

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 12 월 4 일 (04.12.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/193174 A1

- (51) 국제특허분류:
C09D 175/04 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004800
- (22) 국제출원일: 2014 년 5 월 29 일 (29.05.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0061725 2013 년 5 월 30 일 (30.05.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 137-703 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정만용 (JUNG, Man Yong); 680-770 울산시 남구 삼산중로 128 번길 21 606-1702, Ulsan (KR). 고봉성 (KO, Bong Seong); 683-753 울산시 북구 염포로 459 108-701, Ulsan (KR). 김홍렬 (KIM, Hong Ryul); 446-938 경기도 용인시 기흥구 연원로 42 번길 2 119-703, Gyeonggi-do (KR). 김태호 (KIM, Tae Ho); 448-706 경기도 용인시 수지구 신봉 1 로 71 번길 25 305-1302, Gyeonggi-do (KR). 황영준 (HWANG, Young Jun); 446-912 경기도 용인시 기흥구 마북로 240 번길 17-1, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 최규팔 (CHOI, Kyu Pal); 135-080 서울시 강남구 강남대로 84 길 23, 한라클래식빌딩 4 층, 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, LT, 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, 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:

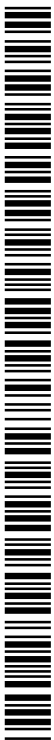
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: URETHANE CURING AGENT FOR ELECTRODEPOSITION PAINT WITH IMPROVED APPEARANCE AND CORROSION RESISTANCE, AND CATIONIC RESIN COMPOSITION FOR ELECTRODEPOSITION PAINT AND ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION, CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 외관 및 내식성이 향상된 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to: a urethane curing agent for an electrodeposition paint; and a cationic resin composition for an electrodeposition paint and an electrodeposition paint composition, containing the same, and more specifically, to: a urethane curing agent for an electrodeposition paint comprising a polyisocyanate blocked by a blocking agent comprising a monohydric alcohol and a polyhydric (dihydric or trihydric) alcohol in a specific molar ratio, and capable of providing a thin film-type electrodeposition paint film showing a remarkable appearance and corrosion resistance; and a cationic resin composition for an electrodeposition paint and an electrodeposition paint composition.

(57) 요약서: 본 발명은 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 1 가 알코올 및 다가(2 가 또는 3 가) 알코올을 특정 몰비로 포함하는 차단제에 의해 차단된 폴리이소시아네이트를 포함하며, 우수한 외관 및 내식성을 나타내는 박막형 전착 도막을 제공할 수 있는 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물에 관한 것이다.



WO 2014/193174 A1

명세서

발명의 명칭: 외관 및 내식성이 향상된 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 1가 알코올 및 다가(2가 또는 3가) 알코올을 특정 몰비로 포함하는 차단제에 의해 차단된 폴리이소시아네이트를 포함하며, 우수한 외관 및 내식성을 나타내는 박막형 전착 도막을 제공할 수 있는 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전착도장은 직류전류 작용하에서 전하를 갖는 고분자가 반대전하의 전극으로 이동하고, 전극에서의 물의 분해에 의한 pH의 변화가 고분자 석출을 유발시켜 비전도성 도막을 형성시키는 기술이다. 이러한 전착도장은 비-전기영동 수단에 비해 보다 높은 부착효율, 현저한 내부식성, 그리고 낮은 환경 오염도를 제공하기 때문에 그 중요성이 증가되고 있다.
- [3] 자동차의 전착도장에 있어서, 초기에는 양극으로 작용하는 가공물을 도장시키는 음이온 전착법이 주로 사용되었으나, 최근에 생산되는 자동차의 90% 이상은 음극에 도료가 부착되는 양이온 전착법에 의해 도장되고 있다. 양이온 전착법에 있어서, 전위가 가해졌을 때 도료가 음극으로 전기영동되어 이동하기 위해서는 도료의 입자 표면이 양이온성을 나타내어야 하며, 현재 대부분의 전착 도료용 수지로는 폴리에폭사이드-아민 반응 생성물을 산으로 중화시킨 시스템이 사용되고 있다.
- [4] 환율 및 원재료 가격이 급변하고, 인건비가 상승함에 따라 자동차 제조업체들은 자동차 생산 원가를 절감하기 위해 노력하고 있다. 그 중에서도 도장공정, 특히 하도 공정인 전착도장공정에서 도막 두께를 낮게 설정하여 그에 따른 도료 소모량을 줄임으로써 생산 원가를 절감하는 것에 관심이 집중되고 있다. 즉, 자동차 차체에 도장되는 도막 두께를 기존의 20~25 μm 에서 15~16 μm 로 낮추는 박막화를 통하여 도료 사용량을 절감하고 및 이에 따라 원재료비를 낮추고자 하고 있다.
- [5] 그러나, 기존의 전착도료는 도막 두께 20~25 μm 에서 적정 외관 및 물성이 확보될 수 있게 설계되어 있기 때문에, 이를 단순히 도막 두께만 16 μm 이하로 낮추게 되면 도막 외관 및 내식성 등의 물성이 크게 저하된다.
- [6] 따라서, 기존의 20~25 μm 두께의 전착도막과 동등하거나 그보다 우수한 수준의 외관 및 제반 물성을 나타내면서 도막 두께 15~16 μm 수준의 박막형 전착도막을

