



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년01월24일  
 (11) 등록번호 10-1226118  
 (24) 등록일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09D 175/06 (2006.01) C09D 167/02 (2006.01)  
 C09D 5/00 (2006.01) C08G 18/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0009935

(22) 출원일자 2011년02월01일

심사청구일자 2011년02월01일

(65) 공개번호 10-2012-0053938

(43) 공개일자 2012년05월29일

(30) 우선권주장  
 1020100114756 2010년11월18일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2003192985 A  
 KR1020060051069 A  
 US4387214 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자  
**유한회사 피피지코리아**  
 부산광역시 남구 신선로356번길 21 (용당동)

(72) 발명자  
**남준현**  
 충청남도 천안시 동남구 성불사길 36, 부경파크빌 108-605 (안서동)

**김동간**  
 부산광역시 해운대구 대천로103번길 47, 115동 502호 (좌동, 대림아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**특허법인 신태양**

심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 **굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법, 이 제조방법에 의하여 제조된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지 및 이를 함유한 프리 코티드 자동차 강판용 도료**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리에스테르 수지에 이소시아네이트 화합물을 가하여 부가반응 중, 이미다졸 화합물과 에폭시 화합물을 첨가하여 일부 이소시아네이트 화합물을 이미다졸 화합물에 의해 블로킹화한 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법, 이 제조방법에 의하여 제조된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지 및 이를 함유한 프리 코티드 자동차 강판용 도료에 관한 것으로, 기존의 프리 코티드 메탈 방식의 도료가 가지고 있던 금속 소지에 대한 취약한 부착성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 에폭시 화합물의 일반적인 경화제로 사용되었던 이미다졸류 화합물이 프리 코티드 방식의 금속 소지용 강판 도료에 사용되지 못하였던 근본적인 이유였던 취약한 굴곡성과 가공성을 개선한 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지 조성물을 제공할 수 있으며 나아가 상기 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유한 프리 코티드 자동차 강판용 도료는 금속 강판 제조 단계에서 강판에 1회 롤 코팅되어 자동차 제조 업체로 출고되어 종래의 자동차 제조 공정 중 금속 강판 소지에 대한 도료의 부착성 부여가 주요 목적인 정전 도장 공정을 근본적으로 대체 가능하므로 자동차 제조 공정 중 도장 공정의 편의성과 단순화를 달성할 수 있고 기존의 정전 도장의 가장 큰 문제점인 다량의 중금속 폐 슬러지 발생을 제거할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

**노승만**

충청남도 아산시 배방읍 솔치로 261, 삼정백조아파트 101-917

**박찬남**

부산광역시 남구 분포로 111, LG메트로시티아파트 137동 1901호 (용호동)

**한중희**

부산 남구 감만동 현대아파트 101동 1302호

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

글리콜 성분과 카르복실산의 축합반응으로 제조한 폴리에스테르 수지에, 이소시아네이트 화합물을 가하여 40 내지 70℃ 온도에서 부가반응 중, 일부 이소시아네이트 화합물은 이미다졸 화합물을 첨가하여 블로킹 시키는 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지는 수산기 값이 10 내지 50mgKOH/g이고, 중량 평균 분자량이 5,000 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 이소시아네이트 화합물은 폴리에스테르 수지에 대한 수산기 당량비(이소시아네이트 화합물 수산기 당량/폴리에스테르 수지 수산기 당량)가 0.2~0.8이 되게 부가하는 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 이미다졸 화합물은 이소시아네이트 화합물 100 중량부에 대하여 5~30 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지는 합성 중 NCO 함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응시킨 후, 이미다졸류 화합물 100 중량부에 대하여, 100 내지 1000 중량부를 부가하는 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법.

**청구항 6**

청구항 1 내지 청구항 5의 방법 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되되, 제조된 최종 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 수산기 값이 10 내지 50mgKOH/g이고 최종 중량평균 분자량이 20,000 내지 30,000것을 특징으로 하는 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지.

