(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 6 월 3 일 (03.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/107428 A1

(51) 국제특허분류:
C09J 163/00 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
C09D 5/03 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/015107

(22) 국제출원일: 2020 년 11 월 2 일 (02.11.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0157225 2019 년 11 월 29 일 (29.11.2019) KR
10-2020-0132383 2020 년 10 월 14 일 (14.10.2020) KR

(71) 출원인: 국도화학 주식회사 (**KUKDO CHEMICAL CO., LTD.**) [KR/KR]; 08588 서울시 금천구 가산디지털 2로 61 (가산동), Seoul (KR).

(72) 발명자: 김주한 (**KIM, Joo-han**); 08588 서울시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동), Seoul (KR). 구솔아 (**GU, Sol-a**); 08588 서울시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동), Seoul (KR).

(74) 대리인: 이인식 (**LEE, In-sik**); 07236 서울시 영등포구 국회대로 750 (여의도동, 금산빌딩 608호), 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, 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 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).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2021/107428 A1

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING ULTRA-LOW-TEMPERATURE, FAST-CURABLE EPOXY RESIN, AND POWDER COATING COMPOSITION COMPRISING RESIN MANUFACTURED THEREBY

(54) **발명의 명칭:** 초저온 속경화성 에폭시 수지의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수지를 포함하는 분체도료용 조성물

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for manufacturing an ultra-low-temperature, fast-curable epoxy resin and a powder coating composition comprising a resin manufactured thereby and, specifically, to a method for manufacturing an ultra-low-temperature, fast-curable epoxy resin and a powder coating composition comprising a resin manufactured thereby, wherein the epoxy resin is curable in conditions of 110-130 °C/10 min and thus can be used even in a material, of which the temperature is difficult to raise or which is sensitive to heat.

(57) **요약서:** 본 발명은 초저온 속경화형 에폭시 수지의 제조 방법과 이에 의해 제조된 수지를 포함하는 분체도료용 조성물에 관한 것으로, 구체적으로는 110-130℃/10분 조건에서 경화 될 수 있어 승온이 어렵거나 열에 민감한 소재에서도 사용할 수 있는 초저온 속경화형 에폭시 수지의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 수지를 포함하는 분체도료용 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 초저온 속경화성 에폭시 수지의 제조방법 및 이에 의해 제조된 수지를 포함하는 분체도료용 조성물

기술분야

[1] 본 발명은 초저온 속경화성 에폭시 수지 제조 방법과 이에 의해 제조된 수지를 포함하는 분체도료용 조성물에 관한 것으로, 구체적으로는 초저온에서 빠르게(110℃~130℃/10분) 경화 되더라도 원하는 물성을 얻을 수 있는 초저온 속경화형 에폭시 수지의 제조 방법과 이에 의해 제조된 수지를 포함하는 분체도료용 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[2] 분체 도료는 분말 형태의 코팅 형성용 조성물을 유기용매 또는 물과 같은 휘발성 분산매를 사용하지 않고 피도장물의 표면에 도포한 후 가열용융시키는 방법으로 사용되는 도료를 의미한다. 단 1회의 도장으로도 두꺼운 도막을 얻을 수 있으며, 공정에서 도착되지 않은 도료는 회수하여 재이용이 가능하다. 또한 유기용매를 전혀 사용하지 않기 때문에 휘발성 유기 화합물 (VOCs)이 적어 환경 보호에 적합한 도료일 뿐만 아니라, 용제에 용해되지 않는 고분자 수지도 이용할 수 있어 내구성이 훌륭하다는 장점이 있다.

[3] 최근에는 미립자 분말 도료가 개발되어 도장 대상품의 패인 부분에도 균일한 부착성을 나타내며, 용제 도료에 버금가는 평활한 작업면을 얻을 수 있다. 이에 따라, 종래의 분체 도료로는 이루기 어려웠던 박막화가 가능해졌고, 도료의 사용량도 크게 낮출 수 있어 상대적으로 비싼 분체 도료의 단점을 해소할 수 있게 되었다.

[4] 이에 따라, 가전제품, 주방용품, 사무용품, 건축자재, 자동차 부품, 파이프, 기계 부품, 전자제품, 철제 가구 등 그 용도 및 수요가 증대되고 있다.

[5] 분체 도료에 사용되는 수지는 크게 에폭시계와 폴리에스테르계 수지로 구분될 수 있다. 일반적으로 비스페놀-A계 에폭시 수지를 사용하는 에폭시계 분체 도료와, 트리글리시딜 이소시아누레이트 경화제를 이용한 폴리에스테르계 분체 도료 및 에폭시-폴리에스테르계 하이브리드 분체 도료 시스템을 사용하는데, 기계적 물성 및 화학적 물성은 우수하나 고온에서 경화가 이루어지므로, 짧은 시간에 승온이 어려운 금속계의 두꺼운 소재에는 많은 열에너지가 가해져야 되므로 에너지 손실이 크다는 단점이 있다. 또한 중밀도섬유판 (Middle Density Fiberboard, MDF)과 같은 열에 민감한 소재에는 적용이 어렵다는 문제점이 있다.