제공할 수 있는 전착도료 기술의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기한 바와 같이 전착도막을 박막화시 도막의 외관 및 내식성 등이 저하되는 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로서, 우수한 외관 및 제반 물성(특히, 내식성)을 나타내는 박막형 전착도막을 제공할 수 있는 전착 도료용 우레탄 경화제, 및 이를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 1가 알코올 및 다가 알코올을 포함하는 차단제에 의해 차단된 폴리아소시아네이트를 포함하며, 상기 차단제 내의 1가 알코올 : 다가 알코올의 몰비가 1 : 0.2 내지 1 : 2인, 전착 도료용 우레탄 경화제를 제공한다.
- [9] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명의 우레탄 경화제 및 폴리에폭사이드-아민 수지를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물이 제공된다.
- [10] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 탈이온수를 포함하는 양이온성 전착 도료 조성물이 제공된다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따른 우레탄 경화제가 적용된 양이온성 전착도료를 사용하면 도막 두께를 15~16 μm 수준으로 낮추더라도 우수한 외관 및 내식성을 지닌 박막형 전착도막을 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [13] 우레탄 경화제
- [14] 본 발명의 전착 도료용 우레탄 경화제는 1가 알코올 및 다가 알코올을 포함하는 차단제에 의해 완전히 또는 부분적으로 차단된 폴리아소시아네이트를 포함하며, 상기 차단제 내의 1가 알코올 : 다가 알코올의 몰비는 1 : 0.2 내지 1 : 2이고, 보다 바람직하게는 1 : 0.2 내지 1 : 1.8, 보다 더 바람직하게는 1 : 0.3 내지 1 : 1.6, 가장 바람직하게는 1 : 0.35 내지 1 : 1.4이다.
- [15] 상기 차단제에 포함되는 1가 알코올로는 2-(2-부톡시에톡시)에탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 2-(2-부톡시에톡시)에탄올을 사용할 수 있다.
- [16] 상기 차단제에 포함되는 다가 알코올로는 2가 알코올(디올), 3가 알코올(트리올) 또는 그 이상의 폴리올, 또는 이들의 혼합물이 바람직하게 사용된다. 상기 2가 알코올로는 히드록시기의 반응성에 차이가 있는 2가 알코올이 바람직하며, 그 분자량은 60~300인 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기

2가 알코올로는 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜, 폴리카프로락톤 디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-부탄디올, 1,2-헥산디올 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1,2-헥산디올을 사용할 수 있다. 또한, 비스페놀 A(BPA), 비스페놀 F(BPF), 변성 비스페놀 A인 에톡실레이트 비스페놀 A(Etoxylated bisphenol A), 벤젠디올과 같이 전착 도막의 적정 소부 온도인 140°C~180°C에서 증발하지 않는 특징을 가지는 2가 알코올이 사용될 수도 있다. 상기 3가 알코올로는 트리메틸올 프로판, 폴리카프로락톤 트리올, 1,2,4-부탄트리올 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 트리메틸올 프로판을 사용할 수 있다.

