



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월16일
 (11) 등록번호 10-0970461
 (24) 등록일자 2010년07월08일

(51) Int. Cl.
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 183/02* (2006.01)
C09D 5/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0012103
 (22) 출원일자 2010년02월09일
 심사청구일자 2010년02월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 US6605365 B1
 KR100845403 B1
 KR1020060103434 A
 US4719132 A

(73) 특허권자
엘베스트지에이티 주식회사
 서울 강남구 역삼동 823-30 라인빌딩 7층
 (72) 발명자
이형오
 경기도 수원시 영통구 영통동 988-2 살구골 서광
 아파트 705/703
김현민
 경기도 화성시 병점동 한신아파트 485-8 103/702
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인태웅

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정기주

(54) 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 방식 코팅제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 금속 플레이트, 졸겔수지, NCO%가 2.5 내지 3.1이고, 무게평균 분자량이 70,000 내지 100,000인 폴리우레탄 프리폴리머 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

송정의

경기도 화성시 향남읍 발안리 주공아파트 104/805

박수량

경기도 고양시 덕양구 토당동 871-6 거성빌라 라동
302

장경호

서울특별시 노원구 월계3동 사슴아파트 305/1201

특허청구의 범위

청구항 1

금속 플레이트;

졸겔수지;

NCO%가 2.5 내지 3.1이고, 무게평균 분자량이 70,000 내지100,000인 폴리우레탄 프리폴리머; 및 용매를 포함하는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 플레이트의 금속은 아연이고, 장축 길이가 5 내지 10 μ m로 구성되는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 플레이트는 80 내지 110 중량부이고, 상기 용매는 100 내지 150 중량부로 이루어지는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 졸겔수지는 140 내지 210 중량부이고, 상기 폴리우레탄 프리폴리머는 200 내지 250중량부인 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 졸겔수지는 지르코늄부톡사이드, 아이소프로필티타네이트, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란 및 그 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 수지가 포함되는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 졸겔수지는 지르코늄부톡사이드 30 내지50 중량부, 아이소프로필티타네이트 10 내지20중량부, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 40 내지60중량부 및 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란 60 내지80중량부로 이루어지는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물.

청구항 7

용매, 금속플레이트, 및 졸겔수지를 혼합하는 제1단계; 및

상기 제1단계의 혼합물에 NCO%가 2.5 내지 3.1이고, 무게평균 분자량이 70,000 내지100,000인 폴리우레탄 프리 폴리머를 혼합 및 교반하는 제2단계를 포함하는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2단계에서의 온도는 20 내지 30℃로 유지하는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제2단계에서의 교반속도는 1000 내지1500rpm로 유지하는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 방식 코팅제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 및 무기 하이브리드형 수지를 포함하는 방식 코팅제 조성물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 방식 코팅제는 물체에 도장되어 도막을 형성하고 물체를 오염이나 부식으로부터 보호하는 기능의 코팅제로서, 특히 각 산업분야에서 제조되고 있는 각종 제품들에 조립 또는 결합되는 금속 부품들의 외부 표면을 보호하기 위한 용도로 널리 사용되고 있다.

[0003] 방식 코팅제는 일반적으로 주 방청기능을 가지는 금속분말과, 유기용제와, 내열성, 내후성, 열안정성, 방청성 등의 특수기능을 부여하기 위해 각종의 첨가제를 포함하여 구성된다.

[0004] 이에 방식 코팅제의 성능을 개선하기 위해 각종의 첨가제에 대한 여러 방식으로의 개발이 이루어지고 있는데, 최근 나노기술의 부각과 함께 무기 세라믹의 강도, 내열성 및 안정성 등과 유기 고분자의 경량, 연성, 탄성 및 성형성 등의 상충된 특성이 보완되는 새로운 특성의 유무기 하이브리드 재료를 도입하여 이를 방식 코팅제 분야에도 도입하려는 시도가 이루어지고 있으나, 지금까지 연구단계에 머물고 있다.

[0005] 한편, 대한민국 특허공보 제10-0848671호에는 금속도막을 형성하고, 그 상부에 방식성 도막을 형성하여 2개의 복합 코팅층을 형성하는 방법 및 그 조성물이 개시되어 있다.

