

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2021년 12월 9일 (09.12.2021) **WIPO | PCT**

WO 2021/246746 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 167/00 (2006.01)

C08L 67/08 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C08L 79/04 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/006774

공개:

(22) 국제출원일:

2021년 6월 1일 (01.06.2021)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0066699 2020년 6월 2일 (02.06.2020) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

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

(72) 발명자: 문성희 (MOON, Sung Hee); 05350 서울시 강

동구 천호대로193길 37, 102동 207호, Seoul (KR). 김창혁 (KIM, Chang Hyeok); 16902 경기도 용인시 기흥구 죽현로 12, 306동 1202호, Gyeonggi-do (KR). 정윤섭 (JUNG, Yun Sub); 16908 경기도 용인시 기흥구 연원로 60, 106동 1201호, Gyeonggi-do (KR). 형우찬 (HYUNG, Woo Chan); 13507 경기도 성남시 분당구 돌마로 906, 101동 1601호, Gyeonggi-do (KR). 김맹기 (KIM, Maeng Gi); 16830 경기도 용인시 수지구 문인로 59, Gyeonggi-do (KR). 박종윤 (PARK, Jong Yun); 44644 울산시 남구 문수로335번길 27, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521

서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국

내 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역

내 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,

(54) Title: OIL-BASED PAINT COMPOSITION FOR AUTOMOBILE INTERMEDIATE COATING

(54) 발명의 명칭: 자동차 중도용 유성 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to an oil-based paint composition for an automobile intermediate coating, comprising: 10 to 40 parts by weight of a polyester polyol resin; 5 to 30 parts by weight of a polyester-modified acrylic microgel resin; 1 to 15 parts by weight of an alkyd resin; and 5 to 30 parts by weight of a melamine resin.

(57) 요약서: 본 발명은 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리올 수지, 5 내지 30 중량부의 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지, 1 내지 15 중량부의 알키드 수지 및 5 내지 30 중량부의 멜라민 수지를 포함하는, 자동차 중도용 유성 도료 조성물에 관한 것이다.



WO 2021/246746 A1

명세서

발명의 명칭: 자동차 중도용 유성 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 제조된 도막의 부착성, 재도장성, 내치핑성 및 외관 특성이 우수한 자동차 중도용 유성 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차의 차체는 통상적으로 외관 및 외부 환경으로부터 표면 보호를 위해, 전착 도장, 중도 도장, 베이스 도장 및 클리어 도장을 수행하는 것이 일반적이다. 예를 들어, 차체에 전착 도료를 도장한 후 경화시키고, 중도 도료를 도장하고 경화시킨다. 이후, 중도 코팅층 상에 베이스 코트와 클리어 코트를 연속적으로 도장한 후 경화시키는 것이 보편화된 자동차 도장 시스템이다. 또한, 상술한 바와 같은 자동차 도장 공정은 통상적으로 중도 도장 후 1차 경화하고, 베이스 코트 및 클리어 코트 도장 후 2차 경화하는 3코트2베이크(3C2B) 도장 공법이 보편적이다.
- [3] 그러나, 도장 공정의 설비 투자비, 설비 관리비 및 도장 비용 등의 비용을 절감하고 도료의 친환경성을 향상시키기 위해, 3코트1베이크(3C1B) 도장 공법, 중도 삭제형 도장 공법 등이 제안되었다. 3코트1베이크 도장 공법은 전착, 중도, 베이스 코트 및 클리어 코트로 구성되며, 중도 도료는 도장하지만 중도 도장 이후 1차 경화 없이 웨트 온 웨트(Wet on Wet)로 베이스 코트와 클리어 코트를 도장하는 공법이다. 또한, 중도 삭제형 도장 공법은 전착, 베이스 및 클리어 코트로 구성되며, 중도 도장 자체를 삭제하고 중도의 기능을 베이스 도막에서 구현하는 도장공법이다.
- [4] 이와 관련하여, 일본 공개특허 제1996-290102호(특허문헌 1)에는 수용성 중도 도료의 베이스 수지의 중화가 및 수용성 상도 도료의 베이스 수지의 중화를 조절하여 웨트-온-웨트 방식으로 도장하는 방법이 개시되어 있다. 상기 특허문헌 1의 도장 방법은 베이스 수지의 중화를 조절하여 중도층과 상도층의 층간 반전 또는 혼층 현상을 방지함으로써 도막면의 광택, 선영성을 향상시켰으나, 특허문헌 1과 같은 도료에는 다양한 조용제가 사용되는 것이 일반적이기 때문에 베이스 수지의 중화가 차이만으로 층간의 상호작용을 제어하기는 매우 어렵고, 층간의 상호작용이 없어 혼층이 발생되지 않는다 하더라도 웨트-온-웨트 방식으로 도장하는 경우, 중도 도료 상에 상도 도료가 스며들기 때문에 전착 조도에 따라 제조된 도막의 외관 특성의 차이가 발생할 수 있다.
- [5] 따라서, 제조된 도막의 외관 특성, 부착성, 재도장성, 내치핑성 등이 우수한 자동차 중도용 유성 도료 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 이에, 본 발명은 제조된 도막의 외관 특성, 부착성, 재도장성, 내치핑성 등이 우수한 자동차 중도용 유성 도료 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리올 수지, 5 내지 30 중량부의 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지, 1 내지 15 중량부의 알키드 수지 및 5 내지 30 중량부의 멜라민 수지를 포함하는, 자동차 중도용 유성 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [8] 본 발명에 따른 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 제조된 도막의 외관 특성, 부착성, 재도장성, 내치핑성 등이 우수하다. 이로 인해, 상기 조성물은 3C1B의 도장 시스템에 적용 가능하여 제조원가를 낮출 수 있다.

