

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 4월 19일 (19.04.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/070746 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 5/03 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 7/47 (2018.01)

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/011110

(22) 국제출원일:

2017년 10월 10일 (10.10.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0130590 2016년 10월 10일 (10.10.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 왕현웅 (WANG, Hyeon Ung); 14125 경기도 안양시 동안구 경수대로 462, 205동 101호 (호계동, 호계2차현대홈타운), Gyeonggi-do (KR). 이진석 (LEE, Jin Seok); 16909 경기도 용인시 기흥구 연원로42번길 2, 124동 703호 (마북동, 연원마을 삼호.벽산아파트), Gyeonggi-do (KR). 윤성환 (YUN, Sung Hwan); 54824 전라북도 전주시 덕진구 천마산로 100, 103동 1105호 (송천동1가, 진흥더블파크아파트), Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 강인 (KANGIN PATENT LAW FIRM); 06224 서울시 강남구 논현로76길 16, 501호, 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: POWDER PAINT COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 분체 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention provides a powder paint composition comprising a diisocyanate-modified bisphenol A epoxy resin, a curing agent, an auxiliary curing agent, an enhancer, and an extender pigment, wherein the auxiliary curing agent comprises an alkanolamine-modified epoxy polyol resin.

(57) 요약서: 본 발명은 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 경화제, 보조경화제, 강화제 및 체질안료를 포함하며, 상기 보조경화제는 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지를 포함하는 분체 도료 조성물을 제공한다.



WO 2018/070746 A1

명세서

발명의 명칭: 분체 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 분체 도료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 높은 유리전이온도를 가져 내열성이 우수하며 기계적 물성 또한 우수한 분체 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 에폭시 수지 분체 도료는 100°C 정도의 유리전이온도를 갖는 도막의 열적 특성이 있으며, 지하 또는 해저에 매설되는 강관 또는 파이프 라인의 부식 방지 및 내구력 향상을 위해 사용되어 왔다. 그러나 점차 유체를 채굴 및 이송하는 해저 또는 매설 파이프의 환경이 가혹해짐에 따라, 파이프를 부식으로부터 보호하기 위한 에폭시 도막의 열적, 화학적, 물리적 특성의 개선이 요구되고 있다.
- [3] 일반적으로 파이프에 사용되는 종래의 에폭시 분체 도료는, 100°C 이상의 석유와 접촉하는 경우 도막이 연화되어 파이프를 보호하는 능력이 떨어진다. 이를 방지하기 위해서는 100°C 이상의 유리전이온도를 갖는 도막을 형성해야 한다.
- [4] 미국특허 제 5,686,185호에는 비스페놀 A 에폭시 수지와 페놀 경화제를 사용하는 방식이 기술되어 있으며, 이는 내굴곡성 및 내음극박리성은 우수하나 도막의 유리전이온도가 낮아 고온의 유체를 사용하는 용도로는 부적합한 단점을 가지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 높은 유리전이온도와 고온 내열성을 가지며 기계적 물성이 우수한 분체 도료 조성물을 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명은 상기 분체 도료 조성물을 이용하여 형성된 도막 및 상기 도막으로 코팅된 강관을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 경화제, 보조경화제, 강화제 및 체질안료를 포함하며, 상기 보조경화제는 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지를 포함하는 분체 도료 조성물에 관한 것이다.
- [8] 상기 분체 도료 조성물은 분체 도료 조성물 총 중량에 대하여 50 내지 80 중량%의 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 1 내지 5 중량%의 경화제, 1 내지 5 중량%의 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지, 4 내지 18 중량%의 강화제 및 10 내지 25 중량%의 체질안료를 포함할 수 있다.
- [9] 상기 경화제는 폴리하이드릭 페놀류 경화제, 디시안디아마이드,

하이드라자이드계 경화제, 무수프탈산 무수물, 트리멜리틱산 무수물, 피로멜리트산 무수물 및 벤조페논 테트라카르복실산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[10] 상기 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올수지는 에폭시 수지 또는 변성 에폭시 수지와 알칸올아민의 부가반응물일 수 있다.

