

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/104875 A1

- (51) 국제특허분류:
C08G 18/83 (2006.01) C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 63/685 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/003764
- (22) 국제출원일: 2015년 4월 15일 (15.04.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0188540 2014년 12월 24일 (24.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 137-703 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최용호 (CHOI, Yong Ho); 472-725 경기도 남양주시 와부읍 덕소로 2번길 39, 108동 605호, Gyeonggi-do (KR). 최명기 (CHOI, Myong Gi); 446-714 경기도 용인시 기흥구 동백 2로 11, 4207동 703호, Gyeonggi-do (KR). 이본이 (LEE, Bon Yi); 446-906 경기도 용인시 기흥구 서천서로 27 서천마을 106동 902호, Gyeonggi-do (KR). 김찬훈 (KIM, Chan Hun); 446-571 경기도 용인시 기흥구 구성로 105-15 105동 1403호, Gyeonggi-do (KR). 박종윤 (PARK, Jong Yun); 680-854 울산시 남구 문수로 335번길 27 101동 2006호, Ulsan (KR). 윤종욱 (YUN, Jong Wook); 611-761 부산시 연제구 연미로 14 103-204, Busan (KR).

(74) 대리인: 최규팔 (CHOI, Kyu Pal); 135-080 서울시 강남구 강남대로 84길 23, 한라클래식빌딩 4층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HIGHLY ELASTIC POLYESTER MODIFIED URETHANE RESIN, AND CLEAR COAT COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 이를 포함하는 클리어코트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a highly elastic polyester modified urethane resin; and a clear coat composition containing the same and, more specifically, to: a highly elastic polyester modified urethane resin with improved chipping resistance by introducing an aliphatic isocyanate and caprolactone polyol into a polyester resin; and a clear coat composition containing the polyester modified urethane resin as a base resin, thereby eliminating a separate intermediate coating layer formation step and, compared with a conventional coating method, ensuring a satisfactory coat appearance and excellent mechanical properties such as scratch resistance, weather chipping resistance and impact resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 이를 포함하는 클리어코트 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리에스터 수지에 지방족 이소시아네이트 및 카프로락톤 폴리올을 도입하여 내치핑성이 향상된 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 주재수지로 포함함으로써 별도의 중도 도막층 형성 공정을 생략할 수 있고, 기존의 도장공법과 비교하여 양호한 도막외관과 스크래치성, 내한치핑성, 충격성 등의 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있는 클리어코트 조성물에 관한 것이다.



WO 2016/104875 A1

명세서

발명의 명칭: 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 이를 포함하는 클리어코트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 이를 포함하는 클리어코트 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리에스터 수지에 지방족 이소시아네이트 및 카프로락톤 폴리올을 도입하여 내치핑성이 향상된 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 주제수지로 포함함으로써 별도의 중도 도막층 형성 공정을 생략할 수 있고, 기존의 도장공법과 비교하여 양호한 도막외관과 스크래치성, 내한치핑성, 충격성 등의 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있는 클리어코트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 자동차 도장시스템에서는 최종 도막의 내한치핑성과 충격성 등의 탄성을 구현하기 위해, 중도층에 탄성을 부여하는 도료 혹은 클리어코트에 이소시아네이트 경화제를 사용한 2액형 도료를 사용하였다.
- [3] 이와 관련하여, 에폭시 변성 폴리에스터 수지와 블록이소시아네이트 경화제를 사용한 자동차 도료용 프라이머 조성물(예컨대, 유럽 등록특허 제0152413호) 및 폴리우레탄 디스퍼션 수지와 메틸화 멜라민 경화제를 사용한 자동차 중도용 수용성 도료 조성물(예컨대, 한국 등록특허 제0665882호)가 개시된 바 있으나, 중도층을 형성하는 별도의 공정이 요구되어 공정의 효율성이 저하되는 문제가 있다.
- [4] 따라서, 별도의 중도층을 형성하지 않더라도 양호한 도막외관과 스크래치성, 내한치핑성, 충격성 등의 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있어 공정의 효율성을 향상시킬 수 있는 주제 수지 및 클리어코트 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 폴리에스터 수지에 지방족 이소시아네이트 및 카프로락톤 폴리올을 도입하여 내치핑성이 향상된 고탄성 폴리에스터 변성 우레탄 수지 및 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 주제수지로 포함함으로써 별도의 중도 도막층 형성 공정을 생략할 수 있고, 기존의 도장공법과 비교하여 양호한 도막외관과 스크래치성, 내한치핑성, 충격성 등의 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있는 클리어코트 조성물을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 수지 구성 단위로서, (1) 지방족

다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산으로부터 얻어지는 폴리에스터 유래 단위, (2) 카프로락톤 폴리올 유래 단위 및 (3) 지방족 디이소시아네이트 유래 단위를 포함하는, 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 제공한다.