[9]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [10] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [11] 본 명세서에서 사용된 "중량평균분자량" 및 "수평균분자량"은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법으로 측정할 수 있다.
- [12] 또한, "유리전이온도"는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC)으로 측정할 수 있다.
- [13] "산가" 및 "수산기가"와 같은 작용기가는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정(titration)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [14] 또한, 점도는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 브룩필드(Brookfield) 회전 스피들 방법(25°C, 50rpm)으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [15] 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 의미하고, "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및/또는 "메타크릴레이트"를 의미한다.
- [16]
- [17] 본 발명에 따른 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리올 수지, 5 내지 30 중량부의 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지, 1 내지 15 중량부의 알키드 수지 및 5 내지 30 중량부의 멜라민 수지를 포함한다.
- [18] 폴리에스터 폴리올 수지
- [19] 폴리에스터 폴리올 수지는 이를 포함하는 조성물의 주수지로, 멜라민 수지와 화학적 결합을 통해 제조된 도막의 외관 특성 및 기계적 물성을 형성하는 역할을 한다.

- [20] 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 폴리올 단량체와 카르복실기 함유 단량체와의 축합반응으로 생성되는 폴리머일 수 있다.
- [21] 상기 폴리올 단량체는 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-헥산디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 트리에틸올프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨, 3-메틸펜탄디올 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [22] 또한, 상기 카르복실기 함유 단량체는 예를 들어, 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 석식산 무수물, 이소프탈산, 아젤라산(azelaic acid), 말레산 무수물, 무수 트리멜리트산, 테레프탈산, 푸마르산, 아디프산 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [23] 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 상기 폴리에스터 수지 제조 중 또는 에스테르화 반응 후에 폴리이소시아네이트 화합물로 변성된 것일 수 있다. 이때, 상기 폴리이소시아네이트 화합물은 예를 들어, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 펜타메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 프로필렌 디이소시아네이트, 에틸렌 디이소시아네이트, 2,3-디메틸에틸렌 디이소시아네이트, 1-메틸 트리메틸렌 디이소시아네이트, 1,3-사이클로펜텐 디이소시아네이트, 1,4-사이클로펜텐 디이소시아네이트, 1,2-사이클로펜텐 디이소시아네이트, 1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4-디페닐프로판 디이소시아네이트, 자일렌 디이소시아네이트, 및 1,1,6,6-테트라메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [24] 또한, 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 수산기가(OHV)가 50 내지 200 mgKOH/g, 또는 80 내지 140 mgKOH/g일 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우, 멜라민 수지와와의 가교 밀도가 부족하여 제조된 도막의 내구성 및 내화학성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화 되어 도막이 Brittle하게 되면서 내치평성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [25] 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 산가(AV)가 1 내지 70 mgKOH/g, 또는 1 내지 30 mgKOH/g일 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화 반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 경도와 외관 특성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 친수성이 향상됨에 따라

내수성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [26] 또한, 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 수평균분자량(Mn)이 1,000 내지 10,000 g/mol, 또는 1,000 내지 6,000 g/mol일 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 수평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량 증가에 따른 흐름성이 저하되어 외관 저하 및 도막이 하드해짐에 따라 내치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [27] 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 유리전이온도(Tg)가 -30 내지 30 °C, 또는 -10 내지 10 °C일 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 도료 경화시 분자 유동성이 향상되어, 도료 외관 및 경화성이 향상되어 제조된 도막의 경도와 외관 특성이 우수한 효과가 있다. 또한, 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 탄성이 증가하여 도료의 경도가 저하되고 건조성이 열세하여 외관 특성이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우, 도료의 흐름성 저하로 외관 특성이 저하되고 도막의 탄성이 떨어져 부착성 및 내치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [28] 또한, 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 25°C에서의 점도가 1,000 내지 2,500 cps, 또는 1,070 내지 2,270 cps일 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 점도가 상기 범위 내일 경우, 조성물의 점도가 적절하여 작업성 및 외관 특성이 우수한 효과가 있다. 또한, 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 점도가 너무 낮아 제조된 도막의 미형성으로 도막의 부착성 및 내치핑성이 저하되며, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 작업성이 부족하여 제조된 도막의 외관 특성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.
- [29] 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 80 중량%일 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 고형분 저하로 경화 반응성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도료의 작업성 열세가 발생하여 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [30] 또한, 상기 폴리에스터 폴리올 수지는 5 내지 30 중량부의 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지에 대하여 10 내지 40 중량부, 또는 20 내지 30 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 폴리에스터 폴리올 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 가교밀도가 저하되어 기계적 물성 및 외관이 저하되고 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 과도하게 높아져 작업성 및 건조성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [31]
- [32] 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지
- [33] 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지는 이를 포함하는 조성물로부터 제조된 도막의 외관 특성 및 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다.
- [34] 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지는 공지된 방법에 따라 직접

합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 이때, 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 단량체 및 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체를 포함하는 아크릴 조성물을 중합하여 제조된 것일 수 있다. 다른 예로, 상기 아크릴 조성물은 55 내지 85 중량부 또는 60 내지 75 중량부의 에틸렌성 불포화 단량체 및 15 내지 45 중량부 또는 25 내지 40 중량부의 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체를 포함할 수 있다. 상기 아크릴 조성물 내 에틸렌성 불포화 단량체의 함량이 상기 범위 내일 경우, 외관 개선효과가 미흡하거나, 내후성 및 상용성이 미흡한 문제를 방지하고, 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체의 함량이 상기 범위 내일 경우, 아크릴 수지와 상용성이 미흡한 문제를 방지할 수 있다.

- [35] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 예를 들어, 수산기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬 (메트)아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트 및 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [36] 상기 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체는 예를 들어, 말단을 폴리에스터로 변성시킨 아크릴계 수지일 수 있다. 다른 예로, 상기 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체로는 아크릴 수지를 포함하는 통상적인 마이크로젤 유탕액을 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체는 중량평균분자량(M_w)이 5,000 내지 50,000 g/mol, 또는 10,000 내지 45,000 g/mol이고, 유리전이온도(T_g)가 1 내지 20 °C, 또는 1 내지 10 °C일 수 있다.
- [37] 또한, 상기 아크릴 조성물은 스티렌계 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 스티렌계 단량체는 예를 들어, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로 치환되거나 비치환된 스티렌계 단량체일 수 있으며, 구체적으로, 스티렌 및 α -메틸스티렌 등을 들 수 있다.
- [38] 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 수산기가(OHV)가 10 내지 100 mgKOH/g, 또는 20 내지 90 mgKOH/g일 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우, 가교 밀도가 저하되어 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화되어 도막이 Brittle 되어 탄성이 떨어지고, 조성물의 내수성 및 내후성이 부족해지는 문제가 발생할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 산가(AV)가 1 내지 10 mgKOH/g, 또는 2 내지 9 mgKOH/g일 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 상승하여 작업성이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [40] 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 유리전이온도(T_g)가 30 내지

