

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 6월 4일 (04.06.2020)

WIPO | PCT

WO 2020/111568 A1

- (51) 국제특허분류: *C09D 175/04* (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C09D 175/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015170 공개:
(22) 국제출원일: 2019년 11월 8일 (08.11.2019) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
(26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0151992 2018년 11월 30일 (30.11.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김창혁 (KIM, Chang Hyeok); 16902 경기도 용인시 기흥구 죽현로 12, 306-1202, Gyeonggi-do (KR). 문성희 (MOON, Sung Hee); 05393 서울시 강동구 풍성로 127, 104동 105호, Seoul (KR). 김도균 (KIM, Do Kyun); 18472 경기도 화성시 동탄대로22길 30, 603동 401호, Gyeonggi-do (KR). 황성우 (HWANG, Sung Woo); 16988 경기도 용인시 기흥구 언동로217번길 31, Gyeonggi-do (KR). 김맹기 (KIM, Maeng Gi); 44746 울산시 남구 중앙로 39, 107동 908호, Ulsan (KR). 정선화 (JUNG, Sun Hwa); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, 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, 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 국내 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

(54) Title: LOW-TEMPERATURE-CURABLE CLEAR COATING COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 저온 경화형 클리어 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a low-temperature-curable clear coating composition, which comprises a silicon-modified polyester polyol resin, an acrylic polyol resin and an isocyanate resin.

(57) 요약서: 본 발명은 저온 경화형 클리어 도료 조성물에 관한 것으로서, 상기 저온 경화형 클리어 도료 조성물은 실리콘 변성 폴리에스테르 폴리올 수지, 아크릴 폴리올 수지 및 이소시아네이트 수지를 포함한다.



WO 2020/111568 A1

명세서

발명의 명칭: 저온 경화형 클리어 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 저온 경화형 클리어 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 차체 외관은 도막의 열화 및 녹 발생이 없어야 하고, 도막의 광택이나 색채를 유지할 수 있는 내구성을 가져야 한다. 따라서, 차량의 도장공정은 통상적으로 전처리 공정을 거친 차체를 전착 도장한 후 밀착성 및 평활성의 향상을 위해 중도 도장을 실시하고, 차체의 미관을 위해 중도 도장된 차체에 베이스 도장을 실시한다. 이후 상기 베이스 도막의 색상을 보호하고 외관을 좋게 하며 외부로부터 베이스 도막을 보호하기 위해 클리어 도막을 도장하는 것이 일반적이다.
- [3] 종래 자동차용 클리어 도료로는 히드록실기를 포함하는 수지와 아미노수지의 열경화성 코팅 조성물이 널리 사용되고 있다. 그러나, 종래 열경화성 코팅 조성물을 사용할 경우, 범퍼, 백미러 등 플라스틱 소재로 구성되는 부품들은 고온 경화 조건에서 경화시 부품의 외관이 변형되거나 뒤틀림이 발생할 수 있어, 차체에서 분리되어 별도로 도장 공정을 수행하여야 하는 번거로움이 있었다. 또한, 차체에서 분리되어 별도로 도장한 플라스틱 소재 부품의 색상과 차체의 색상이 상이해지는 단점이 있었다. 이에, 플라스틱 소재 부품들이 차체에 결합된 일체로 도장 공정이 수행될 수 있도록 경화 온도를 낮춘 저온 경화형 클리어 도료 조성물이 주목받고 있다.
- [4] 이에 대한 대안으로 한국 등록특허 제1,655,621호(특허문헌 1)에는 2종의 아크릴릭 폴리올 수지, 폴리에스터 폴리올 수지, 반응성 실리콘 첨가제 및 이소시아네이트 경화제를 포함하는 클리어 도료 조성물을 개시하고 있습니다. 그러나, 특허문헌 1의 클리어 도료 조성물 등 종래 저온 경화형 클리어 도료 조성물은 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성이 충분하지 않아 보수용 또는 부품류의 도장용으로만 적용될 수 있을 뿐, 차체 도장용으로 적용하기에는 한계가 있었다.
- [5] 따라서, 120°C 이하의 저온에서 경화 가능하면서도 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 적용하기에 적합한 클리어 도료 조성물에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 120°C 이하의 저온에서 경화 가능하면서도, 기계적 물성이 우수한 도막을 제조할 수 있는 클리어 도료 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지, 아크릴 폴리올 수지 및 이소시아네이트 수지를 포함하는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [8] 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 120°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 경도, 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [9] 본 발명에 따른 저온 경화형 클리어 도료 조성물은 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지, 아크릴 폴리올 수지 및 이소시아네이트 수지를 포함한다.
- [10] 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지
- [11] 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 조성물에 도막 형성성을 부여하는 역할을 한다.
- [12] 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 유기 폴리 실록산 유래 제1 반복단위, 다관능성 알코올 유래 제2 반복단위 및 다관능성 카르복실산 유래 제3 반복단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 유기 폴리 실록산 유래 제1 반복단위, 다관능성 알코올 유래 제2 반복단위 및 다관능성 카르복실산 유래 제3 반복단위로 구성될 수 있다. 즉, 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 유기 폴리 실록산, 다관능성 알코올 단량체 및 다관능성 카르복실산 단량체를 반응시켜 제조될 수 있다. 다른 예로, 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 유기 폴리 실록산, 다관능성 알코올 단량체 및 다관능성 카르복실산 단량체를 축합 반응시켜 제조될 수 있다.
- [13] 상기 유기 폴리 실록산은 관능기 및 비관능 유기기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 폴리 실록산은 실란올 및 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 포함하고, 메틸, 프로필 및 페닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 비관능 유기기를 포함할 수 있다. 상기 알콕시기는 예를 들어, 메톡시, 에톡시 및 부톡시기를 들 수 있다.
- [14] 상기 유기 폴리 실록산은 수평균분자량이 100 내지 5,000g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 폴리 실록산은 수평균분자량이 200 내지 5,000g/mol, 300 내지 4,000g/mol, 또는 500 내지 3,000g/mol일 수 있다.
- [15] 상기 유기 폴리 실록산의 시판품으로는 Dow Corning사의 DC-3037, DC-3074, RSN-0217, RSN-0220, RSN-0233, RSN-0255 및 RSN-6018, Wacker사의 SILRES 시리즈 중, SY300, IC836, REN168, SY409, IC232, SY231, IC368, IC678, 601, 603,