[0006] 즉, 대상체 상에 금속 도금층을 형성하고, 금속 도금층 상에 방식 도료용 조성물을 도포하여 방식성 도막을 형성하고, 이를 280℃ 내지 350℃의 고온에서 경화시켜 복합 도금층을 형성하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] 이러한 방법은 2 코팅 1 베이킹 방법으로서, 종래의 다른 방식 코팅층 형성보다는 우수한 방식성을 나타내지만 2번의 코팅을 진행해야 한다는 문제점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 졸겔수지를 유기성분으로하고, 폴리우레탄 프리폴리머를 무기성분으로 하는 유무기 하이브리드 방식의 단일 코팅으로도 내식성, 내화학성, 내후성 및 기계적 강도 등의 물성이 뛰어나면서도 코팅 공정이 간단한 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일측면은,
- [0010] 금속 플레이트;
- [0011] 졸겔수지;
- [0012] NCO%가 2.5~3.1이고, 무게평균 분자량이 70,000~100,000인 폴리우레탄 프리폴리머; 및
- [0013] 용매를 포함하는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물을 제공한다.
- [0014] 이 때, 상기 금속 플레이트의 금속은 아연이고, 장축 길이가 5 내지 10 μ m로 구성되는 것을 포함한다.
- [0015] 또한, 상기 금속 플레이트는 80 내지 110 중량부이고, 상기 용매는 100 내지 150 중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0016] 이 때, 상기 졸겔수지는 140 내지 210 중량부이고, 상기 폴리우레탄 프리폴리머는 200 내지 250중량부인 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 졸겔수지는 지르코늄부톡사이드, 아이소프로필티타네이트, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란 및 그 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 수지로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0018] 또한, 상기 졸겔수지는 지르코늄부톡사이드 30 내지50 중량부, 아이소프로필티타네이트 10 내지20중량부, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 40 내지60중량부 및 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란 60 내지 80중량부로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 다른 측면은,
- [0020] 용매, 금속플레이트, 및 졸겔수지를 혼합하는 제1단계; 및
- [0021] 상기 제1단계의 혼합물에 NCO%가 2.5 내지3.1이고, 무게평균 분자량이 70,000 내지 100,000인 폴리우레탄 프리폴리머를 혼합 및 교반하는 제2단계를 포함하는 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 이 때, 상기 제2단계에서의 온도는 20 내지 30 $^{\circ}$ C로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0023] 이 때, 상기 제2단계에서의 교반속도는 1000~1500rpm로 유지하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물은 단일 코팅 만으로도 내식성, 내화학적, 내후성 및 기계적 강도 등의 물성이 뛰어나고, 코팅 공정이 간편하여 자동차 디스크, 볼트 및 너트 등의 방식제로 유용하게 적용될 수 있다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 일측면에 따른 유무기 하이브리드형 방식 코팅제 조성물은 금속플레이트, 졸겔수지, 자기 유화형 폴리우레탄 프리폴리머 및 용매를 포함한다.
- [0026] 금속플레이트는 방식 코팅제의 방청 기능을 부여하기 위한 주 재료층으로서, 예를 들면, 알루미늄 플레이트, 알루미늄마그네슘합금 플레이트, 아연 플레이트가 바람직하게 사용될 수 있으며, 특히 아연 플레이트가 적합하다. 이 때, 금속플레이트의 크기는 장축이 5 내지 10 μ m인 것이 바람직한데, 5 미만인 경우 쉽게 산화되는 문제점이 있고, 10을 초과하는 경우 내산성이 저하되는 문제점이 있기 때문이다.
- [0027] 금속 플레이트의 장축이란 플레이트 면을 가로지르는 선분 중 가장 긴 선분을 말한다. 또한, 금속 플레이트 각각의 크기 사이에는 미세한 차이가 있으나, 가장 많은 수의 장축 길이나 평균 장축 길이를 플레이트 장축 길이로 본다.
- [0028] 금속 플레이트는 80 내지 110중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 금속 플레이트가 80 중량부 미만인 경우 내식성이 저하되는 문제점이 있고, 110 중량부를 초과하는 경우 접착성이 저하되는 문제점이 있기 때문이다.
- [0029] 졸겔수지는 졸겔반응(Sol-Gel Reaction)으로 얻어진 겔상 수지를 말한다. 지르코늄부톡사이드, 아이소프로필티타네이트, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란, 및 그 혼

합물로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 물질이 포함되어 무기성분을 가진다.

