

명세서

발명의 명칭: 클리어 코트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 외관 특성 및 내스크래치성이 우수한 클리어 코트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 여기서는 본 개시에 관한 배경기술이 제공되며, 이들이 반드시 공지기술을 의미하는 것은 아니다.
- [3] 자동차 차체의 외관 특성을 향상시키고 외부 환경으로부터 표면을 보호하기 위하여 자동차 도장 시스템은 전착 도장, 중도 도장, 베이스 도장, 및 클리어 도장 등의 복수 코팅 공정이 수행된다.
- [4] 한편, 자동세차기의 폭넓은 보급으로 세차를 좀더 편리하고 빠르게 진행할 수 있게 되었다. 그러나, 자동세차기를 이용한 세차 중 세차기 브러쉬와 흡면지에 의해 클리어 도막에 스크래치가 발생하여 차량 표면의 광택이 저하되고 외관이 불량해지는 문제가 있었다. 또한, 주행 중이나 옥외 폭로시 태양광의 자외선과 기후에 노출되어 도막이 노화됨으로써, 클리어 도막의 내후성이 저하되고 표면에 스크래치가 발생하는 등의 외관 특성이 저하되는 문제가 있었다. 이에, 최근 자동차 클리어 코트 조성물 업계에서는 고외관 및 고내구성 클리어 코트 조성물에 대한 요구가 증가하고 있다.
- [5] 이와 관련하여, 종래 기술은 아크릴 수지와 멜라민 수지의 주반응 구조에 블록 이소시아네이트 수지를 추가하여 도막의 유연성을 부여함으로써 초기 내스크래치성을 확보하였다. 구체적으로, 한국 등록특허 제10-1115869호는 아크릴 수지, 멜라민 수지, 실란 변성 블록이소시아네이트 수지, 흐름성 조정 수지 등을 포함하는 내스크래치성 향상 자동차용 일액형 클리어 코트 조성물을 개시하고 있다. 그러나 이러한 종래 기술은 최종 도막의 가교 밀도를 저하시켜 장기 내후성 및 내스크래치성이 저하되는 문제점이 있다.
- [6] 한편 종래에는 클리어 코트 조성물로부터 제조된 도막의 외관, 내스크래치성, 내충격성 및 내후성 등의 우수한 물성을 표면 샌딩 공법을 통하여 얻을 수 있어 도장 작업의 작업 효율성이 떨어지는 문제가 있었다.
- [7] 따라서 기존 자동차용 클리어 코트의 주행 후 또는 옥외 폭로 후 외관과 광택, 내후성, 내스크래치성 저하 등의 문제를 개선할 수 있는 클리어 코트 개발이 요구된다. 또한 표면 샌딩 공법을 통하지 않는 무샌딩 공법으로 도막의 외관, 내스크래치성, 내충격성 및 내후성 등의 우수한 물성을 얻을 수 있는 클리어 코트 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-1115869호(2012.02.07.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 하나의 양상에서, 최종 도막의 가교밀도를 향상시킴과 동시에 유연성과 탄성을 부여하여 생산 초기 차량의 외관과 내스크래치성 뿐만 아니라 장기 주행 후 또는 옥외 폭로 후에도 외관과 광택, 내스크래치성, 내후성, 내치핑성 성능이 유지될 수 있는 클리어 코트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 발명은 또 다른 양상에서, 제조된 도막의 우수한 내스크래치성, 내충격성, 내후성 및 외관 특성을 무샌딩 공법으로 획득할 수 있는 클리어 코트 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 하나의 양상에서, 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지 및 펄라민 수지를 포함하며, 제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 0.5 내지 10 °C이고, 수산기기가 120 내지 200 mgKOH/g이며, 제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 -10 내지 -1 °C이고, 수산기기가 50 내지 110 mgKOH/g인, 클리어 코트 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [13] 본 발명의 하나의 양상에 따르는 클리어 코트 조성물은 최종 도막의 가교밀도를 향상시킴과 동시에 유연성과 탄성을 부여함으로써, 생산 초기 차량의 외관과 내스크래치성 뿐만 아니라 장기 주행 후 또는 옥외 폭로 후에도 외관과 광택, 내스크래치성, 내후성, 내치핑성 성능을 유지할 수 있는 도막을 형성할 수 있다.
- [14] 본 발명의 또 다른 양상에 따르는 클리어 코트 조성물은 무샌딩 공법으로 우수한 내스크래치성, 내충격성, 내후성 및 외관 특성을 갖는 도막을 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [15] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [16] 본 명세서에서 "중량평균분자량(Mw)" 및 "수평균분자량(Mn)"은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 등의 방법으로 측정할 수 있다.
- [17] 본 명세서에서 "유리전이온도(Tg)"는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 방법에 의해 측정된 것이며, 예컨대 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC) 등으로 측정할 수 있다.
- [18] 본 명세서에서 "산가(Av)" 및 "수산기(OHv)"와 같은 작용기기는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 알려진 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 적정(titration) 등의 방법으로 측정될 수 있다.

