

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 39/04

(45) 공고일자 1999년04월01일

(11) 등록번호 특0174590

(24) 등록일자 1998년11월05일

(21) 출원번호	특1995-702483	(65) 공개번호	특1995-704418
(22) 출원일자	1995년06월16일	(43) 공개일자	1995년11월20일
번역문제출일자	1995년06월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 94/01772	(87) 국제공개번호	WO 95/11274
(86) 국제출원일자	1994년10월20일	(87) 국제공개일자	1995년04월27일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 그리스 아일랜드 모나코 포르투갈 국내특허 : 대한민국		

(30) 우선권 주장 265170/1993 1993년10월22일 일본(JP)  
16302/1994 1994년02월10일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시카가이샤 니폰 쇼쿠바이 다나카 쇼소  
일본국 오오사카후 오오사카시 츄오구 코라이바시 4-쵸메 1-1

(72) 발명자 요시다 마사야  
일본국 오사카 569 다카츠키시 안코지초 2-5-13  
노다 노부히사  
일본국 오사카 564 수이타시 나카노시마초 4-52  
나무라 이치로  
일본국 오사카 564 수이타시 나카노시마초 4-52  
가와무라 기요시  
일본국 효고 666-01 가와니시시 마루야마다이 1-3-24

(74) 대리인 최규팔, 김석중

심사관 : 권오식

(54) 경화성 수지 조성물

요약

본 발명의 경화성 수지 조성물은 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노에스테르화물 및 상기 디카르복실산 무수물의 모노아미드화물 중에서 선택되는 1종류 이상의 모노머를 필수반복단위로서 함유하는 중합체(A)와, 부가중합성 옥사졸린 및 수산기 함유 모노머를 필수반복단위로서 함유하는 중합체(B)를 함유하고, 내산성비성이나 기타 특성에 뛰어난 경화도막을 70-140℃의 비교적 저온에서 신속하게 형성할 수 있다.

또한, 염기성 화합물(C) 및/또는 1가 알코올, β-디케톤 및 오르토타카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종류 이상의 화합물(D)을 함유하는 경화성 수지 조성물은 단일액형의 그 조성물로서의 안정성을 보다 현저하게 한다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 자동차용 클리어톱 도료로서 뛰어난 성능을 발휘한다.

명세서

[발명의 명칭]

경화성 수지 조성물

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 내산성비성(耐酸性雨性), 내후성, 내찰상성(耐擦傷性), 내수성, 내용제성, 도막외관, 피도기재에의 밀착성이 뛰어나고, 또 저장안정성이 뛰어나고 동시에 비교적 저온에서 경화도막을 얻을 수 있는 일액형(一液型)의 경화성 수지 조성물에 관한 것이며, 특히 자동차 외판을 도장하는 도료조성물로서 유용한 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

[배경기술]

자동차 도장 도료용 수지 조성물로서 아크릴·멜라민 수지계나 폴리에스테르·멜라민 수지계 등이 일액형으로서 사용할 수 있고, 내후성, 내약품성, 내용제성 및 고광택으로 도장 외관이 뛰어난 도막을 형성할 수 있기 때문에 널리 이용되고 있다. 그러나, 근래 지구적 규모에서 문제가 되고 있는 유황산화물이나 질

소산화물 등의 대기오염 물질이 원인인 산성비는, 자동차의 외판에 형성된 상술한 멜라민 수지계의 도장 도막에 대하여 얼룩이나 균열(Crack)을 발생시키는 것으로 알려져 있다. 상기 도막의 내산성비성의 나쁜 정도는 멜라민 수지중의 트리아진 환에 기인하는 것으로 생각되어지고 있고, 멜라민 수지를 이용하는 한 이 결점이 수반한다.

한편, 폴리이소시아네이트 화합물을 가교제로 하는 우레탄 도료는 뛰어난 내산성비성을 나타내지만, 이액형(二液型)이기 때문에 작업이 번잡해진다고 하는 결점이 있다. 또한, 불력 폴리이소시아네이트 화합물을 가교제로 사용하면 일액형으로 할 수는 있지만, 불력제의 해리온도가 높고 현행의 도장라인의 연소온도(140-150℃)에서는 도막의 경화가 불충분하다고 하는 문제가 있다.

카르복실기 함유 수지와 에폭시기 함유 수지로 이루어지는 수지 조성물, 또한 이것들에 멜라민 수지가 함유되는 수지 조성물도 도료로서 알려져 있지만, 이들 도료는 도막의 내산성비성은 어느 정도 개선되고 있지만 내산성비성이나 내용제성을 더욱 향상시키기 위하여 카르복실기나 에폭시기를 많이 도입하면, 카르복실기 함유 수지와 에폭시기 함유 수지와의 상용성이 저하한다고 하는 결점이 있고, 또 에폭시기와 카르복실기는 높은 반응성을 갖기 때문에 도료의 저장안정성이 나쁘다는 실용상의 문제가 있었다.

또한, 에폭시기 및 수산기 함유 수지와 산무수물기의 모노에스테르를 함유하는 수지로 이루어지는 열경화성 수지 조성물(일본특허출원공개평 3-287650호)이 제안되고 있다. 이 조성물은 상기 결점을 어느 정도 해소하여 뛰어난 도막성능을 나타내지만, 저장안정성, 내산성비성, 내수성, 내후성, 저온경화성 등의 더욱 나은 향상이 요망되고 있다.

또한, 옥사졸리닐기 함유 중합체와 카르복실기 함유 중합체와의 조합에 의해 저온에서 가교수지를 얻을 수 있음이 미국특허 제3,509,235호 공보에 기재되어 있다. 그러나, 옥사졸리닐기와 카르복실기와의 반응성이 높기 때문에, 일액형 경화성 수지 조성물로서의 저장안정성은 나쁘고, 공업적으로는 이액형으로서 이용되고 있으며, 우레탄 도료의 경우와 같이 작업이 번잡해진다고 하는 결점을 갖고 있다.

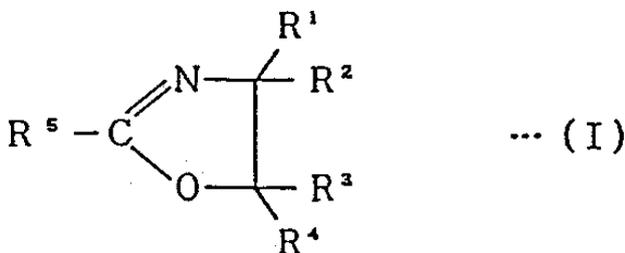
본 발명의 목적은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하여 내산성비성, 내후성, 내찰상성, 내수성, 내용제성, 도막외관, 피도장기재에의 밀착성이 뛰어나고, 또한 저장안정성이 뛰어나고 동시에 비교적 저온에서 경화도막을 얻을 수 있는 일액형의 경화성 수지 조성물을 제공하는데 있다.