- [0030] 졸겔수지는 금속 플레이크에 대한 결합력이 우수하고 조직이 치밀하며 내식성, 내산성, 내열성 및 내스크레치성이 우수하다.
- [0031] 졸겔수지는 140 내지 210 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 지르코늄부톡사이드 30 내지 50 중량부, 아이소프로필티타네이트 10 내지 20 중량부, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 40 내지 60 중량부 및 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란 60 내지 80 중량부를 사용하여 전체적으로 졸겔수지가 140 내지 210 중량부가 되게 하는 것이 바람직하다.
- [0032] 졸겔수지 함량이 140 중량부 미만인 경우 내스크레치성이 저하되는 문제점이 있고, 210 중량부를 초과하는 경우 저장안정성이 저하되는 문제점이 있기 때문이다.
- [0033] 폴리우레탄 프리폴리머는 졸겔수지 단독으로 사용되는 것보다 내식성과 내충격성을 높이기 위해 포함되는 유기 성분으로서, NCO%가 2.5 내지 3.1, 무게평균 분자량이 70,000 내지 100,000인 폴리우레탄 프리폴리머가 사용된다.
- [0034] 이 때, 폴리우레탄 프리폴리머는 자기 유화형이며, 이소시아네이트류와 폴리올류를 중합시켜서 제조하며, 이소시아네이트류로는 이소프론다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 사이클로헥산다이소시아네이트 등이 사용될 수 있고, 폴리올류로는 폴리카보네이트폴리올, 폴리이서폴리올, 폴리에스터폴리올등이 사용될 수 있다.
- [0035] 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO%가 2.5 미만이거나 3.1을 초과하면 졸겔수지 중 일부가 우레탄 프리폴리머 입자 내부에 존재 하지 않고 외부의 물상에 분산이 되기 때문에 내산성과 내식성이 떨어지고 저장 안정성이 저하되어 침전물이 발생하기 때문이다. 또한 무게 평균 분자량이 70,000 미만이면 내충격성이 감소하여 예를 들면, 자동차 디스크나 켈리퍼에 코팅한 경우 다른 물체에 충돌을 하게 되면 코팅이 벗겨지는 현상이 발생하며, 100,000을 초과하면 수용액상에 미세하게 분산이 되지 않아 제품화하기가 힘들게 된다.
- [0036] 용매는 비제한적으로 물, 아세톤, 디프로필렌글리콜, 뷰틸디글리콜, 아이소프로필알콜등이 사용될 수 있으며, 이 중 아세톤이 보다 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0037] 한편, 본 발명의 목적을 달성하기 위한 유무기 하이브리드 방식 코팅제 조성물은 소포제, 분산제, 표면개질제와 같은 첨가제나 경화속도 조절용 유기용매를 더 포함할 수 있으며, 이러한 명칭 이외의 다른 첨가제의 함유를 제한하지 않는다. 예컨대, 소포제로는 실리콘변성 폴리옥시프로필렌계 소포제가 사용될 수 있고, 분산제로는 폴리옥시에틸렌에테르계 분산제가 사용될 수 있으며, 표면개질제로는 , 글리시독시프로필트리메톡시실란계가 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 다른 측면에 따른 방식용 금속도막 조성물의 제조방법은 2단계로 구성된다. 먼저 제1단계는 용매, 금속플레이크, 졸겔수지를 혼합하는 단계이다. 이 때, 혼합한 후 온도는 20~30℃로 유지한다.
- [0039] 다음으로, 제2단계는 제1단계의 혼합물에 폴리우레탄 프리폴리머를 혼합 및 교반하는 단계로서 교반속도를 교반속도를 1000~1500rpm으로 유지하고 10 내지 30분간 교반한다.
- [0040] 이 때 폴리우레탄 프리폴리머는 폴리올류에 이소시아네이트류를 첨가하여 반응시켜 NCO%가 2.5 내지 3.1이 되는 것을 사용한다.
- [0041] [실시예]
- [0042] <실시예 1>
- [0043] 물 130 중량부에 장축길이 10um 크기의 아연플레이크 90 중량부, 지르코늄부톡사이드 40 중량부, 아이소프로필티타네이트 10중량부, 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란 50중량부 및 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란 70중량부를 첨가하여 혼합한 후 온도를 25℃로 하고, 교반 속도를 1500rpm으로 유지한 상태에서 NCO%가 2.8, 무게평균 분자량이 90,000인 이소프론다이소시아네이트와 폴리카보네이트폴리올로 구성된 자기 유화형 폴리우레탄 프리폴리머 230 중량부를 10분 동안 첨가 분산하여 본 발명의 유 무기 하이브리드 방식 코팅제를 제조하였다.
- [0044] 이 때, 사용된 아이소프로필티타네이트는 분자량이 500, 지르코늄부톡사이드는 분자량이 383인 것을 사용하였다.
- [0045] 감마-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란은 분자량이 248.4인 것을 사용 하였고, 노말-페닐-감마-아미노프로필트리메톡시실란은 분자량이 255.4인 것을 사용하였다. 그리고 유기 수지로 사용된 폴리우레탄 프리폴리머는 카