- [7] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 지방족 다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산을 반응시켜 폴리에스터 중간체를 합성하는 단계; 및 (b) 상기 합성된 폴리에스터 중간체, 카프로락톤 폴리올 및 지방족 디이소시아네이트를 반응시켜 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 합성하는 단계를 포함하는 폴리에스터 변성 우레탄 수지의 제조방법이 제공된다.

- [8] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 조성물 총 100중량부를 기준으로, 상기한 본 발명의 폴리에스터 변성 우레탄 수지 5~30 중량부; 실란변성 아크릴 폴리올 수지 20~60 중량부; 경화제 5~30 중량부; 경화촉매 0.5~3 중량부; 및 용제 10~25 중량부를 포함하는 클리어코트 조성물이 제공된다.

- [9] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 클리어코트 조성물로부터 형성된 하나 이상의 코팅층을 포함하는 성형품이 제공된다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따른 신규한 폴리에스터 변성 우레탄 수지는 폴리에스터 수지에 지방족 이소시아네이트 및 카프로락톤 폴리올을 도입하여 고탄성이고 내치핑성이 향상된 것으로서, 이를 적용한 클리어코트 조성물은 양호한 도막외관과 스크래치성, 내한치핑성, 충격성 등의 우수한 기계적 물성을 확보할 수 있으므로, 중도 도막층 형성 공정을 생략할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [11] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

- [12] 본 발명의 폴리에스터 변성 우레탄 수지는 수지 구성 단위로서, (1) 지방족 다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산으로부터 얻어지는 폴리에스터 유래 단위, (2) 카프로락톤 폴리올 유래 단위 및 (3) 지방족 디이소시아네이트 유래 단위를 포함한다.

- [13] 상기 지방족 다가 알코올로는, 수산기(-OH)를 2개 이상(예컨대, 2~4개) 갖는 탄소수 3 내지 12(보다 구체적으로는 탄소수 4 내지 10)의 지방족 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 프로판디올, 부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올 프로판 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [14] 상기 지방족 또는 지환족 다가산으로는, 카르복시산기(-COOH)를 2개 이상(예컨대, 2~4개) 갖는 탄소수 3 내지 12(보다 구체적으로는 탄소수 4 내지 10)의 지방족 다가산 또는 탄소수 5 내지 12(보다 구체적으로는 탄소수 6 내지 10)의 지환족 다가산을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 헥산디카르복시산, 사이클로헥실디카르복시산 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [15] 상기 카프로락톤 폴리올은 카프로락톤으로부터 유래된 선형 폴리에스테르 디올이다. 특별히 한정하지 않으나, 상기 카프로락톤 폴리올은 중량평균 분자량(M_w)이 500~1,500일 수 있다. 중량평균 분자량이 1500을 초과하는 경우 고점도로 인한 작업성 및 도막 경도가 저하될 수 있고, 500 미만인 경우 기계적, 화학적 물성이 저하될 수 있다.
- [16] 상기 지방족 디이소시아네이트로는 2개의 이소시아네이트기($-N=C=O$)를 갖는 탄소수 4 내지 20(보다 구체적으로는 탄소수 4 내지 16)의 지방족 또는 지환족 탄화수소 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [17] 본 발명의 폴리에스터 변성 우레탄 수지는 (a) 지방족 다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산을 반응시켜 폴리에스터 중간체를 합성하는 단계; 및 (b) 상기 합성된 폴리에스터 중간체, 카프로락톤 폴리올 및 지방족 디이소시아네이트를 반응시켜 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 합성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 지방족 다가산 또는 지환족 다가산 중 어느 하나가 사용되는 경우, 각 성분의 사용량은, (a) 단계에서의 반응물 총합 100중량% 기준으로, 지방족 다가 알코올 40~60 중량%, 지방족(또는 지환족) 다가산 40~60 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 (a) 단계에서 지방족 다가산과 지환족 다가산이 함께 사용되는 경우, 각 성분의 사용량은, (a) 단계에서의 반응물 총합 100중량% 기준으로, 지방족 다가 알코올 30~60 중량%, 지방족 다가산 5~40 중량% 및 지환족 다가산 30~60 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [19] 또한, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 각 성분의 사용량은, (b) 단계에서의 반응물 총합 100중량% 기준으로, 폴리에스터 중간체 40~70 중량%, 카프로락톤 폴리올 20~40 중량% 및 지방족 디이소시아네이트 5~40 중량%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [20] 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지는 후술하는 바와 같이 본 발명의 클리어코트 조성물의 주제수지로 사용될 수 있다. 주제 수지에 적용되는 상기 지방족 이소시아네이트는 주사슬에 우레탄 그룹을 도입시키고, 카프로락톤 폴리올은 주사슬에 유연한 탄성 그룹을 도입시키게 되므로, 제조된 고탄성의 폴리에스터 변성 우레탄 수지가 클리어코트 조성물의 주제 수지로 사용되는 경우 내치평성을 향상시킬 수 있다.
- [21] 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고휘분 함량이 50~70%이고, 30~200mgKOH/g(보다 구체적으로는, 50~100mgKOH/g)의 수산기가 및 1~50mgKOH/g(보다 구체적으로는, 2~20mgKOH/g)의 산가를 가질 수 있다. 수산기가가 30mgKOH/g 미만인 경우 손실 탄성율이 증가하여 도막이