[11] 상기 강화제는 카르복시-말단 부타디엔 니트릴, 아민-말단 부타디엔 니트릴, 폴리설파이드, 폴리티오에테르 중합체, 지방족 트리글리시딜 에테르, 폴리에폭사이드, 지방족 모노글리시딜 에테르, 지방족 에폭시 수지, 선형 폴리부타디엔-폴리아크릴로니트릴 공중합체, 올리고머성 폴리실록산 및 오가노폴리실록산 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[12] 한편, 본 발명은 상기 분체 도료 조성물을 이용하여 형성된 도막 및 상기 도막으로 코팅된 강관에 관한 것이다.

발명의 효과

[13] 본 발명에 따른 분체 도료 조성물은 140°C 이상의 유리전이온도를 가져 고온 내열성이 우수할 뿐만 아니라, 내굴곡성, 내충격성, 부착성, 내화학성 등의 기계적 물성 또한 우수하여, 강관의 도막 형성을 위하여 효과적으로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[14] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[15] 본 발명은 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 경화제, 보조경화제, 강화제 및 충전안료를 포함하며, 상기 보조경화제는 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지를 포함하는 분체 도료 조성물에 관한 것이다.

[16] 상기 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지는 높은 유리전이온도 및 내화학성과 내식성 등의 도막 물성에 관여하는 성분이다.

[17] 상기 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지는 시판되는 것을 사용하거나 또는 직접 합성한 것을 사용할 수 있는데, 예를 들어, 디이소시아네이트, 예컨대, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 트랜스-1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 등을 비스페놀 A 에폭시 수지와 부가 반응시켜 제조할 수 있다.

[18] 상기 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지는 375 내지 475의 에폭시 당량을 가질 수 있다.

[19] 또한, 상기 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지의 구체적인 예로는 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지를 들 수 있으며, 시판되는 제품, 예컨대, Olin Epoxy사의 D.E.R. 6510 HT 등을 사용할 수 있다.

[20] 상기 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지는 상기 분체 도료

조성물의 전체 중량 기준으로 50 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량이 50 중량% 미만이면 높은 유리전이온도의 구현이 어려울 수 있으며, 80 중량%를 초과하면 내식성, 내열성, 내화학성이 저하될 수 있다.

- [21] 상기 경화제는 폴리하이드릭 페놀류 경화제, 디시안디아마이드, 하이드라자이드계 경화제, 무수프탈산 무수물, 트리멜리틱산 무수물, 피로멜리틱산 무수물 및 벤조페논 테트라카르복실산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 예를 들어, 폴리하이드릭 페놀류 경화제 또는 디시안디아마이드를 사용할 수 있다.
- [22] 상기 경화제는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 경화제의 함량이 1 중량% 미만이면 수지의 경화가 충분히 이루어지지 못하게 되며, 5 중량%를 초과하면 도막의 내수성과 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [23] 보조경화제인 상기 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지는 에폭시 수지 또는 변성 에폭시 수지와 알칸올아민의 부가 반응물로서, 경화밀도를 향상시키고 고온 음극박리 물성을 향상시킬 수 있다.
- [24] 상기 에폭시 수지 또는 변성 에폭시 수지는, 에폭시 당량이 400 내지 3,000인 비스페놀 A 에폭시 수지, 에폭시 당량이 400 내지 3,000인 비스페놀 F 에폭시 수지, 에폭시 당량이 400 내지 3,000인 폴리올 변성 에폭시 수지, 에폭시 당량이 100 내지 1,500인 노볼락 변성 에폭시 수지, 에폭시 당량이 100 내지 1,500인 이소시아네이트 변성 에폭시 수지 및 에폭시 당량이 100 내지 1,500인 크레졸 노볼락 변성 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [25] 상기 알칸올아민은 에탄올아민, 디에탄올아민, 아미노부탄올, 아미노메틸부탄올, 아미노에틸프로판올, 트리메틸올아미노메탄, 메틸아미노에탄올, 에틸아미노에탄올 및 이소프로필아미노에탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [26] 상기 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지의 함량이 1 중량% 미만이면 도막의 내식성이 저하될 수 있으며, 5 중량%를 초과하면 도막의 내수성, 기계적 물성이 저하되고 블리스터가 발생할 수 있다.
- [27] 상기 강화제는 에폭시 수지가 경화되는 경우 도료 조성물이 취성이 되는 것을 방지하는 데 사용될 수 있으며, 강화제는 고무 화합물 또는 에폭사이드-함유 강화제를 포함할 수 있다.
- [28] 상기 강화제는 카르복시-말단 부타디엔 니트릴, 아민-말단 부타디엔 니트릴, 폴리설파이드, 폴리티오에테르 중합체, 지방족 트리글리시딜 에테르, 폴리에폭사이드, 지방족 모노글리시딜 에테르, 지방족 에폭시 수지, 선형 폴리부타디엔-폴리아크릴로니트릴 공중합체, 올리고머성 폴리실록산 및