보네이트 폴리올과 디메틸 프로피오닉산 및 촉매를 혼합하여 80℃로 온도를 조절한 후 이소프론디이소시아네이트를 첨가하여 3 내지5시간 반응하여 NCO%가 2.5 내지3.1, 무게평균 분자량이 70,000 내지100,000인 자기 유화형 폴리우레탄 프리폴리머를 사용하였다.

- [0046] <실시예 2 >
- [0047] 실시예1에서 폴리우레탄 프리폴리머를 200중량부로 하고 나머지는 동일한 배합으로 방식 금속도막 조성물을 제조하였다.
- [0048] <실시예 3 >
- [0049] 실시예1 에서 폴리우레탄 프리폴리머를 250중량부로 하고 나머지는 동일한 배합으로 방식 금속도막 조성물을 제조하였다.
- [0050] <실시예 4 >
- [0051] 실시예1 에서 금속 플레이트의 장축길이가 8 μ m 인 아연플레이트를 사용하였다.
- [0052] <실시예 5>
- [0053] 실시예 1에서 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO%가 3.1인 것을 제외하고는 동일한 조건에서 제조하였다.
- [0054] <비교예 1 >
- [0055] 실시예1 에서 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO%만 2.0으로 하고 나머지는 동일한 배합으로 유무기 하이브리드 방식 코팅제를 제조하였다.
- [0056] <비교예 2 >
- [0057] 실시예1 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO%만 3.5로 하고 나머지는 동일한 배합으로 유무기 하이브리드 방식 코팅제를 제조하였다.
- [0058] <비교예 3 >
- [0059] 실시예1 폴리우레탄 프리폴리머를 300중량부로 사용하고, 나머지는 동일한 배합으로 유무기 하이브리드 방식 코팅제를 제조하였다.
- [0060] [실험예]
- [0061] 자동차 디스크 표면에 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 유 무기 하이브리드형 방식 코팅제를 스프레이로 도포한후 15 내지20 μ m두께의 방식성 도막을 형성하여 내산성, 내수밀착성 및 내식성을 측정하여 표1에 나타내었다. 상기 방식성 도막은 모두 120℃의 온도에서 약 10분간 경화시켜 표 1과 같이 정리하였다.

표 1

평가 대상	평가 방법	실 시 예					비 교 예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
내산성	불산10%용액에 30분 침지 후 부풀음, 갈라짐, 박리 없을것	○	○	○	○	○	×	×	○
내수 밀착성	40±2℃물에 120시간 침지후 부풀음, 갈라짐, 변색, 부착 저하 없을것	○	○	○	○	○	○	○	×
내식성	NaCl 5% 용액 염수 분무 시험(시간)	2000	900	800	800	800	500	400	300

- [0063] (○: 양호× : 불량)
- [0064] 표 1의 실시예에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 유무기 하이브리드형 코팅 조성물은 1차 코팅만으로도 내산성, 내수밀착성, 내식성 등이 우수하게 나타났다 그러나 비교예들에서는 NCO%가 2.5미만이거나 3.1초과되거나 또는 우레탄 프리폴리머의 함량이 250중량부 이상이면 무기물들 중 일부가 우레탄 프리폴리머 입자 내부에 존재 하지 않고 외부의 물상에 분산이 되기 때문에 내산성과 내식성이 떨어지는 현상이 발생하는 것으로 추측된다.

- [0065] 이상에서는 본 발명의 여러 실시예에 대해 설명하였으나, 본 발명은 상술한 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명이 속한 분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 개념을 벗어나지 않고 변형이 가능하고 이러한 변형은 본 발명의 범위에 속한다.
- [0066] 전술한 발명에 대한 권리범위는 이하의 청구범위에서 정해지는 것으로서, 명세서 본문의 기재에 구속되지 않으며, 청구범위의 균등범위에 속하는 변형과 변경은 모두 본 발명의 범위에 속할 것이다.