[발명의 개시]

본 발명의 경화성 수지 조성물은 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노에스테르화물 및 상기 디카르복실산 무수물의 모노아미드화물로 부터 선택되는 1종류 이상의 모노머(a)를 필수반복단위로서 함유하는 중합체(A) 및,

하기 일반식(I)의 부가중합성 옥사졸린(b-1) 및 수산기 함유 모노머(b-2)를 필수반복단위로서 함유하는 중합체(B)를 함유하는 것이다.

### 화학식 1



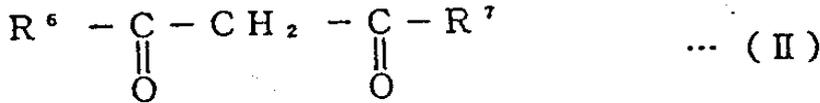
상기식에서,

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  는 각각 동일하거나 상이한 수소, 할로겐, 알킬기, 아르알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 치환된 아릴기를 나타내고,

$R^5$  는 알케닐기 또는 사이클로알케닐기를 나타낸다.

또한, 염기성 화합물(C) 및 /또는, 1가 알코올, 하기 일반식(II)의  $\beta$ -디케톤 및 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종류 이상의 화합물(D)를 함유하는 경화성 수지 조성물은, 일액형의 상기 조성물로서의 저장안정성을 보다 현저하게 한다.

## 화학식 2



상기식에서,

$R^6$  및  $R^7$  은 각각 동일하거나 상이한 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

상기 중합체(A)는 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우의 산가가 50-200mgKOH/g 인 것이 중합체(B)와의 반응성면에서 바람직하다.

본 발명의 경화성 수지 조성물에는 바람직하게는 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여, 상기 중합체(B)중의 옥사졸리닐기가 0.3-2.0 당량이 되도록 중합체(A)와 중합체(B)가 함유되어 있다.

상기 중합체(A)는 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물을 중합시킨후에, 산무수물기의 일부 또는 전부를 모노에스테르화 또는 모노아미드화시키거나, 또는 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물의 산무수물기의 일부 또는 전부가 모노에스테르화 또는 모노아미드화된 모노머를 중합시킴으로서 취득할 수 있는 것이다.

또한 상기 중합체(A)가, 상기 모노머(a)와, 1종류 이상의 알킬(메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌과의 공중합체인 것이 경화도막의 성능면에서 보다 바람직하다.

상기 모노머(3)는 무수 말레인산, 무수 이타콘산 및 무수 시트라콘산 중에서 선택되는 1종 이상의 디카르복실산 무수물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노에스테르화물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노아미드화물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종류 이상의 모노머인 것이 바람직하다.

한편 상기 중합체(B)는, 상기 중합체(B)의 옥사졸리닐기 1당량에 대하여 수산기가 0.5-2.0 당량이 되도록, 상기 부가중합성 옥사졸린(b-1)과 수산기 함유 모노머(b-2)가 필수반복단위로서 함유되는 것이 바람직하다.

또한 상기 중합체(B)가 상기 부가중합성 옥사졸린(b-1) 및 상기 수산기 함유 모노머(b-2)와, 1종 이상의 알킬(메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌과의 공중합체인 것이 경화도막의 성능면에서 보다 바람직하다. 또한, 상기 수산기 함유 모노머(b-2)가 수산기 함유(메트)아크릴레이트인 것도 바람직하다.

본 발명의 경화성 수지 조성물이 추가로 염기성 화합물(C)를 포함할 경우, 염기성 화합물(C)가 아민 화합물이고, 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 0.3-3.0 당량 첨가되어 있는 것이 바람직하다. 또한 마찬가지로 1가 알코올, 상기 일반식(II)의  $\beta$ -디케톤 및 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물(D)가 함유되어 있는 경우에는, 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 1.0 당량 이상 첨가되어 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 특히 자동차 외판을 도장할 도료 조성물로서 유용하다.

[발명을 실시하기 위한 최선 실시 형태]

본 발명의 경화성 수지 조성물은 필수성분으로서 중합체(A)와 중합체(B)를 포함하는 것이다. 또한 이하의 설명에서 「중합체」란 호모폴리머 뿐만이 아니라 2종류 이상의 복수의 모노머로 이루어지는 공중합체를 포함하는 것으로 한다.

우선 중합체(A)는, 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노에스테르화물 및 상기 디카르복실산 무수물의 모노아미드화물에서 선택되는 1종류 이상의 모노머(3)를 필수반복단위로서 함유하는 것이다.

중합체(A)는 상기 1종류 이상의 모노머(a)를 필수성분으로서 함유하는 모노머 성분을 중합하거나, 또는 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물만을 필수성분으로서 포함하는 모노머 성분을 중합하고, 중합중 또는 중합후에 그 불포화 디카르복실산 무수물기의 일부 또는 전부를 모노에스테르화 또는 모노아미드화 함으로서 얻어지는 것이다.

상기 모노머(3)로서 사용되는 것은 무수 이타콘산, 무수 말레인산, 무수시트라콘산 등의 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물, 및 이들의 모노에스테르화물, 모노아미드화물을 열거할 수 있다.

중합체(A)중의 산무수물기를 중합중 또는 중합후에 모노에스테르화 하기 위해서는, 모노에스테르화제를 반응시키면 좋다. 모노에스테르화제로서는 저분자량의 알코올류, 예를들면 메탄올, 에탄올, i-프로판올, t-부탄올, i-부탄올, 메틸셀로솔브, 디에틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 아세톨 등을 들 수 있다. 마찬가지로 모노아미드화도 모노아미드화제를 사용하여 행할 수 있고, 모노아미드화제로서는 저분자량의 아민류, 예를들면 모노에틸아민, 모노부틸아민, 디에틸아민, 아닐린 등을 들 수 있다.

이들중에서 특히 바람직한 화합물로서는 메탄올, n-부탄올, 디에틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 아세톨이다.