70 °C, 또는 40 내지 60 °C일 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 도료의 건조속도가 지연되어 외관이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 도막이 Brittle 해지면서 내치평성 및 부착성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[41] 또한, 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 25°C에서의 점도가 1 내지 50 cps, 또는 10 내지 30 cps일 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 점도가 상기 범위 내일 경우, 도료 제조시 조성물의 작업성을 향상시켜 외관 특성이 우수한 효과가 있다. 또한, 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 점도가 너무 낮아 도막의 미형성으로 도막의 부착성 및 내치평성이 저하되는 문제가 발생하며, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 작업성이 열세하여 제조된 도막의 외관 특성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.

[42] 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 20 내지 50 중량%, 또는 30 내지 50 중량%인 마이크로젤 유탕액일 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 마이크로젤 제조가 어려워 도료의 생산성이 낮아지는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도료의 고형분 함량이 높아 조성물의 작업성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.

[43] 또한, 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 평균 입경이 50 내지 500 nm, 또는 100 내지 300 nm인 마이크로젤 유탕액일 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 평균 입경이 상기 범위 미만인 경우, 수지의 입자 크기가 작아짐에 따라 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 입자 크기가 커짐에 따라 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[44] 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리올 수지에 대하여 5 내지 30 중량부, 또는 10 내지 20 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 함량이 상기 범위 내인 경우, 도막의 광택 및 외관 특성이 우수한 효과가 있다. 또한, 상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 건조성이 저하되어 도료 외관 및 작업성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 건조가 빨리 진행되어 도막 외관 및 내치평성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[45]

[46] 알키드 수지

[47] 알키드 수지는 제조된 도막의 외관 특성 및 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다.

[48] 상기 알키드 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 알키드 수지는 다가 알코올,

염기산 및 지방산을 반응시켜 제조된 것일 수 있다. 이때, 상기 알키드 수지는 10 내지 40 중량부 또는 20 내지 35 중량부의 다가 알코올, 15 내지 45 중량부 또는 25 내지 35 중량부의 염기산, 및 3 내지 25 중량부 또는 5 내지 20 중량부의 지방산을 반응시켜 제조된 것일 수 있다.

- [49] 상기 다가 알코올은 예를 들어, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올에탄, 사이클로헥산디메탄올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-헥산디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 트리에틸올프로판, 글리세린, 펜타에리스리톨, 3-메틸펜탄디올 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [50] 상기 염기산은 예를 들어, 아디프산, 프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 석식산 무수물, 이소프탈산, 아젤라산(azelaic acid), 말레산 무수물, 무수 트리멜리트산, 테레프탈산, 푸마르산 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [51] 상기 지방산은 예를 들어, 코코넛, 리시너스(ricinus), 오동나무(tung), 올리브(olive), 대두, 면실, 사플라워(safflower), 디히드레이트 카본(DCO) 등의 식물성 오일의 지방산; 돈유, 우지, 트레인(trane), 탈오일 지방산(tofa) 등의 합성 지방산;을 들 수 있다.
- [52] 상기 알키드 수지는 수산기가(OHV)가 20 내지 150 mgKOH/g, 또는 60 내지 120 mgKOH/g일 수 있다. 상기 알키드 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우, 경화성 저하에 따른 내화학성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 수지 분자량 저하로 제조된 도막의 기계적 물성 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [53] 또한, 상기 알키드 수지는 산가(AV)가 0.1 내지 70 mgKOH/g, 또는 1 내지 20 mgKOH/g일 수 있다. 상기 알키드 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 수지의 외관 특성이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도막의 내수성이 저하될 수 있다.
- [54] 상기 알키드 수지는 수평균분자량(Mn)이 1,000 내지 10,000 g/mol, 또는 1,000 내지 5,000 g/mol일 수 있다. 상기 알키드 수지의 수평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [55] 또한, 상기 알키드 수지는 유리전이온도(Tg)가 -50 내지 30 °C, 또는 -10 내지 10 °C일 수 있다. 상기 알키드 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 건조속도 지연되어 외관이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 도막이 하드(hard)해져 내치평성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [56] 상기 알키드 수지는 25°C에서의 점도가 500 내지 5,500 cps, 또는 1,000 내지 5,000 cps일 수 있다. 상기 알키드 수지의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 기계적

물성이 저하되는 문제가 발생하며, 상기 범위 초과인 경우, 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [57] 또한, 상기 알키드 수지는 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리오올 수지에 대하여 1 내지 15 중량부, 또는 2 내지 10 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 알키드 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 반응성이 저하되어 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생하며, 상기 범위 초과인 경우, 반응성이 빨라져서 경화 속도의 차이로 인하여 제조된 도막의 외관 및 내후성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[58]

[59] 멜라민 수지

- [60] 멜라민 수지는 이를 포함하는 조성물 내 성분들과 반응하여 조성물을 경화시키는 경화제 역할을 한다.

- [61] 상기 멜라민 수지는 통상적으로 도료에 사용되는 경화제라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어, 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민 등을 들 수 있다.

- [62] 또한, 상기 멜라민 수지는 중량평균분자량(Mw)가 500 내지 3,000 g/mol, 또는 700 내지 2,800 g/mol일 수 있다. 멜라민 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 가교밀도를 향상시켜 제조된 도막의 부착성 및 경도를 향상시키는 효과가 있다. 또한, 멜라민 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 내화학성이 저하되는 문제가 발생하며, 상기 범위 초과인 경우, 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [63] 상기 멜라민 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 40 내지 70 중량%, 또는 50 내지 60 중량%일 수 있다. 멜라민 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내인 경우, 저온 경화성을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 멜라민 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 도료 작업성 저하 및 고형분 저하되는 문제가 발생하며, 상기 범위 초과인 경우, 도료 제조상 작업성 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [64] 또한, 상기 멜라민 수지의 시판품으로는 예를 들어, CYTEC사의 CYMEL-325, CYMEL-303, CYMEL-1161 및 CYMEL-1168, 및 BASF사의 LUWIPAL 012 및 LUWIPAL 072 등이 있다.