물러질 수 있고, 200mgKOH/g를 초과하는 경우 도막의 경도가 강화되는 반면 탄성율이 저하되어 내치핑성 저하의 문제가 발생할 수 있다. 또한, 산가가 상기 범위를 벗어나는 경우 분자량 감소로 인하여 도막의 전반적인 기계적, 화학적 물성이 저하될 수 있다. 또한, 특별히 한정하지 않으나, 내치핑성 및 기타 물성이 최적으로 발현되기 위해, 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지는 중량평균 분자량(M_w)이 500~5,000일 수 있다.

- [22] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 조성물 총 100중량부를 기준으로, 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지 5~30 중량부; 실란변성 아크릴 폴리올 수지 20~60 중량부; 경화제 5~30 중량부; 경화촉매 0.5~3 중량부; 및 용제 10~25 중량부를 포함하는 클리어코트 조성물이 제공된다.
- [23] 본 발명의 클리어코트 조성물에는, 상기 폴리에스터 변성 우레탄 수지가 5~30 중량부, 바람직하게는 10~28 중량부, 보다 바람직하게는 15~25 중량부로 포함될 수 있다. 5 중량부 미만인 경우 최종 도막에 탄성과 유연성이 적게 부여되어 내스크래치성, 내충격성, 내치핑성 등의 물성이 저하될 수 있으며, 30 중량부를 초과하는 경우 최종도막의 내수성과 경도가 저하될 수 있다.
- [24] 상기 실란변성 아크릴 폴리올 수지는 20~60 중량부, 바람직하게는 30~55 중량부, 보다 바람직하게는 40~50 중량부로 포함될 수 있다. 20 중량부 미만인 경우 최종 도막의 경도와 내수성, 내후성 등의 물성이 문제될 수 있고, 60 중량부를 초과하는 경우 내충격성, 내치핑성 등의 물성이 저하될 수 있다.
- [25] 또한, 상기 실란변성 아크릴 폴리올 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 50~80%이고, 중량평균 분자량(M_w)이 5,000~10,000이며, 수산기가가 20~120 mgKOH/g, 보다 구체적으로는 50~100 mgKOH/g일 수 있다. 또한, 그 유리전이온도는 10~80°C, 보다 구체적으로는 10~70°C일 수 있다. 중량평균 분자량(M_w)은 작업성 및 기계적, 화학적 특성에 밀접한 연관이 있으며, 상기 범위를 벗어날 경우 작업성 및 기계적, 화학적 물성이 저하될 수 있다. 수산기가는 도료도막의 가교밀도와 밀접한 연관성이 있다. 이는 내후성 및 경도에 영향을 미치며, 상기 범위를 벗어날 경우 내후성 및 경도가 저하될 수 있다.
- [26] 상기 경화제는 5~30 중량부, 바람직하게는 10~25 중량부, 보다 바람직하게는 15~20 중량부로 포함될 수 있다. 5 중량부 미만인 경우 도막의 물려져서 정도 및 내수성이 저하될 수 있고, 30 중량부를 초과하는 경우 도막이 단단해져서 내충격성 및 내치핑성이 저하될 수 있다.
- [27] 특별히 한정하지 않으나, 상기 경화제는 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민, 헥사메톡시부톡시메틸멜라민, 이미노메톡시메틸멜라민 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [28] 상기 경화촉매는 0.5~3 중량부, 바람직하게는 1~2.5 중량부, 보다 바람직하게는 1.3~2 중량부로 포함될 수 있다. 0.5 중량부 미만인 경우 경화속도의 저하로 인해