- [17] 상기 차단제 내의 1가 알코올 : 다가 알코올의 몰비는 1 : 0.2 내지 1 : 2이고, 보다 바람직하게는 1 : 0.2 내지 1 : 1.8, 보다 더 바람직하게는 1 : 0.3 내지 1 : 1.6, 가장 바람직하게는 1 : 0.35 내지 1 : 1.4이다. 차단제 내의 1가 알코올 1몰당 다가 알코올의 몰비가 0.2에 못 미치면 전착도막을 박막으로 형성시 내식성이 나빠질 수 있으며, 차단제 내의 1가 알코올 1몰당 다가 알코올의 몰비가 2를 초과하면 수분산 수지의 저장성이 나빠지는 문제점이 있을 수 있다.
- [18] 상기 차단제에 의해 완전히 또는 부분적으로 차단된 폴리이소시아네이트로는 고리지방족을 포함하는 지방족 폴리이소시아네이트, 방향족 폴리이소시아네이트 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 폴리이소시아네이트로는, 예컨대, 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, p-페닐렌 이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4' 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4' 디이소시아네이트, 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 트리아이소시아네이트와 같은 고급 폴리이소시아네이트, 예컨대, 트리페닐메탄-4,4', 4"-트리아이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 또한, 차단된 폴리이소시아네이트로서 폴리이소시아네이트와 폴리올(예컨대, 네오펜틸글리콜 또는 트리메틸올 프로판)과의 반응 생성물, 및 폴리이소시아네이트와 중합체 폴리올(예컨대, 폴리카프로락톤 디올 또는 트리올)과의 반응생성물과 같은 NCO-프리폴리머가 사용될 수도 있다.
- [19] 상기 차단제와 폴리이소시아네이트와의 반응은 50°C~120°C의 온도에서 수행될 수 있으며, 이 때, 폴리이소시아네이트 내의 이소시아네이트기 : 차단제 내의 히드록시기 당량비는 1 : 2 내지 1 : 1인 것이 적당하다.
- [20] 차단제 내의 다가 알코올로서, 예컨대, 1,2-프로필렌 글리콜과 같이 히드록시기의 반응성에 차이가 있는 2가 알코올이 사용되는 경우에는, 1차 히드록시기와 이소시아네이트기를 먼저 반응시킨 후, 2차 히드록시기와 이소시아네이트기를 반응시키는 것이 바람직하다. 히드록시기와 이소시아네이트기와의 반응은 적외선 분석에 의해 반응물 중에 미반응

- 이소시아네이트기가 전혀 남아있지 않았음을 확인한 시점에 종료할 수 있다.
- [21] 차단된 이소시아네이트기는 실온에서는 활성 수소에 대하여 안정하고, 고온에서는 활성 수소와 반응할 수 있다.
- [22] 본 발명의 우레탄 경화제는 그 용이한 취급 및 사용을 위해 희석 용제를 포함할 수 있다. 주 용제로는 메틸 이소부틸 케톤을 사용할 수 있다. 또한, 보조 용제로서, 140~180°C에서 30분간 소부시 증발하지 않는 고분자량(예컨대, 분자량 150이상) 및 고비점(예컨대, 끓는점 200°C 이상) 특성을 가지는 화합물, 예를 들면, 트리프로필렌 글리콜(tripropylene glycol), 1,12-도데칸디올(1,12-dodecanediol), 트리에틸렌 글리콜(triethylene glycol), 에톡시화 비스페놀 A(ethoxylated bisphenol A) 등이 함께 사용될 수도 있다. 이러한 보조 용제는 경화과정(140~180°C) 후에도 도막에 잔존하여 외관을 향상시켜주는 작용을 한다. 트리프로필렌 글리콜 또는 에톡시화 비스페놀 A가 보조 용제로서 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 보조 용제는 우레탄 경화제 내에 전체 고형분 100중량% 기준으로 2~10중량%의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [23] 본 발명의 우레탄 경화제는 또한, 주석 촉매와 같은 경화 촉매를 포함할 수 있다. 경화 촉매의 예로는 디라우릴산 디부틸 주석과 산화디부틸 주석과 같은 주석 촉매를 들 수 있으며, 이는 우레탄 경화제 내에 전체 고형분 100중량% 기준으로 주석 성분이 0.05~1중량%에 해당하는 양으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [24] 전착 도료용 양이온 수지 조성물
- [25] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기한 본 발명의 우레탄 경화제 및 폴리에폭사이드-아민 수지를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물이 제공된다.
- [26] 본 발명의 전착 도료용 양이온 수지 조성물에 포함되는 폴리에폭사이드-아민 수지는 폴리에폭시 수지와 아민을 반응시켜 얻어진 중합체일 수 있다.
- [27] 상기 폴리에폭시 수지는 바람직하게는 180~2000의 에폭시 당량을 가지며, 또한 바람직하게는 2개 이상의 1,2-에폭시 그룹을 갖는다. 바람직한 폴리에폭시 수지의 예로는 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르, 비스페놀-A와 같은 아로마틱 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 등을 들 수 있다. 이러한 폴리에폭시 수지는, 알칼리 존재하에 에피클로로히드린 또는 디클로로히드린과 같은 에피할로히드린 또는 디에피할로히드린과 아로마틱 폴리올과의 에테르 반응에 의해 제조될 수 있다. 폴리에폭시 수지의 또 다른 예로는, 노불락 수지 또는 폴리페놀 수지 등으로부터 유도된 변성 폴리에폭시 수지를 들 수 있다. 한편, 아로마틱 디올의 폴리글리시딜 에테르를 에폭시 그룹과 반응할 수 있는 폴리올과 반응시킴으로써, 그 분자량을 증가시킬 수 있다. 이때 적용 가능한 폴리올의 예로는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,5-펜탄디올 및 비스페놀-A 등을 들 수