모노에스테르화 또는 모노아미드화의 반응은 통상의 방법에 따라 실온으로 부터 120℃ 의 온도에서, 경우

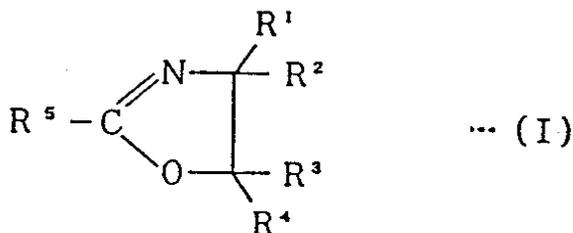
에 따라서는 3급 아민을 촉매로서 사용하여 행하여진다. 또한, 중합중에 행할 경우에는 중합용의 용제중에 상술한 모노에스테르화제 또는 모노아미드화제를 필요량 첨가하면, 산무수물기의 일부 또는 전부가 개환하여 모노에스테르화 또는 모노아미드화 된다.

중합체(A)는 상기 모노머(a)를 필수반복단위로서 함유하는 것이 중요하다. 중합체(A)중의 모든 산무수물기를 예를들어 모노에스테르화 하였을때, 중합체(A)중의 모든 카르복실기의 양을 나타내는 수치인 산가가 50-200 mgKOH/g 이 되도록 상기 모노머(a)를 중합시키는 것이 바람직하다. 50 mgKOH/g 미만에서는 도막으로 하였을 때의 가교밀도가 불충분해지고, 내용제성, 내산성비성, 내후성이 현저하게 저하되어 버린다. 또한 200 mgKOH/g 을 넘으면 저장안정성에 악영향을 주거나 내수성이 요구되는 용도에서의 사용이 어렵게 된다.

중합체(A)를 제조함에 있어 필수성분인 모노머(a)외에, 경화후의 도막물성을 향상시키기 위하여, 기타 모노머(a-2)를 포함한 모노머 성분을 래디칼 중합시키는 것이 바람직하다. 기타 모노머(a-2)의 사용량은 중합체(A)의 산가가 상기 바람직한 범위가 되도록 조정하므로써 적절히 결정된다. 기타 모노머(a-2)로서 이용가능한 것은 구체적으로 스티렌, 비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스티렌, 클로로메틸스티렌, 스티렌설포산 및 그 염 등의 스티렌 유도체류 ; (메트)아크릴아미드, N-모노메틸(메트)아크릴아미드, N-모노에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드 등의(메트)아크릴아미드 유도체류 ; (메트)아크릴산, 이타콘산 등의 카르복실기 함유 모노머 ; (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산사이클로헥실 등의 (메트)아크릴산과 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 의 알코올의 에스테르화에 의해 합성되는 알킬(메트)아크릴레이트류 ; 에틸렌, 프로필렌, n-부텐 등의 올레핀 ; (메트)아크릴산 2-설포산에틸 및 그 염, 비닐설포산 및 그 염 등의 불포화 설포산류 ; 초산비닐, 프로피온산비닐, 스테아린산비닐 등의 비닐에스테르류 ; (메트)아크릴로니트릴 ; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 옥틸비닐에테르, 라우릴비닐에테르의 비닐에테르류, (메트)아크릴산디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 비닐피리딘, 비닐이미다졸, 비닐피롤리돈 등의 염기성 모노머류 ; (메트)아크릴산과 에틸렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,6-헥산글리콜, 네오펜틸글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 다가 알코올과 에스테르 등의 분자내에 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 다작용성(메트)아크릴레이트류 ; N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-부톡시(메트)아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드류 ; (메트)아크릴산글리시딜, (메트)아크릴산 2-에틸글리시딜, 알릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 모노머류 ; 4-(메트)아크로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메트)아크로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 등의 중합성 자외선 안정성 모노머 ; 불화비닐, 불화비닐리덴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 디비닐벤젠, 디알릴프탈레이트 등을 들 수 있다. 이들의 1종류 이상을 상기 모노머(3)와 함께 사용할 수 있다. 상기 모노머중에서도 특히(메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산사이클로헥실 등의 알킬(메트)아크릴레이트류가 바람직하게 사용된다. 경화도막의 고외관이 요구되는 경우에는 스티렌의 사용이 바람직하고, 고내후성이 요구되는 경우에는 4-(메트)아크로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메트)아크로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 등의 중합성 자외선 안정성 모노머를 사용하는 것이 장려된다. 또한, 모노머(3)로서 무수 말레인산을 사용할 경우에는 무수 말레인산은 알킬(메트)아크릴레이트와 공중합하기 어렵기 때문에 스티렌을 알킬(메트)아크릴레이트와 함께 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서의 중합체(B)는 필수반복단위로서 하기 일반식(1)의 부가 중합성 옥사졸린(b-1)과 수산기 함유 모노머(b-2)를 필수반복단위로서 함유하는 중합체이다.

### 화학식 3



상기식에서,

$R^1, R^2, R^3$  및  $R^4$  는 각각 동일하거나 상이한 수소, 할로겐, 알킬기, 아르알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 치환된 아릴기를 나타내고,

$R^5$  는 알케닐기 또는 사이클로알케닐기를 나타낸다.

즉 중합체(B)는 부가중합성 옥사졸린(b-1)과 수산기 함유 모노머(b-2)를 필수성분으로서 함유하는 모노머 성분을 래디칼 중합하여 얻어지는 것이다.

상기 일반식(1)의 부가중합성 옥사졸린(b-1)은  $R^5$  의 부분에서 래디칼 부가중합을 행하는 모노머이고, 중합체(B)중에 옥사졸린 환, 즉 옥사졸리닐기를 도입하기 위하여 사용된다.

구체적인 예로서는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린 등을 들 수 있고, 이들의 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을

사용할 수 있다.

중합체(B)의 또 하나의 구성성분인 수산기 함유 모노머(b-2)의 구체적인 예로서는, (메트)아크릴산-2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산-2-하이드록시프로필, (메트)아크릴산 1-메틸-2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산-3-하이드록시프로필, (메트)아크릴산-4-하이드록시부틸, 카프로락톤변성(메트)아크릴레이트(예를 들면 상품명 플라셀 FM, AM 시리즈 ; 다이셀화학공업(주)제), 프탈산과 프로필렌글리콜로 부터 얻어지는 폴리에스테르디올의 모노(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 말레인산 등의 불포화 카르복실산과 모노에폭사이드 화합물(예를 들면 상품명 카졸라 E ; 분기상 지방족 모노카르복실산의 글리시딜에스테르 ; 유화셀에폭시(주)제)의 부가물 등의 수산기 함유(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

중합체(B)를 제조할 때에도 중합체(A)를 제조하는 경우와 마찬가지로, 부가중합성 옥사졸린(b-1)과 수산기 함유 모노머(b-2)에 기타 모노머(b-3)을 래디칼 중합시키는 것이 바람직하다. 기타 모노머(b-3)으로는 중합체(A)를 구성할 수 있는 기타 모노머(a-2)로서 예시한 모노머를 그대로 사용할 수 있다. 또한, 중합체(B)에 있어서도 기타 모노머(b-3)으로서 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산사이클로헥실 등의 알킬(메트)아크릴레이트류, 스티렌, 4-(메트)아크로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메트)아크로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘 등의 중합성 자외선 안정성 모노머 등이 바람직하게 사용된다.

