

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2022 년 10 월 6 일 (06.10.2022) WIPO | PCT

WO 2022/211400 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 133/04 (2006.01) C09D 7/20 (2018.01)

C08L 33/04 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)

C08K 5/29 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)

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/KR2022/004294

공개:

(22) 국제출원일: 2022 년 3 월 28 일 (28.03.2022)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0041069 2021 년 3 월 30 일 (30.03.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]: 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul
(KR).

(72) 발명자: 김맹기 (KIM, Maenggi); 16830 경기도 용인시
수지구 문인로 59, Gyeonggi-do (KR). 형우찬 (HYUNG,
Woochan); 13507 경기도 성남시 분당구 돌마로 906,
101동 1601호, Gyeonggi-do (KR). 이현주 (LEE, Hyon-
ju); 16843 경기도 용인시 수지구 풍덕천로 52, 810
동 1204호, Gyeonggi-do (KR). 강홍구 (KANG, Hong-
gu); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1,
Gyeonggi-do (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, JM, 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), 유
럽 (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,

(54) Title: LOW-TEMPERATURE CURABLE ONE-COMPONENT CLEAR PAINT COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 저온 경화성 일액형 클리어 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a low-temperature curable one-component clear paint composition comprising: a first acryl resin; a second acryl resin; a block isocyanate-based curing agent; and a solvent, wherein the first acryl resin has a hydroxyl value of 160-250 mgKOH/g and a weight average molecular weight of 15,000-60,000 g/mol and the second acryl resin has a hydroxyl value of 100-150 mgKOH/g and a weight average molecular weight of 5,000-10,000 g/mol.

(57) 요약서: 본 발명은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 블록 이소시아네이트계 경화제 및 용제를 포함하고, 상
기 제1 아크릴 수지는 수산기가가 160 내지 250 mgKOH/g 이며, 중량평균분자량이 15,000 내지 60,000 g/mol 이고, 상
기 제2 아크릴 수지는 수산기가가 100 내지 150 mgKOH/g 이며, 중량평균분자량이 5,000 내지 10,000 g/mol 인, 저온
경화성 일액형 클리어 도료 조성물에 관한 것이다.



WO 2022/211400 A1

명세서

발명의 명칭: 저온 경화성 일액형 클리어 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 130°C 이하의 저온에서 경화 가능한 일액형 클리어 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차의 차체는, 외관 특성을 향상시키고 외부 환경으로부터 표면을 보호하기 위해, 전착 도장, 중도 도장, 베이스 도장 및 클리어 도장 등의 복수 코팅 공정이 수행된다. 구체적으로, 차체에 전착 도료의 도포 및 경화, 중도 도료의 도포 및 경화를 실시한 후, 중도 코팅층 상에 베이스 코트와 클리어 코트를 연속적으로 도장한 후 건조 및 경화시키는 것이 보편적이다. 상술한 바와 같이, 베이스 코트와 클리어 코트는 베이스 코트 조성물의 도포 및 건조 후 클리어 코트 조성물을 도포하고, 140~150 °C에서 클리어 코트와 베이스 코트를 함께 경화시키는 것이 일반적이다. 그러나, 최근 도장 공정 비용의 절감을 위해 공정의 단축 및 낮은 온도에서 경화 가능한 클리어 도료 조성물에 대한 요구가 증가하는 추세이다.
- [3] 이에 대한 대안으로, 저온 소부 조건, 특히 140°C 이하의 열경화 조건에서 사용할 수 있는, 다양한 클리어 코트 조성물이 제안되었다. 구체적으로, 한국 공개특허 제2016-0120110호(특허문헌 1)에는 이중결합 올리고머와 수산화기를 동시에 가지는 아크릴 수지; 상기 이중결합의 중합반응을 통한 가교를 위한 열라디칼 개시제; 상기 수산화기의 가교를 위한 열경화제; 및 첨가제;를 포함하는 자동차용 저온경화 일액형 클리어 코트 조성물이 개시되어 있습니다. 특허문헌 1과 같은 종래 저온 소부 가능한 클리어 코트 조성물은 제조된 도막의 기계적 물성이 충분하지 않아 차체용 도료로 적용하기에는 한계가 있습니다.
- [4] 따라서, 130°C 이하의 저온에서 경화 가능하면서도 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 적용하기에 적합한 일액형 클리어 도료 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 이에, 본 발명은 130°C 이하의 저온에서 경화 가능하면서도, 기계적 물성이 우수한 도막을 제조할 수 있는 일액형 클리어 도료 조성물을 제공하고자 한다.

기술적 해결방법

- [6] 본 발명은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 블록 이소시아네이트계 경화제 및 용제를 포함하고,
- [7] 상기 제1 아크릴 수지는 수산기기가 160 내지 250 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 15,000 내지 60,000 g/mol이고,