오가노폴리실록산 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [29] 상기 에폭사이드-함유 강화제는 960 내지 1,040의 에폭시 당량을 가질 수 있다.
- [30] 시판되는 강화제의 예로서는 다우 케미컬사의 Fortegra 100, Fortegra 102, Fortegra 104 등을 들 수 있다.
- [31] 상기 강화제는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 4 내지 18 중량%로 포함될 수 있다. 상기 강화제의 함량이 4 중량% 미만이면 도막의 굴곡성이 저하될 수 있으며, 18 중량%를 초과하면 유리전이온도의 저하 및 내식성 저하를 야기할 수 있다.
- [32] 상기 체질 안료는 화학적 저항성(Chemical Resistance) 및 압력에 대한 저항성이 확보되도록 하여 장벽효과(Barrier Effect)를 부여하며, 체질 안료의 예로는 황산바륨, 이산화규소, 탄산칼슘, 규산칼슘(예, wollastonite), 장석(Feldspar) 등을 들 수 있다.
- [33] 상기 체질 안료는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 10 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 체질 안료의 함량이 10 중량% 미만이면 화학적 저항성 및 압력에 대한 저항성이 저하되고, 25 중량%를 초과하면 기계적 물성이 저하되고 외관이 저하될 수 있다.
- [34] 본 발명에 따른 분체 도료 조성물은 경화 촉진제, 색상안료, 레벨링제 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [35] 상기 경화 촉진제는 그 종류에 특별한 한정이 없이 공지된 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 이미다졸류, 이미다졸 변성 에폭시 수지, 트리페닐포스핀 및 금속킬레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [36] 예컨대, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1,5-디메틸이미다졸, 2-부틸-5-클로로-1H-이미다졸-4-카발데하이드, 비닐이미다졸, 1,1-카보닐디이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-부틸이미다졸과 같은 이미다졸류를 사용할 수 있다.
- [37] 상기 경화 촉진제는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 경화 촉진제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우 기계적 물성이 떨어질 수 있다.
- [38] 상기 색상안료는 색상을 위한 공지된 유기 안료 및 무기 안료 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 유기 안료 및 무기 안료의 예로는, 분체 도료 제조시 색상을 위해 통상적으로 사용되는 안료들인 울트라마린 블루, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 카본블랙 등의 색상 안료와 분체 도료의 물성과 강도를 조절하는 다양한 종류의 무기 안료, 예를 들면 이산화티탄 등을 들 수 있다. 상기 색상 안료는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