부가중합성 옥사졸린(b-1), 수산기 함유 모노머(b-2)의 구성비율은 특히 제한되지 않지만, 중합체(B)중의 옥사졸리닐기 1.0 당량에 대하여 수산기가 0.5-2.0 당량이 되도록 하는 것이 바람직하다.

중합체(A) 및 중합체(B)를 제조할 때에는 공지의 래디칼 중합이 이용된다. 래디칼 중합으로서는 예를 들어 용액중합, 괴상중합, 현탁중합, 유화중합 등을 들 수 있다. 용액중합을 채용할 때에 사용할 수 있는 용매로서는 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 솔벤트 #100(엡소사제) 등의 방향족 탄화수소류 ; 초산에틸, 초산부틸, 초산이소부틸 등의 초산에스테르류 ; 메틸에틸케톤 등의 케톤류 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 알킬렌글리콜의 에테르류, 메틸알코올, 부틸알코올, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 등의 알코올류를 들 수 있고, 단독 또는 혼합용매로서 사용된다. 또, 중합성 개시제로서는 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스(2-메틸)부티로니트릴 등의 아조계 화합물 ; 벤조일퍼옥사이드, 디(3급부틸)퍼옥사이드 등의 과산화물계의 화합물 등 통상의 래디칼 중합개시제를 들 수 있다. 이들 개시제는 모노머의 총량에 대하여 0.1-10 중량%의 범위에서 사용된다. 반응온도는 실온 내지 200°C, 바람직하게는 40 내지 150°C 의 범위이다. 또한, 중합반응을 행할 때에 수평균분자량을 조정할 목적으로 라우릴머캅탄, 2-머캅토에탄올, 사염화탄소 등의 연쇄제(連鎖劑)나 조절제를 사용하여도 좋다.

본 발명의 중합체(A)와 중합체(B)를 조합시킨 단일액형의 경화성 수지 조성물은, 아래와 같은 경화거동을 나타낸다.

우선 중합체(A)중의 산무수물기가 모노에스테르화 되어(또는 모노아미드화 되어)생성된 에스테르기(또는 아미드기)와 카르복실기는, 경화온도(70-140°C)에서 재차 폐환하고, 산무수물기로 일단 되돌아간다. 계속하여 이 중합체(A)중의 산무수물기는 중합체(B)중의 수산기와 모노에스테르화 반응하고, 재차 에스테르기 와 카르복실기를 형성한다. 여기에서 생성된 카르복실기가 중합체(B)중의 옥사졸리닐기와 반응하고, 경화가 신속하게 진행된다. 즉 이 경화반응은 중합체(A)중의 디카르복실산 무수물기가 중합체(B)중의 옥사졸리닐기와 수산기의 두개의 작용기와 각각 반응하여 결합하므로써 진행하기 때문에, 경화물은 강고한 네트워크 구조로 된다. 이로 인하여 얻어지는 경화도막은 내후성, 내산성비성, 내약품성이 뛰어난 것이 된다.

중합체(A)와 중합체(B)의 배합비율은 중합체(A)중의 모든 산무수물기를 모노에스테르화하였을 때의 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 중합체(B)의 옥사졸리닐기가 0.3-2.0 당량의 범위가, 수산기는 0.1-3.0 당량의 범위인 것이 뛰어난 경화도막을 얻기 위하여 바람직하다. 따라서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 당량비로 되도록 중합체(A)와(B)를 각각의 조성에 따라서 적절히 배합하면 좋다. 옥사졸리닐기가 0.3-0.5 당량 미만 또는 수산기가 0.1 당량 미만이면 가교경화반응에 있어서의 이들의 작용기량은 실질유효량이 되지 않는다.

또, 역으로 옥사졸리닐기가 2.0 당량 또는 수산기가 3.0 당량을 초과하여도 실질유효량이 될 수 없다. 옥사졸리닐기가 0.7-1.3 당량의 범위, 수산기가 0.5-2.0 당량의 범위가 보다 바람직한 범위이다.

염기성 화합물(C)와 1가 알코올, 일반식(II)의, 9-디케톤류, 오르토카르복실산에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화합물(D)는 어느것이나 단일액형에서의 경화성 수지 조성물의 저장안정성을 향상시키는 기능을 갖는다. 염기성 물질(C)는 중합체(A)중의 카르복실기를 중화하여 차단함으로써 옥사졸리닐기와와의 반응을 저해하고, 저장안정성 향상에 도움이 된다. 가교반응 진행시에는 염기성 물질(C)는 가열에 의해 휘발하여 이미 반응을 저해하지 않게 된다. 염기성 물질(C)의 구체적인 예로서는 암모니아 ; 메틸아민 등의 1급아민 ; 디메틸아민 등의 2급아민 ; 트리에틸아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸하이드록시아민 등의 3급 아민 ; n-부틸아민, 디에틸아민 등의 지방족아민 ; 사이클로헥실아민 등의 사이클릭 지방족아민 ; 피페리딘, 모르폴린, N-에틸피페리딘, N-에틸모르폴린, 피리딘 등의 헤테로사이클릭 아민 ; 벤질아민, N-메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린 등의 방향족아민 등의 아민화합물을 들 수 있고, 이들의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

염기성 화합물(C)는 중합체(A)의 산무수물기가 모노에스테르화 된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 0.3-3.0 당량의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 0.3 당량 미만이면 충분한 저장안정성을 얻을 수 없고, 3.0 당량을 초과하면 가교경화성이나 경화물의 내후성 등의 물성에 악영향을 초래하기 때문에 바람직하지 않다. 바람직하게는 0.5-2.0 의 범위에서 사용하는 것이 좋다.

1가 알코올, 일반식(II)로 표시되는 β-디케톤, 오르토카르복실산에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화합물(D)중에서, 1가 알코올, β-디케톤은 중합체(A)중의 산무수물기가 개환하여 모노에스테르기로 되어 있는 경우(개환모노에스테르화 반응은 가역평형반응이다), 이 에스테르기와 에스테르 교환반응을 행하여 안정화시킴으로써 중합체(B)중의 수산기와와의 에스테르화 반응이 일어나는 것을 억제한다. 또한, 오

르토카르복실산 에스테르는 수분과 반응하는 수결합제이고, 모노에스테르기가 가수분해하여 카르복실기로 되는 것을 막는 기능을 갖는다.