가교밀도가 낮아져 경도, 내수성, 내용제성 등이 저하될 수 있고, 3 중량부를 초과하는 경우 경화속도의 증가로 인해 도막이 단단해져서 내충격성, 내치핑성, 재도장부착 저하의 문제가 발생할 수 있다.

[29] 특별히 한정하지 않으나, 상기 경화촉매는 도데실벤젠술폰산, 술폰산, 디노닐나프탈렌디술폰산, 디노닐나프탈렌술폰산, 파라톨루엔술폰산 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[30] 본 발명의 클리어코트 조성물은 첨가제로서, 레벨링제, 광안정제, 저장성 개선제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 추가로 포함할 수 있다.

[31] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 클리어코트 조성물로부터 형성된 하나 이상의 코팅층을 포함하는 성형품이 제공된다. 상기 성형품은 금속 또는 비금속 재질일 수 있으며, 예를 들어 자동차 부품일 수 있다.

[32] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[33] [실시예]

[34] **1. 합성예1: 폴리에스터 변성 우레탄 수지1 제조**

[35] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 부탄디올 7g, 네오펜틸 글리콜 7g, 트리메틸올프로판 4g, 사이클로헥실디카르복실산 12g, 헥산디카르복실산 7g을 순서대로 투입한 후, 질소가스를 공급하면서 210°C로 서서히 승온하였다. 승온 후, 반응물을 고상의 원료가 완전 용해되어 투명한 상태를 유지할 때까지 유지하고, 이후 칼럼 상부온도가 하강하였을 때 자일렌 환류 반응을 진행하여 산가 10이하에서 냉각한 후, 자일렌 24g으로 희석하였다. 중간체 폴리에스터 수지가 준비된 후, 80°C 이하에서 카프로락톤 폴리올 20g, 헥사메틸렌디이소시아네이트 5g, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 15g을 넣고 100°C에서 반응시켰다. 반응이 진행되면서 이소시아네이트의 함량이 '0' 이 되었을 때, 반응을 종료하였다. 합성된 폴리에스터 변성 우레탄 수지의 산가는 5 mgKOH/g, 수산기가는 77 mgKOH/g이었다.

[36] **2. 합성예2: 폴리에스터 변성 우레탄 수지2 제조**

[37] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 부탄디올 10g, 네오펜틸 글리콜 7g, 트리메틸올프로판 4g, 사이클로헥실디카르복실산 11g, 헥산디카르복실산 6g을 순서대로 투입한 후, 질소가스를 공급하면서 210°C로 서서히 승온하였다. 승온 후, 반응물을 고상의 원료가 완전 용해되어 투명한 상태를 유지할 때까지 유지하고, 이후 칼럼 상부온도가 하강하였을 때 자일렌 환류 반응을 진행하여 산가 40이하에서 냉각한 후, 자일렌 22g으로 희석하였다. 중간체 폴리에스터 수지가 준비된 후, 80°C 이하에서 카프로락톤 폴리올 20g, 헥사메틸렌디이소시아네이트 3g, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 15g을 넣고 100°C에서 반응시켰다. 반응이 진행되면서 이소시아네이트의 함량이 '0' 이 되었을 때, 반응을 종료하였다. 합성된 폴리에스터 변성 우레탄 수지의

산가는 30 mgKOH/g, 수산기가는 150 mgKOH/g이었다.