- [39] 상기 레벨링제는 도막의 외관을 향상시키기 위해 사용되며, 분체 도료에 통상 사용되는 레벨링제라면 특별한 제한없이 사용될 수 있고, 예를 들어, 아크릴계 레벨링제 또는 실리콘계 레벨링제를 사용할 수 있다.
- [40] 상기 레벨링제는 상기 분체 도료 조성물의 전체 중량 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.
- [41] 이 외에도, 분체 도료 제조시 원활한 분산을 할 수 있도록 분산제가 더 첨가될 수 있으며, 부착증진제 등이 첨가될 수도 있다.
- [42] 본 발명에 따른 분체 도료 조성물을 제조하는 방법에는 특별한 제한이 없으며, 분체 도료 조성물의 제조에 통상 사용되는 방법 및 장비를 적절히 활용하여 제조될 수 있다.
- [43] 또한, 본 발명은 상술한 분체 도료 조성물을 이용하여 형성된 도막 및 상기 도막으로 코팅된 강관(steel pipe)에 관한 것이다.
- [44] 분체 도료를 도장하는 방법은 정전스프레이 도장법, 유동침적 도장법 및 예열도장법 등이 있다. 정전스프레이 도장법은 20-100 kV의 전압과 0.5-5 bar의 공기압으로 분체 도료를 분사하여 도장하는 방법이다. 유동침적 도장법은 분체 도료를 유동침적조에 유동시킨 뒤에 예열된 소지를 유동침적조에 침적하여 도장하는 방법이며, 침적의 시간 및 횟수에 따라 도막두께 및 비율을 조절할 수 있다. 예열도장법은 배치(batch)로 등에서 소지를 예열한 뒤에 예열된 소지를 도장하는 방법이다.
- [45] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예, 비교예 및 실험예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.
- [46] **제조예 1: 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지의 제조**
- [47] 온도계 및 교반장치를 구비한 4구 플라스크에 고상 비스페놀 A 에폭시 수지(에폭시 당량: 650) 880 g, 유기용제로서 자일렌 250 g을 첨가하였다. 질소가스를 불어넣으면서 반응기를 90°C로 승온하여 고상 에폭시 수지를 완전히 용해시켰다. 용해 후, 디에탄올아민 75 g과 트리메틸올아미노메탄 80 g을 순서대로 투입하였다. 자연발열로 135°C로 승온하여 120분 동안 유지하였다. 그런 다음, 180°C의 범위로 승온을 실시하면서 초기에 사용된 유기용제를 회수하여 고형분 99 중량% 이상의 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지를 제조하였다.
- [48] **실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5: 분체 도료 조성물의 제조**
- [49] 하기 표 1에 나타난 성분 원료들을 균일하게 혼합한 다음, 헨셀 믹서를 이용하여 2,000-5,000 rpm으로 약 100-600초 동안 건식 예비 혼합하였다. 그런 다음, 예비 혼합된 원료를 분산기(PLK46, 부스사)를 이용하여 90-120°C의 온도에서 용융 혼합 분산을 진행하였다. 용융 혼합된 원료를 냉각롤과 쿨링벨트를 통과시켜 크기 50-100 mm, 두께 1-5 mm의 칩으로 제조하였다. 그런 다음, 상기 칩을 분쇄기(햄머밀)를 이용하여 분쇄하여 일정한 분말 입도(평균

입자 크기 40-60 μm)를 갖는 분체 도료를 제조하였다. 그런 다음, 분말의 평균 입자 크기가 30-50 미크론이고, 250 미크론 이상의 입자가 0.3 중량% 이내로 존재하도록 입도를 조절하였다.

[50] [표1]

(단위 : 중량%)

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
변성 에폭시 A-1				95.00	95.00		80.00	
변성 에폭시 A-2	85.00	85.00	85.00			100.00		85.00
강화제	15.00	15.00	15.00	5.00	5.00		20.00	15.00
경화제	4.20	3.70	3.70	3.30	3.20	3.70	2.70	3.80
보조경화제	2.00	2.00	2.00					
경화촉진제	0.60	0.80	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	0.80
SA-31	0.50			0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
레벨링제	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
안료 C-1		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
안료 C-2	5.00							
안료 C-3		20.00		40.00			45.00	
안료 C-4	20.00				45.00	45.00		45.00
안료 C-5	10.00						10.00	10.00
안료 C-6			20.00					
부착촉진제	6.00	6.00	6.00	10.00	6.00	6.00	6.00	10.00
MgO					10.00			
총합	148.80	136.0	136.0	158.30	159.2	159.70	168.70	173.6