있다.

- [28] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 지방족 폴리올 및 비스페놀 A타입의 폴리페놀로 쇠 연장시켜 얻어진 폴리에폭시가 주수지의 제조에 사용되는데, 이때, 비스페놀 A타입의 폴리페놀 : 폴리올의 당량비는 바람직하게는 1 : 0.2 내지 1 : 10이고, 더욱 바람직하게는 1 : 0.65 내지 1 : 0.85이다.
- [29] 상기 폴리에폭사이드-아민 수지의 제조에 사용 가능한 아민은 일급 아민, 이급 아민 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 일급, 이급 아민과 케톤류의 반응으로부터 각각 유도되는 케티민(Ketimine) 또는 디케티민(Diketimine)이 사용될 수도 있다. 바람직한 아민의 예로는, 모노이소프로판올아민, 2-아미노-1-페닐-1,3-프로판디올, 부탄올아민, 디에틸렌트리아민, 테트라에틸렌펜타아민, 디아미노톨루엔 에틸렌디아민 등을 들 수 있다. 이러한 아민은 단독으로 또는 혼합되어 사용 가능하다.
- [30] 상기 폴리에폭사이드-아민 수지의 제조에 있어서, 폴리에폭시 수지 : 아민의 당량비는 1 : 0.6 내지 1 : 1.2가 바람직하고, 1 : 0.7 내지 1 : 1.15가 보다 바람직하다.
- [31] 본 발명의 전착 도료용 양이온 수지 조성물은, 바람직하게는, 폴리에폭사이드-아민 주수지 1000~1500 중량부 및 차단된 폴리이소시아네이트를 포함하는 우레탄 경화제 900~1300 중량부를 포함한다. 주수지에 대한 경화제의 함량이 상기한 양보다 상대적으로 적으면 도막의 외관저하 및 내핀홀성이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 상대적으로 많으면 내부침투성이 취약해지는 문제가 있을 수 있다.
- [32] 전착 도료 조성물
- [33]
- [34] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기한 본 발명의 전착 도료용 양이온 수지 조성물 및 탈이온수를 포함하는 양이온성 전착 도료 조성물이 제공된다.
- [35] 본 발명의 전착 도료 조성물의 고형분 함량에는 특별한 제한이 없으며, 예컨대, 10-30 중량%일 수 있다. 본 발명의 전착 도료 조성물은, 필요에 따라, 전착 도료 조성물에 일반적으로 첨가될 수 있는 성분들, 예컨대, 안료, 보조수지(sub-resin), 용제, 계면활성제 등을 더 포함할 수 있다.
- [36] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이로써 한정되는 것은 아니다.
- [37] [실시예]
- [38] 실시예 1
- [39] [우레탄 경화제의 제조]
- [40] 하기 표 1에 나타난 성분들로부터 우레탄 경화제를 제조하였다.
- [41] 표 1