- [8] 상기 제2 아크릴 수지는 수산기가 100 내지 150 mgKOH/g이며, 중량평균분자량이 5,000 내지 10,000 g/mol인, 저온 경화성 일액형 클리어 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 저온 경화성 일액형 클리어 도료 조성물은 130°C 이하의 저온에서 경화 가능하여 도장 공정시 소요되는 비용을 절감할 수 있어 경제적이고, 차체와 이에 결합된 소재 부품들을 일체로 도장할 수 있어서 도장 후 부품과 차체의 색상이 상이한 문제를 방지할 수 있다. 또한, 한 번의 도장 공정으로 차체와 부품을 모두 도장할 수 있기 때문에 공정 상의 번거로움이나 비용의 손실을 절감할 수 있다. 또한, 상기 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 경도, 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [10] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [11] 본 발명에 있어서, 수지의 "중량평균분자량"은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [12] 또한, 본 발명에 있어서, 수지 등의 "유리전이온도(Tg)"는 당업계에 잘 알려진 방법인 DSC(Differential Scanning Calorimetry), DTA(Differential Thermal Analysis), Mechanical Methods, Volume Methods 등의 방법으로 측정할 수 있으며, 예를 들어 DSC(Differential Scanning Calorimetry)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [13] 본 발명에 있어서, "산가", "수산기" 및 "미반응 NCO기 함량"과 같은 작용기가는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정법(titration) 등으로 측정한 값일 수 있다.
- [14] 또한, 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 의미하고, "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및/또는 "메타크릴레이트"를 의미한다.
- [15] 본 발명에 따른 저온 경화성 일액형 클리어 도료 조성물은 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 블록 이소시아네이트계 경화제 및 용제를 포함하고, 제1 아크릴 수지는 제2 아크릴 수지보다 수산기 및 중량평균분자량이 크다. 상술한 바와 같이, 수산기 및 중량평균분자량이 상이한 2종의 아크릴 수지를 사용하는 경우, 도막의 건조 속도 및 가교 밀도를 조절하여 도막의 외관 특성 및 기계적 물성을 향상시키는 효과가 있다.
- [16] 제1 아크릴 수지
- [17] 제1 아크릴 수지는 조성물에 저온 경화성을 향상시키는 역할을 한다.
- [18] 상기 제1 아크릴 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위 및 수산기 함유

- (메트)아크릴 단량체 유래 반복단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 제1 아크릴 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 및 수산기 함유 (메트)아크릴 단량체로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 아크릴 수지는 알킬기 함유 (메트)아크릴 단량체 및 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 제조될 수 있다.
- [19] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌 및 이의 유도체, 부타디엔, C₁₋₁₂알킬 (메트)아크릴 및 C₁₋₁₂알킬 (메트)아크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [20] 상기 수산기 함유 (메트)아크릴 단량체는, 예를 들어, 히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필아크릴, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌 변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌 변성 메타크릴레이트, 4-히드록시메틸시클로헥실-메틸아크릴레이트 및 4-히드록시메틸시클로헥실-메틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [21] 상기 제1 아크릴 수지는 유리전이온도(Tg)가 40 내지 70 °C, 45 내지 65 °C, 또는 50 내지 60 °C일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 초기 경도를 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 도막의 건조 속도 및 가교 밀도가 저하되어 경도 및 내수성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도막이 브리틀(Brittle)해지면서 외관 및 내치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [22] 또한, 상기 제1 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 160 내지 250 mgKOH/g, 170 내지 200 mgKOH/g, 또는 175 내지 195 mgKOH/g일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 조성물의 경화성을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우, 가교밀도가 저하되어 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화되어 도막이 브리틀(Brittle)해져 탄성이 떨어지고, 조성물의 내수성 및 내후성이 부족해지며, 점도가 증가되어 작업성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [23] 상기 제1 아크릴 수지는 산가(Av)가 7mgKOH/g 이하, 0.5 내지 7 mgKOH/g, 또는 1 내지 5 mgKOH/g일 수 있다. 제1 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 조성물의 반응성을 조절하여 이로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화 반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 수지 응집성 증대로 조성물의 점도가

증가하여 작업성 및 상온저장성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [24] 또한, 상기 제1 아크릴 수지는 중량평균분자량이 15,000 내지 60,000 g/mol, 15,000 내지 55,000 g/mol, 또는 15,000 내지 30,000 g/mol일 수 있다. 상기 제1 아크릴 수지는 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 외관 특성 및 물성이 적절하다. 또한, 제1 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 제조된 도막의 내산성, 내수성 및 내한치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량 증가에 따른 흐름성이 저하되어 외관 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [25] 상기 제1 아크릴 수지는 하기 제2 아크릴 수지보다 수산기기가 높다. 예를 들면, 상기 제1 아크릴 수지는 하기 제2 아크릴 수지보다 수산기기가 30 내지 60 mgKOH/g 높을 수 있다.
- [26] 제1 아크릴 수지로 제2 아크릴 수지보다 수산기기가 높은 수지를 사용하는 경우, 가교 밀도가 증가하여 기계적 물성이 증가하는 효과가 있고, 제1 아크릴 수지와 제2 아크릴 수지의 수산기가 차이가 상기 범위 미만인 경우, 가교 밀도가 저하되어 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화되어 도막이 브리틀(Brittle)해져 탄성이 떨어지고, 조성물의 내수성 및 내후성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [27] 또한, 상기 제1 아크릴 수지는 하기 제2 아크릴 수지보다 중량평균분자량이 높다. 예를 들면, 상기 제1 아크릴 수지는 하기 제2 아크릴 수지보다 중량평균분자량이 10,000 내지 30,000 g/mol 높을 수 있다.
- [28] 제1 아크릴 수지로 제2 아크릴 수지보다 중량평균분자량이 높은 수지를 사용하는 경우, 가교 밀도가 증가하여 기계적 물성이 증가하는 효과가 있고, 제1 아크릴 수지와 제2 아크릴 수지의 중량평균분자량 차이가 상기 범위 미만인 경우, 반응성이 증가하여 제조된 도막의 외관 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 반응성 및 가교밀도가 저하되어 내수성 및 내화학성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [29] 또한, 상기 제1 아크릴 수지는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 60 중량%, 35 내지 55 중량%, 또는 40 내지 50 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 제1 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 건조성이 저하되어 이를 포함하는 도료 조성물로부터 제조된 도막의 광택, 내수성 및 내충격성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 건조가 빨리 진행되어 조성물의 도장 작업성 및 칠흐름성이 부족하여 도막 외관 및 내한치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [30] 상기 제1 아크릴 수지 및 하기 제2 아크릴 수지는 2 내지 7:1의 중량비, 또는 3 내지 6:1의 중량비로 조성물에 포함될 수 있다. 제1 아크릴 수지와 제2 아크릴 수지의 중량비가 상기 범위 미만인 경우, 즉 소량의 제1 아크릴 수지가 포함되는 경우, 가교밀도가 저하되어 내수성 및 내화학성이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 즉 과량의 제1 아크릴 수지가 포함되는 경우,

조성물의 점도가 증가하여 조성물의 도장 작업성 및 칠흐름성이 부족하여 도막 외관 및 기계적 물성이 저하되는 한 문제가 발생할 수 있다.