따라서, 목공용 소재와 같은 피도장물에서 요구되는 경화 온도인 110-130℃에서도 안정적으로 경화 될 수 있는 저온경화성 분체 도료를 개발할 필요성이 있다.

[6] 저온경화성 분체 도료와 관련하여, 현재까지 120-130℃분 조건에서 경화되는 제품들이 개발되었으나, 통상적인 경화 조건 (150℃℃분)에서 경화되는 분체 도료와 비교하여, 외관, 내충격성 및 내용제성 등이 크게 저하되는 경향이 나타나는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 과제는 저온에서 경화 되더라도 에폭시 수지 고유의 물성인 기계적 물성 및 화학적 물성을 비롯한 여러가지 물성을 충족하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법과 이러한 방법에 따라 제조되는 에폭시 수지를 함유하는 분체 도료용 조성물을 제공하는 것이다.

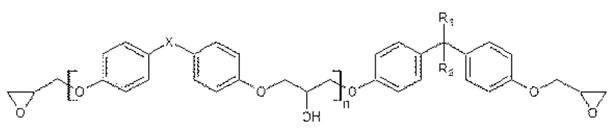
과제 해결 수단

[8] 본 발명은 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여,

[9] 페놀그룹을 1개 이상 포함하는 유기산과 3개 이상의 하이드록시 그룹을 포함하는 알코올을 사용하여 올리고머를 합성하고, 하기 화학식 2의 비스페놀형 에폭시 수지에 상기 합성된 올리고머와 비스페놀계 수지를 반응시켜 된 하기 화학식 1의 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법을 제공한다.

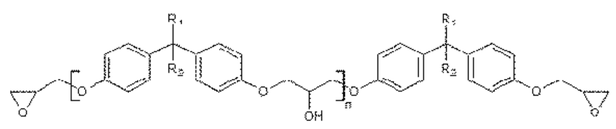
[10]

[11] (화학식 1)

[12] 

[13]

[14] (화학식 2)

[15] 

[16]

[17] 상기에서, 화학식 1, 2중, n은 0.1 내지 30의 실수이고, R1 및 R2는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소원자 1내지 5의 알킬기이고, X는 1개 이상의 하이드록시기를 포함한 에스터 결합 또는 CR_1R_2 그룹으로서 X의 20-30%은 하이드록시기를 포함한 에스터 결합이다.

[18] 상기에서, 화학식 1, 2중 R1, R2로 표시된 탄소원자수 1내지 5의 알킬기로는 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등일 수 있다. 특히, X의 25-30%은 하이드록시기를 포함한다.

[19] 여기서 n 및 X는 평균값을 의미한다.

[20] n이 0.1미만이거나 또는 X의 하이드록시기 함량이 20% 미만이면, 경화반응에 참여하는 반응기의 함량이 적기 때문에 경화성이나 도막물성이 만족스럽지 못하여 바람직하지 않다.

[21] 또한 상기에서, 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 에폭시 당량이 150-300 g/eq, 바람직하게는 180-250 g/eq 이며, 상기 비스페놀계 수지는 비스페놀-A 또는/및 비스페놀-F 일 수 있다.

[22] 또한 상기에서, 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 60-80 중량부이고 상기 합성된 올리고머는 15-30 중량부이고, 상기 비스페놀계 수지는 5-15 중량부이며, 이들은 불활성 가스의 주입 하에 150℃에서 반응한다. 반응시간은 2-5시간이다. 상기 반응에 의해 생성된 에폭시 수지는 당량이 400-1,000 g/eq 일 수 있다.

[23] 또한 상기에서, 상기 올리고머는 페놀그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체와 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올을 반응시켜서 된 것일 수 있다.

[24] 또한 상기에서, 상기 올리고머는 반응 촉매를 사용하여 불활성 가스를 주입하면서 약 200-230℃더 바람직하게는 220-230℃의 온도까지 반응시켜 축합수를 제거하면서 하이드록시기와 페놀기를 함유하는 올리고머를 합성하는 것일 수 있다.

[25] 또한 상기에서, 상기 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체는 65-75 중량부이고, 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올은 25-35 중량부일 수 있다.

[26] 또한 상기에서, 상기 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체는 4-하이드록시페닐아세트산, 디 페놀산, 4-하이드록시 벤조인 산 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 것이고, 지방족 다가 알코올은 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세롤, 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-메틸프로파노에이트, 솔비톨 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[27] 또한 상기에서, 상기 올리고머의 산가는 0-4 mg KOH/g 이며, 바람직하게는 0-2 mg KOH/g이며, 수평균 분자량(Mn)은 500-1500, 바람직하게는 600-1200인 것일 수 있다.

[28]

[29] 다른 관점에서, 본 발명은 상기에서 기재된 방법에 의해 제조된 에폭시수지 100중량부에 대해, 페놀릭계 경화제, 2-시아노구아니딘 또는 폴리에스테르계 경화제 2 내지 200중량부를 포함함을 특징으로 하는 분체도료용 조성물을 제공한다.

[30] 또한 상기에서, 상기 방법에 의해 제조된 화학식 1의 에폭시 수지는 상기 경화제와의 결합도가 충분히 높아야 하므로, 겔 타임은 2분 20초 이내/110-130℃가 되는 것이 바람직하다.

