

명세서

발명의 명칭: 클리어 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 제조된 도막의 외관 특성, 내치핑성 및 내스크래치성이 우수한 클리어 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차의 차체는, 외관 및 외부 환경으로부터 표면을 보호하기 위해, 일반적으로 전착 도장, 중도 도장, 상도 도장 및 클리어 도장과 같은 다회 도장 처리된다. 구체적으로, 차체에 전착 도장 후 중도 도료를 도포 및 경화하고, 중도 코팅층 상에 상도 도료와 클리어 도료를 연속적으로 도장한 후 건조 및 경화시키는 것이 보편화된 자동차 도장 공정입니다. 이러한 자동차 도장 공정은 통상적으로 중도 도장 후 1차 경화하고, 클리어 도료 도장 후 2차 경화하는 3코트2베이크(3C2B) 도장 공법으로 수행되는 것이 보편적이다.
- [3] 자동차용 클리어 도료로는 히드록실기를 포함하는 아크릴 수지 또는 아미노 수지를 포함하는 열경화성 코팅 조성물이 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 종래 클리어 도료용 조성물은 아크릴 수지 및 멜라민 수지를 포함하고, 멜라민 수지가 아크릴 수지에 포함된 수산기와 반응하여 화학 결합을 이뤄 도막을 형성하는 것이 통상적이었다. 그러나, 상술한 바와 같은 종래 클리어 도료용 조성물은 제조된 도막의 기계적인 물성, 특히, 표면 장력 및 유연성이 부족하여 내스크래치성이 현저히 부족한 한계가 있었다.
- [4] 이러한 종래 클리어 도료의 한계 극복을 위한 대안으로, 한국 등록특허 제1,115,869호(특허문헌 1)에는 아크릴 수지, 멜라민 수지, 실란 변성 블록 이소시아네이트 수지 및 흐름성 조정 수지를 포함하는 내스크래치성 향상 자동차용 일액형 클리어코트 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1의 클리어코트 조성물은 제조된 도막의 외관 특성이 저하되어 차체용 도료로 적용하기에는 한계가 있었다.
- [5] 따라서, 제조된 도막이 외관 특성 및 기계적 물성, 특히 내스크래치성, 유연성 및 경도가 우수한 클리어 도료 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 제조된 도막의 표면 장력 및 유연성을 강화시켜 내스크래치성 및 내치핑성이 우수한 클리어 도료 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 실란 변성 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 폴리올 수지, 제2 폴리에스터 폴리올 수지, 멜라민 수지 및 우레탄 수지를 포함하고,

- [9] 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량은 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량 보다 큰, 클리어 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 유기 수지와 무기 수지를 복합 사용하여 제조된 도막의 표면 장력 및 유연성을 강화시켜 내스크래치성이 우수하다. 또한, 상기 클리어 도료 조성물은 저분자량의 폴리에스터 수지를 포함하여 제조된 도막의 유연성 및 복원력이 우수하며, 2종의 폴리에스터 수지를 포함하여 제조된 도막의 외관 특성, 유연성, 내치핑성 및 내스크래치성이 우수하다.

[11]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [13] 본 명세서에서 사용된 "중량평균분자량" 및 "수평균분자량"은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법 등으로 측정할 수 있다. 나아가, "유리전이온도"는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC) 등으로 측정할 수 있다. 또한, "산가" 및 "수산기"와 같은 작용기가는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정(titration)법 등으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [14] 또한, 본 명세서에서 "(메타)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [15]
- [16] 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 실란 변성 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 폴리올 수지, 제2 폴리에스터 폴리올 수지, 멜라민 수지 및 우레탄 수지를 포함한다.
- [17] 실란 변성 아크릴 수지
- [18] 실란 변성 아크릴 수지는 도막에 경도, 내산성 및 내스크래치성 등의 물성을 향상시키는 역할을 한다.
- [19] 상기 실란 변성 아크릴 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 이때, 상기 실란 변성 아크릴 수지는, 예를 들어, 비닐 단량체 및 (메타)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 중합하여 제조된 아크릴 수지를 실란 단량체로 변성한 것일 수 있다.
- [20] 상기 비닐 단량체의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 플루오로스티렌, 에톡시스티렌, 메톡시스티렌, 페닐렌 비닐 케톤, 비닐 t-부틸벤조에이트, 비닐 사이클로헥사노에이트, 비닐 아세테이트, 비닐 피롤리돈, 비닐 클로라이드, 비닐 알코올, 아세톡시스티렌,