**청구항 7**

청구항 6의 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 프리 코티드 자동차 강판용 도료.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 수지에 이소시아네이트 화합물을 가하여 부가반응 중, 이미다졸 화합물과 에폭시 화합물을 첨가하여 일부 이소시아네이트 화합물을 이미다졸 화합물에 의해 블로킹화한 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 제조함으로써, 이를 함유한 도료가 금속 소지의 강판에 대해 개선된 부착성을 가지면서 동시에 기존의 이미다졸류 화합물과 에폭시 화합물의 경화 메커니즘의 단점인 취약한 굴곡성과 가공성이 개선된 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법, 이 제조방법에 의하여 제조된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지 및 이를 함유한 프리 코티드 자동차 강판용 도료에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 자동차 강판 제조 공정 강판 제조 공정 중 신규 제조 공정으로 채용하기 위하여 도입을 추진중인 프리 코티드 방식의 도장 방식은, 기존의 PCM(Pre Coated Metal) 강판 도장 기술인 금속 강판 제조 후 코일 코터(Coil Coater)에서 도료를 도장하여 건조 덕트를 통과하며 건조되는 제조방식에 있어 유사한 측면이 일부 있으나, 궁극적으로 PCM 강판 제조 공정은 크로메이트 처리된 GI(Galvanized Iron) 또는 갈바륨(Galvalume) 소지에 1회 또는 2회에 걸쳐 도장 처리를 하여 도장 작업을 완료 하나, 자동차용 프리 코티드 자동차 강판의 경우 냉간압연 강판(CRS) 또는 전기아연도금강판(EGI) 등의 자동차용 강판 제조 단계에서 1회 롤 코팅 하여 자동차 업계로 출고 된 후 다시 절단, 가공, 용접 등의 단계를 거친 후 중 상도 도장 공정이 이행되는 큰 차이점이 있다.

[0003] 따라서, 프리 코티드 자동차 강판용 도료의 경우 기존의 PCM용 폴리에스테르 수지와 도료가 구현하고 있는 수준의 기계적, 화학적 물성만으로는 적용하기에 그 한계가 있는 것이 사실이다. 이에 이러한 단점 들을 극복하기 위해서 본 출원인이 선출원중인 국내 특허 출원번호 제10-2010-0099108호에서 고도의 가공성과 소지와와의 밀착성 그리고 방청성과 내식성, 내한침핑성등이 우수한 자동차 강판용 프리 코티드 수지 조성물과 이를 이용한 도료의 제조방법을 제안하고 있다. 하지만 자동차 정전 도장 공정에서 확보 할 수 있는 수준의 층간 부착력과 방청성 그리고 내식성을 확보하기 위해서는 기존의 PCM용 수지를 이용하여 탄성 변성과 우레탄 변성 등의 제조 방법 외에 추가로 정전 도장 공정 단계에서 주로 구현되는 금속 소재와 유기 도막 간의 높은 층간 부착력이 필요하다. 동종 업계에서 알려진 일반적인 정전 도장의 수지 조성물은 2가 내지는 그 이상의 다가 글라이콜류에 포함된 수산기에 저분자 직쇄상 2관능성 또는 다 관능성 이소시아네트를 반응시켜 글라이콜 블로킹된 가교 결합체를 제조하고 이렇게 제조된 가교 결합체를 비스페놀 에이형 화합물로부터 유도된 비스페놀 에이형 폴리올 화합물과 같이 수분산하여 제조하는 것이 일반적이다. 이렇게 제조된 정전 도장은 자동차 도장 공정 중 최초 도장 공정으로 자동차 바디에 도장 되어 이어지는 프라이머 도장 공정과 중도 그리고 상도 도장 공정에서 도장되는 각각의 도료들과 자동차 강판과의 층간 부착을 견고히 해주는 기능을 수행한다.

[0004] 종래의 PCM용 도료의 경우 도료의 소지에 대한 부착력 부여를 위하여 인산의 카르복실산과 에폭시기 반응하여 제조된 인산 에폭시 수지를 도료에 첨가하여 비철금속 소재에 대한 도막의 부착력을 확보하고 있으나, 인산 에폭시 수지의 제조 특성상 물이 일부 포함되어 있으며, 물과 수지와의 용해도 차이에서 발생 되는 비상용성의 개선을 위해 다량의 유기 알코올류 용제를 조성하여 수지를 제조한다. 하지만 이렇게 포함된 유기 알코올류 용제는 PCM용 도료에서 일반적으로 사용하는 블로킹 이소시아네이트 경화제가 고온 소부 과정에서 해리될 경우 발생하는 이소시아네이트의 NCO기와 반응이 가능한 활성수소기를 포함 하고 있어 PCM용 도료의 경우 자동차용 강판의 프리 코티드 도료의 용도로 사용하기에는 도료 차체 물성의 재현 반복성과 자동차용 도료로서 요구되는 제반 기초 물성에 있어 부족한 부분이 많은 것이 사실이며, 기존의 PCM용 도료에 인산 에폭시 수지를 첨가하여 금속 소지에 대한 부착을 개선시키는 방법은 상기와 같은 기술적인 한계가 있었다.

[0005] 그리고, 국내 공개 특허 10-2006-0085668에서 제안한 이미다졸 블로킹 폴리 이소시아네이트 화합물을 이용하여 제조된 수지 조성물의 경우 경화 후 매우 단단한 경화물과 층간 접착층을 형성하여 접착제, 밀봉제, 충전 재료, 절연 재료, 도전 재료, 이방 도전 재료, 시일 재료, 프리프레그 등의 영구 접착형 접착 소재로만 그 사용이 제한되는 실정이어서 본 발명이 달성하고자 하는 프리 코티드 자동차 강판용 도료의 도장 후 절단, 가공, 용접 등

의 재가공에 필요한 가공성 및 굴곡성을 달성하기가 사실상 불가능하다.