604 등을 들 수 있다.

- [16] 상기 다관능성 알코올 단량체는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 트리에틸올프로판, 글리세린 및 펜타에리스리톨로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [17] 상기 다관능성 카르복실산 단량체는, 예를 들어, 프탈릭 언하이드라이드, 헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드, 메틸헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드, 테트라하이드로프탈릭 언하이드라이드, 메틸테트라하이드로프탈릭 언하이드라이드, 석시닉 언하이드라이드, 이소프탈릭 애시드, 아즐라익 애시드, 말레익 언하이드라이드 및 트리멜리틱 언하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [18] 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 100 중량부의 유기 폴리 실록산, 300 내지 800 중량부의 다관능성 알코올 단량체 및 300 내지 600 중량부의 다관능성 카르복실산 단량체를 반응시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 100 중량부의 유기 폴리 실록산, 400 내지 700 중량부, 또는 500 내지 650 중량부의 다관능성 알코올 단량체 및 350 내지 550 중량부, 또는 400 내지 500 중량부의 다관능성 카르복실산 단량체를 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지가 상기 함량 범위의 단량체를 사용하여 제조될 경우, 이를 포함하는 도료 조성물로부터 제조된 도막의 외관 특성 및 내스크래치성이 향상되는 효과가 있다.
- [19] 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 150mgKOH/g 내지 350mgKOH/g의 수산기가, 0mgKOH/g 초과 30mgKOH/g 이하의 산가, 100 내지 10,000g/mol의 수평균분자량, 및 -50°C 내지 30°C의 유리전이온도를 가질 수 있다. 다른 예로, 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 150mgKOH/g 내지 300mgKOH/g, 또는 200mgKOH/g 내지 300mgKOH/g의 수산기가, 1mgKOH/g 내지 30mgKOH/g, 또는 1mgKOH/g 내지 20mgKOH/g의 산가, 100 내지 5,000g/mol, 또는 100 내지 2,000g/mol의 수평균분자량, 및 -30°C 내지 30°C, 또는 0°C 초과 20°C 이하의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [20] 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지의 수산기가 상기 범위 내일 경우, 경화성을 향상시킬 수 있는 효과가 있고, 산가가 상기 범위 내일 경우, 반응성을 조절하여 외관에 도움이 되는 효과가 있으며, 수평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 고외관 형성에 유리하고, 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 외관 및 도료 SVR(Solid Volume Ratio)을 만족시킬 수 있는 효과가 있다.
- [21]
- [22] 아크릴 폴리올 수지
- [23] 상기 아크릴 폴리올 수지는 조성물에 도막 형성성을 부여하는 역할을 한다.