- [19] 본 명세서에서 "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 의미하고, "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및/또는 "메타크릴레이트"를 의미한다.
- [20] 본 명세서에서 "중량부"는 각 성분 간의 중량의 비율을 의미한다.
- [21] 본 발명의 하나의 양상에 따르는 클리어 코트 조성물은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 및 펠라민 수지를 포함하고, 제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 0.5 내지 10 °C이고, 수산기가가 120 내지 200 mgKOH/g이며, 제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 -10 내지 -1 °C이고, 수산기가가 50 내지 110 mgKOH/g이다. 상술한 바와 같이, 유리전이온도 및 수산기가가 상이한 2종의 아크릴 수지를 사용하는 경우, 도막의 건조 속도 및 가교 밀도를 조절하여 도막의 외관 특성 및 기계적 물성을 향상시키는 효과가 있다.
- [22] 예를 들어, 2종의 아크릴 수지의 상이한 유리전이온도는, 본 발명의 클리어코트 조성물의 도막의 건조 속도 및 표면 장력을 조절하여 외관 특성을 향상시켜 무샌딩 공법으로 추가 클리어코트 형성이 가능하며, 또한 2종의 아크릴 수지의 상이한 수산기가는, 도막의 가교 밀도를 조절하여 부착성 및 기계적 물성을 향상시키는 효과가 있다.
- [23] <제1 아크릴 수지>
- [24] 제1 아크릴 수지는 조성물의 메인 수지로서, 제조된 도막의 내구성 및 광택과 같은 외관 특성을 향상시키는 역할을 한다.
- [25] 제1 아크릴 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 제1 아크릴 수지는 예컨대 제1 비닐계 단량체와 제1 (메트)아크릴레이트계 단량체 중 1종 이상을 중합하여 제조된 것일 수 있다.
- [26] 제1 아크릴 수지는 또 다른 예로 제1 비닐계 단량체, 제1 (메트)아크릴레이트 단량체 및 벤질 아민을 반응시켜 제조될 수도 있으며, 바늘 모양의 디우레아가 존재하는 화학 구조를 가질 수 있다.
- [27] 제1 비닐계 단량체로는 예컨대 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 플루오로스티렌, 에톡시스티렌, 메톡시스티렌, 페닐렌 비닐 케톤, 비닐 t-부틸 벤조에이트, 비닐 사이클로헥사노에이트, 비닐 아세테이트, 비닐 피롤리돈, 비닐 클로라이드, 비닐 알코올, 아세톡시스티렌, t-부틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [28] 제1 (메트)아크릴레이트계 단량체는 하이드록시기 미함유 (메트)아크릴레이트 단량체 및 하이드록시기 함유 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [29] 하이드록시기 미함유 (메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트,

펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트 및 라우릴(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [30] 하이드록시기 함유 (메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, 하이드록시알킬 함유 (메트)아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로 2-하이드록시 메틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필(메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시 부틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [31] 제1 아크릴 수지는 예컨대 라디칼 중합법을 이용하여 제조된 것일 수 있으며, 개시제 및 중합 시간에 따라 물성, 즉 중량평균분자량(Mw), 수산기가(OHv), 산가(Av) 등의 물성을 조절할 수 있다.
- [32] 제1 아크릴 수지는 중량평균분자량(Mw)이 7,700 내지 8,200 g/mol, 또는 7,800 내지 8,100 g/mol일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 내구성 및 내후성 등의 장기 물성이 우수할 수 있다. 제1 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우 분자량이 작아 제조된 도막의 내후성, 내스크래치성이 부족해지고, 상기 범위 초과인 경우 분자량 증가에 따른 흐름성이 저하되어 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 작업성이 불량해지고 표면평활성이 좋지 않아 우수한 외관을 갖는 도막을 제조하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [33] 제1 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 120 내지 200 mgKOH/g, 140 내지 180 mgKOH/g, 또는 150 내지 170 mgKOH/g일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 도막의 내구성 및 내후성 개선 효과가 있다. 제1 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우 경화제와의 가교 반응에 의한 도막 형성이 불충분하여 도막의 경도 등의 기계적 물성이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우 과경화되어 도막이 브리틀(brittle)해져 탄성이 떨어지고, 제조된 도막의 외관 특성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.
- [34] 제1 아크릴 수지는 산가(Av)가 5 mgKOH/g 이하, 또는 0.1 내지 5 mgKOH/g일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우 이를 포함하는 조성물의 반응성을 조절하여 이로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시킬 수 있다. 제1 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우 경화반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우 수지 응집성 증대로 조성물의 점도가 증가하여 작업성 및 상온저장성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [35] 제1 아크릴 수지는 유리전이온도(Tg)가 0.5 내지 10 °C, 또는 1 내지 5 °C 일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 도막의 경도 및

내용제성이 향상되는 효과가 있다. 제1 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우 도막의 건조 속도 및 가교밀도가 저하되어 제조된 도막의 경도 및 내용제성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 도막이 브리틀(brittle)해져 제조된 도막의 외관 특성 및 내치핑성이 부족해질 수 있다.

- [36] 제1 아크릴 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 60 내지 80 중량%, 또는 65 내지 75 중량%일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내인 경우, 수지의 저장 안정성 및 클리어 코트 조성물의 저장 안정성이 개선되고 작업성이 우수할 수 있다. 제1 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우 점도가 지나치게 낮아져 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 작업성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 제1 아크릴 수지의 점도가 지나치게 높아 반응 중 안정성이 떨어지며 분산 안정성이 나빠져 시간이 지나면 응집이 발생할 수 있다.
- [37] 제1 아크릴 수지는 25 °C에서의 점도가 2,700 내지 6,300 cps, 3,000 내지 6,000 cps, 또는 3,300 내지 5,700 cps일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 25 °C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 클리어 코트 조성물의 점도가 적절하여 작업성이 향상되는 효과가 있다. 제1 아크릴 수지의 25 °C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우 조성물의 점도가 너무 낮아 제조된 도막의 미형성으로 칠흐름성, 부착성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 작업성이 부족하여 제조된 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [38] 제1 아크릴 수지는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%, 또는 35 내지 43 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 제1 아크릴 수지가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 도막의 부착성 및 내구성을 개선하는 효과가 있다. 제1 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우 건조성이 저하되어 도막의 부착력, 광택 및 내구성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 건조가 빨리 진행되어 조성물의 도장 작업성 및 칠흐름성이 부족하여 도막 외관 및 내스크래치성이 저하될 수 있다.
- [39] <제2 아크릴 수지>
- [40] 제2 아크릴 수지는 클리어 코트 조성물의 흐름성을 조절하기 위하여 포함될 수 있다.
- [41] 제2 아크릴 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 제2 아크릴 수지는 예컨대 제2 비닐계 단량체와 제2 (메트)아크릴레이트계 단량체 중 1종 이상을 중합하여 제조된 것일 수 있다.
- [42] 제2 아크릴 수지는 또 다른 예로 제2 비닐계 단량체, 제2 (메트)아크릴레이트 단량체 및 벤질 아민을 반응시켜 제조될 수도 있으며, 바늘 모양의 디우레아가가 존재하는 화학 구조를 가질 수 있다.
- [43] 제2 비닐계 단량체로는 예컨대 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 플루오로스티렌, 에톡시스티렌, 메톡시스티렌, 페닐렌 비닐 케톤, 비닐 t-부틸 벤조에이트, 비닐 사이클로헥사노에이트, 비닐 아세테이트, 비닐 피롤리돈, 비닐