- [65] 상기 멜라민 수지는 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리오올 수지에 대하여 5 내지 30 중량부, 또는 10 내지 20 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 멜라민 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 가교 밀도를 향상시켜 제조된 도막의 부착성, 내수성 및 경도를 향상시키는 효과가 있다. 또한, 멜라민 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 경화성이 저하되어 제조된 도막의 기계적 물성 및 내화학성이 저하되는 문제가 발생하며, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 경화성 과다로 인해 도막이 Brittle해짐에 따라 부착성 저하 및 내치평성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[66]

[67] 상기 조성물은 유기 용제, 조색제 및 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[68] 유기 용제

[69] 상기 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 유기 용제를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 유기 용제는 조성물의 점도를 조절하여 조성물의 작업성을 향상시키는 역할을 한다.

[70] 상기 유기 용제는 예를 들어, 톨루엔 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤 및 에틸프로필케톤 등의 케톤계 용제; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PMA), 1-메톡시-2-프로필 아세테이트 및 에틸에톡시프로피오네이트 등의 에스테르계 용제; 및 2-에틸헥산올, 이소부탄올, n-부탄올, 프로판올 및 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올계 용제;를 들 수 있다.

[71] 또한, 상기 유기 용제는 조성물에 포함되는 수지의 특성이나 휘발 속도에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 방향족 탄화수소계 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등을 들 수 있다.

[72] 상기 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리오 수지에 대하여 5 내지 50 중량부, 또는 15 내지 35 중량부의 유기 용제를 포함할 수 있다. 조성물 내의 유기 용제 함량이 상기 범위 내일 경우, 도장 작업성을 향상시키는 효과가 있다. 조성물 내의 유기 용제 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물 내 고형분의 함량이 높아 조성물의 작업성이 부족하고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도료의 고형분 함량이 낮아 제조된 도막의 외관 및 부착성이 부족한 문제가 발생할 수 있다.

[73]

[74] 조색제

[75] 상기 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 조색제를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 조색제는 제조된 도막에 색상을 부여하는 역할을 한다.

[76] 상기 조색제는 통상적으로 도료 조성물에 사용되는 안료라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어, 무기 안료 및 유기 안료 등을 사용할 수 있다. 다른 예로, 상기 안료는 이산화티탄, 카본 블랙, 산화아연, 군청, 적산화철과 같은 금속 산화물; 리토폰, 납, 카드뮴, 철, 코발트, 알루미늄의 황화물 및 이의 염산염 또는 유산염; 아조계 안료; 및 구리 프탈로시아닌 안료 등을 들 수 있다.

[77] 상기 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리오 수지에 대하여 10 내지 30 중량부, 또는 15 내지 25 중량부의 조색제를 포함할 수 있다. 상기 도료 조성물 내의 조색제 함량이 상기 범위 미만인 경우, 제조된 막의 은폐력이 부족한 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 안정성이 저하되거나 안료의 분산성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[78]

[79] 첨가제

[80] 상기 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 경화 촉매, 표면 조정제, 광안정제, 내후성 향상제, 외관 조절제, 소포제, 레벨링제 및 분산제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[81] 상기 첨가제는 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리올 수지에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 또는 0.5 내지 5 중량부의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다.

[82]

[83] 상기 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 25°C에서의 포드컵 4호를 기준으로 점도가 10 내지 60 초, 또는 15 내지 50 초이고, 고형분 함량이 조성물 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량%, 또는 40 내지 60 중량%일 수 있다.

[84] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 자동차 중도용 유성 도료 조성물은 제조된 도막의 외관 특성, 부착성, 재도장성, 내치핑성 등이 우수하여, 자동차 부품 및 차체 도장용 도료로 적합하다. 또한, 상기 조성물은 3C1B의 도장 시스템에 적용 가능하여 제조원가를 낮춤으로써 경제성이 높다.

[85]

발명의 실시를 위한 형태

[86] 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.

[87] **[실시예]**[88] **합성예 1. 폴리에스터 폴리올 수지-1의 제조**

[89] 온도계, 교반 장치, 콘덴서, 충전 칼럼, 및 분리관이 설치된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 249중량부, 트리메틸올프로판 92중량부, 및 헥사하이드로프탈산 무수물 411중량부를 투입하고 질소 분위기 하에서 180°C까지 승온하고 1시간 유지하였다. 이후 230°C까지 3시간에 걸쳐 승온하면서 축합수를 제거하고, 자일렌 23중량부를 투입하고 환류 반응한 후 130°C로 냉각하고 부틸아세테이트 274중량부를 첨가하여 희석하여 폴리에스터 폴리올 수지-1을 제조하였다.

[90] 제조된 폴리에스터 폴리올 수지-1은 수산기가(OHV)가 120mgKOH/g이고, 산가(AV)가 10mgKOH/g이며, 고형분 함량(NV)이 70중량%이고, 25°C에서의 점도가 2,050cps이고, 수평균분자량(Mn)이 1,800g/mol이고, 유리전이온도(Tg)가 5°C였다.

[91]

[92] **합성예 2. 폴리에스터 폴리올 수지-2의 제조**

[93] 단량체로 네오펜틸글리콜 255중량부, 트리메틸올프로판 94중량부, 헥사하이드로프탈산 무수물 298중량부, 및 아디프산 117중량부를 사용하고,

유기 용제로 자일렌 19중량부 및 부틸아세테이트 280중량부를 사용한 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 폴리올 수지-2를 제조하였다.

- [94] 제조된 폴리에스터 폴리올 수지-2는 수산기가(OHV)가 130mgKOH/g이고, 산가(AV)가 10mgKOH/g이며, 고형분 함량(NV)이 68중량%이고, 25°C에서의 점도가 1,090cps이고, 수평균분자량(Mn)이 1,800g/mol이고, 유리전이온도(Tg)가 12°C였다.