- [24] 상기 아크릴 폴리올 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위 및 수산기를 포함하는 아크릴 단량체 유래 반복단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 아크릴 폴리올 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 및 수산기를 포함하는 아크릴 단량체를 반응시켜 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴 폴리올 수지는 용제 하에서 에틸렌성 불포화 단량체, 수산기를 포함하는 아크릴 단량체 및 라디칼 중합 개시제를 반응시켜 제조할 수 있다. 다른 예로, 상기 아크릴 폴리올 수지는 용제 하에서 에틸렌성 불포화 단량체, 수산기를 포함하는 아크릴 단량체, 비관능성 아크릴 단량체, 라디칼 중합 개시제 및 분자량 조절제를 반응시켜 제조할 수도 있다.
- [25] 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌 및 이의 유도체, 부타디엔, C₁₋₁₂알킬 (메타)아크릴 및 C₁₋₁₂알킬 (메타)아크릴산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [26] 상기 수산기를 포함하는 아크릴 단량체는 히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 카두라아크릴레이트, 카두라메타크릴레이트, 카프로락톤아크릴레이트, 카프로락톤메타크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필아크릴, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트, 폴리프로필렌변성 아크릴레이트, 폴리프로필렌변성 메타크릴레이트, 4-히드록시메틸시크로헥실-메틸아크릴레이트, 4-히드록시메틸시크로-메틸메타크릴레이트 및 에틸렌성 불포화 베타-히드록시 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [27] 상기 에틸렌성 불포화 베타-히드록시 에스테르는 에틸렌성 불포화 산 단량체와 에폭시 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 산 단량체는, 예를 들어, (메트)아크릴산과 같은 모노카르복실산을 들 수 있다. 또한, 상기 에폭시 화합물은 라디칼 중합에 관여하지 않으며, 예를 들면, 글리시딜 에테르 및 글리시딜 에스테르 등을 들 수 있다.
- [28] 상기 비관능성 아크릴 단량체는 알킬(메트)아크릴레이트, 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트 및 비사이클로알킬(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 비관능성 아크릴 단량체는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, iso-부틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, iso-보닐메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, iso-부틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, iso-보닐아크릴레이트 및 시클로헥실아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [29] 상기 용제는 라디칼 중합시 사용되는 통상적인 용제라면 특별히 제한하지

않으며, 예를 들어, 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤 및 에틸프로필케톤 등의 케톤계 용제; 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트 및 에틸에톡시프로피오네이트 등의 에스테르계 용제; 및 n-부탄올, 프로판올 및 1-메톡시-2-프로판올 등의 알코올계 용제;를 들 수 있다.

- [30] 또한, 상기 방향족 탄화수소계 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등을 들 수 있다.
- [31] 상기 라디칼 중합 개시제는 라디칼 중합시 사용되는 통상적인 중합 개시제라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어, 2,2'-아조비스(2-메틸부틸로니트릴), 2,2'-아조비스이소부틸로니트릴, 디벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시 벤조에이트, 디tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸퍼옥시 아세테이트, tert-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디tert-아밀퍼옥사이드, 큐밀하이드로퍼옥사이드 및 디큐밀퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [32] 상기 분자량 조절제는 아크릴 폴리올 제조시 사용되는 통상적인 것이라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어, n-도데실 멀캅탄, n-데실 멀캅탄, t-도데실 멀캅탄 등의 멀캅탄류; 및 알파 메틸 스티렌 다이머; 등을 들 수 있다.
- [33] 상기 아크릴 폴리올 수지는 80mgKOH/g 내지 200mgKOH/g의 수산기가, 0mgKOH/g 초과 30mgKOH/g 이하의 산가, 1,000 내지 10,000g/mol의 수평균분자량, 및 0°C 초과 70°C 이하의 유리전이온도를 가질 수 있다. 다른 예로, 상기 아크릴 폴리올 수지는 100mgKOH/g 내지 200mgKOH/g의 수산기가, 1mgKOH/g 내지 25mgKOH/g, 또는 5mgKOH/g 내지 15mgKOH/g의 산가, 1,500 내지 7,000g/mol, 또는 2,000 내지 5,000 g/mol의 수평균분자량, 및 10°C 내지 70°C, 또는 20°C 내지 60°C의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [34] 상기 아크릴 폴리올 수지의 수산기가 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 조성물의 경화성을 향상시킬 수 있고, 산가가 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 조성물의 반응성을 조절하여 이로부터 제조된 도막의 외관 특성을 향상시킬 수 있으며, 수평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 외관 특성 및 물성이 적절하고, 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 초기 경도를 향상시킬 수 있다.
- [35] 상기 아크릴 폴리올 수지는 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 10 내지 40 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴 폴리올 수지는 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 15 내지 35 중량부, 또는 20 내지 30 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 아크릴 폴리올 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 이를 포함하는 도료 조성물로부터 제조된 도막의 광택이 저하되는 문제, 및 도막의 외관 특성 및 경화 밀도가 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

[36]

[37] 이소시아네이트 수지

[38] 이소시아네이트 수지는 조성물 내 성분들과 가교반응하여 조성물을 경화시킴으로써 도막을 형성하는 역할을 한다.

[39] 상기 이소시아네이트 수지는 이소시아누레이트(isocyanurate)기, 우렛디온(uretdione)기, 뷰렛(biuret)기, 우레탄(urethane)기, 알로파네이트(allophanate)기 및 이미노옥사디아진디온(iminooxadiazinedione)기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 즉, 상기 이소시아네이트 수지는 이소시아누레이트(isocyanurate)기, 우렛디온(uretdione)기, 뷰렛(biuret)기, 우레탄(urethane)기, 알로파네이트(allophanate)기 및 이미노옥사디아진디온(iminooxadiazinedione)기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 작용기를 포함하는 이소시아네이트일 수 있다.