[38] **3. 합성예3: 폴리에스터 변성 우레탄 수지3 제조**

[39] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 부탄디올 12g, 네오펜틸 글리콜 9g, 트리메틸올프로판 4g, 사이클로헥실디카르복실산 9g, 헥산디카르복실산 4g을 순서대로 투입한 후, 질소가스를 공급하면서 210°C로 서서히 승온하였다. 승온 후, 반응물을 고상의 원료가 완전 용해되어 투명한 상태를 유지할 때까지 유지하고, 이후 칼럼 상부온도가 하강하였을 때 자일렌 환류 반응을 진행하여 산가 80이하에서 냉각한 후, 자일렌 24g으로 희석하였다. 중간체 폴리에스터 수지가 준비된 후, 80°C 이하에서 카프로락톤 폴리올 20g, 헥사메틸렌디아소시아네이트 3g, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 15g을 넣고 100°C에서 반응시켰다. 반응이 진행되면서 이소시아네이트의 함량이 '0'이 되었을 때, 반응을 종료하였다. 합성된 폴리에스터 변성 우레탄 수지의 산가는 60mgKOH/g, 수산기가는 280 mgKOH/g이었다.

[40]

[41] **4. 실시예1, 2, 3, 4 및 비교예 1, 2, 3**

[42] 상기 합성예1,2,3에서 제조한 폴리에스터 변성 우레탄 수지1,2,3을 사용하여 하기 표 1에 나타낸 조성으로 혼합한 후 최종 점도를 포오드컵#4로 35초로 맞추어 자동차용 클리어코트 조성물을 제조하였다. 전착면 위에 별도로 제조된 자동차용 수성 도료 제1베이스코트(건조도막 두께: 12~16마이크론) 및 제2베이스코트(건조도막두께: 10~20마이크론)를 벨 도장한후, 80°C에서 5분간 핫에어를 불어주어 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켰다. 그 위에 실시예1, 2, 3, 4 및 비교예 1, 2, 3의 클리어코트 조성물을 각각 도장하고, 일반 오븐에서 140°C로 25분간 경화시켜 최종도막을 형성하였다.

[43] 표 1

[표 1]

(함량: 중량부)

성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
폴리에스터 변성 우레탄 수지 1	20	9	28	-	-	40	
폴리에스터 변성 우레탄 수지 2	-	-	-	20	-	-	
폴리에스터 변성 우레탄 수지 3	-	-	-	-	-	-	20
실란변성 아크릴 폴리올 수지	43	54	35	43	63	23	43
멜라민 경화제	16	16	16	16	16	16	16
촉매	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
레벨링제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
광안정제 1	1	1	1	1	1	1	1
광안정제 2	1	1	1	1	1	1	1
코코졸#100	11	11	11	11	11	11	11
부탄올	6	6	6	6	6	6	6
합계	100	100	100	100	100	100	100

- [44] 실란 변성 아크릴 폴리올 수지: 고형분 70%, 중량평균 분자량(Mw)이 8,000, 수산기가가 75~95mgKOH/g, 유리전이온도 35~45°C인 실란 변성 아크릴 폴리올 수지 (KCC)
- [45] 멜라민 경화제: 알킬화멜라민 수지(cymel 1168, Cytec사)
- [46] 촉매: 도데실벤젠술포산 타입의 산촉매(NACURE 5225, King Industries사)
- [47] 레벨링제: 실리콘 레벨링제(BYK-331, BYK사)
- [48] 광안정제 1: 벤조트리아졸계(Tinuvin 384, BASF사)
- [49] 광안정제 2: Hinderd Amine Light Stabilizer(Tinuvin292, BASF사)
- [50]
- [51] 최종 도막의 외관 및 물성을 하기 방법으로 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.
- [52] 표 2

[표2]

도막 물성	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
외관	◎	◎	◎	○	○	○	○
부착성	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
스크래치성	◎	○	◎	○	△	◎	◎
내한치핑성	◎	○	◎	○	X	◎	△
경도	◎	◎	○	◎	◎	X	◎
충격성	◎	○	◎	○	X	◎	X
내수성	◎	◎	○	◎	◎	△	◎
평가: ◎-우수, ○-양호, △-보통, X-불량							