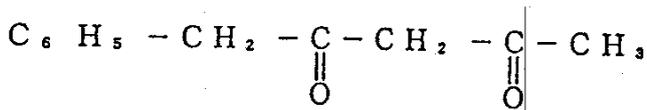
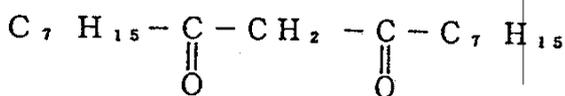
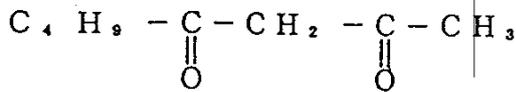
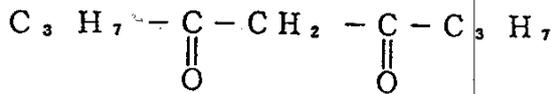
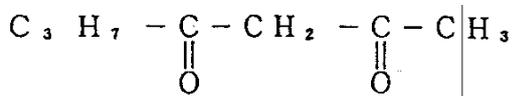
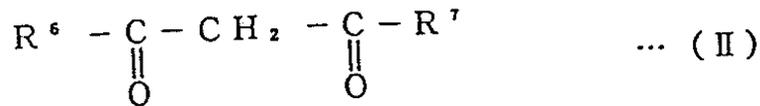
어느 화합물도 가열에 의해 휘발하기 때문에 그후의 가교반응을 저해하는 일은 없고, 저장안정성을 보다 현저히 한다.

1가 알코올로서는 1가의 저분자량의 알코올이면 특히 제한되지 않는다.

예를들면, 용액중합의 용매로서 상기한 알코올계 용제나, 산무수물기의 모노에스테르화에 이용가능한 알코올로서 상기한 알코올 등을 사용할 수 있으며, 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, n-부탄올, i-프로판올, t-부탄올, i-부탄올, 메틸셀로솔브, 디에틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 아세톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리플루오로에탄올 등이 있다.

하기 일반식(II)의 β-디케톤으로서의 예를들면 아세틸아세톤, 아세트초산에틸외에, 하기 화학식의 화합물이 사용가능하다.

#### 화학식 4



상기식에서,

$R^6$  및  $R^7$  은 각각 동일하거나 상이한 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

오르토카르복실산 에스테르는  $RC(OR')_3$  으로 표시되며, 구체적인 예로는 오르토개미산메틸, 오르토개미산에틸, 오르토초산메틸, 오르토초산에틸 등을 들 수 있다.

상기 1가 알코올, β-디케톤, 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화합물(D)는 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 1.0 당량 이상 사용하는 것이 바람직하다. 1.0 당량 미만이면 충분한 저장안정성을 얻을 수 없다.

또한, 안정성 향상을 위해 염기성 화합물(C)와 상기 화합물(D)를 병용하는 경우에는, 양자의 합계가 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화 되었을 때에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 1.0 당량 이상으로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 중합체(A), 중합체(B)를 필수성분으로서 함유하고, 필요에 따라 염기성 화합물(C) 및/또는 1가 알코올, β-디케톤 및 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화합물(D)를 혼합하여 얻어지는 것이지만, 실용상은 유기용제 및/또는 물에 용해 또는 분산하여 도료 조성물로서 사용하는 것이 바람직하다. 유기용제로서는 통상의 도료용 유기용제를 사용할 수 있다. 또한,

필요에 따라 도료 조성물에 통상 사용되는 다른 성분, 예를들면 유기 몬모릴로나이트, 사이클로겔, 폴리 아미드, 폴리에틸렌락스와 같은 점도조정제, 실리콘계, 아크릴계의 유기고분자의 표면조정제, 자외선 흡수제, 자외선 안정제, 아미노수지, 블랙 폴리이소시아네이트 화합물 등을 배합할 수 있다.

또한, 경화반응을 촉진하는 촉매로서 제4급암모늄염, 제4급포스포늄염을 배합하여도 좋다. 이들 경화촉매는 중합체(A) 및 (B)의 총중량에 대하여 0.01-3중량% 사용하는 것이 바람직하다. 제4급암모늄염으로서는 테트라메틸암모늄클로라이드, 테트라에틸암모늄클로라이드 등의 테트라알킬암모늄할라이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 테트라알킬암모늄하이드록사이드를 들 수 있고, 제4급포스포늄염으로서는 벤질트리페닐포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄클로라이드 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 클리어코팅 도료 조성물에 유용하다.

또, 클리어코팅에 소량의 안료를 배합하여 완전한 은폐성이 발현하지 않을 정도로 착색하여 이용하여도 좋다. 혹은 또, 착색안료, 금속성안료, 간섭안료 등을 배합하여 착색 도료 조성물로서 이용하여도 좋다. 착색안료의 구체적인 예로서는 이산화티탄, 산화철, 산화크롬, 크롬산아연, 카본블랙 등의 무기안료, 프탈로시아닌블루 및 프탈로시아닌그린 등의 유기안료를 들 수 있다. 금속성 안료의 구체적인 예로서는 알루미늄 플레이크, 구리청동 플레이크 및 운모 등을 들 수 있다.

본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용한 도료 조성물을 도장하는 방법으로서, 스프레이도장, 솔칠도장, 침지도장, 로울도장, 플로우도장 등의 어느 도장방법을 사용하여도 좋다. 또한, 본 발명의 수지 조성물을 자동차용의 클리어톱 도료로서 사용할 경우의 도장방법은 통상의 방법이어도 좋으나, 기재상에 베이스코팅 도료를 도포한후, 웨트·온·웨트법(베이스코팅 도료 도포후에 몇분만 건조시키고 곧 다음 도료를 도장하여 도금을 행하는 방법)으로 베이스코팅상에 도장하여도 좋다. 물론, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 상술한 자동차용 베이스코팅 도료에 사용하여도 좋다. 또한, 솔리드칼라 도료에도 사용가능하다.

또한, 코일코팅이나 가전제품, 전기재료나 다른 각종 도료를 필요로 하는 것의 도료로서 이용가능하다.

본 발명의 경화성 수지 조성물은 일액형으로 보존하여도 충분한 안정성을 나타내고, 경화에 즈음해서는 비교적 저온에서 신속히 강고한 경화도막을 형성한다. 얻어지는 도막은 내산성비성, 내후성, 내찰상성, 내수성, 내용제성, 도막외관, 피도장기재에의 밀착성이 뛰어난 것이다. 따라서 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 모든 도료 분야에 있어서 유용하다.