[40] 상기 이소시아네이트 수지는 지방족 또는 지환족 이소시아네이트로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 수지는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 등의 지방족 이소시아네이트; 및 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 비스-(4-이소시아네이트시클로헥실)-메탄, 1-이소시아네이트-1-메틸-4(3)-이소시아네이트메틸 시클로헥산, 2,4-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트 및 2,6-헥사히드로톨루일렌 디이소시아네이트 등의 지환족 이소시아네이트;로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 수지는 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 1-이소시아네이트-3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸-시클로헥산 및 비스-(4-이소시아네이트시클로헥실)-메탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 이소시아네이트로부터 제조될 수 있다.

[41] 상기 이소시아네이트 수지는 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 5 내지 40 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트 수지는 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 10 내지 30 중량부, 또는 15 내지 25 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 이소시아네이트 수지의 함량이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 반응성이 부족하여 경화 밀도가 떨어지는 문제, 경화 후 도막 내에 미반응물이 발생하여 도막의 물성이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

[42]

[43] 유기 용제

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

[45] 상기 유기 용제는 방향족, 아세테이트계, 알콜계 및 프로피오네이트계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기

용제는 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 용제; 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트 및 n-부틸아세테이트 등의 아세테이트계 용제; n-부탄올, 프로판올 및 1-메톡시-2-프로판올 등의 알콜계 용제; 및 에틸에톡시프로피오네이트 등의 프로피오네이트계 용제;를 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등을 들 수 있다.

- [46] 상기 유기 용제는 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 10 내지 50 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용제는 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 기준으로 20 내지 40 중량부, 또는 23 내지 35 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 유기 용제를 상기 함량 범위 내로 포함할 경우, 이를 포함하는 도료 조성물은 제조시 및 도장시 우수한 작업성을 갖는 효과가 있다.

[47]

[48] 첨가제

- [49] 상기 도료 조성물은 경화촉매, 표면조정제, 광안정제, 자외선 흡수제, 소포제 및 레벨링제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

- [50] 상기 첨가제는 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 20 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제는 상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지 100 중량부를 기준으로 0.8 내지 15 중량부, 또는 1 내지 10 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

- [51] 상기 경화촉매는 도료 조성물의 불완전한 경화를 막아 이로부터 제조된 도막의 기계적 물성을 향상시키는 역할을 한다. 또한, 상기 경화촉매는 디부틸틴 디라우레이트, 트라이에틸 아민, 디에틸렌트라이 아민, 비스무트 카르복실레이트 및 지르코늄 킬레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [52] 상기 표면조정제는 도료 조성물의 도포 후 표면장력을 조절하여 도장층의 평활도를 조절하는 역할을 하며, 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면조정제는 계면활성제일 수 있으며, 예를 들어, 실리콘계 계면활성제일 수 있다.

- [53] 상기 광안정제는 내후성을 향상시킬 수 있는 역할을 한다. 또한, 상기 광안정제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있으며, 예로 들어, 힌더드아민계를 들 수 있다. 예를 들어, 상기 힌더드아민계 광안정제는 2,4-비스[N-부틸-N-(1-사이클로헥실록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노]-6-(2-히드록시에틸아민)-1,3,5-트리아진, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 등을 들 수 있다.

- [54] 상기 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. 예를 들어, 상기 자외선 흡수제의 시판품으로는 BASF사의 Tinuvin 384를 들 수 있다.

[55] 상기 소포제는 도료 조성물 제조시 발생하는 기포 발생을 억제하고 도막 형성시 야기되는 핀홀 또는 팝핑(popping) 등의 현상을 억제 내지 제거하는 역할을 한다. 또한, 상기 소포제는 도료 조성물에 사용될 수 있는 통상적인 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 소포제의 시판품으로는 BYK사의 BYK-011, BYK-015, BYK-072, Air Product사의 DF-21, Munzing사의 agitan 281 및 산노프코사의 Foamster-324 등을 들 수 있다.

[56] 상기 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 있다.

[57]

[58] 2액형 도료 조성물

[59] 상기 클리어 도료 조성물은 주제부 및 경화제부를 포함하는 2액형 도료 조성물일 수 있다. 이에, 상기 클리어 도료 조성물은 도포 전 상기 주제부와 경화제부를 혼합한 후 사용할 수 있다. 이때, 상기 주제부는 실리콘 변성 폴리에스터 폴리오올 수지, 아크릴 폴리오올 수지 및 유기 용제를 포함하고, 상기 경화제부는 이소시아네이트 수지 및 유기 용제를 포함할 수 있다.

[60] 상기 클리어 도료 조성물은 고형분 함량이 40중량% 내지 70중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 클리어 도료 조성물은 고형분 함량이 41중량% 내지 65중량%, 다른 예로 42중량% 내지 62중량%일 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 도장 작업성이 적절해지는 장점이 있다.