[0006] 따라서, 이러한 기술적인 한계를 극복하고 1회 롤 코팅 방법으로 자동차용 강판에 개선된 부착을 확보할 수 있는 방법에 대하여 다각적인 연구를 진행하였고 결과로, 에폭시 화합물의 경화제로 사용되는 이미다졸류 화합물을 이소시아네이트 또는 폴리 이소시아네이트의 블로킹제로 사용함으로써 상온에서 에폭시 수지와와의 반응성을 제어하는 종래의 기술에 착안하고, 추가로 기존 기술의 한계를 개선하여 본 발명을 완성하였다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 폴리에스테르 수지에 이소시아네이트 화합물을 가하여 부가반응 중, 이미다졸 화합물과 에폭시 화합물을 첨가하여 일부 이소시아네이트 화합물을 이미다졸 화합물에 의해 블로킹화한 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 제조함으로써, 굴곡성이 개선된 것을 특징으로 하는 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

[0008] 그리고 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조되어, 부착성 및 내식성이 우수하고 기존의 이미다졸류 화합물과 에폭시 경화제의 단점인 취약한 유연성을 개선한 것을 특징으로 하는 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 제공하는 것을 다른 과제로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기의 물성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유한 프리 코티드 자동차 강판용 도료로서, 유연성과 가공성 그리고 부착성이 개선된 것을 특징으로 하는 프리 코티드 자동차 강판용 도료를 제공하는 것을 또 다른 과제로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기의 과제를 달성하기 위하여, 글리콜 성분과 카르복실산의 축합반응으로 제조한 폴리에스테르 수지에, 이소시아네이트 화합물을 가하여 40 내지 70℃ 온도에서 부가반응 중, 일부 이소시아네이트 화합물은 이미다졸 화합물을 첨가하여 블로킹 시키는 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0011] 그리고 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조된 최종 이미다졸 블록 폴리 우레탄 수지의 수산기 값이 10 내지 50 mgKOH/g이고 최종 중량평균 분자량이 20,000 내지 30,000것을 특징으로 하는 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기의 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 프리 코티드 자동차 강판용 도료를 과제의 또 다른 해결 수단으로 한다.

[0013] 상기에서, 폴리에스테르 수지는 수산기 값이 10 내지 50 mgKOH/g이고, 중량 평균 분자량이 5,000 내지 10,000인 것을 특징으로 하고,

[0014] 상기 이소시아네이트 화합물은 폴리에스테르 수지에 대한 수산기 당량비(이소시아네이트 화합물 수산기 당량/폴리에스테르 수지 수산기 당량)가 0.2~0.8이 되게부가하며,

[0015] 상기 이미다졸 화합물은 이소시아네이트 화합물 100 중량부에 대하여 5~30 중량부를 첨가하고,

[0016] 상기 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지는 합성 중 NCO 함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응시킨 후, 이미다졸류 화합물 100 중량부에 대하여, 100 내지 1000 중량부를 부가하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0017] 본 발명은 상기의 과제 해결 수단에 의해 프리 코티드 자동차 강판용 도료의 층간 부착을 위하여 이미다졸류 화합물과 에폭시 화합물의 경화 반응을 이용하되, 기존의 이미다졸류 화합물과 에폭시 화합물의 경화조성물의 특징이자 단점이었던 과도한 접착력으로 인해 도료용, 특히 도장 후 재가공이 필요한 프리 코티드 메탈 방식의 도장 공정에 필요한 유연성과 가공성이 취약한 이유로 인하여 그간 도료, 특히 프리 코티드 메탈 방식의 도료에 사용되지 못한 종래의 단점을 개선 시키도록, 폴리에스테르 수지를 제조한 후 이소시아네이트 화합물을 부가 중합시키고 동시에 이미다졸 화합물의 활성수소를 이소시아네이트의 NCO기를 이용하여 잠재 화 시키는 블로킹 제조 공정을 통해 폴리에스테르 수지의 주쇄에 이미다졸 화합물을 부가 중합시킴으로써 이렇게 제조된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지는 기존의 이미다졸 화합물과 에폭시 화합물의 경화 조성물의 단점 있었던 취약한 굴곡성과 가공성의 문제점을 개선할 수 있었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하되, 하기의 설명에서는 본 발명을 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[0019] 본 발명은 글리콜 성분과 카르복실산의 축합반응으로 제조한 폴리에스테르 수지에, 이소시아네이트 화합물을 가하여 40 내지 70℃ 온도에서 부가반응 중, 일부 이소시아네이트 화합물은 이미다졸 화합물을 첨가하여 블로킹 시키는 것을 특징으로 하는 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명에서 상기 폴리에스테르 수지는 수산기 값이 10 내지 50 mgKOH/g이고, 중량 평균 분자량이 5,000 내지 10,000인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기에서 폴리에스테르의 수산기가 10 mgKOH/g 미만이면, 경화 도막의 가교 결합도가 치밀하지 못하여 도막의 기계적, 화학적 특성이 떨어져 바람직하지 못하고, 50mgKOH/g를 초과하면 우레탄 변성 및 이미다졸 블로킹 제조 공정 중 수지의 분자량이 매우 커져 겔화가 진행될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0022] 중량평균 분자량이 5,000미만일 경우에는 이소시아네이트 화합물 과 이미다졸 화합물의 부가 중합을 거쳐 제조된 최종 이미다졸 블록 폴리 우레탄 수지가 본 발명이 가진 본연의 목적인 도장 후 절단 과 가공 등의 제반 재가공시 필요한 경화 도막의 적절한 연신 과 굴곡 등의 물리적 응력에 대응하기에 필요한 분자량으로서는 그 크기가 작아 바람직하지 않다. 또한, 중량평균 분자량이 10,000을 초과할 경우에는 본 발명이 제안하고 있는 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조 과정에서 단계적으로 진행되는 이소시아네이트 부가 중합과 이미다졸 블로킹 후 최종 점도가 적절한 요변성 범위를 넘어서게 되어 이를 이용하여 제조된 최종 도막 표면의 평활성과 수직 도장면의 상단 부분과 하단 부분의 도막 두께가 달라지는 이른바 도막 흐름 불량이 발생하는 등의 단점이 발생하게 된다.