#### [실시에]

이하, 본 발명의 실시예를 나타내고 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예중에서 특히 언급되어 있지 않는 한 %는 중량%, 부는 중량부를 나타낸다.

#### [제조예 1(중합체(A)의 합성)]

교반기, 온도계, 냉각기, 적하로트 및 질소가스 도입관이 붙은 4개구 플라스크에 초산부틸 33.3 부 및 크실렌 33.3 부를 넣고 125℃ 까지 승온한다. 여기에 질소가스를 불어넣으면서 무수 말레인산 13.1 부, 메틸메트아크릴레이트 37.1 부, 스티렌 30 부, 부틸아크릴레이트 19.8 부 및 아조비스(2-메틸)부티로니트릴 1.0 부로 이루어지는 혼합물을 4시간에 걸쳐 적하로트로 부티 적하하고, 그위에 90℃ 로 4시간 유지한후 실온까지 냉각하여, 산무수물기를 함유하는 중합체(A)(이것을 A-1로 한다)의 용액(고형분 60.2%)을 수득한다.

#### [제조예 2(모노에스테르화 반응)]

제조예 1 에서 얻어진 중합체(A-1)100 부에 메탄올 10부, 트리에틸아민 1 부를 가하여 60℃ 로 2시간 반응시킨다. 반응생성물의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한바, 산무수물기의 흡수(1785cm<sup>-1</sup>)가 소실되어 있고, 모든 산무수물기가 모노에스테르화 되었음이 확인되었다. 이 모노에스테르화 된 중합체를 중합체(A-2)로 한다.

#### [제조예 3(모노아미드화 반응)]

제조예 1 에서 얻어진 중합체(A-1)100 부에 디에틸아민 12 부를 가하여 60℃ 로 2시간 반응시킨다. 반응생성물의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한바, 산무수물기의 흡수(1785cm<sup>-1</sup>)가 소실되어 있고, 모든 산무수물기가 모노아미드화 되었음이 확인되었다. 이 모노아미드화 중합체를 중합체(A-3)으로 한다.

#### [제조예 4(모노아미드화 반응)]

제조예 1 에서 얻어진 중합체(A-1)100 부에 디메틸아민에탄올 12 부를 가하여 60℃ 로 2시간 반응시킨다. 반응생성물의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한바, 산무수물기의 흡수(1785cm<sup>-1</sup>)가 소실되어 있고, 모든 산무수물기가 모노아미드화 되었음이 확인되었다. 이 모노아미드화 중합체를 중합체(A-4)으로 한다.

#### [제조예 5-7(중합체(A)의 합성)]

제조예 1에 있어서 모노머 조성 및 용제조성을 표 1에 나타낸 것으로 바꾸고, 그외는 실시예 1과 같은 조작을 반복하여 중합체(A-5), (A-6), (A-7)의 용액을 수득한다.

[표 1]

	제조예 1	제조예 5	제조예 6	제조예 7
중합체(A)의 번호	(A-1)	(A-5)	(A-6)	(A-7)
모노머 (부)				
무수 말레인산	13.1		8.7	40.0
이타콘산모노메틸에스테르		28.2		
스티렌	30.0		20.0	35.0
메틸메트아크릴레이트	37.1	16.8	41.3	15.0
부틸메트아크릴레이트		30.0	10.0	
부틸아크릴레이트	19.8	25.0	20.0	10.0
용제 (부)				
초산부틸	33.3	33.3	33.3	33.3
크실렌	33.3	33.3	23.3	33.3
n-부탄올			10.0	
아조비스(2-메틸)부티로니트릴(부)	3.0	3.0	3.0	3.5
고형분 (%)	60.2	60.0	60.1	59.9

## [제조예 8 (중합체(B)의 합성)]

교반기, 온도계, 냉각기, 적하로트 및 질소가스 도입관이 붙은 4개구 플라스크에 초산부틸 33.3 부 및 n-부탄올 33.3 부를 넣고 95℃ 까지 승온한다. 그곳에 질소가스를 불어 넣으면서 2-이소프로페닐-2-옥사졸린 20 부, 메틸메트아크릴레이트 18.7 부, 부틸아크릴레이트 41.8 부, 2-하이드록시에틸메트아크릴레이트 19.5 부 및 t-부틸퍼옥시(2-에틸헥사노에이트)(일본유지사제)3.0 부로 이루어지는 혼합물을 3시간에 걸쳐 적하로트로 부터 적하하고, 그위에 95℃ 로 8시간 유지한후 실온까지 냉각하여, 중합체(B)(이것을 B-1 으로 한다)의 용액(고형분 60.2%)을 수득한다.

## [제조예 9-11 및 비교제조예 1-2(중합체(B)의 합성)]

제조예 8에 있어서 모노머 조성을 표 2에 나타낸 것처럼 바꾸고, 그외는 실시예 8과 같은 조작을 반복하여 중합체(B-2), (B-3), (B-4) 및 비교용 공중합체(B'-1), (B'-2)의 용액을 수득한다.

[표 2]

	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11	비교제조 예 1	비교제조 예 2
중합체 (B) 의 번호	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B'-1)	(B'-2)
모노머 (부)						
2-이소프로페닐-2-옥사졸린	20.0	40.0		20.0		30.0
2-비닐-2-옥사졸린			15.0			
글리시딜메트아크릴레이트					25.6	
부틸메트아크릴레이트			10.0			
메틸메트아크릴레이트	18.7		15.0		13.1	23.2
부틸아크릴레이트	41.8	14.0	30.0		41.8	46.8
2-하이드록시에틸메트아크릴레이트	19.5	46.0	30.0		19.5	
플락셀FM-1 *				80.0		
용제 (부)						
초산부틸	33.3	33.3	33.3		33.3	33.3
크실렌			33.3			
n-부탄올	33.3	33.3		33.3	33.3	33.3
t-부틸퍼옥시 (2-에틸헥사노에이트)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
고형분 (%)	60.2	59.8	60.0	59.7	60.3	60.0

\* 카폴로라톤 변성 메트아크릴레이트 (다이셀화학공업(주)제)

[실시에 1-13 및 비교예 1-3]

표 3에 나타난 배합조성으로 중합체(A), 중합체(B)와 염기성 화합물(C), 1가 알코올 또는 β-디케톤 또는 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 화합물(D)와 용제를 혼합하고, 경화성 수지 조성물(1)-(13) 및 비교용 경화성 수지 조성물(1)-(3)을 제조한다.