[31] 또한 상기에서, 상기 분체 도료 조성물은 안료, 충진제, 광안정제, 경화촉진제,

흐름성 개선제 및 탈포제로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[32]

[33] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[34]

[35] 본 발명의 방법에 의해 제조된 에폭시 수지는 일반적인 용제형타입의 액상 에폭시수지로 이용가능하며, 특히 분체도료용 수지로 이용가능하다.

[36] 본 발명의 상기 화학식 1의 저온경화성 에폭시수지는 페놀그룹을 1개 이상 포함하는 유기산과 3개 이상의 하이드록시 그룹을 포함하는 알코올을 사용하여 올리고머를 합성하고, 상기 화학식 2의 비스페놀계 에폭시 수지에 상기 합성된 올리고머를 부가 중합하여 초저온 속경화형 에폭시 수지를 제조 할 수 있다.

[37] 보다 구체적으로, 상기 에폭시 수지를 제조하는 방법은 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체와 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올을 반응시켜 소정의 수평균 분자량을 가지는 올리고머를 합성하는 단계와; 비스페놀계 에폭시 수지에 상기 합성된 올리고머와 비스페놀계 수지를 소정 비율로 부가 중합하여 소정의 에폭시 수지 당량 및 수평균 분자량을 가지는 에폭시 수지를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[38] 상기 올리고머를 합성하는 단계에서, 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체와 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올을 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 올리고머를 합성할 때 반응 촉매가 사용될 수 있으며, 불활성 가스를 주입하면서 약 200-230℃더 바람직하게는 220-230℃의 온도까지 반응시켜 축합수를 제거하면서 하이드록시기와 페놀기를 함유하는 올리고머를 합성할 수 있다.

[39] 하나의 예시적인 실시형태에서, 상기 올리고머를 합성할 때, 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체 65-75 중량부와 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올 25-35 중량부의 비율로 사용될 수 있다.

[40] 상기에서 제조된 올리고머의 산가는 0-4 mg KOH/g 이며, 바람직하게는 0-2 mg KOH/g이며, 수평균 분자량(Mn)은 500-1500, 바람직하게는 600-1200일 수 있다.

[41] 상기 올리고머를 합성할 때 사용되는 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 4-하이드록시페닐아세트산, 디 페놀산, 4-하이드록시 벤조인 산 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다.

[42] 상기 올리고머를 합성할 때, 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체는 대략 65-75 중량부의 비율로 첨가 될 수 있다. 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체의 함량이 65 중량부 미만인 경우, 흐름성은 우수할 수 있으나, 최종적으로 제조되는 에폭시 수지의 기계적 강도 및 내약품성이 저하될 우려가 있다.

[43] 상기 올리고머를 합성할 때, 지방족 다가 알코올은 하이드록시기가 3-4개인

다가 알코올을 사용할 수 있다. 본 발명이 이에 한정되지는 않지만, 본 발명에 따라 사용 가능한 지방족 다가 알코올은 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세롤, 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-메틸프로파노에이트, 솔비톨 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 올리고머를 합성할 때 이들 다가 알코올의 함량은 25-35 중량부이다.

[44] 본 발명의 상기 화학식 1의 저온경화성 에폭시 수지의 제조에서 출발물질로서 가해지는 상기 화학식 2의 비스페놀계 에폭시 수지는 에폭시 당량이 150-300 g/eq의 값을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 180-250 g/eq이다.

[45] 본 발명이 이에 한정되지는 않지만, 본 발명의 방법에서 사용하는 비스페놀계 에폭시 수지와 비스페놀계 수지는 비스페놀-A 또는/및 비스페놀-F 가 사용될 수 있다.

[46] 하나의 예시적인 실시형태에서, 화학식 1의 에폭시 수지를 합성할 때 화학식 2의 비스페놀계 에폭시 수지 60-80 중량부, 바람직하게는 65-75 중량부에 올리고머 15-30 중량부, 바람직하게는 20-25 중량부와 비스페놀계 수지 5-15 중량부, 바람직하게는 5-10 중량부를 첨가하고 불활성 가스의 주입 하에 150℃에서 반응한다. 상기 반응의 반응시간은 2시간-5시간이다.

[47] 본 발명의 예시적인 실시 형태에 따라 최종적으로 제조된 에폭시 수지의 초기 당량은 500-750 g/eq이며, 용융 점도 1500-7000 cps (150℃, Brookfield 점도계), 연화점은 80-95℃수평균 분자량(Mn)은 1000-4000, n은 1내지 30이다.

[48] 화학식 1 중 R로 표시된 탄소 원자수 1내지 5의 알킬기로는 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 등의 기를 들 수 있다. 또한 n은 0.1 내지 30, 특히 1내지 15인 수를 표시하고, X는 1개 이상의 하이드록시기를 포함한 에스터 결합 또는 CR1R2 그룹으로 표시하며, X의 20-30%은 더 바람직하게 25-30%는 하이드록시기를 포함한 에스터 결합이다. n이 0.1 미만이거나 또는 X의 하이드록시기를 포함한 에스터 결합이 20% 미만이면, 경화제와 반응하는 그룹의 함량이 적기 때문에 저온경화성이나, 도막물성이 만족스럽지 못하여 바람직하지 않다.