- [51] 변성 에폭시 A-1: 이소시아네이트 변성 에폭시 수지(KCC)
- [52] 변성 에폭시 A-2: 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A
- [53] 에폭시 수지(D.E.R. 6510 HT 스페셜티 솔리드 에폭시 수지, Olin Epoxy사)
- [54] 강화제: FORTEGRA 104 (다우 케미컬사)
- [55] 경화제: 디시안디아마이드
- [56] 보조경화제: 제조예 1의 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지
- [57] 경화촉진제: 2-메틸 이미다졸
- [58] 보조경화촉진제: SA-31 (Salts of poly-carboxylic acid with cyclic amidine, 지톤다사)
- [59] 레벨링제: PLP100 (KS 케미컬사)
- [60] 안료 C-1: 적색 안료(BAYFERROX 130M, LANXESS사)
- [61] 안료 C-2: 백색 안료(R60, NINGBO 케미컬사)

- [62] 안료 C-3: 황산바륨(Barite)(NB0070, 한국반도체소재사)
- [63] 안료 C-4: 규산칼슘(Wollastonite) (NYAD 400, NYCO사)
- [64] 안료 C-5: 아연 분말 (한창산업)
- [65] 안료 C-6: Feldspar(MF200, 부여소재사)
- [66] 부착증진제: KCC 합성품
- [67] MgO: 산화마그네슘(BRIGHT SKY ENTERPRISE. LTD사)
- [68] **실험예 1: 물성 평가**
- [69] 상기 실시예 및 비교예의 분체 도료 조성물로 형성된 도막으로 코팅 된 시편의 물성을 하기의 실험 방법에 따라 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [70] (1) 유리전이온도
- [71] 유리전이온도는 시차 주사 열량 측정기(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 측정하였다.
- [72] (2) 내굴곡성
- [73] 내굴곡성 시험용 시편을 제작하기 위하여, 25 mm(가로)×300 mm(세로)×6 mm(두께)의 스틸(steel)을 준비하고, 그리트 블라스팅(grit blasting) 표면 처리하였다. 상기 표면처리된 스틸을 230°C로 예열한 다음, 상기 실시예 및 비교예에 따른 분체 도료 조성물을 상기 스틸 표면에 정전스프레이법 또는 유동침적법으로 도막 두께가 350 μ m가 되도록 도장하여 시편을 제작하였다. 이후, 시편의 온도는 상온 및 0°C가 되도록 하고, 각각 3° 및 2°의 각도에 맞춘 맨드릴을 이용하여 시편을 꺾었을 때 도막의 깨짐 여부를 측정하였다.
- [74] (3) 내충격성
- [75] 상기 내굴곡성 시험과 동일한 방법으로 제조한 시편의 온도를 10°C가 되도록 한 후, 3J/g의 충격을 가한 후 holiday tester기를 통하여 충격에 의한 손상 여부를 확인하였다.
- [76] (4) 음극박리 시험
- [77] 음극박리 시험용 시편은 상기 내굴곡성 시험과 동일한 방법으로 제작하였으며, 다만, 스틸은 100 mm(가로)×100 mm(세로)×6 mm(두께)인 것으로 준비하였다. 이후, 상기 시편 중앙에 직경 3 mm의 구멍을 뚫은 후, 3% 농도의 소금물을 도막표면에 가하여 맞닿게 하고, 용기를 이용하여 증발을 막은 후, 소지에 1.5V 전압을 130°C에서 28일간 가하여 상기 구멍으로부터의 박리 거리를 2회 측정하였다. 박리 거리가 클수록 소지에 대한 분체 도료 조성물의 부착력이 떨어지는 것으로 해석할 수 있다.
- [78] (5) 내화학적 평가
- [79] EIS (Electro Impedance Spectroscopy)를 이용하여 내화학적성을 평가하였다.
- [80] EIS란, 전기화학계에 일정한 값의 전압을 가해주면, 그 전압에 맞는 전기화학적 현상이 계면에서 일어나 전류가 측정이 되며, 교류파를 이용하여 주파수에 따른 진폭과 위상의 변화를 측정한 후 임피던스를 계산하는 것이다. EIS 값이 기준치(1.0E+08) 이하로 측정될 경우, 도막의 전기 저항성이 저하되었음을