[61] 상기 클리어 도료 조성물은 60°C 내지 120°C에서 경화될 수 있다. 예를 들어, 상기 클리어 도료 조성물은 70°C 내지 110°C, 또는 80°C 내지 110°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.

[62] 상기 클리어 도료 조성물은 포드컵 4번을 기준으로 10 내지 40초의 점도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 클리어 도료 조성물은 포드컵 4번을 기준으로 15 내지 35초, 또는 20 내지 35초의 점도를 가질 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물의 점도가 10초 미만인 경우, 수직면 흘러내림 등의 문제가 발생할 수 있고, 40초 초과인 경우, 조성물의 점도가 높아 이로부터 제조된 도막의 외관 특성이

저하거나 도장기에 부하가 걸려 도장기 고장의 원인이 될 수 있다.

- [63] 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 120°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 경도, 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

[64]

발명의 실시를 위한 형태

- [65] 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.
- [66] 본 발명에 있어서, 수지의 '산가' 및 '수산기가'와 같은 작용기기는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정(titration)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [67] 또한, 수지의 '수평균분자량'은 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.
- [68] 또한, 수지의 '유리전이온도'는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC)의 방법으로 측정한 값을 나타낼 수 있다.

[69]

[실시예]

[71] 합성예 1. 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지의 제조

- [72] 온도계, 교반장치, 콘덴서, 충전칼럼 및 분리관이 구비된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 123 중량부, 트리메틸올프로판 317 중량부, 사이클로헥산디메탄올 170 중량부, DC-3074(Dow coming사 제품) 114 중량부, 및 헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드 474 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에서 축합수를 제거하면서 230°C까지 승온하였다. 이후 제조된 수지의 산가가 20mgKOH/g이 됐을 때 충전칼럼을 제거하고 반응을 계속 진행하였다. 이후, 제조된 수지의 산가가 7mgKOH/g이 됐을 때 130°C까지 냉각한 후 부틸아세테이트 480 중량부를 첨가 희석하여 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-1을 제조하였다.

- [73] 얻어진 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-1은 수평균분자량 928g/mol, 수산기가 250mgKOH/g, 산가 10mgKOH/g, 유리전이온도는 10°C, 총 중량 중

고형분 함량 70중량%, 및 가드너점도 Y-Z의 물성을 가졌다.

[74]

[75] **합성예 2. 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지의 제조**

[76] 온도계, 교반장치, 콘덴서, 충전칼럼 및 분리관이 구비한 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 130 중량부, 트리메틸올프로판 448 중량부, DC-3074(Dow corning사 제품) 121 중량부 및 헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드 502 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에서 축합수를 제거하면서 230°C까지 승온하였다. 이후 제조된 수지의 산가가 20mgKOH/g이 됐을 때 충전칼럼을 제거하고 반응을 계속 진행하였다. 이후, 제조된 수지의 산가가 7mgKOH/g이 됐을 때 130°C까지 냉각한 후 부틸아세테이트 480 중량부를 첨가 희석하여 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-2를 제조하였다.

[77] 얻어진 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-2는 수평균분자량 1,150g/mol, 수산기가 280mgKOH/g, 산가 10mgKOH/g, 유리전이온도가 5°C, 총 중량 중 고형분 함량 70중량%, 및 가드너점도 Z1의 물성을 가졌다.

[78]

[79] **합성예 3. 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지의 제조**

[80] 온도계, 교반장치, 콘덴서, 충전칼럼 및 분리관이 구비된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 306 중량부, 트리메틸올프로판 87 중량부, 사이클로헥산디메탄올 141 중량부, DC-3074(Dow corning사 제품) 132 중량부, 및 헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드 550 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에서 축합수를 제거하면서 230 °C까지 승온하였다. 이후 제조된 수지의 산가가 20mgKOH/g이 됐을 때 충전칼럼을 제거하고 반응을 계속 진행하였다. 이후, 제조된 수지의 산가가 7mgKOH/이 됐을 때 130 °C까지 냉각한 후 부틸아세테이트 480 중량부를 첨가 희석하여 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-3을 제조하였다.

[81] 얻어진 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-3은 수평균분자량 1,018g/mol, 수산기가 133.7 mgKOH/g, 산가 35mgKOH/g, 유리전이온도는 -10 °C, 총 중량 중 고형분 함량 70중량%, 및 가드너점도 Y-Z의 물성을 가졌다.

[82]

[83] **합성예 4. 폴리에스터 폴리올 수지의 제조**

[84] 온도계, 교반장치, 콘덴서, 충전칼럼 및 분리관이 구비된 4구 플라스크에 네오펜틸글리콜 265 중량부, 트리메틸올프로판 341 중량부 및 헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드 676 중량부를 투입하고 질소 분위기 하에서 축합수를 제거하면서 230°C까지 승온하였다. 이후 제조된 수지의 산가가 25mgKOH/g이 됐을 때 충전칼럼을 제거하고 반응을 계속 진행하였다. 이후, 제조된 수지의 산가가 7mgKOH/g이 됐을 때 130°C까지 냉각한 후 부틸아세테이트 400 중량부를 첨가 희석하여 폴리에스터 폴리올 수지를 제조하였다.