[31] 제2 아크릴 수지

[32] 제2 아크릴 수지는 조성물에 흐름성을 제어하는 역할을 한다.

[33] 상기 제2 아크릴 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위 및 수산기 함유 (메트)아크릴 단량체 유래 반복단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 제2 아크릴 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 및 수산기 함유 (메트)아크릴 단량체로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 아크릴 수지는 알킬기 함유 (메트)아크릴 단량체 및 수산기 함유 (메트)아크릴레이트 단량체로부터 제조될 수 있다.

[34] 다른 예로, 에틸렌성 불포화 단량체, 수산기 함유 (메트)아크릴 단량체 및 벤질 아민을 반응시켜 제조될 수 있으며, 바늘 모양의 디우레아가 존재하는 화학 구조를 가질 수 있다.

[35] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌 및 이의 유도체, 부타디엔, C₁₋₁₂알킬 (메트)아크릴 및 C₁₋₁₂알킬 (메트)아크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[36] 상기 수산기 함유 (메트)아크릴 단량체는, 예를 들어, 히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필아크릴, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌 변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌 변성 메타크릴레이트, 4-히드록시메틸시클로헥실-메틸아크릴레이트 및 4-히드록시메틸시클로헥실-메틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[37] 상기 제2 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 100 내지 150 mgKOH/g, 120 내지 150 mgKOH/g, 또는 130 내지 150 mgKOH/g일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 조성물의 흐름성을 조절하여 작업성을 향상시킬 수 있다. 또한, 제2 아크릴 수지의 수산기가 상기 범위 미만인 경우, 가교밀도가 저하되어 제조된 도막의 외관 특성 및 광택이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화되어 도막이 브리틀(Brittle)해져 탄성이 떨어지고, 조성물의 내수성 및 내후성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[38] 또한, 상기 제2 아크릴 수지는 산가(Av)가 5mgKOH/g 이하, 0.5 내지 4.5 mgKOH/g, 또는 1 내지 4 mgKOH/g일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 조성물의 흐름성을 조절하여 작업성을 향상시킬 수 있다. 또한, 제2 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 외관이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 상승하여 작업성 및 칠흐름성이 저하되는 문제가 발생할

수 있다.

- [39] 상기 제2 아크릴 수지는 유리전이온도(T_g)가 30 내지 70 °C, 35 내지 65 °C, 또는 40 내지 60 °C일 수 있다. 제2 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 외관 및 경도를 향상시킬 수 있다. 또한, 제2 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 도료의 건조속도가 지연되어 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도막이 브리틀(Brittle)해져 외관 특성 및 광택이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [40] 또한, 상기 제2 아크릴 수지는 중량평균분자량(M_w)이 5,000 내지 10,000 g/mol, 6,000 내지 9,500 g/mol, 또는 7,000 내지 9,000 g/mol일 수 있다. 상기 제2 아크릴 수지는 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 외관 특성 및 물성이 적절하다. 또한, 제2 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 제조된 도막의 내산성 및 내화학성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량 증가에 따른 흐름성 및 레벨링성이 저하되어 외관 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [41] 상기 제2 아크릴 수지는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%, 3 내지 15 중량%, 또는 5 내지 13 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 제2 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 건조성이 저하되어 이를 포함하는 도료 조성물로부터 제조된 도막의 광택 및 내수성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 건조가 빨리 진행되어 조성물의 도장 작업성, 칠흐름성 및 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [42] 블록 이소시아네이트계 경화제
- [43] 블록 이소시아네이트계 경화제는 조성물 내 성분들과 가교반응하여 조성물을 경화시킴으로써 도막을 형성하는 역할을 한다. 이때, 블록 이소시아네이트계 경화제는 말단의 이소시아네이트기(NCO기)가 블록킹제로 처리되어 반응성이 조절된 것을 의미한다.
- [44] 상기 블록킹제는 예를 들어, 활성 메틸렌계 화합물, 폴리알킬렌폴리올 화합물 및 피라졸계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 즉, 상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 활성 메틸렌계 화합물, 폴리알킬렌폴리올 화합물 및 피라졸계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 블록킹제로 말단의 이소시아네이트기가 블록된 것일 수 있다.
- [45] 상기 블록킹제는 블록 이소시아네이트 경화제의 경화 반응을 차단하다가 일정 온도 범위(예를 들어, 도료 조성물의 경화 온도: 100 내지 130 °C)에서 해리되어 경화제가 본래의 역할을 수행하도록 하는 것이다.
- [46] 상기 블록킹제에 의해 본 발명의 도료 조성물은 1액형이라도 안정적인 저장성과 경화 반응성을 나타낼 수 있고, 이로 인해 도료 조성물의 작업성을 향상시키는 효과가 있다.
- [47] 상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 25°C에서의 점도가 5,000 내지 10,000 cps, 6,000 내지 9,000 cps, 또는 7,000 내지 8,000 cps일 수 있다. 또한, 상기 블록