나타내며, 도막이 본래 가지는 물성을 발휘할 수 없음을 나타낸다.

[81] EIS STD는 도장된 시편 자체의 EIS 값이며, EIS After는 도장된 시편을 140°C, 5% NaOH 용액에 28일 동안 침적을 시킨 후 측정한 시편의 EIS 값이다.

[82] 내화화성이 취약한 도료들은 도막이 벗겨지거나 블리스터가 발생되며 EIS After 측정 값이 저하되어 나온다. 즉, Δ EIS가 작을수록 내화화성이 우수하다.

[83] [표2]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
DSC	Tg	155.84°C	154.11°C	155.44°C	138.38°C	139.51°C	151.53°C	133.34°C	153.18°C
내굴곡성	상온*3° /PD	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
	0°C*2° /PD	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙	크랙	크랙	크랙 없음	크랙 없음
내충격성	10°C*3J/g	손상 없음	손상 없음	손상 없음	손상 없음	손상 없음	손상 없음	손상 없음	손상 없음
음극박리 (1.5v*130°C *28d)	1 회	9.2 mm	6.75 mm	7.81 mm	11.0mm	10.0 mm	10.5mm	9.8mm	9 mm
	2 회	6.6 mm	8.86 mm	8.81 mm	12.5mm	9.0 mm	11.1mm	9.7mm	11 mm
EIS STD (Before)		3.74E+10	1.46E+10	1.32E+10	3.42E+10	2.11E+10	2.56E+10	3.112E+10	3.22E+10
EIS After (28d*140°C *5%NaOH)	1 회	7.23E+09	6.07E+10	6.85E+09	3.39E+07	3.05E+6	4.01E+7	1.55E+5	2.00E+06
	2 회	1.12E+10	2.47E+11	2.51E+09	9.00E+08	4.51E+7	1.95E+6	1.88E+6	3.30E+06

[84] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 분체 도료 조성물로 형성된 도막은 140°C 이상의 유리전이온도를 가지며 내굴곡성, 내충격성, 부착성 및 내화화성이 모두 우수하였다. 반면, 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지 또는 강화제를 포함하지 않은 비교예의 경우, 유리전이온도가 140°C 이하이거나 내굴곡성, 부착성 또는 내화화성이 불량하였다.

[85] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

[86] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등 가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 경화제, 보조경화제, 강화제 및 체질안료를 포함하며, 상기 보조경화제는 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지를 포함하는 분체 도료 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 분체 도료 조성물 총 중량에 대하여 50 내지 80 중량%의 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 1 내지 5 중량%의 경화제, 1 내지 5 중량%의 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지, 4 내지 18 중량%의 강화제 및 10 내지 25 중량%의 체질안료를 포함하는 분체 도료 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 경화제는 폴리하이드릭 페놀류 경화제, 디시안디아마이드, 하이드라자이드계 경화제, 무수프탈산 무수물, 트리멜리틱산 무수물, 피로멜리트산 무수물 및 벤조페논 테트라카르복실산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 분체 도료 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지는 에폭시 수지 또는 변성 에폭시 수지와 알칸올아민의 부가반응물인 분체 도료 조성물.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 에폭시 수지 또는 변성 에폭시 수지는, 에폭시 당량이 400 내지 3,000인 비스페놀 A 에폭시 수지, 에폭시 당량이 400 내지 3,000인 비스페놀 F 에폭시 수지, 에폭시 당량이 400 내지 3,000인 폴리올 변성 에폭시 수지, 에폭시 당량이 100 내지 1,500인 노블락 변성 에폭시 수지, 에폭시 당량이 100 내지 1,500인 이소시아네이트 변성 에폭시 수지 및 에폭시 당량이 100 내지 1,500인 크레졸 노블락 변성 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 분체 도료 조성물.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 알칸올아민은 에탄올아민, 디에탄올아민, 아미노부탄올, 아미노메틸부탄올, 아미노에틸프로판올, 트리메틸올아미노메탄, 메틸아미노에탄올, 에틸아미노에탄올 및 이소프로필아미노에탄올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 분체 도료 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 강화제는 카르복시-말단 부타디엔 니트릴, 아민-말단부타디엔 니트릴, 폴리설파이드, 폴리티오에테르 중합체, 지방족 트리글리시딜 에테르, 폴리에폭사이드, 지방족 모노글리시딜 에테르, 지방족 에폭시 수지, 선형 폴리부타디엔-폴리아크릴로니트릴 공중합체, 올리고머성 폴리실록산 및 오가노폴리실록산 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 분체 도료 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 경화촉진제, 색상안료 및 레벨링제로 이루어지는