- [85] 얻어진 폴리에스터 폴리올 수지는 수평균분자량 1,400g/mol, 수산기가 195mgKOH/g, 산가 10mgKOH/g, 유리전이온도는 -5°C, 총 중량 중 고형분 함량 75중량%, 및 가드너점도 Z의 물성을 가졌다.
- [86]
- [87] **합성예 5. 아크릴 폴리올 수지의 제조**
- [88] 온도계, 교반장치, 콘덴서 및 가열장비가 구비된 4구 플라스크에 코코졸 #100 155 중량부, 에틸에톡시프로피오네이트 15 중량부 및 글리시딜 에스테르(HEXION社, CADURA E10P) 148 중량부를 사입하고 150°C까지 승온하였다. 이후, 온도가 등온으로 안정되면 단량체 혼합물을 300분간 적가한 후 120분간 등온을 유지하였다. 이때, 상기 단량체 혼합물은 스티렌 208 중량부, 히드록시에틸메타크릴레이트 125 중량부, 아크릴산 54 중량부 및 디터셔리부틸퍼옥사이드 20 중량부를 혼합하여 제조하였다.
- [89] 이후 반응물을 80°C로 냉각하고 부틸아세테이트 100 중량부 및 코코졸#100 100 중량부를 첨가 희석하여 아크릴 폴리올 수지를 제조하였다.
- [90] 얻어진 아크릴 폴리올 수지 총 중량 중 고형분 함량 60중량%, 가드너점도 Z, 수산기가 150mgKOH/g, 산가 10mgKOH/g, 유리전이온도 40°C, 및 수평균분자량 2,030g/mol의 물성을 가졌다.
- [91]
- [92] 이하, 비교예 및 실시예에서 사용한 각 성분들의 제조사 및 제품명은 하기와 같다.
- [93] - 이소시아네이트 수지(경화제): 지방족 폴리이소시아네이트(Covestro사의 Desmodur N 3300)
- [94] - 경화촉매: 10중량% 디부틸틴 디라우레이트(TL-1)을 포함하는 코코졸#100
- [95] - 표면조정제: 실리콘계 계면활성제(BYK-331)
- [96] - 광안정제: 힌더드아민 광안정제(BASF사의 Tinuvin 123)
- [97] - 자외선 흡수제: BASF사의 Tinuvin 384
- [98]
- [99] **실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3. 클리어 도료 조성물의 제조**
- [100] 하기 표 1 및 2에 기재된 바와 같은 조성으로 각 성분들을 1,500 rpm으로 20분 동안 교반 혼합하여 클리어 도료 조성물을 제조하였다.

[101] [표1]

성분(중량부)		실시 예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-1		25	-	35	10	40	7	43
실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-2		-	25	-	-	-	-	-
실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-3		-	-	-	-	-	-	-
폴리에스터 폴리올 수지		-	-	-	-	-	-	-
아크릴 폴리올 수지		25	25	10	40	10	38	12
이소시아네이트 수지		20	20	25	20	20	25	15
첨가제	경화촉매	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	표면 조정제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	광안정제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	자외선 흡수제	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
유기 용제	코코졸#100	14	14	14	14	14	14	14
	코코졸#150	14	14	14	14	14	14	14
총량		100	100	100	100	100	100	100

[102]

[103] [표2]

성분(중량부)		실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-1		-	-	44	-
실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-2		-	-	-	-
실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지-3		25	-		
폴리에스터 폴리올 수지		-	24	-	-
아크릴 폴리올 수지		25	25	-	58
이소시아네이트 수지		20	19	22	18
첨가제	경화촉매	0.1	0.1	0.1	0.1
	표면조정제	0.2	0.2	0.2	0.2
	광안정제	0.6	0.6	0.6	0.6
	자외선 흡수제	1.1	1.1	1.1	1.1
유기 용제	코코졸#100	14	15	16	12
	코코졸#150	14	15	16	10
총량		100	100	100	100

[104]

[105] 시험예: 도료 조성물로부터 제조된 도막의 물성 측정

[106] 시편에 상도 도료(제조사: KCC, 제품명: WT3090)를 도포하고 건조하여 두께 15 μ m의 상도 도막을 형성하였다. 이후 상도 도막 상에 실시예 및 비교예의 클리어 도료 조성물을 도장하고 100°C에서 25분 동안 경화하여 두께 40 μ m의 클리어 도막을 형성하였다. 상기 시편을 대상으로 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[107] 구체적으로, 상기 클리어 도막은 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.