- [53] (1) 외관: 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 적용하여 최종도막의 CF 값 측정(높을수록 유리함). 그 측정결과는 ◎-우수(CF 65이상), ○-양호(CF 60~65), △-보통(CF 55~60), x-불량(CF 55미만)으로 판정.
- [54] (2) 부착성: 2mm 크로스컷 100개 제작 후 스카치 테이프를 사용하여 떼어낸 후 문제없을 시 “양호”로 판단하고, 칼날의 크로스컷팅 부위에서도 떨어지는 것이 없을 때 “우수”로 평가함.
- [55] (3) 내스크래치성: 자동차 내스크래치성 측정기 (AMTEC-KISTER)를 이용하여 완성된 도막의 스크래치 발생에 대한 저항도를 측정하는 방법으로 시험 전후 도막표면의 20도 광택을 측정하여 광택유지율(%)을 계산한 후 평가함.(높을수록 유리함.) 그 측정 결과는 광택유지율(%)이 70%이상이면 ◎-우수, 60~65%이면 ○-양호, 55~60%이면 △-보통, 55%이하이면 x-불량으로 판정
- [56] (4) 내한치핑성: -20℃에서 3시간 방치 후 50g 칩핑 스톤을 사용하여 5bar의 압력으로 50g의 칩핑 스톤을 밀어내어 도막 표면을 가격시키는 방법을 사용함. 1mm이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 “우수”, 1~2mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 “양호”, 2~3mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 “보통”, 2~3mm의 크기가 10개 이상일 때 “불량”으로 판정.
- [57] (5) 경도: 연필 경도법으로 측정 (3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H 각각의 연필로 도막에 손상을 주지 않는 경도 측정). 그 측정결과는 ◎-우수(HB이상), ○-양호(B), x-불량(2B이하)으로 나타냄.
- [58] (6) 충격성: 500g의 추를 사용하여 30cm이상 높이에서 떨어뜨렸을 때 도막에 균열 및 박리가 없을 것. 그 측정결과는 50cm이상에서 도막 균열없을시 “우수”, 40~50cm 에서 도막 균열발생시 “양호”, 30~40cm에서 도막 균열발생시 “보통”,

30cm이하에서 균열발생시 “불량”으로 판정.

- [59] (7) 내수성: 40°C 항온조에 완성된 도막을 10일간 침적 후 부착시험 및 변색평가. 부착성 및 변색 없을시 “우수”, 부착성 양호하나 변색후 회복시 “보통”으로 평가함.

[60]

- [61] 상기 표 2에 나타낸 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 별도의 중도 도막층 형성 공정 없이 본 발명의 클리어코트 조성물로 형성된 실시예 1 내지 3의 도막층은 양호한 도막외관과 기계적 물성 등을 가짐을 알 수 있었으며, 특히, 스크래치성과 내한치핑성, 충격성 등 도막탄성과 연관된 기계적 물성이 우수함을 알 수 있었다.