[95]

[96] **합성예 3. 폴리에스터 폴리올 수지-3의 제조**

- [97] 온도계, 교반장치, 콘덴서, 충전칼럼 및 분리관을 구비한 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 241중량부, 트리메틸올프로판 89중량부, 및 헥사하이드로프탈산 무수물 387중량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서 180°C까지 승온하여 1시간 유지하였다. 이후 230°C까지 3시간에 걸쳐 승온하면서 축합수를 제거하고, 자일렌 22중량부를 투입하고 환류 반응한 후 170°C로 냉각하고 무수 트리멜리트산(trimethylic anhydride) 31중량부를 투입하고 30분 동안 유지하였다. 이후 130°C로 냉각하고 부틸아세테이트 280중량부로 희석하여 폴리에스터 폴리올 수지-3을 제조하였다.

- [98] 제조된 폴리에스터 폴리올 수지-3은 수산기가(OHV)가 120mgKOH/g이고, 산가(AV)가 35mgKOH/g이며, 고형분 함량(NV)이 70중량%이고, 25°C에서의 점도가 1,680cps이고, 수평균분자량(Mn)이 1,300g/mol이고, 유리전이온도(Tg)가 -10°C였다.

[99]

[100] **합성예 4. 폴리에스터 폴리올 수지-4의 제조**

- [101] 단량체로 네오펜틸글리콜 240중량부, 트리메틸올프로판 88중량부, 및 헥사하이드로프탈산 무수물 421중량부를 사용하고, 유기 용제로 자일렌 22중량부 및 부틸아세테이트 280중량부를 사용한 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 폴리올 수지-4를 제조하였다.

- [102] 제조된 폴리에스터 폴리올 수지-4는 수산기가(OHV)가 78mgKOH/g이고, 산가(AV)가 11mgKOH/g이며, 고형분 함량(NV)이 72중량%이고, 25°C에서의 점도가 2,200cps이고, 수평균분자량(Mn)이 2,000g/mol이고, 유리전이온도(Tg)가 5°C였다.

[103]

[104] **합성예 5. 폴리에스터 폴리올 수지-5의 제조**

- [105] 단량체로 네오펜틸글리콜 256중량부, 트리메틸올프로판 94 중량부, 및 헥사하이드로프탈산 무수물 396 중량부를 사용하고, 유기 용제로 자일렌 22중량부 및 부틸아세테이트 280중량부를 사용한 것을 제외하고는 합성에 1과 동일한 방법으로 폴리에스터 폴리올 수지-5를 제조하였다.

- [106] 제조된 폴리에스터 폴리올 수지-5는 수산기가(OHV)가 150mgKOH/g이고,

산가(AV)가 10mgKOH/g이며, 고형분 함량(NV)이 70중량%이고, 25°C에서의 점도가 1,020cps이고, 수평균분자량(Mn)이 1,500g/mol이고, 유리전이온도(Tg)가 5°C였다.

[107]

[108] **합성예 6. 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 제조**

[109] 6-1: 폴리에스터 단량체의 제조

[110] 교반기, 온도계, 적하조, 질소투입관 및 환류 응축기가 부착된 1,000ml 플라스크에 12-히드록시스테아릭산 400중량부 및 톨루엔 100중량부를 사입하고 70°C로 승온하였다. 이후 메탄설폰산 0.1중량부를 투입하고 160°C로 승온한 후 4시간 유지한 후 100°C로 냉각하였다. 이후 글리시딜메타크릴레이트 50중량부를 사입하고 5시간 유지하고 헵탄 300중량부로 희석하여 고형분 50중량%의 폴리에스터 단량체를 제조하였다.

[111]

[112] 6-2: 폴리에스터 변성 아크릴계 단량체의 제조

[113] 온도계 및 냉각기가 구비된 4구 플라스크에 자일렌 1666중량부를 넣고 질소 분위기하에서 100°C까지 승온한 후 스티렌 400중량부, 메틸메타크릴레이트 570중량부, 부틸아크릴레이트 900중량부, 하이드록시에틸아크릴레이트 500중량부, 합성예 6-1에서 제조된 폴리에스터 단량체 130중량부, 및 2,2'-아조비스(2-메틸부틸로니트릴) 30중량부를 투입하고 반응시켜, 고형분 60.8중량%이고 중량평균분자량(Mw)이 13,100g/mol이며 유리전이온도(Tg)가 2.5°C인 폴리에스터 변성 아크릴 단량체를 제조하였다.

[114]

[115] 6-3: 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지의 제조

[116] 응축기, 온도계 및 교반기가 부착되고 가지가 4개 달린 플라스크에 이온수 600중량부, 유화제 12.35중량부를 넣고 80°C로 승온하고, 이온수 209중량부, 유화제 2.7중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 123중량부, 히드록시프로필메타크릴레이트(HPMA) 39중량부, 및 1,6-헥산디올디아크릴레이트(1,6-HDDA) 74중량부를 3시간에 걸쳐 적하하였다. 이후 이온수 90중량부, 암모늄퍼설페이트(APS) 2중량부를 3시간 동안 적하하고 1시간 동안 유지시켜 마이크로젤 유탁액을 제조하였다. 이때, 상기 유화제로는 Aerosol@MA-80을 사용하였다.

[117] 제조된 마이크로젤 유탁액에 n-부탄올(n-BUOH) 200중량부, 및 KOCOSOL#100 100중량부를 넣어 물층과 수지층을 분리시켰다. 분리된 수지층인 마이크로젤 유탁액에 폴리에스터 변성 아크릴 단량체 110중량부, 및 n-BUOH 110중량부를 넣고 유탁액에 잔존하는 물을 회수하여 마이크로젤 수지액인 아크릴 수지를 제조하였다. 제조된 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지는 고형분 함량이 40중량%이고, 25°C에서의 점도가 20cps이고, 수산기가(OHV)가 61mgKOH/g이며, 산가(AV)가 8mgKOH/g이고, 유리전이온도(Tg)가 43°C였다.