[49]

[50] 다른 관점에서 본 발명은 상기 에폭시 수지를 이용한 분체도료 조성물을 제공한다.

[51] 일반적인 분체도료용 에폭시 수지는 기계적 물성은 우수하나 고온에서 경화되는 특성을 가지므로, 이를 개선하기 위해 본 발명의 분체도료용 조성물에서는 에폭시 수지에 다관능성을 부여한 상기 화학식 1의 저온 경화성 에폭시수지를 사용함으로써 기존의 150℃-180℃/15분 조건에서 경화하여 얻어진 분체도료의 물성을 유지하면서 저온경화성을 보완하는 것이 가능하게 하였다.

[52] 본 발명의 분체도료용 조성물은 주제로서 상기 화학식 1의 다관능성 및 저온경화성 에폭시 수지를 사용하고, 경화제로는 비스페놀-A계 또는 폴리에스테르계 수지를 사용한다.

[53] 본 발명의 분체도료용 조성물에서 사용되는 상기 비스페놀-A계 경화제 또는 폴리에스테르계 경화제의 사용량은 상기 화학식 1의 다관능성 에폭시 수지 100중량부에 대하여 2 내지 200중량부를 사용할 수 있는데, 그 이유는 주제와 경화제의 관능기가 당량 반응에 의해 완전히 반응하여 미반응 관능기가 남아있지 않도록 하기 위함이다.

[54] 본 발명의 분체도료용 조성물에 함유되는 상기 화학식 1의 에폭시 수지는 에폭시 당량이 400 내지 800 g/eq 미만인 것이 바람직하다.

[55] 본 발명의 분체도료용 조성물에서 경화제로서 사용되는 폴리에스테르계 경화제는 당업계에서 분체도료용 조성물에 통상적으로 사용되는 것으로서 에폭시 수지와의 경화 반응에 참여할 수 있는 카르복실기를 함유하는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 유리전이온도가 50 내지 65℃이고, 산가는 30 내지 80 정도인 것이 바람직하다.

[56] 상업적으로 구득가능한 상기 폴리에스테르계 경화제의 예로서는 상표명 HC-5602(대한민국 이노폴 제조), 상표명 HC-5401(대한민국 이노폴 제조), 상표명 HC-5501(대한민국 이노폴 제조), 상표명 HC-6812 (대한민국 이노폴 제조) 등이 있다.

[57] 또한 본 발명의 분체도료용 조성물에서 경화제로서 사용되는 비스페놀-A계 경화제는 당업계에서 분체도료용 조성물에 통상적으로 사용되는 것으로서 말단에 페놀성 OH기를 가지며, 이와 같은 비스페놀계 경화제의 당량은 200 내지 800인 것이 바람직하다.

[58] 상업적으로 구득가능한 상기 비스페놀-A계 경화제로서는 예를 들어 상표명 KD-410J(국도화학주식회사 제조), 상표명 KD-407(국도화학주식회사 제조), 상표명 KD-404J(국도화학주식회사 제조), 상표명 KD-420(국도화학주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[59] 본 발명의 분체도료용 조성물은 당업계에 공지된 탈포제를 소정량 함유하는 것이 바람직한데, 탈포제는 도막 표면에 기포 발생을 억제하는 역할을 하며, 그 함량은 조성물 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20중량부가 바람직하다. 탈포제의 함량이 상기 범위를 벗어나게 되면 물성에 악영향을 끼치게 된다.

[60] 본 발명의 분체도료용 조성물에 사용되는 레벨링제는 도막의 평활성을 부여하는 것으로서, 그 함량은 0.1 내지 20중량부가 바람직하다. 레벨링제의 함량이 상기 범위를 벗어나게 되면 마찬가지로 기계적 물성에 좋지 않은 영향을 끼친다.

[61] 본 발명의 상기 분체도료용 조성물은 상기 성분들 이외에도 당업계에서 분체도료용 조성물에 통상적으로 첨가하는 공지의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제로는 안료, 충진제, 광안정제, 경화촉진제, 흐름성 개선제 및

탈포제등이 있다.

[62] 본 발명의 예시적인 실시형태에서, 상기 분체도료 조성물은 안료, 핀홀 방지제, 경화촉진제 및 이로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[63] 본 발명에 따라 합성된 에폭시 수지를 포함하는 분체 도료는 초저온, 예를 들어 110~130℃에서 경화 시키더라도 안정적으로 경화되어 기존 분체 도료 시스템에 사용되는 종래의 비스페놀계 에폭시 수지의 물성인 기계적 물성, 화학적 물성을 비롯하여 분체 도료에서 요구될 수 있는 물성이 동등 이상으로 구현된다.

[64] 특히, 종래 다관능성 에폭시 수지의 경우 초저온에서 안정적으로 경화가 가능하지만 열세한 기계적 물성을 나타내어 분체도료 시스템에 단독으로 사용하기에 어려움이 있는데 반하여 본 발명에 따라 합성된 에폭시 수지의 경우 동일 경화조건(초저온)에서 안정적으로 경화 될 뿐만 아니라 우수한 기계적 강도 및 외관을 나타낸다.