t-부틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌 및 사이클로헥실비닐에테르 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [21] 또한, 상기 (메타)아크릴레이트 단량체로는 예를 들어 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디사이클로펜테닐 옥시에틸 메타크릴레이트, 아크릴산 다이머, 헥산디올 디아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 트리아소프로필실릴 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 히드록시이소프로필 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 트리아소프로필 실릴 메타크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, t-부틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 트리메틸사이클로헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴산, t-부틸 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [22] 상기 실란 단량체는 알콕시기 함유 실란 단량체일 수 있다. 예를 들어, 상기 실란 단량체는 감마-글리시독시프로필 트리에톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 트리메톡시 실란, 감마-글리시독시프로필 메틸디에톡시 실란, 3-머캅토프로필 트리메톡시 실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시 실란, 감마-메타크릴록시프로필 트리메톡시 실란, 감마-메타크릴록시 프로필 트리에톡시 실란, 감마-아미노프로필 트리메톡시 실란, 감마-아미노프로필 트리에톡시 실란, 3-이소시아네이트 프로필 트리에톡시 실란, 감마-아세토아세테이트프로필 트리메톡시실란, 감마-아세토아세테이트프로필 트리에톡시 실란, 메타-시아노아세틸 트리메톡시 실란, 메타-시아노아세틸 트리에톡시 실란, 아세톡시아세토 트리메톡시 실란 등을 들 수 있다.
- [23] 상기 실란 변성 아크릴 수지는 유리전이온도가 30 내지 50 °C, 35 내지 48 °C, 또는 40 내지 45 °C이고, 중량평균분자량(Mw)이 5,500 내지 8,500 g/mol, 6,000 내지 8,000 g/mol, 또는 6,500 내지 7,500 g/mol이며, 25°C에서의 점도가 500 내지 2,500 cps, 700 내지 2,000 cps, 또는 900 내지 1,800 cps일 수 있다. 상기 실란 변성 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내인 경우, 저장안정성이 양호하면서 적절한 코팅 물성을 확보할 수 있고, 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 제조된 도막의 내구성 및 내후성 등의 장기 물성을 향상시키며, 25°C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 조성물의 작업성이 용이한 효과가 있다.
- [24] 또한, 상기 실란 변성 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 80 내지 90 mgKOH/g, 또는 82 내지 88 mgKOH/g이고, 산가(Av)가 5 mgKOH/g 이하, 4 mgKOH/g 이하, 또는 1 내지 3 mgKOH/g일 수 있다. 상기 실란 변성 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내인 경우, 조성물의 경화성을 향상시켜 내충격성, 내수성, 부착성 및 내한치평성이 확보되고, 산가가 상기 범위 내인 경우, 조성물의 반응성을 조절하여 도막의 외관 특성이 향상되는 효과가 있다.

- [25] 상기 실란 변성 아크릴 수지는 1 내지 20 중량부의 제1 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 1 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 7 내지 13 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 실란 변성 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 도료 조성물로부터 제조된 도막의 광택이 저하되는 문제, 및 도막의 외관 특성 및 경화 밀도가 저하되는 문제를 방지할 수 있다.
- [26]
- [27] 제1 폴리에스터 폴리올 수지
- [28] 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 제조된 도막에 외관 특성 및 유연성을 향상시키는 역할을 한다.
- [29] 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 카르복실산과 폴리올을 반응시켜 제조할 수 있다.
- [30] 이때, 상기 카르복실산은 이소노나노익산, 아디프산(AA), 이소프탈산(IPA), 트리말레트산 무수물(TMA), 지환족산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 푸마르산, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산무수물, 헥사하이드로프탈산무수물(HHPA) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 폴리올은 메톡시폴리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올(1,6-HD), 네오펜틸글리콜(NPG), 트리메틸올 프로판(TMP), 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부탄디올 1,4-헥산디올 및 3-메틸펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [31] 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 수산기가(OHv)가 100 내지 180 mgKOH/g, 120 내지 150 mgKOH/g, 또는 130 내지 145 mgKOH/g이고, 산가(Av)가 10 내지 50 mgKOH/g, 15 내지 35 mgKOH/g, 또는 20 내지 25 mgKOH/g 일 수 있다. 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 수산기가가 상기 범위 내인 경우, 조성물의 수분산성 및 코팅 물성이 양호하고, 산가가 상기 범위 내인 경우, 저장안정성 및 가교밀도가 향상되어 내한치핑성이 양호한 효과가 있다.
- [32] 또한, 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량(Mn)은 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량보다 크다. 예를 들어, 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 수평균분자량(Mn)이 1,300 내지 2,500 g/mol, 1,400 내지 2,300 g/mol, 또는 1,500 내지 2,000 g/mol일 수 있다.
- [33] 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 하기 제2 폴리에스터 폴리올 수지보다 수산기가(OHv)가 낮을 수 있다. 즉, 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 하기 제2 폴리에스터 폴리올 수지보다 수평균분자량이 크고 수산기가가 낮을 수 있다.
- [34] 또한, 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 25°C에서의 점도가 1,000 내지 3,500 cps, 1,500 내지 3,000 cps, 또는 1,800 내지 2,700 cps일 수 있다. 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 작업성이 용이한 효과가 있다.
- [35] 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴

수지를 기준으로 1 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 7 내지 13 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 외관, 내충격성 및 내한치핑성이 양호한 효과가 있다.

[36]

[37] 제2 폴리에스터 폴리올 수지

[38] 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 조성물의 고형분 함량 및 반응성을 높이고, 제조된 도막의 유연성 및 복원력을 향상시켜 내치핑성 및 내스크래치성을 향상시키는 역할을 한다.

[39] 이때, 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 카프로락톤과 폴리올을 반응시켜 제조할 수 있다. 이때, 상기 폴리올은 시클로헥산디메탄올(CHDM) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[40] 또한, 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 수산기가(OH_v)가 200 내지 400 mgKOH/g, 230 내지 350 mgKOH/g, 또는 250 내지 300 mgKOH/g일 수 있다. 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 경화제와의 가교 밀도가 향상되어 제조된 도막의 내구성이 향상되는 효과가 있다.

[41] 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량(Mn)은 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량(Mn)보다 작다. 예를 들어, 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 수평균분자량이 500 내지 1,000 g/mol, 550 내지 900 g/mol, 또는 600 내지 800 g/mol일 수 있다.

[42] 또한, 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 25°C에서의 점도가 700 내지 2,500 cps, 800 내지 2,400 cps, 또는 850 내지 2,300 cps일 수 있다. 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 작업성이 용이하고 외관이 우수한 효과가 있다.

[43] 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 7 내지 13 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 내충격성 및 내한치핑성이 양호한 효과가 있다.

[44] 상기 클리어 도료 조성물은 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지와 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지를 1:0.1 내지 1:5의 중량비, 1:0.2 내지 1:3의 중량비 또는 1:0.5 내지 1:2의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지와 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 혼합 중량비가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 내구성, 내한치핑성 및 외관을 향상시킬 수 있다.

[45]

[46] 멜라민 수지

[47] 멜라민 수지는 경화제로서, 클리어 도료 조성물의 각 성분들과 가교 반응하여 조성물을 경화시키는 역할을 한다.