클로라이드, 비닐 알코올, 아세톡시스티렌, t-부틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [44] 제2(메트)아크릴레이트계 단량체는 하이드록시기 미함유(메트)아크릴레이트 단량체 및 하이드록시기 함유(메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [45] 하이드록시기 미함유(메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트 및 라우릴(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [46] 하이드록시기 함유(메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, 하이드록시알킬 함유(메트)아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로 2-하이드록시 메틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시 프로필(메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시 부틸(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [47] 제2 아크릴 수지는 예컨대 라디칼 중합법을 이용하여 제조된 것일 수 있으며, 개시제 및 중합 시간에 따라 물성, 즉 중량평균분자량(Mw), 수산기가(OHv), 산가(Av) 등의 물성을 조절할 수 있다.
- [48] 제2 아크릴 수지는 중량평균분자량(Mw)이 8,500 내지 9,000 g/mol, 또는 8,600 내지 8,900 g/mol일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 흐름성이 적절하여 작업성이 우수할 수 있다. 제2 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 클리어 코트 조성물 조성물의 흐름성이 부족하여 작업성이 열세해지고 제조된 도막의 내산성 및 내화학성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 분자량 증가에 따른 클리어 코트 조성물 조성물의 작업성이 불량해지고 표면평활성이 좋지 않아 우수한 외관 및 광택을 갖는 도막을 제조하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [49] 제2 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 50 내지 110 mgKOH/g, 또는 60 내지 100 mgKOH/g일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 도막의 내후성 개선 효과가 있다. 제2 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우 경화제와의 가교 반응에 의한 도막 형성이 불충분하여 도막의 경도 등의 기계적 물성이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우 과경화되어 도막이

브리틀(brittle)해져 탄성이 떨어지고, 제조된 도막의 외관 특성, 내수성 및 내스크래치성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.

- [50] 제2 아크릴 수지는 유리전이온도(Tg)가 -10 내지 -1 °C, 또는 -8 내지 -2 °C 일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 도막의 광택 특성 및 경도가 향상되는 효과가 있다. 제2 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우 클리어 코트 조성물의 건조속도가 지연되어 제조된 도막의 내용제성 및 내치핑성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 도막이 브리틀(brittle)해져 도막의 외관 특성 및 경도가 부족해질 수 있다.
- [51] 제2 아크릴 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 50 내지 70 중량%, 또는 55 내지 65 중량%일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 수지의 저장 안정성 및 클리어 코트 조성물의 저장 안정성이 개선되고 작업성이 우수할 수 있다. 제2 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우 점도가 지나치게 낮아져 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 작업성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 아크릴 수지의 점도가 지나치게 높아 반응 중 안정성이 떨어지며, 분산 안정성이 나빠져 시간이 지나면 응집이 발생할 수 있다.
- [52] 제2 아크릴 수지는 25 °C에서의 점도가 20 내지 120 cps, 40 내지 100 cps, 또는 50 내지 90 cps일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 25 °C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 클리어 코트 조성물의 점도가 적절하여 작업성이 향상되는 효과가 있다. 제2 아크릴 수지의 25 °C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우 조성물의 점도가 너무 낮아 제조된 도막의 미형성으로 칠흐름성, 부착성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 작업성이 부족하여 제조된 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [53] 제2 아크릴 수지는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 6 내지 13 중량%, 또는 8 내지 11 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 제2 아크릴 수지가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 클리어 코트 조성물의 흐름성을 개선하는 효과가 있다. 제2 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 건조성이 저하되어 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 흐름성이 부족하여 작업성이 떨어질 수 있고, 상기 범위 초과인 경우 건조가 빨리 진행되어 조성물의 도장 작업성, 칠흐름성이 저하되고 클리어 코트 조성물의 점도가 높아져 저장 안정성 및 외관이 저하될 수 있다.
- [54] <폴리에스터 수지>
- [55] 폴리에스터 수지는 클리어 코트 조성물에 유연성을 부여하고 가교 밀도를 향상시키며 제조된 도막의 내한치핑성, 내충격성, 내스크래치성 등의 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다.
- [56] 폴리에스터 수지는 반복 단위 내에 3 개 이상의 수산기를 포함하는 고관능성 및 저분자량의 수지로서, 고관능성으로 인해 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 반응성 및 가교밀도를 향상시켜 이로부터 제조된 도막의 내구성 및 기계적

물성이 향상되는 효과가 있으며, 고관능성 및 저분자량의 폴리에스터 수지를 포함함으로써, 클리어 코트 조성물에 유연성을 부여하여 평활성과 가교 밀도를 향상시켜 도막의 외관 특성 및 내스크래치성을 향상시키는 효과가 있다.

- [57] 폴리에스터 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 폴리에스터 수지는 예컨대 한 분자 내에 2개 이상의 수산기를 갖는 폴리올 단량체와 카르복실기 함유 단량체의 축합반응으로부터 제조될 수 있다. 구체적으로, 폴리에스터 수지는 한 분자 내에 2개의 수산기를 갖는 제1 폴리올 단량체, 한 분자 내에 3개 이상의 수산기를 갖는 제2 폴리올 단량체, 및 카르복실기 함유 단량체로부터 제조된 것일 수 있다.
- [58] 카르복실기 함유 단량체는 예컨대 아디프산(AA), 이소프탈산(IPA), 트리멜리트산 무수물(TMA), 헥사하이드로프탈산 무수물(HHPA), 지환족산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 푸마르산, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 카프로락톤 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [59] 제1 폴리올 단량체는 한 분자 내에 2개의 수산기를 갖는 것으로, 예컨대 사이클로헥산 디메탄올(CHDM), 폴리에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올(1,6-HD), 네오펜틸글리콜(NPG), 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부탄디올, 1,4-헥산디올 및 3-메틸펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [60] 제2 폴리올 단량체는 한 분자 내에 3개 이상의 수산기를 갖는 것으로, 예컨대 트리메틸올 프로판(TMP), 트리메틸올에탄, 펜타에리스리톨 및 글리세린으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [61] 폴리에스터 수지는 산과 알코올의 축합반응을 이용하여 제조된 것일 수 있으며, 산과 알코올의 투입 비율에 따라 물성, 즉 중량평균분자량(M_w), 수산기가(OHv), 산가(Av) 등의 물성을 조절할 수 있다.
- [62] 폴리에스터 수지는 중량평균분자량(M_w)이 2,500 내지 3,500 g/mol, 2,700 내지 3,300 g/mol, 또는 2,900 내지 3,100 g/mol일 수 있다. 폴리에스터 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 클리어 코트 조성물의 평활성이 향상되고 부드러운(soft) 도막을 형성하여 내스크래치성 및 경도를 향상시키는 효과가 있다. 폴리에스터 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우 분자량이 작아 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 분자량 증가에 따른 흐름성이 저하되어 도막이 브리틀(Brittle)해져 평활성이 감소하고 내스크래치성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [63] 폴리에스터 수지는 수산기가(OHv)가 200 내지 400 mgKOH/g, 240 내지 320 mgKOH/g, 또는 250 내지 290 mgKOH/g 일 수 있다. 폴리에스터 수지의 수산기가가 상기 범위 내인 경우, 멜라민 수지와 반응성을 향상시켜 도막의 가교밀도가 증가되어 기계적 물성, 외관 및 내화학성을 향상시키는 효과가 있다. 폴리에스터 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우 멜라민 수지와