[65] 또한, 본 발명에 따라 합성된 에폭시 수지를 사용한 분체도료는 초저온경화성이 매우 우수하므로 짧은 시간에 승온이 어려운 금속계의 두꺼운 도장물 및 MDF를 비롯한 열에 민감한 목공용 소재 등에 사용할 수 있으므로 적은 에너지만으로도 충분한 경화를 얻을 수 있어 에너지 절감 및 그에 따른 환경보호 측면에서 보다 유리한 효과가 기대된다.

발명의 실시를 위한 형태

[66] 이하, 예시적인 실시예를 통하여, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[67]

[68] [합성예 1] : 올리고머의 제조

[69] 4-하이드록시페닐아세트산 795 g, 트리메틸올프로판 352.5 g, 촉매로서 금속계통인 오르가노틴 화합물 (AP-CAT0041, FTC Korea) 2.295 g을 질소가스관 및 냉각장치가 설치된 콘덴서, 교반기, 온도계, 히터가 설치되어 있는 4구 플라스크에 넣고 서서히 승온 시켰다. 온도가 100℃이상이 되면 축합수가 유출되고 약 220-230℃까지 승온 반응시킨 후 산가 2 mg KOH/g 이하, 수평균 분자량이 799 올리고머를 제조하였다.

[70]

[71] [합성예 2] : 에폭시 수지의 제조

[72] 비스페놀-A계 에폭시 수지(YD-128, 국도화학) 69.42 g, 상기 합성예 1에서 제조된 합성된 올리고머 21.38 g, 비스페놀F 수지 9.2 g, 촉매로서 에틸트리페닐포스포늄요오드 0.046 g을 질소가스관 및 냉각장치가 설치된 콘덴서, 교반기, 온도계, 히터가 설치되어 있는 4구 플라스크에 넣고 서서히 승온 시켰다. 150℃에서 4시간 동안 반응 시킨 후 에폭시 당량 값이 646.3 g/eq, 용융점도 3079 cps@150℃연화점 85℃수평균 분자량이 1608인 에폭시 수지를

제조하였다.

[73]

[74] [합성예 2-6] : 에폭시 수지의 제조

[75] 하기 표 1에 기재되어 있는 구성성분 및 함량을 사용한 것을 제외하고 합성예 2의 절차를 적용하여 에폭시 수지를 합성하였다.

[76]

[77] [표1]

에폭시 수지 합성을 위한 구성 성분 및 함량

성분	합성예 (g)				
	2	3	4	5	6
YD-128 (에폭시당량187)	69.42	69.8	70.71	67.04	67.83
합성예 1의 올리고머	21.38	30.5	19.29	26.46	25.67
비스페놀F	92	-	10	6.5	6.5
ETPPI*	0.046	0.031	0.029	0.033	0.048
* 에틸트리페닐포스포늄요오드					

[78] [실험예 1] : 에폭시 수지의 물성 측정

[79] 상기 합성예 2 - 6 에서 각각 제조된 본 발명의 에폭시 수지의 물성을 측정하였다. 당량은 0.2N-HCl Dioxane 용액을 이용하여 측정하였으며, 용융점도(cps)는 150℃에서 Brookfield를 이용하여 측정하였다. 연화점은 환구법으로 측정하였으며, 수평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 분석을 이용하여 분석하였다. 본 실험에 따라 측정된 에폭시 수지의 물성 분석 결과는 하기 표 2에 표시되어 있다.

[80]

[81] [표2]

에폭시 수지의 물성

항목	합성예 (g)				
	2	3	4	5	6
당량 [g/eq]	646.3	507	607.8	691	652.7
용융 점도 [cps]	3079	1750	1450	4317	-
연화점 [℃	85.0	71.9	75.7	88.9	96.3
수평균 분자량[Mn]	1608	1238	1197	1892	2189

[82] [실험예 2] : 에폭시 수지의 겔 타임 측정

[83] 상기 합성예 2 - 6 에서 각각 제조된 본 발명의 에폭시 수지의 겔 타임은 표3과 같은 조성으로 배합 후 측정하였다. 경화제로는 비스페놀-A계 경화제 (KD-410J, 국도화학) 또는 폴리에스테르계 경화제 (HC-5501, 이노폴)를 사용하였다.

[84]

[85] [표3]

에폭시 수지의 겔타임

성분	실시예 (g)					
	1	2	3	4	5	6
합성예2	7.17					
합성예3		8.00				
합성예4			8.88			
합성예5				9.45	14.55	
합성예6						14.38
KD-410J	2.83				5.45	5.62
HC-5501		12.00	11.12	10.55		
2-MI*	0.1					
*2-메틸이미다졸						
겔 타임	실시예 (분'초”)					
	1	2	3	4	5	6
120℃	1'48”	3'42”	6'53”	4'47”	3'32”	3'08”
110℃	2'27”				5'17”	4'21”

[86] 상기 합성예 2 의 본발명의 에폭시 수지와 650-725 g/eq의 비스페놀-A계 범용 분체도료용 에폭시 수지 (KD-242G, 국도화학)의 겔 타임은 표4와 같은 조성으로 배합 후 측정하였다. 경화제로는 비스페놀-A계 경화제 (KD-410J, 국도화학) 또는 폴리에스테르계 경화제 (HC-5602, 이노폴)를 사용하였다.

