), 1mm 초과 2mm 이하일 경우 양호(○), 2mm 초과 3mm 이하일 경우 보통(△), 3mm 초과일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[115]

[116] [표5]

평가항목	도장작업성	도막외관	광택	재도장부착성	내충격성	내수성	칠흐름성	내한치핑성
실시예 1	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
실시예 2	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙
실시예 3	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙
실시예 4	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○
실시예 5	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○
실시예 6	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	⊙
실시예 7	⊙	○	⊙	⊙	○	○	⊙	○
실시예 8	⊙	○	○	⊙	○	○	⊙	○
실시예 9	⊙	○	○	⊙	○	⊙	⊙	○
실시예 10	⊙	○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	○
비교예 1	○	△	△	○	x	x	○	x
비교예 2	○	△	○	△	x	x	△	△
비교예 3	△	x	○	○	x	x	△	△
비교예 4	○	△	x	○	x	○	○	x
비교예 5	x	○	x	○	x	○	○	x

[117]

[118] 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 10의 베이스 코트 조성물은 도장작업성 및 칠흐름성이 우수함과 동시에, 이로부터 제조된 도막은 외관 특성, 광택, 재도장 부착성, 내충격성, 내수성 및 내한치핑성의 기계적 물성도 우수함을 알 수 있었다.

[119] 반면, 멜라민계 경화제 또는 옥사졸린계 경화제 1종만 포함하는 비교예 1 및 2의 조성물은 경화성이 저하되어 작업성이 부족하고, 이로부터 제조된 도막 또한 외관 특성, 내충격성 및 내수성이 부족하였다. 또한, 아크릴 수지를 포함하지 않는 비교예 3의 조성물은 전체적인 물성이 불리한 것을 알 수 있었다. 나아가, 폴리우레탄 디스퍼션 수지를 포함하지 않는 비교예 4의 조성물로부터 제조된 도막은 광택, 내충격성, 내한치핑성 등이 부족하여 전체적인 물성이 불리한 것을 알 수 있었다. 더불어, 폴리에스터 수지를 포함하지 않는 비교예 5의 조성물은 도장작업성이 부족하고, 이로부터 제조된 도막은 광택, 내충격성 및 내한치핑성이 부족하였다.

청구범위

- [청구항 1] 아크릴 수지, 폴리우레탄 디스퍼션 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 멜라민계 경화제 및 옥사졸린계 경화제를 포함하는, 수용성 베이스 코트 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 아크릴 수지는 수산기가가 5 내지 50 mgKOH/g, 산가가 5 내지 50 mgKOH/g, 유리전이온도가 -30 내지 30°C이며, 25°C에서의 점도가 20 내지 600 cps인, 수용성 베이스 코트 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리우레탄 디스퍼션 수지는 25°C에서의 점도가 10 내지 50cps이고, 디스퍼션 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 20 내지 50 중량%인, 수용성 베이스 코트 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에스터 수지는 수산기가가 50 내지 150 mgKOH/g이고, 산가가 10 내지 100 mgKOH/g이며, 가드너 점도가 P 내지 U이며, 중량평균분자량이 500 내지 2000 g/mol인, 수용성 베이스 코트 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 우레탄 수지는 우레탄 디올계 화합물이며, 25°C에서의 점도가 2,000 내지 4,000 cps이고, 수산기가가 200 내지 500 mgKOH/g이며, 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 80 내지 95 중량%인, 수용성 베이스 코트 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 베이스 코트 조성물은 20 내지 30 중량부의 아크릴 수지, 5 내지 10 중량부의 폴리우레탄 디스퍼션 수지, 1 내지 10 중량부의 폴리에스터 수지, 0.1 내지 5 중량부의 우레탄 수지, 1 내지 5 중량부의 멜라민계 경화제 및 1 내지 5 중량부의 옥사졸린계 경화제를 포함하는, 수용성 베이스 코트 조성물.