- [48] 상기 멜라민 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 멜라민 수지로는 메톡시 메틸 멜라민, 메틸 멜라민, 부틸 멜라민, 이소부톡시 멜라민, 부톡시 멜라민, 헥사메틸올 멜라민, 헥사메톡시 메틸 멜라민, 헥사부톡시 메틸 멜라민, 헥사메톡시부톡시 메틸 멜라민 및 이미노메톡시 메틸 멜라민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [49] 또한, 상기 멜라민 수지는 중량평균분자량(Mw)이 100 내지 5,000 g/mol, 500 내지 4,500 g/mol 또는 1,000 내지 4,000 g/mol이고, 25°C에서의 점도가 400 내지 1,200 cps, 500 내지 1,100 cps, 또는 600 내지 1,000 cps일 수 있다. 멜라민 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 가교 밀도를 향상시켜 제조된 도막의 부착성 및 경도를 향상시키는 효과가 있고, 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 광택 및 외관이 우수한 효과가 있다.
- [50] 상기 멜라민 수지는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 15 내지 35 중량부, 16 내지 30 중량부, 또는 17 내지 27 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 멜라민 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 가교 밀도를 향상시켜 제조된 도막의 부착성 및 경도를 향상시키는 효과가 있다.
- [51]
- [52] 우레탄 수지
- [53] 우레탄 수지는 클리어 코트 조성물의 작업성을 향상시키고 상기 조성물로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시키는 역할을 한다.
- [54] 상기 우레탄 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 우레탄 수지는 알코올과 디이소시아네이트를 반응시켜 제조할 수 있다.
- [55] 이때, 상기 알코올은 사이클로헥산올, 에틸헥산올, 부탄올, 1,6-헥산디올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올 프로판, 부탄디올, 1,4-헥산디올 및 3-메틸펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [56] 또한, 상기 디이소시아네이트는 예를 들어, 이소포론 디이소시아네이트, 트리메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜타메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 프로필렌디이소시아네이트, 에틸렌디이소시아네이트, 2,3-디메틸에틸렌디이소시아네이트, 1-메틸 트리메틸렌디이소시아네이트, 1,3-사이클로펜텐디이소시아네이트, 1,4-사이클로펜텐디이소시아네이트, 1,2-사이클로펜텐디이소시아네이트, 1,3-페닐렌디이소시아네이트, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨루엔디이소시아네이트, 2,6-톨루엔디이소시아네이트, 4,4'-디페닐프로판디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트 및 1,1,6,6'-테트라메틸헥사메틸렌디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [57] 상기 우레탄 수지는 미반응 NCO기를 포함하지 않을 수 있다. 미반응 NCO기를 포함하지 않는 우레탄 수지를 사용할 경우, 제조된 도막의 외관이 우수한 효과가 있다.
- [58] 또한, 상기 우레탄 수지는 중량평균분자량(Mw)이 8,000 내지 13,000 g/mol, 9,000 내지 12,500 g/mol, 또는 10,000 내지 12,000 g/mol이고, 고형분 함량이 60 내지 80 중량%, 65 내지 75 중량%, 또는 67 내지 73 중량%일 수 있다. 우레탄 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 도막의 광택 및 외관 특성이 우수한 효과가 있고, 고형분이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 작업성이 우수한 효과가 있다.
- [59] 상기 우레탄 수지는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 10 중량부, 2 내지 9 중량부, 또는 3 내지 8 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 우레탄 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 유연성 및 외관 특성이 우수한 효과가 있다.
- [60]
- [61] 용제
- [62] 상기 클리어 도료 조성물은 용제를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 용제는 클리어 도료 조성물의 점도를 조절하고 조성물의 속건성을 조절하는 역할을 하며, 클리어 도료 조성물에 사용되는 통상적인 용제를 사용할 수 있다.
- [63] 상기 용제는, 예를 들어, 아세테이트계, 알킬벤젠계, 케톤계 및 카보네이트계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 용제는 n-헵탄, 톨루엔, 자일렌, 석유계 화합물 및 n-헥산 등의 비극성 용제; 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 이염기성 에스테르, 3-메톡시 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 부틸글리콜 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 아세톤, 디이소부틸 케톤, 이소포론 및 사이클로헥사논 등의 극성 용제; 및 상기 비극성 용제와 극성 용제의 혼합물 등을 들 수 있으며, 조성물에 포함되는 수지의 특성이나 휘발 속도에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [64] 또한, 상기 용제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 5 내지 30 중량부, 10 내지 25 중량부, 또는 12 내지 23 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 용제의 함량이 상기 범위 내일 경우, 도막에 핀홀 발생 등의 도막 결함과 얼룩발생 등의 문제를 방지할 수 있다.
- [65]
- [66] 첨가제
- [67] 상기 클리어 도료 조성물은 분산제, 수분흡수제, 레벨링제, 흐름방지제 및 자외선 흡수제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [68] 상기 첨가제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 20 내지 40 중량부, 23 내지 37 중량부, 또는 25 내지 35 중량부의 함량으로 포함될 수

있다. 첨가제의 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 제조된 도막의 외관 특징이 저하될 수 있다.