이소시아네이트계 경화제는 경화제 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 60 내지 80 중량%, 또는 65 내지 75 중량%일 수 있다. 블록 이소시아네이트계 경화제의 25°C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 흐름성이 저하되어 제조된 도막의 외관 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도장 작업성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[48] 또한, 상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 미반응 NCO기 함량이 경화제 총 중량을 기준으로 5 내지 10 중량%, 6 내지 9 중량%, 또는 6.5 내지 8.5 중량%일 수 있다. 블록 이소시아네이트계 경화제의 미반응 NCO기 함량이 상기 범위 미만인 경우, 가교 밀도가 저하되어 도막의 내충격성, 내수성 및 내한치핑성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 경화속도가 증대되고 수지가 응집되어 도막의 외관 특성, 광택 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[49] 상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 중량평균분자량(Mw)이 1,500 내지 4,000 g/mol, 2,000 내지 3,500 g/mol, 또는 2,000 내지 3,000 g/mol일 수 있다. 블록 이소시아네이트계 경화제의 중량평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 조성물의 반응성이 부족하여 외관 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량 증가에 따른 블록킹제 처리가 어려워 반응성 조절 및 도장 작업성이 어렵고 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[50] 또한, 상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 30 중량%, 10 내지 25 중량%, 또는 13 내지 23 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 블록 이소시아네이트계 경화제의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 반응성이 부족하여 제조된 도막의 가교 밀도가 떨어져 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생하고, 상기 범위 초과인 경우, 경화 후 도막 내에 미반응물이 발생하여 도막의 외관, 부착성 및 내한치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[51] 용제

[52] 상기 용제는 도료 조성물의 점도를 조절하여 조성물의 작업성을 향상시키는 역할을 한다.

[53] 상기 용제는 탄화수소계 용제, 아세테이트계 용제, 알코올계 용제 및 카르복실산계 용제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용제는 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제; 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석신에이트, 디메틸 아디페이트, 메틸 글루타레이트, 메틸 숙신에이트, 메틸 아디페이트 등의 아세테이트계 용제; n-부탄올, 프로판올 및 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올계 용제; 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 탄화수소계 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등을 들 수 있다. 나아가, 상기 아세테이트계 용제의 시판품으로는 솔베이사의 Rhodiasolv RPD

등을 들 수 있다.

- [54] 상기 용제는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 45 중량%, 13 내지 30 중량%, 또는 15 내지 20 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 용제를 상기 함량 범위 내로 포함할 경우, 이를 포함하는 도료 조성물은 제조시 및 도장시 우수한 작업성을 갖는 효과가 있다. 상기 용제의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 점도가 높아 작업성이 부족하고, 상기 범위 초과인 경우, 경화시 용제 제거를 위한 시간이 오래 걸리는 문제가 발생할 수 있다.
- [55] 첨가제
- [56] 상기 클리어 도료 조성물은 자외선 흡수제, 경화 촉매, 레벨링제 및 소포제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [57] 상기 첨가제는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 또는 2 내지 6 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [58] 자외선 흡수제는 자외선을 흡수하여 도료 조성물의 변색을 방지하고, 상기 도료 조성물로부터 제조된 도막의 부풀어 오름, 박리(delamination) 및 광택 손실 등을 방지하는 역할을 한다. 또한, 상기 자외선 흡수제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 히드록시페닐 벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계를 들 수 있다. 또한, 상기 자외선 흡수제의 시판품으로는 BASF사의 Tinuvin 384, Tinuvin 5151을 들 수 있다.
- [59] 경화 촉매는 도료 조성물의 불완전한 경화를 막아 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 상기 경화 촉매는 디부틸틴 디라우레이트, 트리에틸아민, 디에틸렌트리아민, 비스무트 카르복실레이트, 지르코늄 킬레이트, 디노닐나프탈렌 디설폰산 등을 들 수 있다.
- [60] 레벨링제는 도료 조성물에 평활성을 부여하여 이로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시켜 오렌지 필의 발생을 억제하는 역할을 한다. 또한, 상기 레벨링제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있고, 예를 들어, 에테르 변성 폴리실록산을 들 수 있다.
- [61] 소포제는 도료 조성물 제조시 발생하는 기포 발생을 억제하고 도막 형성시 야기되는 편홀 또는 팝핑(popping) 등의 현상을 억제 내지 제거하는 역할을 한다. 상기 소포제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있고, 예를 들어, 시판품으로는 BYK사의 BYK-011, BYK-015, BYK-072 및 BYKETOL-OK, Air Product사의 DF-21, Munzing사의 agitan 281 및 산노프코사의 Foamster-324 등을 들 수 있다.
- [62] 일액형 도료 조성물
- [63] 상기 클리어 도료 조성물은 2종의 아크릴 수지와 블록 이소시아테이트계 경화제를 포함하는 일액형 도료 조성물이다.
- [64] 상기 클리어 도료 조성물은 고형분 함량(NV)이 40 내지 65 중량%, 45 내지 60 중량%, 또는, 40 내지 55 중량%일 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물의 고형분

함량이 상기 범위 내일 경우 조성물의 도장 작업성이 향상될 수 있다.

[65] 상기 클리어 도료 조성물은 100 내지 130 °C, 105 내지 125 °C, 또는 110 내지 120 °C에서 경화될 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물은 상기 온도 범위 내에서 경화 가능하므로, 도장 공정시 소요되는 비용을 절감할 수 있어 경제적이고, 차체와 이에 결합된 소재 부품들을 일체로 도장할 수 있어서 도장 후 부품과 차체의 색상이 상이한 문제를 방지할 수 있다. 또한, 한 번의 도장 공정으로 차체와 부품을 모두 도장할 수 있기 때문에 공정 상의 번거로움이나 비용의 손실을 절감할 수 있다.