반응성이 부족하여 가교 밀도가 부족하여 제조된 도막의 내구성 및 내화학성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 과경화되어 도막이 브리틀(brittle)해져 외관 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [64] 폴리에스터 수지는 산가(Av)가 15 내지 25 mgKOH/g, 또는 18 내지 22 mgKOH/g일 수 있다. 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우, 도막의 내후성 개선 효과가 있다. 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우 경화제와의 가교 반응에 의한 도막 형성이 불충분하여 도막의 경도 등의 기계적 물성이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우 과경화되어 도막이 브리틀(brittle)해져 탄성이 떨어지고, 제조된 도막의 외관 특성, 내수성 및 내스크래치성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.
- [65] 폴리에스터 수지는 유리전이온도(Tg)가 8 내지 15 °C, 또는 10 내지 14 °C 일 수 있다. 폴리에스터 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 도막의 광택 특성 및 경도가 향상되는 효과가 있다. 폴리에스터 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우 클리어 코트 조성물의 건조속도가 지연되어 제조된 도막의 내용제성 및 내치핑성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 도막이 브리틀(brittle)해져 도막의 외관 특성 및 경도가 부족해질 수 있다.
- [66] 폴리에스터 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 55 내지 75 중량%, 또는 60 내지 70 중량%일 수 있다. 폴리에스터 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 수지의 저장 안정성 및 클리어 코트 조성물의 저장 안정성이 개선되고 작업성이 우수할 수 있다. 폴리에스터 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우 점도가 지나치게 낮아져 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 작업성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 폴리에스터 수지의 점도가 지나치게 높아 반응 중 안정성이 떨어지며, 분산 안정성이 나빠져 시간이 지나면 응집이 발생할 수 있다.
- [67] 폴리에스터 수지는 25 °C에서의 점도가 800 내지 1,800 cps, 850 내지 1,750 cps, 또는 900 내지 1,700 cps일 수 있다. 폴리에스터 수지의 25 °C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 클리어 코트 조성물의 점도가 적절하여 작업성이 향상되는 효과가 있다. 폴리에스터 수지의 25 °C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우 조성물의 점도가 너무 낮아 제조된 도막의 미형성으로 칠흐름성, 부착성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 작업성이 부족하여 제조된 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [68] 폴리에스터 수지는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 2 내지 9 중량%, 3 내지 8 중량%, 또는 4 내지 6 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 폴리에스터 수지가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 외관 내스크래치성 및 도막 평활성 향상의 효과가 있다. 조성물 내 폴리에스터 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우 가교 밀도가 저하되어 외관 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 점도가 과도하게 높아져 작업성 및 건조성이 저하되어 외관 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [69] <우레탄 수지>
- [70] 우레탄 수지는 제조된 도막에 탄성을 부여하고 광택, 평활성 및 내스크래치성을 향상시키는 역할을 한다.
- [71] 우레탄 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 우레탄 수지는 에컨대 알코올계 단량체와 이소시아네이트계 화합물 중 1종 이상으로부터 제조될 수 있다.
- [72] 알코올계 단량체는 예를 들어, 사이클로헥산올, 사이클로헥산디메탄올(CHDM)에틸헥산올, 부탄올, 1,6-헥산디올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜(NPG), 트리메틸올 프로판(TMP), 부탄디올, 1,4-헥산디올, 3-메틸펜탄디올 및 펜타에리트리톨로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [73] 이소시아네이트계 화합물은 예를 들어, 헥사메틸렌다이소시아네이트(HMDI), 이소포론 다이소시아네이트(IPDI), 트리메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 프로필렌다이소시아네이트, 에틸렌다이소시아네이트, 2,3-디메틸에틸렌다이소시아네이트, 1-메틸트리메틸렌다이소시아네이트, 1,3-사이클로펜텐다이소시아네이트, 1,4-사이클로펜텐다이소시아네이트, 1,2-사이클로펜텐다이소시아네이트, 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 2,4-톨루엔다이소시아네이트, 2,6-톨루엔다이소시아네이트, 메틸렌 디페닐 다이소시아네이트(MDI), 4,4'-디페닐프로판다이소시아네이트, 자일렌다이소시아네이트, 테트라메틸자일렌다이소시아네이트(TMxDI), 1,1,6,6'-테트라메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 트라이머 및 이소포론 다이소시아네이트 트라이머일 수 있는 이소시아네이트계 단량체 및 다이소시아네이트로부터 유도되는 이소시아누레이드, 비우레트, 및 알로파네이트일 수 있는 이소시아네이트 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [74] 우레탄 수지는 이소시아네이트계 화합물과 알코올계 단량체의 부가반응을 이용하여 제조된 것일 수 있으며, 반응 비율에 따라 물성, 즉 수평균분자량(Mn), 유리전이온도(Tg) 등의 물성을 조절할 수 있다.
- [75] 우레탄 수지는 중량평균분자량(Mw)이 1,400 내지 2,000 g/mol, 또는 1,600 내지 1,800 g/mol일 수 있다. 우레탄 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 클리어 코트 조성물의 평활성이 향상되고 부드러운(soft) 도막을 형성하여 도막의 광택 및 외관 특성이 우수한 효과가 있다. 우레탄 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우 분자량이 작아 기계적 물성 및 내후성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 분자량 증가에 따른 평활성, 흐름성이 저하되어 외관특성이 저하되고 도막이 브리틀(Brittle)해져