[87]

[표4]
에폭시 수지의 겔타임 측정

성분	실시예 (g)		비교예(g)	
	7	8	1	2
합성예2 의 에폭시수지	7.23	4.592		
KD-242G			7.293	4.671
KD-410J	2.77		2.707	
HC-5602		5.408		5.329
2-MI	0.1	0.1	0.1	0.1
겔 타임	실시예 (분'초”)			
150℃	41.16”	52.94”	1'12”	1'30”
130℃	1'11”	1'29”	2'24”	2'54”
120℃	1'46”	2'11”	2'35”	3'57”
110℃	2'20”		4'22”	

[88] 표 4에서 나타낸 것과 같이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 에폭시 수지와 비스페놀-A계 범용 분체도료용 에폭시 수지의 경화온도별 겔타임 측정 결과 실시예 7,8의 경우 비교예1,2와 비교하여 월등히 빠른 겔타임을 나타냈다.

[89] 에폭시 수지와 경화제와의 결합도를 충분히 높기 위한 겔 타임은 2분 20초 이내가 바람직한데, 초저온(110-130℃조건에서의 실시예 7,8의 경우 그 조건을 충족한 반면, 비교예 1,2의 경우 그 보다는 긴 겔타임을 나타냈다.

[90]

[91] [실험예 3] : 분체 도료 제조

[92] 상기 합성예 2에서 제조된 에폭시 수지를 이용하여 하기 표5 같은 조성으로 분체 도료용 조성물을 제조하였다. 경화제로는 비스페놀-A계 경화제 (KD-410J, 국도화학) 또는 폴리에스테르계 경화제 (HC-5602, 이노폴)를 사용하였다.
실시예 9-10은 본발명의 합성예 2에 의해 제조된 에폭시 수지를 사용한 것이고 비교예 3-4 는 650-725 g/eq의 비스페놀-A계 범용 분체도료용 에폭시 수지 (KD-242G, 국도화학)를 사용한 것을 나타낸다.

[93]

[94]

[표5]
분체도료 제조

성분	실시예 (g)		비교예 (g)	
	9	10	3	4
합성예2 의 에폭시수지	216.9	137.8		
KD-242G			217.7	141
KD-410J	83.1		82.3	
HC-5602		162.2		159
Benzoin	2	2	2	2
TiO_2	150	150	150	150
$BaSO_4$	48	48	48	48
2-MI	3	3	3	3

[95] Benzoin: 핀홀 방지제TiO2: 백색 안료

[96] BaSO4: 체질 안료

[97]

[98] 상기 표 5에 기재된 조성을 갖는 각각의 성분을 배합한 후 압출기를 통과시켜 완전히 배합하였다. 얻어진 물질을 미세한 입자로 분쇄하고 노드슨 Encore®LT 정전기 스프레이건 (60kV)을 사용하여 금속 표면 상에 도포하여 도막을 형성하였다.

[99]

[100] [실험예 4] : 분체 도료의 물성 측정

[101] 상기 표 5와 같이 제조된 실시예 9-10 분체 도료를 사용하여 금속 표면 상에 110℃/10min, 120℃/10min, 130℃ 조건에서 경화시키고, 비교예 3-4의 분체도료를 사용하여 금속 표면 상에 110℃120℃, 130℃, 180℃조건에서 경화시킨 뒤, 도막 두께가 60-80 μm인 도막 시편을 제조하였다. 제조된 도막 시편의 외관 및 기계적 물성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6과 7에 기재하였다.

[102]

[103]

[표6]

분체도료 도막 물성(본발명 실시예)

물성		실시예					
		9-1	10-1	9-2	10-2	9-3	10-3
경화조건		110℃분		120℃분		130℃분	
외관	핀홀	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	광택	90	37	109	61	106	90
기계적 물성	부착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	유연성	7.2 mm	1.05 mm	8.89 mm	7.84 mm	9.34 mm	9.52 mm
	충격성	500g / 50cm	500g / 50cm	> 500g / 100cm	500g / 55cm	> 500g / 100cm	> 500g / 100cm
	경도	F	HB	F	HB	F	HB

[104] [표7]

분체도료 도막 물성(비교예)

물성		비교예							
		3-1	4-1	3-2	4-2	3-3	4-3	3-4	4-4
경화조건		110℃분		120℃분		130℃분		180℃분	
외관	핀홀	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	광택	120	94.1	120	88.2	120	98.4	116	97.8
기계적 물성	부착성	100/100	70/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	유연성	0.4 mm	0.69 mm	0.78 mm	0.97 mm	2.76 mm	8.54 mm	8.02 mm	8.62 mm
	충격성	500g/10cm	500g/10cm	500g/15cm	500g/30cm	500g/30cm	500g/30cm	500g/50cm	500g/100cm
	경도	2B	HB	HB	HB	HB	F	HB	HB