- [62] 반면, 본 발명의 폴리에스터 변성 우레탄 수지가 포함되지 않은 비교예 1은 내스크래치성, 내한치핑성 및 충격성이 보통 또는 불량인 평가를 받았고, 폴리에스터 변성 우레탄 수지가 과량으로 포함된 비교예 2는 경도 및 내수성이 보통 또는 불량인 평가를 받았다. 또한, 본 발명의 폴리에스터 변성 우레탄 수지와 산가 및 수산기의 범위가 상이한 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 사용한 비교예 3의 경우 내한치핑성 및 충격성이 보통 또는 불량인 평가를 받았음을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 수지 구성 단위로서, (1) 지방족 다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산으로부터 얻어지는 폴리에스터 유래 단위, (2) 카프로락톤 폴리올 유래 단위 및 (3) 지방족 디이소시아네이트 유래 단위를 포함하는, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 지방족 다가 알코올이 수산기를 2개 이상 갖는 탄소수 3 내지 12의 지방족 화합물 1종 이상인, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 지방족 다가 알코올이 프로판디올, 부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올 프로판 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 지방족 또는 지환족 다가산이 카르복시산기를 2개 이상 갖는 탄소수 3 내지 12의 지방족 다가산 1종 이상, 또는 카르복시산기를 2개 이상 갖는 탄소수 5 내지 12의 지환족 다가산 1종 이상, 또는 이들의 혼합물인, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 지방족 또는 지환족 다가산이 헥산디카르복시산, 사이클로헥실디카르복시산 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 지방족 디이소시아네이트가 2개의 이소시아네이트기를 갖는 탄소수 4 내지 20의 지방족 또는 지환족 탄화수소 화합물 1종 이상인, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 지방족 디이소시아네이트가 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 30~200 mgKOH의 수산기가 및 1~50mgKOH/g의 산가를 갖는 것인, 폴리에스터 변성 우레탄 수지.
- [청구항 9] (a) 지방족 다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산을 반응시켜 폴리에스터 중간체를 합성하는 단계; 및 (b) 상기 합성된 폴리에스터 중간체, 카프로락톤 폴리올 및 지방족 디이소시아네이트를 반응시켜 폴리에스터 변성 우레탄 수지를 합성하는 단계를 포함하는, 폴리에스터 변성 우레탄 수지의 제조방법.
- [청구항 10] 조성물 총 100중량부를 기준으로, 제1항 내지 제8항중 어느 한 항의 폴리에스터 변성 우레탄 수지 5~30 중량부; 실란변성 아크릴 폴리올 수지 20~60 중량부; 경화제 5~30 중량부; 경화촉매 0.5~3 중량부; 및 용제 10~25 중량부를 포함하는 클리어코트 조성물.

- [청구항 11] 제10항에 있어서, 실란변성 아크릴 폴리올 수지의 중량평균 분자량(M_w)이 5,000~10,000이고, 수산기가가 20~120 mgKOH/g이며, 유리전이온도가 10~80°C인, 클리어코트 조성물.
- [청구항 12] 제10항의 클리어코트 조성물로부터 형성된 하나 이상의 코팅층을 포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/003764**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08G 18/83(2006.01)i, C08G 18/42(2006.01)i, C08G 18/70(2006.01)i, C08G 63/685(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)

C08G 18/83; C09D 131/08; B05D 1/36; C08G 18/80; C09D 167/02; C09D 175/04; C09D 133/04; C08G 63/91; C08G 18/42; C08G 18/70; C08G 63/685

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: polyhydric alcohol, propandiol, butanediol, neopentyl glycol, trimethylolpropane, aliphatic polybasic acid, hexane dicarboxylic acid, cyclic polybasic acid, cyclohexyl dicarboxylic acid, polyester, caprolactone polyol, aliphatic diisocyanate, urethane, acryl polyol, clear coat

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2003-0057784 A (KUMKANG KOREA CHEMICAL CO., LTD.) 07 July 2003 See abstract; page 2, lines 5-12; and page 3, lines 10-45; claim 1; and table 1.	1-9
A		10-12
A	KR 10-2012-0045074 A (PPG INDUSTRIES (KOREA) INC.) 09 May 2012 See abstract; paragraphs [0010], [0047]-[0049] and [0056]-[0058]; and claims 1-8.	1-12
A	KR 10-2002-0001322 A (DPI CO., LTD.) 09 January 2002 See abstract; claims 1-7; example 1; and table 1.	1-12
A	KR 10-2009-0027043 A (SAMHWA PAINT IND. CO., LTD.) 16 March 2009 See abstract; paragraphs [0022]-[0032]; and claim 1.	1-12
A	JP 2006-111857 A (HONDA MOTOR CO., LTD. et al.) 27 April 2006 See paragraphs [0009]-[0011] and [0020]-[0023]; and claims 1-2.	1-12