군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 분체 도료 조성물.

[청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 분체 도료 조성물을 이용하여 형성된 도막.

[청구항 10] 제9항에 따른 도막으로 코팅된 강관.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011110**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09D 5/03(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i, C08G 59/40(2006.01)i, C09D 7/47(2018.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 5/03; C08G 59/68; F21V 7/22; C09D 163/02; F21V 1/00; C09D 7/12; C08G 59/18; C09D 163/00; C08G 59/32; C08G 59/40; C09D 7/47

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: diisocyanate denatured bisphenol A epoxy resin, alkylolamine denatured epoxy polyol resin, hardening agent, reinforcing agent, extender filler, powder paint composition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0005476 A (KCC CORPORATION) 15 January 2014 See paragraphs [0008], [0019]-[0058]; and claim 1.	1-10
Y	KR 10-2012-0118572 A (KCC CORPORATION) 29 October 2012 See paragraphs [0009], [0024]; and claim 1.	1-10
A	KR 10-2014-0109855 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 16 September 2014 See paragraphs [0020]-[0030]; and claim 1.	1-10
A	JP 2014-111773 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.) 19 June 2014 See claims 1-25.	1-10
A	KR 10-1511613 B1 (LEDLIGHTING CO., LTD.) 16 April 2015 See paragraph [0020]; and claims 1, 4.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 FEBRUARY 2018 (09.02.2018)

Date of mailing of the international search report

09 FEBRUARY 2018 (09.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0005476 A	15/01/2014	KR 10-1415015 B1	04/07/2014
KR 10-2012-0118572 A	29/10/2012	KR 10-1297780 B1	20/08/2013
KR 10-2014-0109855 A	16/09/2014	AU 2012-347889 A1	06/02/2014
		AU 2012-347889 B2	07/04/2016
		BR 112014007044 A2	11/04/2017
		CA 2858549 A1	13/06/2013
		CN 103987751 A	13/08/2014
		CN 103987751 B	12/09/2017
		EP 2825579 A2	21/01/2015
		EP 2825579 B1	15/03/2017
		ES 2626499 T3	25/07/2017
		IN 4162CHN2014 A	17/07/2015
		JP 2015-507648 A	12/03/2015
		JP 6046739 B2	21/12/2016
		MX 2014006534 A	10/07/2014
		RU 2014127858 A	27/01/2016
		RU 2608400 C2	18/01/2017
		TW 201329154 A	16/07/2013
		TW 1558759 B	21/11/2016
		US 2013-0149934 A1	13/06/2013
		US 2017-0182719 A1	29/06/2017
		US 9676961 B2	13/06/2017
		WO 2013-086063 A2	13/06/2013
		WO 2013-086063 A3	16/01/2014
JP 2014-111773 A	19/06/2014	BR P10907275 A2	21/07/2015
		CN 101998970 A	30/03/2011
		CN 101998970 B	18/12/2013
		EP 2268697 A1	05/01/2011
		EP 2268697 B1	29/01/2014
		JP 2011-516714 A	26/05/2011
		JP 5934176 B2	15/06/2016
		KR 10-1582881 B1	15/01/2016
		KR 10-2011-0007172 A	21/01/2011
		KR 10-2016-0007668 A	20/01/2016
		TW 201000510 A	01/01/2010
		TW 1481636 B	21/04/2015
		US 2011-0028602 A1	03/02/2011
		WO 2009-129088 A1	22/10/2009
KR 10-1511613 B1	16/04/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 5/03(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i, C08G 59/40(2006.01)i, C09D 7/47(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 5/03; C08G 59/68; F21V 7/22; C09D 163/02; F21V 1/00; C09D 7/12; C08G 59/18; C09D 163/00; C08G 59/32; C08G 59/40; C09D 7/47