[105] 표 6 및 7에서 나타낸 것과 같이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 에폭시 수지와 종래의 150-180℃경화시스템을 가지는 비스페놀-A계 범용 분체도료용 에폭시 수지를 사용한 분체 도료를 저온 경화조건에서 동일하게 경화시킨 결과, 초저온인 110℃분 경화 조건(실시예 9-1)에서 경화시킨 도막의 물성은 현재의 분체도료 시장에서 요구될 수 있는 외관 및 기계적 물성을 모두 충족하였으며, 특히 120℃ 이상 경화조건(실시예 9-2, 9-3)에서는 종래의 경화조건 (비교예

3-4)에서 경화하여 얻어지는 분체도료에 비하여 월등히 우수한 기계적 물성을 나타냈다. 120℃ 경화조건에서 경화시킨 실시예 10-2의 경우 180℃분 경화조건에서 경화시킨 비교예 4-4의 도막과 유사한 기계적 물성을 나타냈다.

[106]

[107] 반면, 저온 경화조건에서 비교예 3-1, 3-2, 3-3, 4-1, 4-2, 4-3 도막의 경우 500g/50cm 이하의 열악한 내충격성을 나타냈으며, 유연성에서도 유사한 차이를 나타냈다.

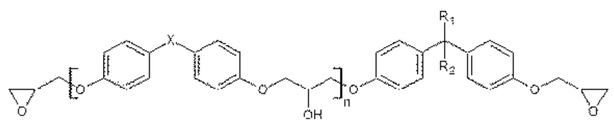
[108]

[109] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 전술한 실시형태 및 실시예에 기재된 기술로만 한정되지 않는다. 오히려, 전술한 실시형태 및 실시예를 토대로 다양한 변형 및 변경을 통하여 110℃분 초저온 경화 시스템에서도 분체 도료 시장에서 요구하는 물성을 가지는 최적의 분체 도료 발명을 검토할 수 있을 것이다. 그러나 모든 변형과 변경은 본 발명의 권리 범위에 속한다는 사실을 첨부하는 청구의 범위를 통하여 더욱 분명해질 것이다.

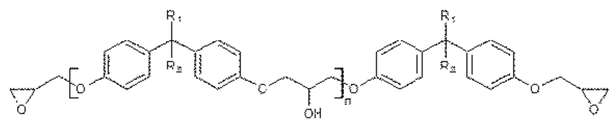
청구범위

[청구항 1] 저온경화성 에폭시 수지의 제조방법으로서,
페놀그룹을 1개 이상 포함하는 유기산과 3개 이상의 하이드록시 그룹을 포함하는 알코올을 사용하여 올리고머를 합성하고,
하기 화학식 2의 비스페놀형 에폭시 수지에 상기 합성된 올리고머와 비스페놀계 수지를 반응시켜 된 하기 화학식 1의 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

(화학식 1)



(화학식 2)



(식 중, n은 0.1 내지 30의 실수이고, R1 및 R2는 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소원자 1내지 5의 알킬기이고, X는 1개 이상의 하이드록시기를 포함한 에스터 결합 또는 CR_1R_2 그룹으로서 X의 20-30%은 하이드록시기를 포함한 에스터 결합이다)

[청구항 2] 1항에 있어서, 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 에폭시 당량이 150-300 g/eq, 바람직하게는 180-250 g/eq 이며, 상기 비스페놀계 수지는 비스페놀-A 또는/및 비스페놀-F 인 것을 특징으로 하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

[청구항 3] 1항에 있어서, 상기 비스페놀형 에폭시 수지는 60-80 중량부이고 상기 합성된 올리고머는 15-30 중량부이고, 상기 비스페놀계 수지는 5-15 중량부이며, 상기 에폭시 수지는 당량이 400-1000 g/eq 인 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

[청구항 4] 1항에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 에폭시 수지의 R1 및 R2는 수소 또는 메틸이고, n은 1 내지 15의 실수인 것을 특징으로 하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

[청구항 5] 1항에 있어서, 상기 올리고머는 페놀그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체와 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올을 반응시켜서 된 것임을 특징으로 하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

[청구항 6] 5항에 있어서, 상기 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체 65-75 중량부와 상기 하이드록시기가 3-4개인 지방족 또는 지환족 다가 알코올 25-35 중량부의 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

[청구항 7] 제 5항 또는 6항에 있어서, 상기 페놀 그룹을 포함하는 모노카르복시산 또는 그 유도체는 4-하이드록시페닐아세트산, 디 페놀산, 4-하이드록시 벤조인 산 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 것이고, 상기 지방족 다가 알코올은 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 글리세롤, 3-하이드록시-2-(하이드록시메틸)-2-메틸프로파노에이트, 솔비톨 및 이들의 조합으로 구성되는 군에서 선택된 것임을 특징으로 하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법

[청구항 8] 제 5항 또는 6항에 있어서, 상기 올리고머의 산가는 0-4 mg KOH/g 이며, 바람직하게는 0-2 mg KOH/g이며, 수평균 분자량(Mn)은 500-1500, 바람직하게는 600-1200인 것을 특징으로 하는 저온경화성 에폭시 수지를 제조하는 방법.