내스크래치성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [76] 우레탄 수지는 유리전이온도(Tg)가 10 내지 20 °C, 또는 12 내지 18 °C일 수 있다. 우레탄 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 도막의 유연성이 증가하여 도막의 광택 특성 및 내스크래치성이 향상되는 효과가 있다. 우레탄 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우 도막의 탄성이 증가하여 경도가 저하되고 클리어 코트 조성물의 건조성이 열세하여 도막의 외관 특성이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우 클리어 코트 조성물의 흐름성 저하로 외관 특성이 저하되고 도막의 탄성이 떨어져 부착성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [77] 우레탄 수지는 고형분 함량(NV)이 수지의 총 중량에 대하여 65 내지 90 중량%, 또는 70 내지 80 중량%일 수 있다. 우레탄 수지의 고형분이 상기 범위 내일 경우, 클리어 코트 조성물의 작업성이 향상되는 효과가 있다. 우레탄 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 점도가 지나치게 낮아져 흐름성이 저하되고 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 작업성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 점도가 지나치게 높아져 반응 중 안정성이 떨어지며, 분산 안정성이 나빠져 시간이 지나면 클리어 코트 조성물 내 응집물이 발생할 수 있다.
- [78] 우레탄 수지는 25°C에서의 점도가 2,200 내지 4,700 cps, 2,400 내지 4,500 cps, 또는 2,600 내지 4,300 cps일 수 있다. 우레탄 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내인 경우, 클리어 코트 조성물의 점도가 적절하여 작업성이 향상되는 효과가 있다. 우레탄 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우 조성물의 점도가 너무 낮아 제조된 도막의 미형성으로 칠흐름성, 부착성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 작업성이 부족하여 제조된 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [79] 우레탄 수지는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 6 내지 12 중량%, 7 내지 11 중량%, 또는 8 내지 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 우레탄 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 유연성 및 외관 특성이 우수한 효과가 있다. 클리어 코트 조성물 내 우레탄 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우 도막의 가교 밀도가 저하되어 내스크래치성 및 외관이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 클리어 코트 조성물의 점도가 높아져 작업성이 부족해지고, 건조성이 저하되어 도막의 경도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [80] <멜라민 수지>
- [81] 멜라민 수지는 경화제로서, 클리어 코트 조성물의 각 성분들과 가교반응하여 조성물을 경화시키고 제조된 도막에 경도를 향상시키는 역할을 한다.
- [82] 멜라민 수지는 알킬화 멜라민 수지일 수 있으며, 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나 시판되는 제품을 사용할 수 있다.
- [83] 멜라민 수지는 예컨대 메톡시 메틸 멜라민, 메틸 멜라민, 부틸 멜라민, 이소부톡시 멜라민, 부톡시 멜라민, 헥사메틸올 멜라민, 헥사메톡시 메틸 멜라민, 헥사부톡시 메틸 멜라민, 헥사메톡시부톡시 메틸 멜라민 및

아미노메톡시 메틸 멜라민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [84] 멜라민 수지의 시판품으로는 예를 들어, CYTEC사의 CYMEL-325, CYMEL-303, CYMEL-1161 및 CYMEL-1168, 및 BASF사의 LUWIPAL 012 및 LUWIPAL 072 등이 있다.
- [85] 멜라민 수지는 중량평균분자량(Mw) 이 2,000 내지 3,000 g/mol, 2,200 내지 2,800 g/mol, 또는 2,400 내지 2,600 g/mol일 수 있다. 멜라민 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 가교 밀도를 향상시켜 제조된 도막의 부착성 및 경도를 향상시키는 효과가 있다. 멜라민 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우 도막의 가교 밀도가 저하되어 내화학적 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 분자량 상향에 따라 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [86] 멜라민 수지는 25 °C에서의 점도가 600 내지 1,000 cps, 700 내지 900 cps, 또는 750 내지 850 cps 일 수 있다. 멜라민 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 내일 경우, 광택 및 외관이 우수한 효과가 있다. 멜라민 수지의 25°C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우 점도가 낮아 도막 미형성으로 도막의 부착성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 작업성이 열세하여 제조된 도막의 외관 특성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.
- [87] 멜라민 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 50 내지 70 중량%, 또는 55 내지 65 중량%일 수 있다. 멜라민 수지의 고형분이 상기 범위 내일 경우, 클리어 코트 조성물의 작업성이 향상되는 효과가 있다. 멜라민 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 점도가 지나치게 낮아져 흐름성이 저하되고 이를 포함하는 클리어 코트 조성물의 작업성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 점도가 지나치게 높아져 반응 중 안정성이 떨어지며, 분산 안정성이 나빠져 시간이 지나면 클리어 코트 조성물 내 응집물이 발생할 수 있다.
- [88] 멜라민 수지는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 15 내지 30 중량%, 18 내지 26 중량%, 또는 19 내지 25 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 멜라민 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 가교 밀도를 향상시켜 제조된 도막의 부착성 및 경도를 향상시키는 효과가 있다. 멜라민 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우 경화성 저하에 따른 경도 및 외관 특성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 경화성 과다에 따른 도막이 브리틀(brittle)해져 부착성, 내충격성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [89] <첨가제>
- [90] 본 발명의 하나의 양상에 따른 클리어 코트 조성물은 광안정제, 산촉매, 수분흡수제, 경화 촉매, 자외선 흡수제, 표면평활제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 첨가제는 통상적으로 클리어 코트 조성물에 첨가할 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않는다.
- [91] 광안정제는 자외선 흡수 및 자외선에 의한 라디칼 연쇄반응을 억제하는 역할을

하며, 산촉매는 반응 촉진 및 경화 속도를 조절하는 역할을 하며, 표면평활제는 평활성 등의 외관 특성을 향상시키는 역할을 하며, 수분흡수제는 수분을 흡수하여 저장성을 개선하는 역할을 한다.