- [69] 분산제는 조성물의 저장성을 향상시키는 역할을 한다. 나아가, 상기 분산제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예로 들어, 벤젠 프로판산일 수 있다. 또한, 상기 분산제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 0.1 내지 3 중량부, 0.2 내지 2 중량부, 또는 0.3 내지 1 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.
- [70] 수분흡수제는 제조된 도막의 내오염성을 향상시키는 역할을 한다. 상기 수분 흡수제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예로 들어, 오르소-에스테르계 화합물일 수 있다. 상기 오르소-에스테르계 수분 흡수제는 예를 들어, 포마이딘 아세테이트, 2-메톡시-1,3-디옥소란, 1,1,3,3-테트라메톡시프로판, 트리에틸-O-아세테이트, 트리에틸-O-포메이트, 트리에틸-O-프로피네이트, 트리아이소프로필-O-포메이트, 트리메틸-O-아세테이트 및 트리메틸-O-포메이트 등을 들 수 있다. 나아가, 상기 수분흡수제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 10 중량부, 2 내지 9 중량부, 또는 3 내지 8 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.
- [71] 레벨링제는 제조된 도막에 레벨링성 및 습윤성을 부여하는 역할을 한다. 더불어, 상기 레벨링제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예로 들어, 폴리에테르 변성 폴리실록산계를 들 수 있다. 또한, 상기 레벨링제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 0.1 내지 2 중량부, 0.2 내지 1.5 중량부, 또는 0.5 내지 1 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.
- [72] 흐름방지제는 조성물의 흐름성(sagging)을 조절하여 조성물의 작업성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 상기 흐름방지제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예로 들어, 디우레아기를 갖는 폴리에스터 수지를 들 수 있다. 나아가, 상기 흐름방지제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 10 내지 30 중량부, 15 내지 25 중량부, 또는 17 내지 23 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.
- [73] 자외선 흡수제는 제조된 도막에 도달하는 자외선을 막아 최종 도막의 내후성을 향상시키는 역할을 한다. 상기 자외선 흡수제는 벤조트리아졸계 자외선 흡수제일 수 있다. 또한, 상기 자외선 흡수제는 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지를 기준으로 1 내지 5 중량부, 1 내지 4 중량부, 또는 1 내지 3 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.
- [74] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 유기 수지와 무기 수지를 복합 사용하여 제조된 도막의 표면 장력 및 유연성을 강화시켜 내스크래치성이 우수하다. 또한, 상기 클리어 도료 조성물은 저분자량의 폴리에스터를 포함하여 제조된 도막의 유연성 및 복원력이 우수하며, 2종의 폴리에스터 수지를 포함하여 제조된 도막의 외관 특성, 유연성, 내치핑성 및

내스크래치성이 우수하다.

[75]

발명의 실시를 위한 형태

[76] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[77] 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[78] 실시예 1 내지 9, 및 비교예 1 내지 4. 클리어 도료 조성물의 제조

[79] 실란 변성 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 폴리올 수지, 제2 폴리에스터 폴리올 수지, 멜라민 수지, 우레탄 수지, 용제 및 첨가제를 표 1 및 2의 함량대로 혼합하여 클리어 도료 조성물을 제조하였다.

[80] [표1]

성분(중량부)		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시 예 4	실시예 5	실시예 6
실란 변성 아크릴 수지		11	13	7	15	11	11
제1 폴리에스터 폴리올 수지		10.5	10.5	13	10.5	14	10.5
제2 폴리에스터 폴리올 수지		10	7	10	9	9	15
멜라민 수지		24	24	24	22	22	20
우레탄 수지		5	5	5	5	5	5
첨가제	분산제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	수분 흡수제	3	3	3	3	3	3
	레벨링제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	흐름방지제	20	20	20	20	20	20
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2
용제		13.5	14.5	15	12.5	13	12.5
총량		100	100	100	100	100	100

[81]

[82] [표2]

성분(중량부)		실시 예 7	실시 예 8	실시 예 9	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4
실란 변성 아크릴 수지		22	9	8	-	13	13	13
제1 폴리에스터 폴리올 수지		9.5	21	9	13	-	12	12
제2 폴리에스터 폴리올 수지		9	8	22	12	12	-	11
멜라민 수지		17	18	18	27	27	27	20
우레탄 수지		4	4	4	4	4	4	-
첨가제	분산제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	수분 흡수제	3	3	3	3	3	3	3
	레벨링제	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	흐름방지제	20	20	20	20	20	20	20
	자외선 흡수제	2	2	2	2	2	2	2
용제		12.5	14	13	18	18	18	18
총량		100	100	100	100	100	100	100

[83]

[84] 이하의 실시예 및 비교예에서 사용한 각 구성요소의 성분 및 제품명은 표 3에 나타냈다.