얻어진 경화성수지 조성물의 50℃ 에서 30일간의 저장안정성을 표 3에 나타낸다. 본 발명의 경화성 수지 조성물은 양호한 저장안정성을 나타내었다.

특히, 염기성 화합물(C)와, 1가 알코올 또는 β-디케톤 또는 오르토카르복실산 에스테르 중 하나의 화합물(D)를 병용한 실시예는 탁월한 저장안정성을 나타내었다.

또한, 저장안정성은 경화성 수지 조성물을 Ford Cup #4 로 20℃ 에서 25초의 점도가 되도록 솔벳소 #100 (희석용제, 엷소사제)50 부 및 솔벳소 #150(희석용제, 엷소사제)50 부를 혼합한 혼합용제로 희석 조제하여, 50℃ 에서 30일간 보존한다. 그후, Ford Cup #4 로 20℃ 에서의 점도를 측정했을 때의 점도의 상승정도를 이하의 기준으로 판단하였다.

◎(우수)..... 점도상승이 5초 이내

○(양호)..... 점도상승이 5-10초

△(보통)..... 점도상승이 10-15초

×(불량)..... 보존중에 겔화

[표 3]

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	비교예 1	비교예 2	비교예 3	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	비교용 (1)	비교용 (2)	비교용 (3)	
경화성수지조성물 번호	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-7)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)	
중합제(A) 번호 (부)	50.0	53.0	53.0	53.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	53.0	
중합제(B) 번호 (부)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)	(B-1)	(B-1)	(B-3)	(B-3)	(B-1)	(B-2)	(B-1)	
	37.5	37.5	37.5	37.5	44.0	31.2	18.8	43.0	37.1	112.5	37.5	43.0	43.0	37.5	25.0	37.5	
화합물(C) (부) 트레탈린 다메틸아세트아미노산	4.1	4.1		1.5	1.5	6.3	1.9		4.1	4.1			4.1			4.1	
화합물(D) (부) 메탄올 이세톨 이세탈리온 오르토탐산이세탈리온	5.0	2.0		2.0		4.0			4.5	5.0	6.0	9.1					
프롤판디올공도 메틸아테르 (부)	8.4	8.4			8.5	14.3	6.7	10.0		16.6	8.4			17.5	10.9	13.5	
프롤판디올공도 아테르이세탈리온(부)			8.4	8.4								14.5	18.5				
저장안정성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△-x	x	○	x

## [실시에 14-20, 비교예 4]

실시에 1-3, 5, 9, 10 및 비교예 1에서 수득한 경화성 수지 조성물(1)-(3), (5), (9), (10) 및 비교용 경화성 수지 조성물(1)을 선택하고, 이들 조성물 각각에 수지고형분에 대하여 0.1중량%의 BYK-300(표면조제제, 빅케미사제) 및 2.0중량%의 티누빈 900(자외선 흡수제, 시바가이기사제)를 가하여 교반기로 교반하였다. 계속하여 솔벳소 #100(희석용제, 옛소사제)50부 및 솔벳소 #150(희석용제, 옛소사제)50부를 혼합한 혼합용제로 Ford Cup #4 로 20℃에서 25초의 점도로 희석 조제하고, 클리어 도료로 하였다.

인산아연처리, 전착도장 및 중간칠 도장이 행해진 연강판[JIS G-3141(SPCC-SB)]에 하기 금속도료를 도장하고(경화막두께 20 $\mu$ m), 실온에서 5분간 방치후 곧 상기 클리어 도료를 도포(웨트·온·웨트 ; 경화막두께 40 $\mu$ m)하여, 140℃에서 20분간 가열하여 평가용 도막을 얻었다. 도막평가결과를 표 4에 나타내었다.

금속도료 :

아크릴수지(일본촉매사제, 알로세트 5835) 100부

부틸화멜라민수지(삼정동압사제, 유반20SE-60) 60부

알루미늄페스트(동양알루미늄사제, 알루미늄페스트55-519) 10부

상기를 솔벳소 #100(옛소사제)50부 및 솔벳소 #150(옛소사제) 50부의 혼합용제로, Ford Cup #4 로 20℃에서 25초의 점도로 조제한다.

또한, 표 4 및 표 5에 있어서의 각 도막평가방법 및 평가기준은 하기와 같다.

저장안정성 : 상기와 같음.

내산성 : 40% 황산수용액을 적하하고 50℃ 에서 2시간 방치한후의 표면상태

◎ …… 변화없음

○ …… 약간 흔적이 남음

× …… 강한 흔적이 남음

내수성 : 40℃ 의 온수에 10일 침지한후의 표면상태

◎ …… 변화없음

○ …… 약간 광택이 떨어짐

× …… 전면이 부풀음

내용제성 : 가솔린에 상온에서 60분 침지한후의 상태

◎ …… 변화없음

○ …… 약간 광택이 떨어짐

× …… 도막이 용해 소실

연필경도 : JIS K5400 에 의한 연필 굵기 시험결과

광택 : 60° 의 입사광에서 광택계(일본전색공업사제)로 측정

도장 외관 : 육안으로 판정

내후성 : 선샤인웨이자메타 3000 시간후의 도막상태

내찰상성 : 테바마모시험을 ASTM D-1044 CS-10 에 준하여 행하고, 하중은 500g 으로 하였다.

도장 외관, 내후성, 내찰상성은 모두 하기 기준으로 평가하였다.

◎ …… 우수

○ …… 양호

△ …… 보통

× …… 불량

[표 4]

	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	비교예 4
경화성 수지 조성물	(1)	(2)	(3)	(5)	(9)	(10)	(11)	비교용 (1)
연필경도	H	H	H	2H	H-2H	2H	2H	F
광택(60°)	95.0	95.0	89.0	94.0	91.0	90.0	95.0	85.0
도장외관	◎	◎	○	◎	◎	△	◎	×
내산성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
내용제성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
내수성	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	△-×
내찰상성	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎-○
내후성	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	△-×
저장안정성	◎	◎	◎	◎	◎	△-×	×	×

[실시예 21-26, 비교예 5]

실시예 6, 7, 8, 4, 12, 13 및 비교예 2 에서 얻어진 경화성 수지 조성물(6),(7),(8),(4),(12),(13)및 비교용 경화성 수지 조성물(2)을 사용하여 고휘분 중의 안료농도가 40중량%가 되도록 산화티탄 CR-95(石原産業社製)을 배합하고, 불밀로 혼련하였다. 또, 수지고형분에 대하여 0.1중량%의 BYK-300(빅케미사제) 및 2.0중량%의 티누빈900(시바가이기사제)을 가하여 교반하고, 솔벳소#100(엡소사제)50부 및 솔벳소#150(엡소사제)50부로 이루어진 혼합용제로 Ford Cup#4 로 20℃에서 25초의 점도가 될때까지 희석 조제하여 솔리드칼라 도료를 얻었다.