[0023] 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법에 사용되는 글리콜 성분은 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,4부탄디올, 1,5펜탄디올, 1,6-헥실렌 글리콜, 3-메틸-1,5펜탄디올, 헥실렌글리콜, 1,4사이클로헥산디메탄올, 2,2,4트리메틸-1,3펜탄디올, 2,2-디메틸, 1,3헥산디올, 트리에틸렌글라이콜, 비스페놀A, 네오펜틸 글리콜등의 2개의 수산기를 갖는 글리콜류와 트리메틸올에탄, 솔비톨, 글리세린,

트리메틸올 프로판, 펜타에리스리톨등의 3개 이상의 수산기를 갖는 다가 알코올류로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 제2 글리콜 성분이 총 글리콜 성분에 대하여 50 내지 80%로 이루어진다.

[0024] 제 2글리콜 성분이 총 글리콜 성분에 대하여 50% 미만이면 글리콜과 산의 축합반응으로 제조되는 폴리에스테르 수지의 제조 특성상 유연한 고분자쇄를 만들기 어려워 결과적으로 이렇게 제조된 도막은 가공성이 나빠지게 된다. 80%를 초과하면, 3개의 수산기를 갖는 다가 알코올류의 사용량이 상대적으로 낮아지게 되는데 이는 도막의 가교밀도를 떨어뜨려 결과적으로 경화 도막의 기계적, 화학적 물성이 저하되는 되는 단점을 야기한다.

[0025] 본 발명의 제조방법에 사용되는 다가산은 방향족계로는 프탈릭 안하이드라이드, 이소프탈산, 테레프탈산, 헥사하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 메틸 헥사하이드로 프탈릭 안하이드라이드, 트리메탈릭 안하이드라이드 등을 들 수 있고, 지방족계로는 아디프산, 아젤릭산, 숙신산, 디그라이폴릭 에시드로 이루어진 군에서 선택되는 단독 또는 2종 이상 혼합형태로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 지방족 산이 총 산 당량에 대하여, 40 내지 80%로 혼합 사용되는 것을 특징으로 한다. 지방족 산의 사용량이 40% 미만이면 상대적으로 많이 사용된 방향족 산으로 인해 이를 함유하여 형성된 도막의 내후성이 취약해 지는 단점이 있다. 또한 80%를 초과하면 폴리에스테르 수지의 가격이 높아져 본 발명품의 제조 경비가 증가하는 요인이 된다.

[0026] 그리고, 상기 이소시아네이트 화합물은 폴리에스테르 수지에 대한 수산기 당량비(이소시아네이트 화합물 수산기 당량/폴리에스테르 수지 수산기 당량)가 0.2~0.8이 되게 부가한다. 이소시아네이트 화합물의 사용량이 0.2 수산기 당량비 미만이면 폴리에스테르 수지의 우레탄 변성과 이미다졸류 화합물의 블록을 위한 충분한 양의 이소시아네이트의 확보가 어렵고, 0.8 수산기 당량비를 초과하면 이미다졸 블록 폴리우레탄의 분자량이 매우 커져 최종 도막의 가공성이 나빠지게 되어 바람직하지 않다.