[108] (1) 경도

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

[110] (2) 부착성

- [111] 시편을 열처리하고 상온에서 24시간 동안 방치한 후 바둑목법으로 부착성을 평가하였다.
- [112] 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 M-1(매우 우수), 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만인 경우 M-2(우수), 50% 이상 70% 미만인 경우 M-3(보통), 30% 이상 50% 미만인 경우 M-4(나쁨), 30% 미만인 경우 M-5(매우 나쁨)로 나타냈다.
- [113] 또한, 상기 열처리는 150°C에서 20분간 열처리 후 상온에서 20분간 방치하는 것을 1사이클로, 총 3사이클 반복하였다.
- [114] (3) 내수성
- [115] 시편을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 항목 (2)의 바둑목법과 동일한 방법으로 박리 시험을 수행했으며, 평가 기준도 동일하게 적용하였다.
- [116] (4) 내산성
- [117] 시편의 도막 표면에 0.1N 황산을 0.2ml 적하한 후 40°C 이상으로 예열된 오븐에서 150분 동안 처리했다. 이때 시편에 황산을 떨어뜨린 부분의 에칭(etching), 얼룩 또는 부풀음의 발생여부를 육안으로 관찰하여 시편에 손상이 생기지 않은 최고 온도를 내산성 온도로 판정했다.
- [118] (5) 내스크래치성
- [119] 시편의 20° 광택을 측정하고(초기 광택 측정), 내세차성 시험기(Amtec Kistler사 제품)를 이용하여 시편의 표면을 10회 왕복 처리한 후 20° 광택을 측정하였다. 이후 초기 광택과 표면처리 후 광택을 하기 수학적 식 1을 이용하여 광택유지율을 계산하였다.
- [120] [수학적 식 1]
- [121] $\text{광택유지율} = \text{표면처리 후 광택} / \text{초기 광택} \times 100$
- [122] (6) 내용제성
- [123] 시편의 도막에 자일렌을 묻힌 면포를 올려둔 뒤 매 1분마다 2Kg 힘으로 4회 긁어 하층 도막면이 나타난 시간을 기록했다.
- [124]

[125] [표3]

항목	총 중량 증 고형분 함량	경도	부착 성	내수성	내산성	초기 광택	내스크래치 성 (광택유지율)	내용제성
실시 예 1	52.6중량%	F	M-1	M-1	45°C	89%	65%	10분
실시 예 2	52.4중량%	F	M-1	M-1	43°C	89%	65%	10분
실시 예 3	56중량%	F	M-1	M-1	44°C	92%	64%	10분
실시 예 4	51중량%	HB	M-1	M-1	43°C	89%	63%	10분
실시 예 5	61중량%	HB	M-1	M-1	43°C	89%	62%	10분
실시 예 6	42중량%	HB	M-1	M-2	40°C	85%	60%	8분
실시 예 7	54중량%	HB	M-1	M-2	41°C	84%	61%	7분
실시 예 8	45중량%	B	M-2	M-2	38°C	84%	61%	8분
비교 예 1	38중량%	2B	M-2	M-3	38°C	84%	52%	6분
비교 예 2	52.7중량%	B	M-5	M-2	36°C	85%	54%	5분
비교 예 3	39중량%	3B	M-3	M-3	37°C	85%	53%	5분

[126]

[127] 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 1 내지 8의 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 기계적 물성이 우수했다.

[128] 반면, 폴리에스터 폴리올 수지를 포함하는 비교예 1의 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 내수성 및 내스크래치성이 부족하고, 아크릴 폴리올 수지를 포함하지 않는 비교예 2의 클리어 도료 조성물로부터 제조된

도막은 부착성 및 내스크래치성이 부족했다. 또한, 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지를 포함하지 않는 비교예 3의 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 부착성, 내수성 및 내스크래치성 등의 기계적 물성이 부족했다.

[129]

[130] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 120°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, 상기 클리어 도료 조성물로부터 제조된 도막은 경도, 부착성, 내수성, 내산성, 내스크래치성 및 내용제성 등의 기계적 물성이 우수하여 차체 도장용으로 유용하게 사용할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지, 아크릴 폴리올 수지 및 이소시아네이트 수지를 포함하는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 150mgKOH/g 내지 350mgKOH/g의 수산기가, 0mgKOH/g 초과 30mgKOH/g 이하의 산가, 100 내지 10,000g/mol의 수평균분자량, 및 -50°C 내지 30°C의 유리전이온도를 갖는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지는 유기 폴리 실록산 유래 제1 반복단위, 다관능성 알코올 유래 제2 반복단위 및 다관능성 카르복실산 유래 제3 반복단위를 포함하는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 아크릴 폴리올 수지는 80mgKOH/g 내지 200mgKOH/g의 수산기가, 0mgKOH/g 초과 30mgKOH/g 이하의 산가, 1,000 내지 10,000g/mol의 수평균분자량, 및 0°C 초과 70°C 이하의 유리전이온도를 갖는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 아크릴 폴리올 수지는 에틸렌성 불포화 단량체 유래 반복단위 및 수산기를 포함하는 아크릴 단량체 유래 반복단위를 포함하는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 클리어 도료 조성물은 10 내지 40 중량부의 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지, 10 내지 40중량부의 아크릴 폴리올 수지, 및 5 내지 40 중량부의 이소시아네이트 수지를 포함하는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 클리어 도료 조성물은 60°C 내지 120°C에서 경화되는, 저온 경화형 클리어 도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/04(2006.01)i, C09D 175/06(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)