- [92] 첨가제의 함량은 통상적으로 클리어 코트 조성물에 포함될 수 있는 범위라면 특별히 한정하지 않는다. 예를 들어, 첨가제는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%, 또는 1.5 내지 12 중량%, 또는 1.7 내지 11 중량%의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다.
- [93] <용제>
- [94] 본 발명의 하나의 양상에 따르는 클리어 코트 조성물은 용제를 포함할 수 있다. 용제는 조성물의 점도를 조절하고, 건조성을 개선하며, 제조된 도막의 외관 특성 및 피짐성을 개선시키는 역할을 한다.
- [95] 용제는 통상적으로 클리어 코트 조성물에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 방향족 탄화수소계 용제, 아세테이트계 용제, 알콜계 용제 및 프로피오네이트계 용제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 용제는 톨루엔, 자일렌, 크실렌과 같은 방향족 탄화수소계 용제; 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 메틸 글루타레이트, 메틸 석신에이트, 메틸 아디페이트, 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석신에이트, 디메틸 아디페이트, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA), 부틸 카르비톨 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트 등의 아세테이트계 용제; n-부탄올, 프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-부톡시에탄올 등의 알콜계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제; 및 에틸에톡시프로피오네이트 등의 프로피오네이트계 용제; 등을 포함할 수 있다. 또한, 방향족 탄화수소계 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등이 있다.
- [96] 용제는 클리어 코트 조성물의 총 중량을 기준으로 3 내지 50 중량%, 또는 10 내지 35 중량%의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 용제가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 조성물의 점도를 적절히 조절하여 작업성 및 건조성이 향상되는 효과가 있다. 클리어 코트 조성물 내 용제의 함량이 상기 범위 미만인 경우 조성물 내 고형분의 함량이 높아 조성물의 작업성이 부족한 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 제조된 클리어 코트 조성물의 고형분 함량이 낮아 흐름성이 증대되어 제조된 도막의 외관 및 부착성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.
- [97] 본 발명의 하나의 양상에 따르는 클리어 코트 조성물은 주제부 및 경화제부를 포함하는 1 액형일 수 있다.
- [98] 본 발명의 클리어 코트 조성물은 고형분 함량이 50 내지 60 중량%, 또는 52 내지 58 중량%일 수 있다. 본 발명의 클리어 코트 조성물의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 도장 작업성이 적절해지는 장점이 있다. 본 발명의 클리어 코트 조성물의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우 고형분 저하로 경화

반응성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 고형분 함량이 높아 클리어 코트 조성물의 작업성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [99] 본 발명의 클리어 코트 조성물은 포드컵 4번을 기준으로 45 내지 65 초, 50 내지 60 초, 또는 53 내지 57 초의 점도를 가질 수 있다. 본 발명의 클리어 코트 조성물의 점도가 상기 범위 미만인 경우 수직면 흘러내림 등의 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우 조성물의 점도가 높아 이로부터 제조된 도막의 외관특성을 저하시키거나 도장기에 부하가 걸려 도장기 고장의 원인이 될 수 있다.
- [100] 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.
- [101] [클리어 코트 조성물 제조]
- [102] 실시예 및 비교예의 클리어 코트 조성물 제조
- [103] 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 첨가제 및 용제를 [표 1] 내지 [표 3]에 제시된 함량으로 혼합하여 포드컵 4번을 기준으로 55초의 점도를 가지는 클리어 코트 조성물을 제조하였다.
- [104] [표 1]

[illegible]

[106] [표3]

성분 (중량%)	비교예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
제1 아크릴 수지-1		38	38					38	38	38	38
제1 아크릴 수지-2											
제1 아크릴 수지-3											
제1 아크릴 수지-4				38							
제1 아크릴 수지-5					38						
제1 아크릴 수지-6											
제1 아크릴 수지-7											
제1 아크릴 수지-8						38					
제1 아크릴 수지-9							38				
제2 아크릴 수지-1	9.5		9.5	9.5	9.5	9.5	9.5				
제2 아크릴 수지-2											
제2 아크릴 수지-3											
제2 아크릴 수지-4								9.5			
제2 아크릴 수지-5									9.5		
제2 아크릴 수지-6											
제2 아크릴 수지-7											
제2 아크릴 수지-8										9.5	
제2 아크릴 수지-9											9.5
폴리에스터 수지	6	6		6	6	6	6	6	6	6	6
우레탄 수지	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
멜라민 수지	26	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
광 안정제	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
표면활제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
경화촉매	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
제1용제	10.6	5.1	4.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
제2용제	25	12	11.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
제3용제	12.1	6.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[107] 실시예 및 비교예에 사용된 각 성분들의 물성, 제조사 및 제품명, 또는 성분명을 아래 [표 4]에 제시한다.

[108] [표4]

	물성, 또는 제조사 및 제품명
제1 아크릴 수지-1	Tg 2.8℃, Mw 7,900g/mol, OHv 155mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-2	Tg 0.7℃, Mw 7,900g/mol, OHv 155mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-3	Tg 8.2℃, Mw 7,900g/mol, OHv 155mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-4	Tg -1℃, Mw 7,900g/mol, OHv 155mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-5	Tg 12.8℃, Mw 7,900g/mol, OHv 155mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-6	Tg 2.8℃, Mw 7,900g/mol, OHv 145mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-7	Tg 2.8℃, Mw 7,900g/mol, OHv 180mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-8	Tg 2.8℃, Mw 7,900g/mol, OHv 109mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제1 아크릴 수지-9	Tg 2.8℃, Mw 7,900g/mol, OHv 210mgKOH/g, Av 4.5mgKOH/g, NV 70중량%
제2 아크릴 수지-1	Tg -6℃, Mw 8,700g/mol, OHv 80mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-2	Tg -9.3℃, Mw 8,700g/mol, OHv 80mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-3	Tg -1.5℃, Mw 8,700g/mol, OHv 80mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-4	Tg 0℃, Mw 8,700g/mol, OHv 80mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-5	Tg -13℃, Mw 8,700g/mol, OHv 80mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-6	Tg -6℃, Mw 8,700g/mol, OHv 55mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-7	Tg -6℃, Mw 8,700g/mol, OHv 107mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-8	Tg -6℃, Mw 8,700g/mol, OHv 42mgKOH/g, NV 65중량%
제2 아크릴 수지-9	Tg -6℃, Mw 8,700g/mol, OHv 121mgKOH/g, NV 65중량%
폴리에스터 수지	Tg 12℃, Mw 3,050g/mol, Av 20mgKOH/g, OHv 260mgKOH/g, NV 65중량%
우레탄 수지	Tg 15℃, Mw 1,750 g/mol, OHv 21mgKOH/g, NV 90중량%
멜라민 수지	Mw: 680g/mol, Av: 1mgKOH/g, NV: 76중량%, 25℃에서의 점도 3,200 cps
광 안정제	제조사: BASF, 제품명: TINUVIN 5341
표면평활제	제조사: BYK, 제품명: BYK-3550
경화촉매	제조사: KING, 제품명: NACURE-5543
제 1용제	ETHYL 3-ETHOXY PROPIONATE
제 2용제	코코솔 #100
제 3용제	N-BUTYL ALCOHOL