[118]

[119] **합성예 7. 아크릴 수지의 제조**

[120] 톨루엔 550중량부를 4구 플라스크에 넣고 메틸메타크릴레이트 200중량부, 부틸메타크릴레이트 250중량부, 히드록시에틸아크릴레이트 5중량부, 아크릴산 10중량부를 혼합하여 개시제 벤조일 펄옥사이드 10중량부를 혼합하여 환류 온도에서 3시간에 걸쳐 균일하게 적하하고 2시간 동안 반응시킨 후, 벤조일 펄옥사이드 1중량부를 톨루엔 10중량부와 혼합하여 적하시킨 후 3시간 더 반응한 후 반응을 종결시켰다.

[121] 제조된 아크릴 수지는 고형분 함량이 50.4중량%, 25°C에서의 점도가 320cps이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 25,000g/mol, 수산기가(OHV)가 9.5mgKOH/g, 산가(AV)가 12.5mgKOH/g이고, 유리전이온도(Tg) 42°C였다.

[122]

[123] **합성예 8. 알키드 수지-1의 제조**

[124] 온도계, 교반 장치, 콘덴서, 충전 칼럼 및 분리관이 구비된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 117중량부, 트리메틸올프로판 157중량부, 프탈산 무수물 224중량부, 아디프산 82중량부, 및 지방산으로 KRATON사의 SYLFAT FA2 67중량부와 코코넛오일의 지방산 67중량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서 220°C까지 5시간에 걸쳐 승온하고 1시간 동안 반응시켰다. 이후 산가가 30mgKOH/g이 되면 160°C로 냉각하고 자일렌 21중량부를 투입한 후 환류 반응시켰다. 이후 산가가 5mgKOH/g이 되면 실온으로 냉각하고 KOCOSOL-100 320중량부를 투입하여 희석하여 알키드 수지-1을 제조하였다.

[125] 제조된 알키드 수지-1은 수산기가 98mgKOH/g, 산가가 5mgKOH/g, 고형분 함량이 65중량%, 25°C에서의 점도가 4,630cps, 수평균분자량이 2,850 g/mol, 유리전이온도가 5 °C이었다.

[126]

[127] **합성예 9. 알키드 수지-2의 제조**

[128] 온도계, 교반 장치, 콘덴서, 충전 칼럼 및 분리관이 구비된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 105중량부, 트리메틸올프로판 148중량부, 프탈산 무수물 224중량부, 아디프산 82중량부, 및 지방산으로 KRATON사의 SYLFAT FA2 67중량부와 코코넛오일의 지방산 67중량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서 220°C까지 5시간에 걸쳐 승온하고 1시간 동안 반응시켰다. 이후 산가가 30mgKOH/g이 되면 160°C로 냉각하고 자일렌 21중량부를 투입한 후 환류 반응시켰다. 이후 산가가 5mgKOH/g이 되면 실온으로 냉각하고 KOCOSOL-100 320중량부를 투입하여 희석하여 알키드 수지-2를 제조하였다.

[129] 제조된 알키드 수지-2는 수산기가 58mgKOH/g, 산가가 5mgKOH/g, 고형분 함량이 65중량%, 25°C에서의 점도가 4,320cps, 수평균분자량이 2,820 g/mol, 유리전이온도가 5 °C이었다.

[130]

[131] 합성예 10. 알키드 수지-3의 제조

[132] 온도계, 교반 장치, 콘덴서, 충전 칼럼 및 분리관이 구비된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 117중량부, 트리메틸올프로판 157중량부, 프탈산 무수물 232중량부, 아디프산 89중량부, 및 지방산으로 KRATON사의 SYLFAT FA2 69중량부와 코코넛오일의 지방산 69중량부를 투입하고, 질소 분위기 하에서 220°C까지 5시간에 걸쳐 승온하고 1시간 동안 반응시켰다. 이후 산가가 30mgKOH/g이 되면 160°C로 냉각하고 자일렌 21중량부를 투입한 후 환류 반응시켰다. 이후 산가가 22mgKOH/g이 되면 실온으로 냉각하고 KOCOSOL-100 320중량부를 투입하여 희석하여 알키드 수지-3을 제조하였다.

[133] 제조된 알키드 수지-3은 수산기가가 98mgKOH/g, 산가가 22mgKOH/g, 고형분 함량이 65중량%, 25°C에서의 점도가 4,450cps, 수평균분자량이 2,750 g/mol, 유리전이온도가 5 °C이었다.

[134]

[135] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 10. 유성 도료 조성물의 제조

[136] 표 1 내지 3에 기재된 바와 같은 조성(중량부)으로 성분들을 1,500rpm으로 20분 교반 혼합하여 유성 도료 조성물을 제조하였다.

[137] [표1]

(중량부)	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8
폴리에스터 폴리올 수지-1	25	30	15	34	-	-	-	-
폴리에스터 폴리올 수지-2	-	-	-	-	25	-	-	-
폴리에스터 폴리올 수지-3	-	-	-	-	-	25	-	-
폴리에스터 폴리올 수지-4	-	-	-	-	-	-	25	-
폴리에스터 폴리올 수지-5	-	-	-	-	-	-	-	25
폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지(합성예 6)	15	10	15	10	15	15	15	15
알키드 수지-1	5	2	10	2	5	5	5	5
멜라민 수지	15	13	15	10	15	15	15	15
경화 촉매	1	1	1	1	1	1	1	1
조색제	20	20	20	20	20	20	20	20
n-부틸아세테이트	7	8	8	8	7	7	7	7
프로필렌글리콜메틸 에테르아세테이트	6	8	8	7	6	6	6	6
자일렌	3	4	4	4	3	3	3	3
KOKOSOL#100	3	4	4	4	3	3	3	3
총합	100	100	100	100	100	100	100	100

[138]

[139] [표2]