[Table 1]

성분	중량부
PAPI2940 ¹⁾	367.5
메틸 이소부틸 케톤	199.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	321.8
트리메틸올 프로판	103.6

1) PAPI2940: 다우 케미컬 컴퍼니(Dow chemical co.)에서 상업적으로 시판하는 폴리머릭 메틸렌 디페닐 폴리이소시아네이트

- [42] PAPI2940, 메틸 이소부틸 케톤 및 디부틸주석 디라우레이트를 반응 플라스크에 공급하고, 질소대기 하에서 30°C로 가열하였다. 온도를 60 내지 65°C로 유지하면서 2-(2-부톡시에톡시)에탄올을 서서히 가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응 혼합물을 65°C에서 90분간 방치하였다. 이어서, 트리메틸올 프로판을 가하고 혼합물을 110°C로 가열한 후, 이 온도에서 3시간 동안 방치하였다. 적외선 분석에 의해 미반응 NCO가 전혀 남아있지 않을 때까지 계속하여 110°C로 유지하여 우레탄 경화제를 제조하였다.

- [43] [양이온 수분산 수지 조성물의 제조]

- [44] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용하여, 하기 표 2에 나타낸 성분들로부터 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물을 제조하였다.

- [45] 표 2

[Table 2]

성분	중량부
에폰 828 ¹⁾	653.9
비스페놀 A - 산화에틸렌 부가물 (1:6 몰비)	240.0
비스페놀 A	191.3
메틸 이소부틸 케톤	56.8
벤질디메틸아민	1
벤질디메틸아민	2.6
제조된 우레탄 경화제	1147.4
KT-22 ²⁾	172.9
N-메틸 에탄올 아민	63.1
탈이온수	11.37
85% 개미산	68.33
탈이온수	1407.3
탈이온수	1866.7
탈이온수	244.5

1) 에폰828: 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(에폭시 당량: 188)(셀 케미칼 컴퍼니)

2) KT22: 디에틸렌트리아민을 메틸이소부틸케톤으로 캡핑한 디케티민의 73% 메틸이소부틸케톤 용액(에어 프로덕츠사)

- [46] 에폰828, 비스페놀 A-에틸렌 옥사이드 부가물, 비스페놀 A 및 메틸 이소부틸 케톤을 반응 용기에 공급하고, 질소대기 하에서 140°C로 가열하였다. 첫번째 분량의 벤질디메틸아민을 가하고, 반응 혼합물을 약 185°C로 발열시킨 후 환류시켜 존재하는 물을 공비 제거하였다. 그 후, 반응 혼합물을 160°C로 냉각시키고 30분간 방치한 후, 145°C로 더 냉각시키고 2번째 분량의 벤질디메틸아민을 가하였다. 에폭시 당량이 1100~1140에 도달할 때까지 145°C를 유지하였다. 상기 에폭시 당량에 도달시 앞서 제조된 우레탄 경화제, KT22, N-메틸 에탄올 아민을 연속하여 가하였다. 혼합물을 발열시킨 후 온도를 125°C로 냉각시켰다.
- [47] 상기와 같이 하여 얻어진 결과 혼합물을, 개미산 및 첫번째 탈이온수로 이루어진 혼합물에 충분한 교반하에 서서히 가하며 분산시켰다. 이어서, 분산액에 두번째와 세번째 분량의 탈이온수를 순차적으로 서서히 가하여 더 희석시키고, 진공 스트리핑으로 유기용매를 제거하여 36%의 고형분 함량의 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물을 제조하였다.
- [48] [전착 도료 조성물의 제조]
- [49] 상기 제조된 수분산 수지 조성물 1292 중량부, (주) 케이씨씨에서 상업적으로 시판하는 안료 페이스트(ED3000-A) 244 중량부 및 탈이온수 1460 중량부를 혼합하여 양이온성 전착 도료 조성물을 제조하였다.
- [50] 실시예 2
- [51] 하기 표 3에 나타낸 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. 지방족 디올과 NCO의 반응 당량비는 NCO당량 : 1,2-헥산디올당량 = 1 : 1.85이었다.
- [52] 표 3

[Table 3]

성분	중량부
PAPI2940	380.2
메틸 이소부틸 케톤	200.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	325.7
1,2-헥산디올	94.1

- [53] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.
- [54] 실시예 3
- [55] 하기 표 4에 나타낸 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. NCO가 전혀 남지 않은 것을 확인하고 트리프로필렌 글리콜을 첨가하였다.