[66] 상기 클리어 도료 조성물은 포드컵 4번을 기준으로 40 내지 70 초, 45 내지 65 초, 또는 50 내지 60 초의 점도를 가질 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 수직면 흘러내림 등의 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 높아 이로부터 제조된 도막의 외관 특성을 저하시키거나 도장기에 부하가 걸려 도장기 고장의 원인이 될 수 있다.

[67] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 130°C 이하의 저온에서 경화 가능하여 도장 공정시 소요되는 비용을 절감할 수 있어 경제적이고, 차체와 이에 결합된 소재 부품들을 일체로 도장할 수 있어서 도장 후 부품과 차체의 색상이 상이한 문제를 방지할 수 있다. 또한, 한 번의 도장 공정으로 차체와 부품을 모두 도장할 수 있기 때문에 공정 상의 번거로움이나 비용의 손실을 절감할 수 있다. 나아가, 상기 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 외관 특성, 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[68] 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.

[69] 실시예 1 내지 13 및 비교예 1 내지 10. 클리어 도료 조성물의 제조

[70] 하기 표 1 내지 3에 기재된 바와 같은 조성으로 각 성분들을 교반 혼합하여 포드컵 4호로 55초인 클리어 도료 조성물을 제조하였다.

[71] [표1]

구성(중량%)	실시 예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
제1 아크릴 수지-1	46	37	52	26	63	46	46
제1 아크릴 수지-2	-	-	-	-	-	-	-
제1 아크릴 수지-3	-	-	-	-	-	-	-
제1 아크릴 수지-4	-	-	-	-	-	-	-
제1 아크릴 수지-5	-	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-1	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	4	14
제2 아크릴 수지-2	-	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-3	-	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-4	-	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-5	-	-	-	-	-	-	-
블록 이소시아네이트계 경화제	20	20	20	20	20	20	20
자외선 흡수제	1	1	1	1	1	1	1
경화 촉매	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
레벨링제	1	1	1	1	1	1	1
소포제	1	1	1	1	1	1	1
제1 용제	3.6	3.6	3.6	3.6	0.9	3.6	2.6
제2 용제	3	3	3	4	0.7	3	2
제3 용제	3.8	3.8	3.8	3.8	0.6	3.8	2.8
제4 용제	10	19	4	29	1.2	15.4	8.4
총합	100	100	100	100	100	100	100

[72]

[73] [표2]

구성(중량%)	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
제1 아크릴 수지-1	46	46	46	46	46	46
제1 아크릴 수지-2	-	-	-	-	-	-
제1 아크릴 수지-3	-	-	-	-	-	-
제1 아크릴 수지-4	-	-	-	-	-	-
제1 아크릴 수지-5	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-1	0.5	22	9.4	9.4	9.4	9.4
제2 아크릴 수지-2	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-3	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-4	-	-	-	-	-	-
제2 아크릴 수지-5	-	-	-	-	-	-
블록 이소시아네이트계 경화제	20	20	12	25	7	32
자외선 흡수제	1	1	1	1	1	1
경화 촉매	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
레벨링제	1	1	1	1	1	1
소포제	1	1	1	1	1	1
제1 용제	5.6	1.6	3.6	3.6	5.6	1.6
제2 용제	4	1	3	3	5	1.1
제3 용제	3.8	1.4	3.8	3.8	5.8	1.7
제4 용제	15.9	3.8	18	5	17	4
총합	100	100	100	100	100	100

[74]

[75] [XIII]

[illegible]

제4 용제	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
총합	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[76]

[77] 이하, 비교예 및 실시예에서 사용한 각 성분들의 제조사 및 제품명, 및 물성은 하기와 같다.

[78] [표4]

구성	비고
제1 아크릴 수지-1	Av: 2mgKOH/g, OHv: 185mgKOH/g, Tg: 52°C, 고형분: 65중량%, 25°C에서의 점도: 5,200cps, Mw: 20,000g/mol
제1 아크릴 수지-2	Av: 2mgKOH/g, OHv: 155mgKOH/g, Tg: 52°C, 고형분: 65중량%, 25°C에서의 점도: 5,200cps, Mw: 20,000g/mol
제1 아크릴 수지-3	Av: 2mgKOH/g, OHv: 257mgKOH/g, Tg: 52°C, 고형분: 65중량%, 25°C에서의 점도: 5,200cps, Mw: 20,000g/mol
제1 아크릴 수지-4	Av: 2mgKOH/g, OHv: 185mgKOH/g, Tg: 52°C, 고형분: 65중량%, 25°C에서의 점도: 4,500cps, Mw: 13,800g/mol
제1 아크릴 수지-5	Av: 2mgKOH/g, OHv: 185mgKOH/g, Tg: 52°C, 고형분: 65중량%, 25°C에서의 점도: 7,500cps, Mw: 61,000g/mol
제2 아크릴 수지-1	Av: 3mgKOH/g, OHv: 140mgKOH/g, 고형분: 54중량%, 25°C에서의 점도: 4,100cps, Mw: 8,700g/mol, Tg: 50°C
제2 아크릴 수지-2	Av: 3mgKOH/g, OHv: 89mgKOH/g, 고형분: 54중량%, 25°C에서의 점도: 4,100cps, Mw: 8,700g/mol, Tg: 50°C
제2 아크릴 수지-3	Av: 3mgKOH/g, OHv: 157mgKOH/g, 고형분: 54중량%, 25°C에서의 점도: 4,100cps, Mw: 8,700g/mol, Tg: 50°C
제2 아크릴 수지-4	Av: 3mgKOH/g, OHv: 140mgKOH/g, 고형분: 54중량%, 25°C에서의 점도: 2,900cps, Mw: 4,600g/mol, Tg: 50°C
제2 아크릴 수지-5	Av: 3mgKOH/g, OHv: 140mgKOH/g, 고형분: 54중량%, 25°C에서의 점도: 4,900cps, Mw: 11,000g/mol, Tg: 50°C
블록 이소시아네이트 계 경화제	말단 이소시아네이트기가 폴리에틸렌글리콜로 블록된 경화제(고형분: 70중량%, 25°C에서의 점도: 7,600cps, 미반응 NCO 함량: 7.3중량%, Mw: 2,735g/mol)
자외선 흡수제	제조사: BASF, 제품명: TINUVIN 5151
경화 촉매	디노닐나프탈렌 디설폰산(Dinonylnaphthalene Disulfonic Acid)
레벨링제	제조사: BYK, 제품명: BYK-325
소포제	제조사: BYK, 제품명: BYKETOL-OK
제1 용제	n-부틸 아세테이트(n-Butyl Acetate)
제2 용제	n-부탄올(N-butanol)
제3 용제	제조사: Solvay, 제품명: RHODIASOLV RPD