[0027] 상기 폴리에스테르 수지에 부가 중합 반응하는 이소시아네이트 화합물은 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 트리메틸-HDI(TMDI), 2-메틸펜탄-1,5-디이소시아네이트 (MPDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 1,3- 및 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 (H6XDI), 비스(이소시아나토메틸)노르보르난 (NBDI), 3(4)-이소시아나토메틸-1-메틸-시클로헥실 이소시아네이트 (IMCI) 및(또는) 4,4'-비스(이소시아나토시클로헥실)메탄 (H12MDI) 또는 이들 이소시아네이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0028] 또한 상기 이미다졸 화합물은 이소시아네이트 화합물 100 중량부에 대하여 5~30 중량부를 첨가한다. 이미다졸류 화합물의 사용량이 이소시아네이트 화합물 100 중량부에 대하여 5 중량부 미만이면 본 발명에서 제안하는 반응성 희석제인 에폭시 수지와 충분한 경화를 일으키기에는 그 양이 충분치 않아 도막의 부착성과 내식성 등의 내구성이 떨어지는 단점이 발생하고, 30 중량부를 초과하면 에폭시 수지와 경화조성물의 색상이 황색으로 변하는 단점이 발생한다.

[0029] 또한 본 발명은 상기 폴리에스테르 수지에 이소시아네이트 화합물을 부가하는 우레탄 변성 중합과 동시에 이미다졸류 화합물인 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-아미노에틸-2-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-페녹시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-페녹시프로필)-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-부톡시프로필)-2-메틸이미다졸, 1-(2-히드록시-3-부톡시프로필)-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 내지 두 가지를 사용하여 우레탄 변성을 위해 부가된 이소시아네이트 화합물 100 중량부에 대하여 5 내지 30 중량부의 이미다졸류 화합물을 부가하여 이미다졸류 화합물의 활성 수소를 이소시아네이트의 NCO기로 블로킹하는 이미다졸 블로킹 제조 공정을 추가로 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 합성 중 NCO 함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응시킨 후, 이미다졸류 화합물 100 중량부에 대하여, 100 내지 1000 중량부를 부가한다.



[0031] 에폭시 화합물을 반응성 희석제로서 첨가하는 주된 이유는, 본 발명인 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유한 프리 코티드 자동차 강판용 도료의 경화 과정에서 활성수소가 이소시아네이트 화합물의 NCO기로 블로킹된 이미다졸 블록 화합물이 일정온도이상에 다시 활성 수소를 가진 이미다졸류 화합물 과 활성 NCO기로 각각 환원되는 열해리 반응을 한다. 이때 반응성 희석제로 같이 조성된 에폭시 화합물과 이미다졸이 전형적인 에폭시 경화 조성물을 형성하면서 자동차 강판에 강한 부착성을 가지는 것이다. 에폭시 화합물의 사용량은 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조에 사용된 이미다졸류 화합물 100 중량부에 대하여, 100 내지 1000 중량부가 바람직 한데, 100 중량부 미만이면 에폭시 화합물과 이미다졸 화합물의 경화 조성물 중 에폭시 함량이 충분치 않아 자동차 강판의 내식성과 방청성이 나빠지게 되어 바람직하지 않다. 1000 중량부를 초과하면 프리 코티드 자동차 강판용 도료의 건조 조건인 230℃에서 분당 100 m의 건조 조건에서 충분한 경화 도막을 형성하기에는 에폭시 화합물의 함량이 지나치게 많아 충분한 경화 도막을 얻기가 어려울 뿐만 아니라 경화 후 도막의 경도가 높아져 가공성이 떨어진다.

[0032] 상기 제조 방법으로 제조된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지 조성물에 추가로 부가되는 에폭시 화합물은 다가 에폭시 화합물로서는, 예를 들면 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 AD, 비스페놀 S, 테트라메틸비스페놀 A, 테트라메틸비스페놀 F, 테트라메틸비스페놀 AD, 테트라메틸비스페놀 S, 테트라브로모비스페놀 A, 테트라클로로비스페놀 A, 테트라플루오로비스페놀 A 등의 비스페놀류를 글리시딜화한 비스페놀형 에폭시 수지 중 어느 것 또는 이들의 혼합물을 부가할 수 있다.

[0033] 본 발명의 제조 공정이 포함 하고 있는 이소시아네이트 화합물의 우레탄 변성과 이미다졸류 화합물의 블로킹 제조 공정은 40 내지 70℃에서 FT-IR 분광기 분석을 통해 이소시아네이트 화합물의 NCO 함량을 확인하면서 수행하는 것이 바람직하다. 40℃ 미만이면 우레탄 변성과 이미다졸 블록 반응을 완결시키기까지 매우 오랜 시간이 소요되기 때문에 제조 공정이 지연되는 단점이 있다. 또한 70℃이상 이면 일반적으로 우레탄 반응이 우월하게 발생하게 되므로 이미다졸류 화합물의 활성수소를 블로킹시킬 충분한 NCO기를 확보하기 어려워 본 발명의 본연의 목적인 이미다졸 블록 폴리우레탄을 제조하기 어려워진다.