(중량부)	실시 예 9	실시예 10	실시 예 11	실시 예 12	실시 예 13	실시 예 14	비교 예 1	비교 예 2
폴리에스터 폴리올 수지-1	25	20	30	20	25	25	-	30
폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지(합성예 6)	7	25	10	10	15	15	30	-
알키드 수지-1	10	5	1	13	-	-	15	10
알키드 수지-2	-	-	-	-	5	-	-	-
알키드 수지-3	-	-	-	-	-	5	-	-
멜라민 수지	18	10	19	17	15	15	15	20
경화 촉매	1	1	1	1	1	1	1	1
조색제	20	20	20	20	20	20	20	20
n-부틸아세테이트	7	7	7	7	7	7	7	7
프로필렌글리콜메 틸에테르아세테이 트	6	6	6	6	6	6	6	6
자일렌	3	3	3	3	3	3	3	3
KOKOSOL#100	3	3	3	3	3	3	3	3
총합	100	100	100	100	100	100	100	100

[140]

[141] [표3]

(중량부)	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	비교 예 7	비교 예 8	비교 예 9	비교 예 10
폴리에스터 폴리올 수지-1	30	5	42	30	20	30	15	25
폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지(합성예 6)	15	20	10	3	35	10	10	-
아크릴 수지(합성예 7)	-	-	-	-	-	-	-	15
알키드 수지-1	-	10	2	7	2	0.5	20	5
멜라민 수지	15	20	10	15	10	14.5	10	15
경화 촉매	1	1	1	1	1	1	1	1
조색제	20	20	20	20	20	20	20	20
n-부틸아세테이트	7	8	5	8	4	8	8	7
프로필렌글리콜메틸에 테르아세테이트	6	8	5	8	3	8	8	6
자일렌	3	4	2	4	2	4	4	3
KOKOSOL#100	3	4	3	4	3	4	4	3
총합	100	100	100	100	100	100	100	100

[142]

[143] 이하, 비교예 및 실시예에서 사용한 각 성분들의 제조사 및 제품명 등은 표 4에 나타냈다.

[144] [표4]

성분	비교
멜라민 수지	제조사: CYTEC사, 제품명: CYMEL-325
경화 촉매	2-아미노-2-메틸-1-프로판올(2-amino-2 methyl-1-propanol)
조색제	제조사: KCC, 제품명: YF4208B

[145]

[146] 시험예: 제조된 도막의 특성 평가

[147] 전착 도장된 시편 상에 실시예 및 비교예의 유성 도료 조성물을 핸드건을 이용하여 노즐 입구와 시편의 거리를 30cm 범위 내로 일정하게 유지하면서 수평으로 40~50cm/sec 속도로 움직이며 도장하여 중도 도막(건조 도막두께: 35 μ m)을 도막하였다. 이때, 핸드건의 노즐 구경은 1.5mm이고, 공기압은

4.5kgf/cm² 내외로 일정 유지하였다.

- [148] 이후 10분 동안 상온 건조하고, 베이스 도료(제조사: KCC, 제품명: WT3062, 건조 도막두께: 15 μ m) 및 클리어 도료(제조사: KCC, 제품명: TT6830, 건조 도막두께: 40 μ m)를 도장하고, 140°C에서 25분 동안 건조 및 경화시켜 최종 도막을 제조하였다. 이후 최종 도막의 물성들을 하기와 같은 방법으로 측정하여 그 결과를 표 5에 나타냈다.

[149] (1) 영상 선명도

- [150] 제조된 최종 도막을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 이용하여 광택(LU), 선명도(SH) 및 오렌지필(OP)을 측정하였으며, 측정된 물성을 이용하여 종합 외관 평가 수치(CF)을 하기 수학적 식 1로 계산하였다.

[151] [수학적 식 1]

[152]
$$CF = LU \times 0.15 + SH \times 0.35 + OP \times 0.5$$

- [153] 이때, CF는 수평 및 수직으로 측정 및 계산하였다.

[154] (2) 경도

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

[156] (3) 부착성

- [157] 최종 도막에 칼날로 가로 및 세로 각각 100개의 정사각형(가로 2mm X 세로 2mm)으로 긁고 테이프를 사용하여 정사각형을 떼어낸 후 남아있는 정사각형의 개수를 측정하여 부착성을 평가하였다.

- [158] 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 나타냈다.

[159] (4) 내치핑성

- [160] 크기 150mmX70mm의 도장 시편을 -20±3°C에 3시간 동안 방치한 후 내치핑 시험기(제조사: 그레브로메타, 모델명: SAE J 400)를 이용하여 내치핑성을 측정하였다.

- [161] 구체적으로, 도장 시편 상에 4±0.2Kgf/cm²의 압력으로 50g의 치핑 스톤(직경: 4mm)을 45°의 각도로 분사하였다. 이후 시편을 꺼내 셀로판 점착 테이프로 도막에 남아있는 박리된 도막 등의 이물질 제거하였다.

- [162] 이때, 최종 도막의 손상부위가 1mm 이하일 경우 우수(◎), 1mm 초과 2mm 이하일 경우 양호(○), 2mm 초과 3mm 이하일 경우 보통(△), 3mm 초과일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[163]

[164] [표5]

	CF(수평)	CF(수직)	경도	부착성	내치평성
실시예 1	64	55	HB	M-1	⊙
실시예 2	64	54	HB	M-1	⊙
실시예 3	63	52	HB	M-1	⊙
실시예 4	62	52	HB	M-1	⊙
실시예 5	62	54	HB	M-2	⊙
실시예 6	61	51	B	M-1	⊙
실시예 7	62	52	HB	M-1	○
실시예 8	62	51	HB	M-2	○
실시예 9	61	52	HB	M-1	⊙
실시예 10	61	50	HB	M-1	⊙
실시예 11	60	50	HB	M-1	⊙
실시예 12	60	51	HB	M-1	⊙
실시예 13	62	52	HB	M-1	○
실시예 14	60	50	HB	M-2	⊙
비교예 1	51	42	B	M-3	X
비교예 2	60	49	2B	M-2	○
비교예 3	58	46	B	M-1	X
비교예 4	48	44	2B	M-3	X
비교예 5	56	52	B	M-2	△
비교예 6	54	52	B	M-2	X
비교예 7	50	42	B	M-2	X
비교예 8	59	46	B	M-1	X
비교예 9	58	46	B	M-2	X
비교예 10	59	51	B	M-2	△

[165]

[166] 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 14의 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 경도, 부착성 및 내치평성이 우수했다.