[109] [도막 특성 평가]

[110] 시편에 프라이머 도료(제조사: KCC, 제품명: FU2290)를 도포하고 140℃에서 20분간 경화시켜 두께 40 μ m의 프라이머 도막을 형성하였다. 이후 프라이머 도막 상에 베이스 코트(제조사: KCC, 제품명: WT3062)를 벨 도장(Bell spray)하고, 80℃에서 3분간 핫 에어를 불어주어 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켜 두께 15 μ m의 베이스 도막을 형성하였다. 이후 베이스 도막 상에 실시예 및 비교예에서 제조한 클리어 코트 조성물을 도장하고 140℃에서 25분 동안 경화하여 두께 40 μ m의 클리어 도막을 형성하고 이후 2K 클리어 코트(제조사: KCC, 제품명: UT6040)를 도장하고 140℃에서 25분 동안 경화하여 두께 40 μ m의 클리어 도막을 형성하여 최종 도막을 제조하였다. 상기 시편을 대상으로 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 [표 5] 내지 [표 7]에 제시한다.

[111] 구체적으로, 클리어 도막은 핸드건 스프레이(노즐 구경: 1.5mm, 공기압: 45kgf/cm² 내외로 일정 유지)를 이용하고, 노즐 입구와 시편 사이의 거리를 30cm로 일정하게 유지하면서 수평으로 45cm/sec 속도로 움직이며 도장하였다.

[112] (1) 도막 작업성

[113] 도막작업성은 도료의 토출시 분무상태 및 소지에 대한 젖음성을 관찰하여 평가하였다.

[114] 관찰 상태에 따라 우수(◎), 양호(○), 보통(△), 불량(x)으로 평가하였다.

[115] (2) 도막 외관

[116] 제조된 최종 도막을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK

Gardner)를 사용하여 광택(LU), 선명도(SH) 및 오렌지필(OP)을 측정하였으며, 측정된 물성을 이용하여 종합 외관 평가 수치(CF)를 하기 수학식 1로 계산하였다.

[117] [수학식 1]

[118] $CF = LU \times 0.15 + SH \times 0.35 + OP \times 0.5$

[119] CF는 수평 및 수직으로 측정 및 계산하였다. CF의 수평/수직 값으로, CF가 65 이상이면 우수(◎), 60 이상 65 미만이면 양호(○), 55 이상 60 미만이면 보통(△), 55 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[120] (3) 광택

[121] 도막에서 반사되어 나온 광택(GLOSS, %)을 측정하기 위해, 광택기(BYK Gardner)를 적용하여 최종 도막의 20° 광택을 측정하였다.

[122] 측정 결과에 따라 광택이 90% 이상이면 우수(◎), 89% 이상 90% 미만이면 양호(○), 87% 이상 89% 미만이면 보통(△), 87% 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[123] (4) 부착성

[124] 상도 도료와 클리어 도료 조성물을 경화시킨 후 바둑목법을 이용하여 부착성을 평가하였다.

[125] 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 우수(◎), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 양호(○), 50% 이상 70% 미만인 경우 보통(△), 50% 미만인 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[126] (5) 내충격성

[127] 최종 도막을 대상으로 내충격성을 ASTM D2794에 의거하여 평가하였다. 튕풍식 충격시험기를 이용하였으며, 추의 낙하 높이를 30cm부터 50cm까지 변화시키면서 500g의 추를 시편에 떨어뜨렸을 때, 도막의 외관을 관찰하였다.

[128] 관찰 결과, 추의 낙하 높이 50cm 이상에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생하지 않은 경우 우수(◎), 30cm 이상 50cm 미만에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생한 경우 양호(○), 20cm 이상 30cm 미만에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생한 경우 보통(△), 20cm 미만에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생한 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[129] (6) 내수성

[130] 최종 도막을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 바둑목법으로 부착성을 평가하고 변색을 육안으로 확인하였다.

[131] 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 우수(◎), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 양호(○),

50% 이상 70% 미만인 경우 보통(Δ), 50% 미만인 경우 불량($\times$)으로 평가하였다.

[132] (7) 칠 흐름성

[133] 직경 5 mm 홀이 뚫린 강판에 상도 도막이 형성된 시편을 수직으로 걸어놓고 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물을 상술한 바와 동일한 방법으로 도장하고 건조 및 경화한 후 제조된 도막의 표면을 관찰하여 조성물의 칠흐름성을 평가하였다.

[134] 구체적으로, 홀 하단부에 칠이 맺히는 것을 관찰하였으며, 흐름 발생이 관찰되는 시작점의 도막의 두께(μm)를 흐름 한계 막 두께로 기록하였다. 이때, 측정된 흐름 한계 막 두께의 수치가 낮을수록 칠흐름성이 부족한 것으로 판단했다. 이때, 흐름 한계 막 두께가 $40\mu\text{m}$ 이상일 경우 우수($\odot$), $35\mu\text{m}$ 이상 $40\mu\text{m}$ 미만일 경우 양호($\circ$), $30\mu\text{m}$ 이상 $35\mu\text{m}$ 미만일 경우 보통(Δ), $30\mu\text{m}$ 미만일 경우 불량($\times$)으로 평가하였다.