[0034] 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 프리 코티드 자동차 강판 도료용 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 제공한다. 즉, 상기 폴리에스테르 수지 조성물에 이소시아네이트 화합물의 부가 중합과 이미다졸류 화합물을 블로킹 중합을 동시에 중합하여 제조된 최종 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 수산기값이 10 내지 50mgKOH/g이고 최종 중량평균 분자량이 20,000 내지 30,000인 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 제공한다.

[0035] 나아가, 본 발명은 굴곡성이 개선된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유함으로써 개선된 굴곡성과 층간 부착성을 가진 프리 코티드 자동차 강판용 도료를 제공한다.

[0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 1. 폴리에스테르 수지의 제조

[0038] <제제예 1>

[0039] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘텐서 및 승온장치를 부착하였다. 여기에 아디픽산 154g, 아젤릭산 252g, 프탈릭 안하이드라이드 98g, 에틸렌글리콜 98g, 1,6-헥실렌 글리콜 250g, 트리메틸올에탄 150g을 혼합하여 서서히 교반하면서 240℃로 승온하고 축합반응시켜, 수산기 값이 10mgKOH/g이고 중량 평균분자량이 9,500인 폴리에스테르 수지를 얻었다.



- [0040] <제제예 2>
- [0041] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서 및 승온장치를 부착하였다. 여기에 아디픽산 150g, 아젤릭산 252g, 프탈릭 안하이드라이드 98g, 에틸렌글리콜 98g, 1,6-헥실렌 글리콜 272g, 트리메틸올에탄 150g을 혼합하여 서서히 교반하면서 240℃로 승온하고 축합반응시켜, 수산기 값이 20mgKOH/g이고 중량 평균분자량이 8,000인 폴리에스테르 수지를 얻었다.
- [0042] <제제예 3>
- [0043] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서 및 승온장치를 부착하였다. 여기에 아디픽산 150g, 아젤릭산 220g, 프탈릭 안하이드라이드 100g, 에틸렌글리콜 98g, 1,6-헥실렌 글리콜 272g, 트리메틸올에탄 150g을 혼합하여 서서히 교반하면서 240℃로 승온하고 축합반응시켜, 수산기 값이 35mgKOH/g이고 중량 평균분자량이 7,200인 폴리에스테르 수지를 얻었다.
- [0044] <제제예 4>
- [0045] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 수분제거용 콘덴서 및 승온장치를 부착하였다. 여기에 아디픽산 145g, 아젤릭산 220g, 프탈릭 안하이드라이드 100g, 에틸렌글리콜 98g, 1,6-헥실렌 글리콜 272g, 트리메틸올에탄 170g을 혼합하여 서서히 교반하면서 240℃로 승온하고 축합반응시켜, 수산기 값이 45mgKOH/g이고 중량 평균분자량이 5,600인 폴리에스테르 수지를 얻었다.
- [0046] 2.이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 제조
- [0047] (실시에 1)
- [0048] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 그리고 단량체 피드 판넬을 부착하였다. 여기에 상기 제제예 1에서 제조된 폴리에스테르 수지 500g을 투입하고 피드 판넬에 이소시아네이트 화합물인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 6g과 이미다졸류 화합물인, 2-에틸-4-메틸이미다졸 1.8g을 투입하여 1시간 동안 교반한 후 60℃에서 순차적으로 플라스크로 적하하고 매 30분 간격으로 FT-IR 분광기 분석을 통해 NCO함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응한 후 국도화학의 에폭시 화합물 YD-128 18g을 투입하고 크실렌 300g으로 희석하여 최종 중량 평균 분자량이 12,000 인 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 얻었다.
- [0049] (실시에 2)
- [0050] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 그리고 단량체 피드 판넬을 부착하였다. 여기에 상기 제제예 2에서 제조된 폴리에스테르 수지 500g을 투입하고 피드 판넬에 이소시아네이트 화합물인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 12g 과 이미다졸류 화합물인, 2-에틸-4-메틸이미다졸 3.6g을 투입하여 1시간 동안 교반 한 후 60℃에서 순차적으로 플라스크로 적하하고 매 30분 간격으로 FT-IR 분광기 분석을 통해 NCO함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응한 후 국도화학의 에폭시 화합물 YD-128 36g을 투입하고 크실렌 300g으로 희석하여 최종 중량 평균 분자량이 16,000 인 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 얻었다.
- [0051] (실시에 3)
- [0052] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 그리고 단량체 피드 판넬을 부착하였다. 여기에 상기 제제예 3에서 제조된 폴리에스테르 수지 500g을 투입하고 피드 판넬에 이소시아네이트 화합물인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 21g 과 이미다졸류 화합물인, 2-에틸-4-메틸이미다졸 6.3g을 투입하여 1시간 동안 교반 한 후 60℃에서 순차적으로 플라스크로 적하하고 매 30분 간격으로 FT-IR 분광기 분석을 통해 NCO함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응한 후 국도화학의 에폭시 화합물 YD-128 63g을 투입하고 크실렌 300g으로 희석하여 최종 중량 평균 분

자량이 22,000 인 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 얻었다.