[167] 반면, 폴리에스터 폴리올 수지를 포함하지 않은 비교예 1의 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 부착성 및 내치평성이 불량하였다.

- [168] 또한, 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지를 포함하지 않는 비교예 2의 조성물로부터 제조된 도막은 경도가 불량하였다.
- [169] 나아가, 알키드 수지를 포함하지 않는 비교예 3의 조성물로부터 제조된 도막도 내치핑성이 불량하였다.
- [170] 또한, 폴리에스터 폴리올 수지의 함량이 소량인 비교예 4는 경도, 부착성 및 내치핑성이 부족하고, 과량인 비교예 5는 내치핑성이 부족했다.
- [171] 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지의 함량이 소량인 비교예 6 및 과량인 비교예 7은 내치핑성이 낮았다.
- [172] 나아가, 알키드 수지의 함량이 소량인 비교예 8 및 과량인 비교예 9도 내치핑성이 매우 낮았다.
- [173] 또한, 미변성된 아크릴 수지를 포함하는 비교예 10은 내치핑성이 매우 불량하였다.

청구범위

- [청구항 1] 10 내지 40 중량부의 폴리에스터 폴리오올 수지, 5 내지 30 중량부의 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지, 1 내지 15 중량부의 알키드 수지 및 5 내지 30 중량부의 멜라민 수지를 포함하는, 자동차 중도용 유성 도료 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에스터 폴리오올 수지는 수산기가가 50 내지 200 mgKOH/g이고, 산가가 1 내지 70 mgKOH/g이며, 수평균분자량이 1,000 내지 10,000 g/mol이고, 유리전이온도가 -30 내지 30 °C이며, 25°C에서의 점도가 1,000 내지 2,500 cps인, 자동차 중도용 유성 도료 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로겔 수지는 수산기가가 10 내지 100 mgKOH/g이고, 산가가 1 내지 10 mgKOH/g이며, 유리전이온도가 30 내지 70 °C이고, 25°C에서의 점도가 1 내지 50 cps인, 자동차 중도용 유성 도료 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 알키드 수지는 수산기가가 20 내지 150 mgKOH/g이고, 산가가 0.1 내지 70 mgKOH/g이며, 수평균분자량이 1,000 내지 10,000 g/mol이고, 유리전이온도가 -50 내지 30 °C인, 자동차 중도용 유성 도료 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 알키드 수지는 다가 알코올, 염기산 및 지방산을 반응시켜 제조된, 자동차 중도용 유성 도료 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 조성물은 유기 용제, 조색제 및 첨가제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가로 포함하는, 자동차 중도용 유성 도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/006774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 167/00(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 67/08(2006.01)i; C08L 79/04(2006.01)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 167/00(2006.01); B05D 1/36(2006.01); B05D 5/00(2006.01); C09D 123/08(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 4/00(2006.01); C09D 7/40(2018.01)

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: 폴리에스터 폴리올 수지(polyester polyol resin), 폴리에스터 변성 아크릴 마이 크로겔 수지(polyester modified acrylic microgel resin), 알키드 수지(alkyd resin), 멜라민 수지(melamine resin), 자동차 도료(car paint)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-231454 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 02 September 1998 (1998-09-02) See paragraph [0002]; and claims 1-3, 5 and 7.	1-6
A	KR 10-2006-0078976 A (KCC CORPORATION) 05 July 2006 (2006-07-05) See claims 1 and 6.	1-6
A	KR 10-2020-0018979 A (KCC CORPORATION) 21 February 2020 (2020-02-21) See entire document.	1-6
A	KR 10-2009-0004604 A (NIPPON PAINT HOLDINGS CO., LTD.) 12 January 2009 (2009-01-12) See entire document.	1-6
A	KR 10-1277446 B1 (NOROO HOLDINGS CO., LTD.) 05 July 2013 (2013-07-05) See entire document.	1-6



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

27 August 2021

Date of mailing of the international search report

27 August 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/006774

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	10-231454	A	02 September 1998	None			
KR	10-2006-0078976	A	05 July 2006	KR	10-1053840	B1	03 August 2011
KR	10-2020-0018979	A	21 February 2020	None			
KR	10-2009-0004604	A	12 January 2009	JP	2009-006292	A	15 January 2009
				JP	2009-006293	A	15 January 2009
				US	2009-0004398	A1	01 January 2009
KR	10-1277446	B1	05 July 2013	CN	103183997	A	03 July 2013
				CN	103183997	B	20 April 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 167/00(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 67/08(2006.01)i; C08L 79/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 167/00(2006.01); B05D 1/36(2006.01); B05D 5/00(2006.01); C09D 123/08(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 4/00(2006.01); C09D 7/40(2018.01) 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: 폴리에스터 폴리올 수지(polyester polyol resin), 폴리에스터 변성 아크릴 마이크로젤 수지(polyester modified acrylic microgel resin), 알키드 수지(alkyd resin), 멜라민 수지(melamine resin), 자동차 도료(car paint)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 10-231454 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 1998.09.02 단락 [0002]; 및 청구항 1-3, 5, 7 참조.	1-6
A	KR 10-2006-0078976 A (주식회사 케이씨씨) 2006.07.05 청구항 1, 6 참조.	1-6
A	KR 10-2020-0018979 A (주식회사 케이씨씨) 2020.02.21 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-2009-0004604 A (닛본 페인트 가부시끼가이샤) 2009.01.12 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-1277446 B1 (주식회사 노루홀딩스) 2013.07.05 전체 문헌 참조.	1-6
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년08월27일(27.08.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년08월27일(27.08.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2021/006774

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-231454 A	1998/09/02	없음	
KR 10-2006-0078976 A	2006/07/05	KR 10-1053840 B1	2011/08/03
KR 10-2020-0018979 A	2020/02/21	없음	
KR 10-2009-0004604 A	2009/01/12	JP 2009-006292 A	2009/01/15
		JP 2009-006293 A	2009/01/15
		US 2009-0004398 A1	2009/01/01
KR 10-1277446 B1	2013/07/05	CN 103183997 A	2013/07/03
		CN 103183997 B	2016/04/20