제4 용제	코코솔 #100(Kocosol #100)
-------	------------------------

[79]

[80] **시험예: 도료 조성물로부터 제조된 도막의 물성 측정**

[81] 시편에 상도 도료(제조사: KCC, 제품명: WT3900)를 건조 도막 두께 15 μ m로 벨도장한 후, 80°C에서 3분간 핫 에어를 불어주며 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켜 상도 도막을 형성하였다. 이후 상도 도막 상에 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물을 도장하고, 120°C에서 25분간 경화시켜 두께 40 μ m의 클리어 도막을 형성하였다.

[82] 상술한 바와 같이 도장된 시편을 대상으로 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표 5에 나타냈다.

[83] 구체적으로, 상기 클리어 도료 조성물은 핸드건 스프레이(노즐구경: 1.5mm, 공기압: 4.5kgf/cm² 내외로 일정 유지)를 이용하고, 노즐 입구와 시편 사이의 거리를 30cm로 일정하게 유지하면서 수평으로 40~50cm/sec 속도로 움직이며 도장하였다.

[84] **(1) 도장 작업성**

[85] 핸드건 스프레이로 도료의 도출시 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물을 왕복 2회 도장하여 도장시 도료의 무화 정도, 평활성의 정도 및 도막 살오름성을 비교하였다.

[86] 구체적으로, 육안상 표면 내 칠퍼짐성이 양호하며 살오름성이 우수한 경우 우수(◎), 육안상 살오름성은 양호하나 칠퍼짐성이 부족한 경우 양호(○), 육안상 살오름성 및 칠퍼짐성이 부족하며 도장이물이 3점 미만으로 발생한 경우 보통(△), 도장이물이 3점 이상이며 크레터링이 발생한 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[87] **(2) 외관**

[88] 도장된 시편을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYG Gardner)를 이용하여 광택(LU), 선명도(SH) 및 오렌지필(OP)을 측정하였으며, 측정된 물성을 이용하여 종합 외관 평가 수치(CF)을 하기 수학적 1로 계산하였다.

[89] **[수학적 1]**[90] $CF = LU \times 0.15 + SH \times 0.35 + OP \times 0.5$

[91] 이때, CF는 수평 및 수직으로 측정 및 계산하였다.

[92] 계산된 CF가 65 이상일 경우 우수(◎), 60 이상 65 미만일 경우 양호(○), 55 이상 60 미만일 경우 보통(△), 55 미만일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[93] **(3) 광택**

[94] 도장된 시편을 대상으로 광택기(Gloss Meter)를 이용하여 20° 광택을 측정하였으며, 20° 광택이 90 이상인 경우 우수(◎), 85 이상 90 미만일 경우 양호(○), 80 이상 85 미만일 경우 보통(△), 80 미만일 경우 불량(x)으로

평가하였다.

[95] (4) 제도장 부착성

[96] 상도 도막 및 클리어 도막을 모두 제거하고 상술한 바와 동일한 방법으로 상도 도료 및 클리어 도료 조성물을 도장한 후 바둑목법으로 제도장 부착성을 평가하였다.

[97] 구체적으로, 상기 바둑목법은 클리어 도막 표면을 칼로 가로 2mm 및 세로 2mm의 정사각형 100개를 만든 후 테이프를 사용하여 정사각형을 떼어내어 부착성을 측정하였다. 이때, 측정된 부착성은 100개의 정사각형이 100% 온전히 붙어있는 경우 우수(◎), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 양호(○), 50% 이상 70% 미만인 경우 보통(△), 50% 미만인 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[98] (5) 내충격성

[99] 도장된 시편을 대상으로 내충격성을 ASTM D2794에 의거하여 평가하였다. 이때, 듀폰식 충격시험기를 이용하였으며, 추의 낙하 높이를 30cm부터 50cm까지 변화시키면서 500g의 추를 시편에 떨어뜨렸을 때, 도막의 외관을 관찰하였다. 관찰 결과, 추의 낙하 높이 50cm에서 상도 도막에 균열 및 박리 현상이 발생하지 않은 경우 우수(◎), 40cm 이상 50cm 미만일 경우 양호(○), 30cm 이상 40cm 미만일 경우 보통(△), 30 cm 미만일 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[100] (6) 내수성

[101] 도장된 시편을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 항목 (4)의 바둑목법과 동일한 방법으로 부착성 평가를 수행했으며, 평가 기준도 동일하게 적용하였다.