C09D 175/04; B05D 7/24; C08L 101/06; C09D 133/06; C09D 133/10; C09D 133/14; C09D 167/00; C09D 175/14; C09D 183/04; C09D 7/12; C09D 175/06; C09D 7/40

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: silicon modified polyester polyol resin, acryl polyol resin, isocyanate resin, low temperature curing clear coating composition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0074319 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 28 June 2016 See paragraph [0052]; experimental example 1; claim 1; table 1.	1-7
Y	JP 2005-139343 A (NIPPON YUSHI BASF COATINGS KK.) 02 June 2005 See abstract; claims 1, 2.	1-7
Y	KR 10-2002-0087547 A (LG ELECTRONICS INVESTMENT LTD. et al.) 23 November 2002 See examples 1, 6; claims 1-4, 12.	1-7
Y	KR 10-0167706 B1 (KOREA CHEMICAL CO., LTD.) 15 January 1999 See pages 2, 3; claim 1.	1-7
Y	JP 10-101996 A (TOYOTA MOTOR CORP. et al.) 21 April 1998 See paragraphs [0010]-[0018]; claims 1-3.	1-7
PX	KR 10-2019-0083917 A (KCC CORPORATION) 15 July 2019 See paragraph [0003]; claims 1, 4-6; table 1.	1-7



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

20 FEBRUARY 2020 (20.02.2020)

Date of mailing of the international search report

20 FEBRUARY 2020 (20.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0074319 A	28/06/2016	KR 10-1655621 B1	07/09/2016
JP 2005-139343 A	02/06/2005	None	
KR 10-2002-0087547 A	23/11/2002	KR 10-0434269 B1	04/06/2004
KR 10-0167706 B1	15/01/1999	KR 10-1997-0010908 A	27/03/1997
JP 10-101996 A	21/04/1998	JP 10-101995 A	21/04/1998
		JP 3249053 B2	21/01/2002
		JP 3416925 B2	16/06/2003
		US 5981652 A	09/11/1999
KR 10-2019-0083917 A	15/07/2019	KR 10-2042679 B1	08/11/2019
		WO 2019-088551 A1	09/05/2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 175/04(2006.01)i, C09D 175/06(2006.01)i, C09D 7/40(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 175/04; B05D 7/24; C08L 101/06; C09D 133/06; C09D 133/10; C09D 133/14; C09D 167/00; C09D 175/14; C09D 183/04; C09D 7/12; C09D 175/06; C09D 7/40

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: 실리콘 변성 폴리에스터 폴리올 수지(silicon modified polyester polyol resin), 아크릴 폴리올 수지(acryl polyol resin), 이소시아네이트 수지(isocyanate resin), 저온 경화형 클리어 도료 조성물(low temperature curing clear coating composition)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0074319 A (현대자동차주식회사 등) 2016.06.28 단락 [0052]; 실험예 1; 청구항 1; 표 1 참조.	1-7
Y	JP 2005-139343 A (NIPPON YUSHI BASF COATINGS KK) 2005.06.02 요약; 청구항 1, 2 참조.	1-7
Y	KR 10-2002-0087547 A (주식회사 엘지이아이 등) 2002.11.23 실시에 1, 6; 청구항 1-4, 12 참조.	1-7
Y	KR 10-0167706 B1 (고려화학주식회사) 1999.01.15 페이지 2, 3; 청구항 1 참조.	1-7
Y	JP 10-101996 A (TOYOTA MOTOR CORP. 등) 1998.04.21 단락 [0010]-[0018]; 청구항 1-3 참조.	1-7
PX	KR 10-2019-0083917 A (주식회사 케이씨씨) 2019.07.15 단락 [0003]; 청구항 1, 4-6; 표 1 참조.	1-7

☐ 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 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
- “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 02월 20일 (20.02.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 02월 20일 (20.02.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



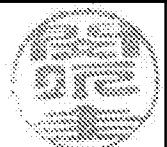
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0074319 A	2016/06/28	KR 10-1655621 B1	2016/09/07
JP 2005-139343 A	2005/06/02	없음	
KR 10-2002-0087547 A	2002/11/23	KR 10-0434269 B1	2004/06/04
KR 10-0167706 B1	1999/01/15	KR 10-1997-0010908 A	1997/03/27
JP 10-101996 A	1998/04/21	JP 10-101995 A	1998/04/21
		JP 3249053 B2	2002/01/21
		JP 3416925 B2	2003/06/16
		US 5981652 A	1999/11/09
KR 10-2019-0083917 A	2019/07/15	KR 10-2042679 B1	2019/11/08
		WO 2019-088551 A1	2019/05/09