[실시예 27]

실시예 6에서 수득한 경화성 수지 조성물(6)을 사용하여 고휘분중의 안료 농도가 40중량%가 되도록 산화티탄CR-95(石原산업사제)를 배합하고 불밀로 혼련하였다. 또, 수지고형분에 대하여 0.1중량%의 BYK-300(빅케미사제), 2.0중량%의 티누빈900(시바가이기사제)및 0.5중량%의 벤질트리페닐포스포늄클로라이드(경화촉매)을 가하여 교반하고, 솔벳소#100(엡소사제)50부 및 솔벳소#150(엡소사제)50부의 혼합용제로 Ford Cup#4 로 20℃에서 25초의 점도가 될때까지 희석 조제하여 솔리드칼라 도료를 얻었다.

인산아연처리, 전착도장 및 중간칠 도장이 행하여진 연강판[JIS G-3141(SPCC-SB)]에 상기 솔리드칼라 도료를 도장(경화막두께 40μm)하고, 140℃에서 20분간 가열하여 평가용 도막을 얻었다. 도막 평가 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 5]

	실시예 21	실시예 22	실시예 23	실시예 24	실시예 25	실시예 26	실시예 27	비교예 5
경화성 수지 조성물	(6)	(7)	(8)	(4)	(12)	(13)	(6)	비교용 (2)
연필경도 광택(60°)	H 93.0	2H 92.0	2H 94.0	H-2H 89.0	2H 94.0	2H 94.0	2H 93.0	HB 95.0
도장외관	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△
내산성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
내용제성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
내수성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
내찰상성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
내후성	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△
저장안정성	◎	◎	◎	○	△-×	△-×	○	○

표 5로부터 명확하듯이 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이용한 도료는 뛰어난 도막성능을 나타내었다.

#### [산업상의 이용가능성]

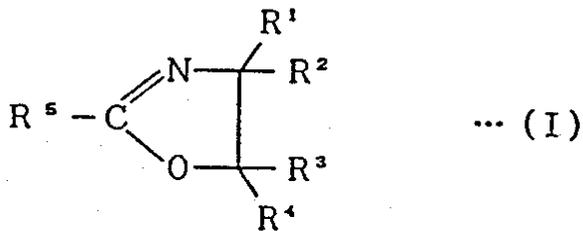
본 발명의 경화성 수지 조성물은 단일액형으로 보존하여도 충분한 안정성을 나타내고, 경화에 있어서는 비교적 저온에서 신속하게 견고한 경화도막을 형성한다. 얻어진 도막은 내산성비성, 내후성, 내찰상성, 내수성, 내용제성, 도막외관, 피도기재의 밀착성이 뛰어난 것이다. 따라서, 자동차용의 도장 도료로서 최적이다. 또, 솔리드칼라 도료로서도 이용할 수 있다.

또한, 코일코팅이나 가전제품, 전기재료나 다른 여러가지의 도장을 필요로 하는 것의 도료로서 이용가능하다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

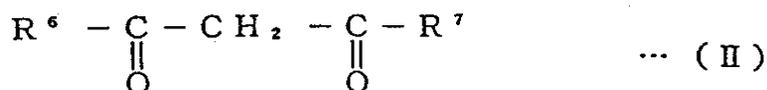
에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노에스테르화물 및 상기 디카르복실산 무수물의 모노아미드화물 중에서 선택되는 1종류 이상의 모노머(3)와, 1종류 이상의 알킬(메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌과의 공중합체(A) 및, 하기 일반식(1)의 부가중합성 옥사졸린(b-1) 및 수산기 함유 모노머(b-2)를 필수 반복단위로서 포함하는 중합체(B)를 함유함을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.



상기식에서,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$  는 각각 동일하거나 상이한 수소, 할로겐, 알킬기, 아르알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 또는 치환된 아릴기를 나타내고,  $\text{R}^5$  는 알케닐기 또는 사이클로알케닐기를 나타낸다.

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 염기성 화합물(C) 및/또는 1가 알코올, 하기 일반식(II)의  $\beta$ -디케톤 및 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종류 이상의 화합물(D)를 함유하는 경화성 수지 조성물.



상기식에서,  $\text{R}^6$  및  $\text{R}^7$  은 각각 동일하거나 상이한 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

##### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체(A)가 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우의 산가가 50-200mgKOH/g 인 경화성 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0당량에 대하여, 상기 중합체(B)중의 옥사졸리닐기가 0.3-2.0당량이 되도록 중합체(A)와 중합체(B)가 함유되어 있는 경화성 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체(A)가 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물을 중합시킨 후에 산무수물기의 일부 또는 전부를 모노에스테르화 또는 모노아미드화 시켜 수득되는 경화성 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체(B)가 상기 중합체(B)의 옥사졸리닐기 1 당량에 대하여 수산기가 0.5-2.0당량이 되도록, 상기 부가중합성 옥사졸린(b-1)과 수산기 함유 모노머(b-2)를 필수반복단위로서 함유하는 경화성 수지 조성물.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중합체(B)가 상기 부가중합성 옥사졸린(b-1) 및 상기 수산기 함유 모노머(b-2)와, 1 종류 이상의 알킬(메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌과의 공중합체인 경화성 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 모노머(a)가 무수 말레인산, 무수 이타콘산 및 무수 시트라콘산 중에서 선택되는 1종류 이상의 디카르복실산 무수물, 상기 디카르복실산 무수물의 모노에스테르화물 및 상기 디카르복실산 무수물의 모노아미드화물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종류 이상의 모노머인 경화성 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수산기 함유 모노머(b-2)가 수산기 함유(메트)아크릴레이트인 경화성 수지 조성물.

**청구항 10**

제2항에 있어서, 상기 염기성화합물(C)가 아민 화합물이고, 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0 당량에 대하여 0.3-3.0당량 첨가되어 있는 경화성 수지 조성물.

**청구항 11**

제2항에 있어서, 상기 1가 알코올, 하기 일반식(11)의  $\beta$ -디케톤 및 오르토카르복실산 에스테르로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1종류 이상의 화합물(D)가, 상기 중합체(A)의 모든 산무수물기가 모노에스테르화된 경우에 존재하는 모든 카르복실기 1.0당량에 대하여 1.0당량 이상 첨가되어 있는 경화성 수지 조성물.