[102] (7) 칠흐름성

[103] 직경 5 mm 홀이 뚫린 강판에 상도 도막이 형성된 시편을 수직으로 걸어놓고 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물을 상술한 바와 동일한 방법으로 도장하고 건조 및 경화한 후 제조된 도막의 표면을 관찰하여 조성물의 칠흐름성을 평가하였다.

[104] 구체적으로, 홀 하단부에 칠이 맺히는 것을 관찰하였으며, 흐름 발생이 관찰되는 시작점의 도막의 두께(μm)를 흐름 한계 막 두께로 기록하였다. 이때, 측정된 흐름 한계 막 두께의 수치가 낮을수록 칠흐름성이 부족한 것으로 판단했다. 이때, 흐름 한계 막 두께가 40 μm 이상일 경우 우수(◎), 35 μm 이상 40 μm 미만일 경우 양호(○), 30 μm 이상 35 μm 미만일 경우 보통(△), 30 μm 미만일 경우 불량(X)으로 평가하였다.

[105] (8) 내한치핑성

[106] 크기 150mmX70mm의 시편을 -20 $\pm$ 3°C에 3시간 동안 방치한 후 내치핑 시험기(제조사: 그레브로메타, 모델명: SAE J 400)를 이용하여 내한치핑성을 측정하였다.

[107] 구체적으로, 클리어 도막 상에 4bar의 압력으로 50g의 치핑 스톤(직경: 4mm)을 45°의 각도로 분사하였다. 이후 시편을 꺼내 셀로판 점착 테이프로 도막에

남아있는 박리된 도막 등의 이물질 제거하였다. 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.

[108] [표5]

평가 항목	도장 작업성	외관	광택	재도장 부착성	내충격 성	내수성	칠흐름 성	내한치평 성
실시예 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 2	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎
실시예 3	○	○	○	◎	◎	◎	○	○
실시예 4	◎	○	△	◎	△	△	◎	◎
실시예 5	△	△	○	◎	◎	◎	△	△
실시예 6	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎
실시예 7	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
실시예 8	◎	○	△	◎	◎	△	△	◎
실시예 9	△	△	◎	◎	◎	◎	△	○
실시예 10	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
실시예 11	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○
실시예 12	◎	○	◎	◎	△	△	◎	△
실시예 13	◎	△	◎	△	◎	◎	◎	△
비교예 1	△	○	X	◎	○	X	○	○
비교예 2	◎	○	X	○	X	X	○	X
비교예 3	◎	○	○	○	X	X	○	○
비교예 4	X	○	○	○	X	X	○	X
비교예 5	○	○	○	X	○	X	○	X
비교예 6	○	X	○	○	○	X	X	X
비교예 7	○	X	X	○	○	○	X	○
비교예 8	X	X	○	○	X	X	○	X
비교예 9	○	X	○	○	X	X	○	X
비교예 10	X	X	○	○	○	X	X	X

[109]

[110] 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예의 클리어 도료 조성물은 도장 작업성이

우수하고, 상기 조성물로부터 제조된 도막은 외관, 광택, 제도장 부착성, 내충격성, 내수성, 칠흐름성 및 내한치핑성 모두 우수했다.

- [111] 한편, 1종의 아크릴 수지만 포함하는 비교예 1 및 2는 제조된 도막의 광택 및 내수성이 부족했다. 특히, 제1 아크릴 수지만 포함하는 비교예 1은 도장 작업성도 부족했다. 또한, 제2 아크릴 수지만 포함하는 비교예 2는 내충격성 및 내한치핑성도 부족했다.
- [112] 또한, 수산기기가 낮은 제1 아크릴 수지-2를 포함하는 비교예 3 및 수산기기가 높은 제1 아크릴 수지-3을 포함하는 비교예 4는 내충격성 및 내수성이 부족했다. 나아가, 비교예 4는 조성물의 도장 작업성도 부족하고, 제조된 도막의 내한치핑성도 부족했다.
- [113] 중량평균분자량이 낮은 제1 아크릴 수지-4를 포함하는 비교예 5 및 중량평균분자량이 높은 제1 아크릴 수지-5를 포함하는 비교예 6은 내수성 및 내한치핑성이 부족했다. 또한, 비교예 5는 제도장 부착성도 부족했다. 나아가, 비교예 6은 도막의 외관 및 칠흐름성도 부족했다.
- [114] 또한, 수산기기가 낮은 제2 아크릴 수지-2를 포함하는 비교예 7 및 수산기기가 높은 제2 아크릴 수지-3을 포함하는 비교예 8은 도막의 외관 특성이 부족했다. 나아가, 비교예 7은 광택 및 칠흐름성도 부족하고, 비교예 8은 조성물의 도장 작업성도 부족하고 제조된 도막의 내충격성, 내수성 및 내한치핑성도 부족했다.
- [115] 나아가, 중량평균분자량이 낮은 제2 아크릴 수지-4를 포함하는 비교예 9 및 중량평균분자량이 높은 제2 아크릴 수지-5를 포함하는 비교예 10은 외관, 내수성 및 내한치핑성이 부족했다. 또한, 비교예 9는 내충격성도 부족하고, 비교예 10은 도장 작업성 및 칠흐름성도 부족했다.