[85] [표3]

구성	비고
실란 변성 아크릴 수지	고형분: 70중량%, Tg: 42°C, 25°C에서의 점도: 1,500cps, Mw: 7,000g/mol, Av: 2mgKOH/g, OHv: 85mgKOH/g, 수산기의 함량: 2.5중량%
제1 폴리에스터 폴리올 수지	고형분: 70중량%, 25°C에서의 점도: 2,300cps, Mn: 1,700g/mol, OHv: 135mgKOH/g, Av: 23mgKOH/g
제2 폴리에스터 폴리올 수지	고형분: 86중량%, 25°C에서의 점도: 1,200cps, Mn: 700g/mol, OHv: 282mgKOH/g
멜라민 수지	고형분: 58중량%, 25°C에서의 점도: 800cps, Mw: 2,500g/mol
우레탄 수지	고형분: 70중량%, Mw: 11,000g/mol
분산제	벤젠 프로판산(Benzene propanoic acid)
수분흡수제	트리메틸 오르소아세테이트(Trimethyl orthoacetate)
레벨링제	폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산(Polyether modified polydimethylsiloxane)
흐름방지제	수산기와 디우레아기를 갖는 폴리에스테르 수지(제조사: Nuplex, 제품명: SETAL91715SS-55)
자외선 흡수제	제조사: BASF, 제품명: TINUVIN5151
용제	부틸 아세테이트(butyl acetate)

[86]

[87] 시험예: 제조된 도막의 특성 평가

[88] 전착 도장된 시편에 프라이머 코트 조성물(제조사: KCC, 제품명: FU2270, 유성)을 건조 두께 35 μ m로 벨 도장하고, 140°C에서 25분 동안 1차 경화시켰다. 이후 베이스 코트 조성물(제조사: KCC, 제품명: TT663, 수성)을 건조 두께 15 μ m로 벨 도장하고, 80°C의 건조로에서 3분 동안 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켰다(건조). 이후 2분 동안 실온으로 냉각하고 실시예 및 비교예의 클리어 코트 조성물(유성)을 건조 두께 40 μ m로 벨 도장한 후 140°C에서 25분 동안 2차 경화시켜 최종 도막을 형성하였다. 최종 도막의 외관 특성 및 물성들을 하기와 같은 방법으로 측정하여 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[89] (1) 도막 외관

[90] 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 70 이상일 경우 우수(◎), 65 이상 70 미만일 경우 양호(○), 60 이상 65 미만일 경우 보통(△), 60 미만일 경우 불량(×)으로 평가하였다.

[91] (2) 경도

[92] 연필 경도법으로 클리어 도막의 경도를 측정하였다. 구체적으로, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H 및 3H 각각의 연필을 이용하여 클리어 도막에 손상을 주지 않는 최대 경도를 측정하였다(3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H: 열세⇔우수).

[93] (3) 부착성

[94] 시편을 열처리하고 상온에서 24시간 동안 방치한 후 바둑목법으로 부착성을 평가하였다.

[95] 구체적으로, 상기 바둑목법은 클리어 도막 표면을 칼로 가로 2mm 및 세로 2mm의 정사각형 100개를 만든 후 테이프를 사용하여 정사각형을 떼어내어 부착성을 측정하였다. 이때, 측정된 부착성은 100개의 정사각형이 100% 온전히 붙어있는 경우 M-1(매우 우수), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 M-2(우수), 50% 이상 70% 미만인 경우 M-3(보통), 30% 이상 50% 미만인 경우 M-4(나쁨), 30% 미만인 경우 M-5(매우 나쁨)로 나타났다.

[96] 또한, 상기 열처리는 150°C에서 20분간 열처리 후 상온에서 20분간 방치하는 것을 1사이클로, 총 3사이클 반복하였다.

[97] (4) 내수성

[98] 시편을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 항목 (3)의 바둑목법과 동일한 방법으로 박리 시험을 수행했으며, 평가 기준도 동일하게 적용하였다.