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

27 JULY 2015 (27.07.2015)

Date of mailing of the international search report

27 JULY 2015 (27.07.2015)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/003764

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0057784 A	07/07/2003	NONE	
KR 10-2012-0045074 A	09/05/2012	KR 10-1208421 B1	29/11/2012
KR 10-2002-0001322 A	09/01/2002	KR 10-0367848 B1	28/12/2002
KR 10-2009-0027043 A	16/03/2009	KR 10-0915082 B1	25/08/2009
JP 2006-111857 A	27/04/2006	JP 4635275 B2	23/02/2011
		US 2006-0014024 A1	19/01/2006
		US 7638198 B2	29/12/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 18/83(2006.01)i, C08G 18/42(2006.01)i, C08G 18/70(2006.01)i, C08G 63/685(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 18/83; C09D 131/08; B05D 1/36; C08G 18/80; C09D 167/02; C09D 175/04; C09D 133/04; C08G 63/91; C08G 18/42; C08G 18/70; C08G 63/685 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: 다가 알코올, 프로판 디올, 부탄디올, 네오펜틸 클리콜, 트리메틸올 프로판, 지방족 다가산, 헥산 디카르복실산, 지방족 다가산, 사이클로헥실 디카르복실산, 폴리에스터, 카프로락톤 폴리올, 지방족 다이소시아네이트, 우레탄, 아크릴 폴리올, 클리어 코트																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2003-0057784 A (주식회사 금강고려화학) 2003.07.07 요약; 페이지 2, 라인 5-12; 및 페이지 3, 라인 10-45; 청구항 1; 및 표 1 참조.</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>10-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0045074 A (유한회사 피피지코리아) 2012.05.09 요약; 단락 [0010], [0047]-[0049] 및 [0056]-[0058]; 및 청구항 1-8 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2002-0001322 A (주식회사 디피아이) 2002.01.09 요약; 청구항 1-7; 실시예 1; 및 표 1 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2009-0027043 A (삼화페인트공업주식회사) 2009.03.16 요약; 단락 [0022]-[0032]; 및 청구항 1 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-111857 A (HONDA MOTOR CO., LTD. 등) 2006.04.27 단락 [0009]-[0011] 및 [0020]-[0023]; 및 청구항 1-2 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2003-0057784 A (주식회사 금강고려화학) 2003.07.07 요약; 페이지 2, 라인 5-12; 및 페이지 3, 라인 10-45; 청구항 1; 및 표 1 참조.	1-9	A		10-12	A	KR 10-2012-0045074 A (유한회사 피피지코리아) 2012.05.09 요약; 단락 [0010], [0047]-[0049] 및 [0056]-[0058]; 및 청구항 1-8 참조.	1-12	A	KR 10-2002-0001322 A (주식회사 디피아이) 2002.01.09 요약; 청구항 1-7; 실시예 1; 및 표 1 참조.	1-12	A	KR 10-2009-0027043 A (삼화페인트공업주식회사) 2009.03.16 요약; 단락 [0022]-[0032]; 및 청구항 1 참조.	1-12	A	JP 2006-111857 A (HONDA MOTOR CO., LTD. 등) 2006.04.27 단락 [0009]-[0011] 및 [0020]-[0023]; 및 청구항 1-2 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2003-0057784 A (주식회사 금강고려화학) 2003.07.07 요약; 페이지 2, 라인 5-12; 및 페이지 3, 라인 10-45; 청구항 1; 및 표 1 참조.	1-9																					
A		10-12																					
A	KR 10-2012-0045074 A (유한회사 피피지코리아) 2012.05.09 요약; 단락 [0010], [0047]-[0049] 및 [0056]-[0058]; 및 청구항 1-8 참조.	1-12																					
A	KR 10-2002-0001322 A (주식회사 디피아이) 2002.01.09 요약; 청구항 1-7; 실시예 1; 및 표 1 참조.	1-12																					
A	KR 10-2009-0027043 A (삼화페인트공업주식회사) 2009.03.16 요약; 단락 [0022]-[0032]; 및 청구항 1 참조.	1-12																					
A	JP 2006-111857 A (HONDA MOTOR CO., LTD. 등) 2006.04.27 단락 [0009]-[0011] 및 [0020]-[0023]; 및 청구항 1-2 참조.	1-12																					
☐ 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 “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 신구성 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 2015년 07월 27일 (27.07.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 07월 27일 (27.07.2015)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 																					

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/003764

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0057784 A	2003/07/07	없음	
KR 10-2012-0045074 A	2012/05/09	KR 10-1208421 B1	2012/11/29
KR 10-2002-0001322 A	2002/01/09	KR 10-0367848 B1	2002/12/28
KR 10-2009-0027043 A	2009/03/16	KR 10-0915082 B1	2009/08/25
JP 2006-111857 A	2006/04/27	JP 4635275 B2	2011/02/23
		US 2006-0014024 A1	2006/01/19
		US 7638198 B2	2009/12/29