[0053] (실시예 4)

[0054] 2ℓ 용량의 4구 플라스크에 온도계, 응축기, 교반기, 그리고 단량체 피드 판넬을 부착하였다. 여기에 상기 제 4에서 제조된 폴리에스테르 수지 500g을 투입하고 피드 판넬에 이소시아네이트 화합물인 헥사메틸렌 디이소시아네이트 27g 과 이미다졸류 화합물인, 2-에틸-4-메틸이미다졸 8.1g을 투입하여 1시간 동안 교반 한 후 60℃에서 순차적으로 플라스크로 적하하고 매 30분 간격으로 FT-IR 분광기 분석을 통해 NCO함량이 0.5%이하가 될 때까지 반응한 후 국도화학의 에폭시 화합물 YD-128 81g을 투입하고 크실렌 300g으로 희석하여 최종 중량 평균 분자량이 25,000 인 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 얻었다.

[0055] (비교예 1)

[0056] 실시예 4에서 폴리에스테르 수지를 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 수행하여, 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 얻었다.

[0057] 3. 도료의 제조

[0058] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 프리코티드 자동차 강판용 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지를 함유한 도료를 제조하고, 도막 특성을 측정하였다.

[0059] 하기 [표 1]은 실시예 1 내지 4 그리고 비교예1 에서 제조된 수지 조성물 중, 실시예 1의 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지와 멜라민 경화제를 함유하여 제조된 프리코티드 자동차 강판용 도료의 조성비를 나타내었다.

**표 1**  
(단위 중량%)

[0060]

| 번호 | 구성성분명                | 실시예  |      |      |      | 비교예<br>1 |
|----|----------------------|------|------|------|------|----------|
|    |                      | 1    | 2    | 3    | 4    |          |
| 1  | 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지     | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0     |
| 2  | 폴리에스테르 수지(1)         | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0     |
| 3  | 멜라민 경화제(2)           | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0     |
| 4  | 용제(3)                | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 19.1 | 19.1     |
| 5  | 아크릴레이트계 소포제(4)       | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2      |
| 6  | 아크릴레이트계 슬립제(5)       | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2      |
| 7  | Anticol Yellow 안료(6) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0     |
| 8  | ZN dust(7)           | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0     |
| 9  | 산촉매(8)               | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5      |

[0061] 1) DA0857 (피피지 코리아사의 품명)

[0062] 2) DM2211 (피피지 코리아사의 품명)

[0063] 3) AP4615 (피피지 코리아사의 품명)

[0064] 4) 크실렌/코코졸150을 배합비 50/50으로 사용

[0065] 5) BYK-350(BYK사의 상품명)

[0066] 6) 삼보정밀화학사의 상품명

[0067] 7) 삼보정밀화학사의 상품명

- [0068] 8) Nacure-1052(KING사의 상품명)
  
- [0069] 4. 도막의 형성
- [0070] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 방법에 따라 제조한 도료를 각각 자동차용 강판인CRS 또는 EGI 강판소지에 건조 도막 30~50 $\mu$ m, 건조온도 241~249 $^{\circ}$ C, 소부 온도 40~60초의 조건으로 도장하여 물성 시험을 실시하였다.
  