[135] (8) 내한치핑성

[136] 최종 도막을 -20°C 에서 3시간 방치한 후 4bar의 압력으로 50g의 치핑 스톤(직경 4mm)을 45° 각도로 가격하였다. 이후 최종 도막에 남아있는 박리된 도막 등의 이물질을 제거하였다.

[137] 최종 도막의 손상부위에 대하여, 1mm 이하의 손상이 10개 이하이면 우수($\odot$), 1mm 초과 2mm 미만의 손상이 10개 이하이면 양호($\circ$), 2mm 이상 3mm 미만의 손상이 10개 이하이면 보통(Δ), 2mm 이상 3mm 미만의 손상이 10개 초과이면 불량($\times$)으로 평가하였다.

[138] (9) 재도장 부착성

[139] 베이스 도막과 클리어 코트 도막을 재도장 및 경화시킨 후 부착성을 바둑목법을 이용하여 평가하였다.

[140] 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 우수($\odot$), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 양호($\circ$), 50% 이상 70% 미만인 경우 보통(Δ), 50% 미만인 경우 불량($\times$)으로 평가하였다.

[141] [표5]

	실시예									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
도막 작업성	$\odot$	$\odot$	$\circ$	$\odot$	Δ	$\circ$	$\circ$	Δ	Δ	$\odot$
도막 외관	$\odot$	$\odot$	$\circ$	$\odot$	Δ	$\odot$	$\circ$	$\circ$	Δ	$\odot$
광택	$\odot$	$\circ$	$\odot$	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	Δ	$\odot$
부착성	$\odot$	$\circ$	$\odot$	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\circ$	$\odot$
내충격성	$\odot$	$\circ$	$\odot$	Δ	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\circ$
내수성	$\odot$	$\odot$	$\odot$	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\circ$
칠 흐름성	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\circ$	$\circ$	Δ	Δ	$\odot$
내한치핑성	$\odot$	$\odot$	$\circ$	$\odot$	Δ	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\circ$
재도장 부착성	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\circ$	$\odot$

[142] [표6]

	실시예										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
도막 작업성	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	◎
도막 외관	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	○	△	△
광택	○	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	△	△
부착성	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
내충격성	◎	○	○	○	○	○	◎	○	○	△	△
내수성	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○	◎	△
칠 흐름성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
내한치평성	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○	△	△
재도장 부착성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

[143] [표7]

	비교예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
도막 작업성	○	○	○	◎	○	◎	X	○	○	○	○
도막 외관	X	X	○	◎	X	◎	X	◎	X	◎	X
광택	X	△	○	○	X	◎	X	X	X	○	◎
부착성	△	○	X	△	◎	X	◎	○	X	X	○
내충격성	X	○	X	X	△	X	X	X	X	X	◎
내수성	△	○	X	X	△	X	◎	△	◎	X	X
칠 흐름성	△	X	○	△	◎	◎	△	◎	○	◎	X
내한치평성	△	○	X	X	X	X	△	X	△	X	X
재도장 부착성	△	○	X	△	○	△	○	○	○	△	○

[144] [표 5] 내지 [표 7]에 제시된 바와 같이, 실시예의 조성물로부터 제조된 도막은 비교예의 조성물로부터 제조된 도막보다 물성이 우수함을 알 수 있었다.

[145] 이하 본 발명의 다양한 실시 형태를 설명한다.

[146] (1) 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지 및 멜라민 수지를 포함하며, 제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 0.5 내지 10 °C이고, 수산기가가 120 내지 200 mgKOH/g이며, 제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 -10 내지 -1 °C이고, 수산기가가 50 내지 110 mgKOH/g인, 클리어 코트 조성물.

[147] (2) 제1 아크릴 수지는 중량평균분자량이 7,700 내지 8,200 g/mol이며, 제2 아크릴 수지는 중량평균분자량이 8,500 내지 9,000 g/mol인, 클리어 코트 조성물.

[148] (3) 폴리에스터 수지는 유리전이온도가 8 내지 15 °C이고, 수산기가가 200 내지 400 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 2,500 내지 3,500 g/mol인, 클리어 코트 조성물.

[149] (4) 우레탄 수지는 중량평균분자량이 1,400 내지 2,000 g/mol이고, 유리전이온도가 10 내지 20 °C인, 클리어 코트 조성물.

[150] (5) 멜라민 수지는 25°C에서의 점도가 600 내지 1,000 cps이고, 중량평균분자량이 2,000 내지 3,000 g/mol인, 클리어 코트 조성물.

[151] (6) 조성물 전체 중량을 기준으로, 제1 아크릴 수지 30 내지 50 중량%, 제2 아크릴 수지 6 내지 13 중량%, 폴리에스터 수지 2 내지 9 중량%, 우레탄 수지 6 내지 12 중량%, 멜라민 수지 15 내지 30 중량% 및 잔부의 용제를 포함하는, 클리어 코트 조성물.

청구범위

- [청구항 1] 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 우레탄 수지 및 멜라민 수지 를 포함하며,
제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 0.5 내지 10 °C이고, 수산기가가 120 내지 200 mgKOH/g이며,
제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 -10 내지 -1 °C이고, 수산기가가 50 내지 110 mgKOH/g인, 클리어 코트 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
제1 아크릴 수지는 중량평균분자량이 7,700 내지 8,200 g/mol이며,
제2 아크릴 수지는 중량평균분자량이 8,500 내지 9,000 g/mol인, 클리어 코트 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
폴리에스터 수지는 유리전이온도가 8 내지 15 °C이고, 수산기가가 200 내지 400 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 2,500 내지 3,500 g/mol인, 클리어 코트 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
우레탄 수지는 중량평균분자량이 1,400 내지 2,000 g/mol이고,
유리전이온도가 10 내지 20 °C인, 클리어 코트 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
멜라민 수지는 25°C에서의 점도가 600 내지 1,000 cps이고,
중량평균분자량이 2,000 내지 3,000 g/mol인, 클리어 코트 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
조성물 전체 중량을 기준으로, 제1 아크릴 수지 30 내지 50 중량%, 제2 아크릴 수지 6 내지 13 중량%, 폴리에스터 수지 2 내지 9 중량%, 우레탄 수지 6 내지 12 중량%, 멜라민 수지 15 내지 30 중량% 및 잔부의 용제를 포함하는, 클리어 코트 조성물.