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 디이소시아네이트 변성 비스페놀 A 에폭시 수지, 알칸올아민 변성 에폭시 폴리올 수지, 경화제, 강화제, 체질안료, 분체 도료 조성물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0005476 A (주식회사 케이씨씨) 2014.01.15 단락 [0008], [0019]-[0058]; 및 청구항 1 참조.	1-10
Y	KR 10-2012-0118572 A (주식회사 케이씨씨) 2012.10.29 단락 [0009], [0024]; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2014-0109855 A (사이텍 테크놀로지 코퍼레이션) 2014.09.16 단락 [0020]-[0030]; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	JP 2014-111773 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2014.06.19 청구항 1-25 참조.	1-10
A	KR 10-1511613 B1 (엘이디라이팅 주식회사) 2015.04.16 단락 [0020]; 및 청구항 1, 4 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 02월 09일 (09.02.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 02월 09일 (09.02.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



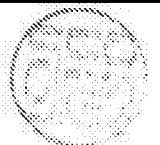
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0005476 A	2014/01/15	KR 10-1415015 B1	2014/07/04
KR 10-2012-0118572 A	2012/10/29	KR 10-1297780 B1	2013/08/20
KR 10-2014-0109855 A	2014/09/16	AU 2012-347889 A1	2014/02/06
		AU 2012-347889 B2	2016/04/07
		BR 112014007044 A2	2017/04/11
		CA 2858549 A1	2013/06/13
		CN 103987751 A	2014/08/13
		CN 103987751 B	2017/09/12
		EP 2825579 A2	2015/01/21
		EP 2825579 B1	2017/03/15
		ES 2626499 T3	2017/07/25
		IN 4162CHN2014 A	2015/07/17
		JP 2015-507648 A	2015/03/12
		JP 6046739 B2	2016/12/21
		MX 2014006534 A	2014/07/10
		RU 2014127858 A	2016/01/27
		RU 2608400 C2	2017/01/18
		TW 201329154 A	2013/07/16
		TW I558759 B	2016/11/21
		US 2013-0149934 A1	2013/06/13
		US 2017-0182719 A1	2017/06/29
		US 9676961 B2	2017/06/13
		WO 2013-086063 A2	2013/06/13
		WO 2013-086063 A3	2014/01/16
JP 2014-111773 A	2014/06/19	BR PI0907275 A2	2015/07/21
		CN 101998970 A	2011/03/30
		CN 101998970 B	2013/12/18
		EP 2268697 A1	2011/01/05
		EP 2268697 B1	2014/01/29
		JP 2011-516714 A	2011/05/26
		JP 5934176 B2	2016/06/15
		KR 10-1582881 B1	2016/01/15
		KR 10-2011-0007172 A	2011/01/21
		KR 10-2016-0007668 A	2016/01/20
		TW 201000510 A	2010/01/01
		TW I481636 B	2015/04/21
		US 2011-0028602 A1	2011/02/03
		WO 2009-129088 A1	2009/10/22
KR 10-1511613 B1	2015/04/16	없음	