[청구항 9] 제 1항 내지 8항중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 에폭시수지 100중량부에 대해 페놀릭계 경화제, 2-시아노구아니딘 또는 폴리에스테르계 경화제 2 내지 200중량부를 포함함을 특징으로 하는 분체도료용 조성물.

[청구항 10] 제 9항에 있어서, 안료, 충진제, 광안정제, 경화촉진제, 흐름성 개선제 및 탈포제로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 분체도료용 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/015107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 163/00(2006.01)i; **C09D 5/03**(2006.01)i; **C09D 7/40**(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)

C09J 163/00(2006.01); C08F 283/02(2006.01); C08L 61/10(2006.01); C08L 63/00(2006.01); C08L 67/04(2006.01); C09D 113/00(2006.01); C09D 163/00(2006.01); C09D 167/00(2006.01); C09D 5/03(2006.01)

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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 분체도료(powder coating), 에폭시 수지(epoxy resin), 히드록시기(hydroxy group)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-144018 A (YUKA SHELL EPOXY KK) 26 May 2000 (2000-05-26) See claims 1 and 6; paragraphs [0017] and [0022]-[0026]; manufacturing example 3; and example 1.	1-8
Y	JP 5402912 B2 (TOYOBO CO., LTD.) 29 January 2014 (2014-01-29) See claim 1; paragraph [0013]; tables 2-3; example 2; and comparative example 2.	1-8
A	KR 10-2007-0070949 A (KCC CORPORATION) 04 July 2007 (2007-07-04) See entire document.	1-8
A	JP 2005-146204 A (DAINIPPON INK & CHEM INC.) 09 June 2005 (2005-06-09) See entire document.	1-8
A	US 5556927 A (FUJIWA, T. et al.) 17 September 1996 (1996-09-17) See entire document.	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
18 February 2021	**19 February 2021**
Name and mailing address of the ISA/KR **Korean Intellectual Property Office** **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208** Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/015107

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☑ Claims Nos.: **10**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

Claim 10 refers to a claim not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a), and thus is unclear.

3. ☑ Claims Nos.: **9**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/015107

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2000-144018 A	26 May 2000	None	
JP 5402912 B2	29 January 2014	JP 2011-080080 A	21 April 2011
KR 10-2007-0070949 A	04 July 2007	KR 10-1138470 B1	25 April 2012
JP 2005-146204 A	09 June 2005	None	
US 5556927 A	17 September 1996	EP 0687697 A2	20 December 1995
		EP 0687697 A3	03 December 1997
		EP 0687697 B1	03 May 2000
		JP 08-073755 A	19 March 1996
		JP 08-100048 A	16 April 1996
		JP 3460892 B2	27 October 2003
		US 5733982 A	31 March 1998

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호

PCT/KR2020/015107

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 163/00(2006.01)i; **C09D 5/03**(2006.01)i; **C09D 7/40**(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09J 163/00(2006.01); C08F 283/02(2006.01); C08L 61/10(2006.01); C08L 63/00(2006.01); C08L 67/04(2006.01); C09D 113/00(2006.01); C09D 163/00(2006.01); C09D 167/00(2006.01); C09D 5/03(2006.01)

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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 분체도료(powder coating), 에폭시 수지(epoxy resin), 히드록시기(hydroxy group)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2000-144018 A (YUKA SHELL EPOXY KK) 2000.05.26 청구항 1, 6; 단락 [0017], [0022]-[0026]; 제조예 3; 실시예 1	1-8
Y	JP 5402912 B2 (TOYOBO CO., LTD.) 2014.01.29 청구항 1; 단락 [0013]; 표 2-3; 실시예 2; 비교예 2	1-8
A	KR 10-2007-0070949 A (주식회사 케이씨씨) 2007.07.04 전체 문헌	1-8
A	JP 2005-146204 A (DAINIPPON INK & CHEM INC.) 2005.06.09 전체 문헌	1-8
A	US 5556927 A (FUJIWA, T. 등) 1996.09.17 전체 문헌	1-8

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2021년02월18일(18.02.2021)	**2021년02월19일(19.02.2021)**
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

국제출원번호
PCT/KR2020/015107

제2기재란　　일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☑ 청구항: **10**
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

청구항 10은 PCT 규칙 제6.4조(a)의 규정을 충족시키지 않는 청구항을 인용하고 있으므로 불명확합니다.

3. ☑ 청구항: **9**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/015107

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2000-144018 A	2000/05/26	없음	
JP 5402912 B2	2014/01/29	JP 2011-080080 A	2011/04/21
KR 10-2007-0070949 A	2007/07/04	KR 10-1138470 B1	2012/04/25
JP 2005-146204 A	2005/06/09	없음	
US 5556927 A	1996/09/17	EP 0687697 A2	1995/12/20
		EP 0687697 A3	1997/12/03
		EP 0687697 B1	2000/05/03
		JP 08-073755 A	1996/03/19
		JP 08-100048 A	1996/04/16
		JP 3460892 B2	2003/10/27
		US 5733982 A	1998/03/31