[99] (5) 내산성

[100] 시편의 도막 표면에 0.1N 황산을 0.2ml 적하한 후 30°C 이상으로 예열된 오븐에서 150분 동안 처리했다. 이때 시편에 황산을 떨어뜨린 부분의 에칭(etching), 얼룩 또는 부풀음의 발생여부를 육안으로 관찰하여 시편에 손상이 생기지 않은 최고 온도를 내산성 온도로 판정했다.

[101] (6) 내스크래치성

[102] 시편의 20° 광택을 측정하고(초기 광택 측정), 내세차성 시험기(Amtect Kistler사 제품)를 이용하여 시편의 표면을 10회 왕복 처리한 후 20° 광택을 측정하였다. 이후 초기 광택과 표면처리 후 광택을 하기 수학식 1을 이용하여 광택유지율을 계산하였다.

[103] [수학식 1]

[104] $\text{광택유지율} = \text{표면처리 후 광택} / \text{초기 광택} \times 100$

[105] (7) 내용제성

[106] 시편의 도막에 자일렌을 묻힌 면포를 올려둔 뒤 매 1분마다 2Kg 힘으로 4회 긁어 하층 도막면이 나타난 시간을 기록했다.

[107]

[108] [표4]

	도막 외관	경도	부착성	내수성	내산성	초기 광택	내스크래치 성	내용제성
실시예 1	◎	F	M-1	M-1	45°C	91%	87%	10분
실시예 2	◎	F	M-1	M-1	44°C	92%	87%	10분
실시예 3	◎	F	M-1	M-1	45°C	90%	85%	10분
실시예 4	○	HB	M-1	M-2	41°C	86%	81%	9분
실시예 5	○	HB	M-1	M-1	40°C	87%	80%	9분
실시예 6	○	HB	M-1	M-2	42°C	85%	81%	9분
실시예 7	△	B	M-1	M-2	39°C	84%	78%	8분
실시예 8	○	B	M-2	M-2	38°C	86%	79%	8분
실시예 9	△	B	M-1	M-2	39°C	87%	77%	8분
비교예 1	X	2B	M-2	M-4	36°C	78%	64%	5분
비교예 2	△	2B	M-3	M-3	35°C	77%	62%	4분
비교예 3	X	B	M-3	M-4	34°C	79%	62%	5분
비교예 4	△	2B	M-3	M-3	35°C	75%	63%	5분

[109]

[110] 표 4에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 9의 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 경도, 부착성, 내산성, 내용제성 및 내스크래치성이 우수했다.

[111] 반면, 비교예 1 내지 4의 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성 및 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 물성이 부족했다.

[112] 특히, 실란 변성 아크릴 수지를 미포함하는 비교예 1 및 제2 폴리에스터 폴리오 수지를 미포함하는 비교예 3은 도막 외관, 내수성 및 내용제성이 현저히 부족했다. 또한, 제1 폴리에스터 폴리오 수지를 미포함하는 비교예 2 및 우레탄 수지를 미포함하는 비교예 4는 경도 및 부착성이 현저히 부족했다.

청구범위

- [청구항 1] 실란 변성 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 폴리올 수지, 제2 폴리에스터 폴리올 수지, 멜라민 수지 및 우레탄 수지를 포함하고,
상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량은 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량 보다 큰, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 실란 변성 아크릴 수지는 유리전이온도가 30 내지 50 °C이고,
수산기가가 80 내지 90 mgKOH/g이며, 산가가 5 mgKOH/g 이하인, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지는 수산기가가 100 내지 180 mgKOH/g이고, 산가가 10 내지 50 mgKOH/g이며, 수평균분자량이 1,300 내지 2,500 g/mol인, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지는 수산기가가 200 내지 400 mgKOH/g이며, 수평균분자량이 500 내지 1,000 g/mol인, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 폴리에스터 폴리올 수지 및 상기 제2 폴리에스터 폴리올 수지의 혼합 비율은 1:0.1 내지 1:5의 중량비인, 클리어 도료 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 조성물은 1 내지 20 중량부의 실란 변성 아크릴 수지, 1 내지 20 중량부의 제1 폴리에스터 폴리올 수지, 1 내지 20 중량부의 제2 폴리에스터 폴리올 수지, 15 내지 35 중량부의 멜라민 수지 및 1 내지 10 중량부의 우레탄 수지를 포함하는, 클리어 도료 조성물.