- [0071] 5. 시험방법
- [0072] a. 광택
- [0073] ASTM-D-523(미국재료시험협회규격(American Society for Testing and Materials)에서 정한 비금속 물질이 반사하는 광택을 측정하는 기준)에 의해 측정하였다.
- [0074] b. 내용제성 시험
- [0075] Xylene 용제로 도막표면을 반복적으로 문질러 도막이 소지로부터 벗겨지는 때의 횟수를 측정하였다.
- [0076] c. 가공성(T-Bend) 시험
- [0077] T-Bending 시험은 작성된 시편을 상온에서 180 $^{\circ}$  절곡하여 절곡된 부위에 Taping 하여 도막 박리 및 손상 여부를 점수화하였다.
- [0078] d. 부착성 시험
- [0079] 도막이 형성된 시편에 바둑 목 모양으로 총 100 목의 크로스 카트를 실시한 후 PE 점착 테이프를 점착 후 재박리 할 때 시편으로부터 떨어지지 않고 시편에 잔류하는 도막의 바둑 목의 총 개수를 육안으로 판별하였다.
- [0080] e. 연필 경도
- [0081] NCCA-II-12(National Coil Coaters Association에서 정한 상대적인 연필 경도 평가 사양)에 의해 측정하였다.
- [0082] f. 내식성 시험
- [0083] KS D 9502의 시험 법 중에 순수 염수분무 시험을 적용하여, 녹 발생 정도를 관찰하면서 최대 2,000시간 동안 시험하였다. 염수분무 시험 종료 후 도막에 낸 흠의 양쪽 3 이외의 바깥쪽 부분에 대해 녹 발생 유무, 녹 발생 정도, 부풀음, 외관 변화를 측정하였다.
- [0084] g. 내한칩핑성 시험
- [0085] 내한칩핑성 시험은 차량 운행 중 도막에 부딪히는 돌, 모래, 용설염 등에 의한 도막의 손상 정도를 평가하는 장비로써, 보통 상온(25 $^{\circ}$ C) 혹은 내한(-20 $^{\circ}$ C)에서 시편을 거치한 다음 규정된 압력으로 Chip stone을 4.2kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 분사하여 도막 표면의 손상 정도를 평가하였다.
- [0086] h. 내한칩핑성 평가방법
- [0087] 시험한 시편표면의 손상 정도를 기준판(3급)을 기준으로 비교 평가하되 박리된 칩사이즈가 2mm 이상 혹은 칩핑 시험한 시편을 내염수시험 후 발청 상태를 점수로 평가하였다.
  
- [0088] 6. 시험 결과
- [0089] 상기의 시험방법에 따라 실시 예 1 내지 4와 비교 예 1을 시험한 결과는 아래 [표 2]의 내용과 같다.

표 2

[0090]

| 구 분             | 실시 예 1      | 실시 예 2      | 실시 예 3      | 실시 예 4      | 비교 예 1      |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 광택<br>(20/60° ) | 80/91       | 79/90       | 82/92       | 81/91       | 78/90       |
| 내용제성            | 50회 이상      | 50회 이상      | 50회 이상      | 50회 이상      | 50회 이상      |
| 가공성<br>(T-Bend) | 5점          | 5점          | 5점          | 5점          | 0점          |
| 부착성<br>(잔존/전체)  | 98/100      | 99/100      | 100/100     | 100/100     | 100/100     |
| 연필경도            | 1H          | 2H          | 2H          | 2H          | 4H          |
| 내식성             | 편측1mm<br>이내 | 편측1mm<br>이내 | 편측1mm<br>이내 | 편측1mm<br>이내 | 편측1mm<br>이내 |
| 내한칩핑성           | 5점          | 5점          | 5점          | 5점          | 1점          |

[0091]

상기 [표 2]에서 가공성 및 내한칩핑성 평가에서 5점은 가장 양호, 0점은 불량을 의미한다.

[0092]

상기 [표 2]의 내용에 따르면, 본 발명의 실시 예 1 내지 4의 방법으로 제조한 도료 조성물을 이용하여 형성시킨 도막이 가공성, 내용제성, 부착성, 내식성, 내한칩핑성 등의 항목에서 비교 예 1의 방법으로 제조한 도료를 이용하여 형성시킨 도막보다 우수한 성능을 나타내었다. 본 발명의 제조 예 1 내지 4에서 제조된 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지의 수산기의 함량이 증가 함에 따라 부착성의 개선이 확인 되었으며, 기존의 이미다졸류 화합물과 에폭시 화합물을 예시한 비교 예 1의 결과에서 보듯이 기존의 이미다졸류 화합물과 에폭시 화합물의 경화 결과물의 우수한 부착력에도 불구하고 프리 코티드 자동차 강판용 도료에 사용되지 못한 근본적인 문제점인 취약한 가공성이 현저히 개선되는 효과를 달성하였다. 본 발명의 목적인 자동차 도장 공정 중 정전 도장 공정을 프리 코티드 자동차 강판 제조 방식으로 전환하기 위해 필수 불가결한 요구 조건인 금속에 대한 강한 부착력과 더불어 유연한 가공성을 달성함으로써 세계적인 추세인 자동차 도료의 Module Process를 가능하게 하였을 뿐만 아니라 자동차 제조 공정 중 도장 공정의 청정 생산의 원천기술을 확보하였다는 차원에서 매우 중요한 의미가 있으며, 공정의 단순화에 따라 자동차 생산력 증대 및 에너지 절감에 기여하는 효과가 매우 클 것으로 판단된다.

[0093]

상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 이미다졸 블록 폴리우레탄 수지 조성물과 이를 이용한 프리 코티드 자동차 강판용 도료는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능 하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.