청구범위

- [청구항 1] 제1 아크릴 수지, 제2 아크릴 수지, 블록 이소시아네이트계 경화제 및 용제를 포함하고,
상기 제1 아크릴 수지는 수산기가가 160 내지 250 mgKOH/g이며,
중량평균분자량이 15,000 내지 60,000 g/mol이고,
상기 제2 아크릴 수지는 수산기가가 100 내지 150 mgKOH/g이며,
중량평균분자량이 5,000 내지 10,000 g/mol인, 저온 경화성 일액형 클리어
도료 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 아크릴 수지는 유리전이온도가 40 내지 70°C이며,
상기 제2 아크릴 수지는 유리전이온도가 30 내지 70°C 인, 저온 경화성
일액형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 25°C에서의 점도가 5,000 내지
10,000 cps이고, 미반응 NCO기 함량이 5 내지 10 중량%이며,
중량평균분자량이 1,500 내지 4,000 g/mol인, 저온 경화성 일액형 클리어
도료 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 블록 이소시아네이트계 경화제는 활성 메틸렌계 화합물,
폴리알킬렌폴리올 화합물 및 피라졸계 화합물로 이루어진 군으로부터
선택된 1종 이상의 블록킹제로 말단의 이소시아네이트기가 블록된, 저온
경화성 일액형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
도료 조성물의 총 중량을 기준으로, 제1 아크릴 수지 30 내지 60 중량%,
제2 아크릴 수지 1 내지 20 중량%, 블록 이소시아네이트계 경화제 10 내지
30 중량% 및 용제 10 내지 45 중량%를 포함하는, 저온 경화성 일액형
클리어 도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 133/04(2006.01)i; **C08L 33/04**(2006.01)i; **C08K 5/29**(2006.01)i; **C09D 7/20**(2018.01)i; **C09D 7/65**(2018.01)i;
C09D 7/63(2018.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 133/04(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 133/14(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 175/06(2006.01);
C09D 7/40(2018.01); C09D 7/63(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: 클리어 도료 조성물(clear varnish composition), 아크릴 수지(acrylic resin), 블록 이소시아네이트 경화제(block isocyanate hardener), 수산기(hydroxyl group)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0110603 A (KCC CORPORATION) 10 October 2012 (2012-10-10) See paragraphs [0034]-[0037] and [0080]; claims 8-9; and table 1.	1-5
Y	KR 10-2021-0000138 A (KCC CORPORATION) 04 January 2021 (2021-01-04) See paragraphs [0042] and [0044]-[0045]; and claim 1.	1-5
A	KR 10-2019-0047831 A (KCC CORPORATION) 09 May 2019 (2019-05-09) See entire document.	1-5
A	KR 10-2018-0118970 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 01 November 2018 (2018-11-01) See entire document.	1-5
A	JP 5766802 B2 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 19 August 2015 (2015-08-19) See entire document.	1-5



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

29 June 2022

Date of mailing of the international search report

30 June 2022

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/KR2022/004294

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2012-0110603	A	10 October 2012	KR	10-1329338	B1	13 November 2013
KR	10-2021-0000138	A	04 January 2021	KR	10-2304417	B1	24 September 2021
				WO	2020-262869	A2	30 December 2020
				WO	2020-262869	A3	18 February 2021
KR	10-2019-0047831	A	09 May 2019	CN	111295425	A	16 June 2020
				KR	10-2019-0083917	A	15 July 2019
				KR	10-2042679	B1	08 November 2019
				KR	10-2125743	B1	23 June 2020
				WO	2019-088551	A1	09 May 2019
KR	10-2018-0118970	A	01 November 2018	None			
JP	5766802	B2	19 August 2015	CN	103635548	A	12 March 2014
				EP	2719733	A1	16 April 2014
				EP	2719733	A4	31 December 2014
				EP	2719733	B1	16 March 2016
				US	2014-0147597	A1	29 May 2014
				US	9533328	B2	03 January 2017
				WO	2013-008879	A1	17 January 2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 133/04(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 133/04(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 133/14(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 175/06(2006.01); C09D 7/40(2018.01); C09D 7/63(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:클리어 도료 조성물(clear varnish composition), 아크릴 수지(acrylic resin), 블록 이소시아네이트 경화제(block isocyanate hardener), 수산기(hydroxyl group)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0110603 A (주식회사 케이씨씨) 2012.10.10 단락 [0034]-[0037], [0080]; 청구항 8-9; 표 1 참조.	1-5
Y	KR 10-2021-0000138 A (주식회사 케이씨씨) 2021.01.04 단락 [0042], [0044]-[0045]; 청구항 1 참조.	1-5
A	KR 10-2019-0047831 A (주식회사 케이씨씨) 2019.05.09 전체 문헌 참조.	1-5
A	KR 10-2018-0118970 A (현대자동차주식회사 등) 2018.11.01 전체 문헌 참조.	1-5
A	JP 5766802 B2 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2015.08.19 전체 문헌 참조.	1-5
☐ 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 2022년06월29일(29.06.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년06월30일(30.06.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0110603 A	2012/10/10	KR 10-1329338 B1	2013/11/13
KR 10-2021-0000138 A	2021/01/04	KR 10-2304417 B1	2021/09/24
		WO 2020-262869 A2	2020/12/30
		WO 2020-262869 A3	2021/02/18
KR 10-2019-0047831 A	2019/05/09	CN 111295425 A	2020/06/16
		KR 10-2019-0083917 A	2019/07/15
		KR 10-2042679 B1	2019/11/08
		KR 10-2125743 B1	2020/06/23
		WO 2019-088551 A1	2019/05/09
KR 10-2018-0118970 A	2018/11/01	없음	
JP 5766802 B2	2015/08/19	CN 103635548 A	2014/03/12
		EP 2719733 A1	2014/04/16
		EP 2719733 A4	2014/12/31
		EP 2719733 B1	2016/03/16
		US 2014-0147597 A1	2014/05/29
		US 9533328 B2	2017/01/03
		WO 2013-008879 A1	2013/01/17