[56] 표 4

[Table 4]

성분	중량부
PAPI2940	368.1
메틸 이소부틸 케톤	199.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	315.4
트리메틸올 프로판	101.5
트리프로필렌글리콜	16.0

[57] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[58] 실시예 4

[59] 하기 표 5에 나타난 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. NCO가 전혀 남지 않은 것을 확인하고 트리프로필렌 글리콜을 첨가하였다.

[60] 표 5

[Table 5]

성분	중량부
PAPI2940	360.9
메틸 이소부틸 케톤	199.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	309.2
트리메틸올 프로판	99.5
트리프로필렌글리콜	31.4

[61] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[62] 실시예 5

[63] 하기 표 6에 나타난 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. NCO가 전혀 남지 않은 것을 확인하고 트리프로필렌 글리콜을 첨가하였다.

[64] 표 6

[Table 6]

성분	중량부
PAPI2940	345.5
메틸 이소부틸 케톤	199.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	296.0
트리메틸올 프로판	95.3
트리프로필렌글리콜	64.1

[65] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[66] 실시예 6

[67] 하기 표 7에 나타낸 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. 지방족 디올과 NCO의 반응 당량비는 NCO당량 : 1,2-헥산디올당량 = 1 : 1.85이었다. NCO가 전혀 남지 않은 것을 확인하고 트리프로필렌 글리콜을 첨가하였다.

[68] 표 7

[Table 7]

성분	중량부
PAPI2940	369.1
메틸 이소부틸 케톤	200.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	316.2
1,2-헥산디올	98.7
트리프로필렌글리콜	16.1

[69] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[70] 실시예 7

[71] 하기 표 8에 나타낸 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. 지방족 디올과 NCO의 반응 당량비는 NCO당량 : 1,2-헥산디올당량 = 1 : 1.85이었다. NCO가 전혀 남지 않은 것을 확인하고 트리프로필렌 글리콜을 첨가하였다.

[72] 표 8

[Table 8]

성분	중량부
PAPI2940	361.8
메틸 이소부틸 케톤	200.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	310.0
1,2-헥산디올	96.8
트리프로필렌글리콜	31.5

[73] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[74] 실시예 8

[75] 하기 표 9에 나타난 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다. 지방족 디올과 NCO의 반응 당량비는 NCO당량 : 1,2-헥산디올당량 = 1 : 1.85이었다. NCO가 전혀 남지 않은 것을 확인하고 트리프로필렌 글리콜을 첨가하였다.

[76] 표 9

[Table 9]

성분	중량부
PAPI2940	346.3
메틸 이소부틸 케톤	200.0
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	296.7
1,2-헥산디올	92.6
트리프로필렌글리콜	64.3

[77] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[78] 비교예 1

[79] 하기 표 10에 나타난 성분들을 사용하여, 실시예 1과 같은 방법으로 우레탄 경화제를 제조하였다.

[80] 표 10

[Table 10]

성분	중량부
PAPI2940	367.5
메틸 이소부틸 케톤	199.5
디부틸주석 디라우레이트	1
2-(2-부톡시에톡시)에탄올	382.3
트리메틸올 프로판	50.7

[81] 상기 제조된 우레탄 경화제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 같은 방법으로 전착 도료용 양이온 수분산 수지 조성물 및 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[82]

[83] 상기 제조된 각 실시예 및 비교예의 도료 조성물을 사용하여, 28°C의 욕조온도에서 3분 동안 150V~350V의 직류 전압으로 전착도장을 실시하였다. 도장된 시편은 오븐온도 170°C에서 30분간 경화시켰다. 이때 시편으로는 인산 처리된 강철판을 사용하였다. 제조된 시편들에 대하여 물성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 11에 나타내었다.

[84] 표 11

[Table 11]

물성	건조도막 두께	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
조도(Ra) ¹⁾	20 μ m	0.19	0.22	0.21	0.19	0.16	0.14	0.19	0.16	0.14
	15 μ m	0.26	0.3	0.28	0.26	0.18	0.16	0.25	0.18	0.15
내식성 ²⁾ (mm)	20 μ m	2.8	1.6	1.5	1.6	1.6	2	1.5	1.5	2.1
	15 μ m	3.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.4	1.8	1.8	2.5
경화성 ³⁾		○	○	○	○	○	○	○	○	○
Blister ⁴⁾ (개)	20 μ m	0개	0개	0개	0개	0개	0개	0개	0개	0개
	15 μ m	4개	0개	0개	0개	0개	0개	0개	0개	0개
내Chipping성 ⁵⁾	15 μ m	△-	○	○	○	○	○	○	○	○
중도부착성 ⁶⁾	15 μ m	△-	○	○	○	○	○	○	○	○

[85] 1) 조도(Ra): 6회 측정한 평균값. Taylor-Hobson사 Surtronic 3P(Cut off 0.8mm)

[86] 2) 내식성(mm): 시험편에 X자 cutting을 실시하고 염수분무 시험기에 시험편을 1000시간 동안 방치. 1000시간 이후 X자 cut부위에서 발생한 녹 제거 후, 녹 제거 부위의 편측 길이 측정

[87] 3) 경화성: MIBK를 침지시킨 천으로 1Kg의 하중으로 10회 왕복한 후 건조도막 변화 확인(O: 우수, △: 보통, △-: 미흡, X: 불량).

[88] 4) Blister: 가로 7cm, 세로 15cm 시편을 전면도장 후 염수분무 시험기에 시험편을 1000시간 동안 방치. 시험편에 직경 0.2mm이상의 blister 발생 갯수 확인.

[89] 5) 내Chipping성: 케이씨씨에서 상업적으로 시판하는 중도도료(FU2240)를

사용하여 전착시편을 중도 코팅 후 경화하여 내치핑 시험기(SAE J 400 규정품)을 사용하여 내치핑성 평가(O: 우수, △: 보통, △-: 미흡, X: 불량).

- [90] 6) 중도부착성: 케이씨씨에서 상업적으로 시판하는 중도도료(FU2240)를 사용하여 전착시편을 중도 코팅 후 경화하여 Cross cutter기를 사용하여 2mm간격으로 선을 긋고, Tape를 cutting한 부위에 밀착시키고 떼어내어 부착성 평가(O: 우수, △: 보통, △-: 미흡, X: 불량).

[91]

- [92] 상기 표11에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따라 제조된 전착 도료 조성물은 낮은 도막두께에서도 내식성이 우수하였으며, 조도(Ra)값이 낮고, Blister, 내chipping성 및 중도부착성이 모두 우수하였다.

청구범위

- [청구항 1] 1가 알코올 및 다가 알코올을 포함하는 차단제에 의해 차단된 폴리이소시아네이트를 포함하며, 상기 차단제 내의 1가 알코올 : 다가 알코올의 몰비가 1 : 0.2 내지 1 : 2인, 전착 도료용 우레탄 경화제.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 차단제에 포함되는 1가 알코올이 2-(2-부톡시에톡시)에탄올, 에탄올 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 차단제에 포함되는 다가 알코올이 2가 알코올, 3가 알코올 또는 그 이상의 폴리올, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 2가 알코올이 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 네오펜틸글리콜, 폴리카프로락톤 디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-부탄디올, 1,2-헥산디올 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, 상기 3가 알코올이 트리메틸올 프로판, 폴리카프로락톤 트리올, 1,2,4-부탄트리올 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 희석 용제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 희석 용제가 주 용제, 및 140~180°C에서 30분간 소부시 증발하지 않는 보조 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 보조 용제가 트리프로필렌 글리콜, 1,12-도데칸디올, 트리에틸렌 글리콜, 에톡시화 비스페놀 A 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 우레탄 경화제.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 우레탄 경화제, 및 폴리에폭사이드-아민 수지를 포함하는 전착 도료용 양이온 수지 조성물.
- [청구항 10] 제9항의 전착 도료용 양이온 수지 조성물, 및 탈이온수를 포함하는 양이온성 전착 도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004800**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09D 175/04(2006.01)i, C09D 5/08(2006.01)i, C09D 7/12(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)

C09D 175/04; C08G 59/28; C09D 7/12; C08G 59/18; C09D 5/44; C09D 163/00; C09D 5/08

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: alcohol, block, isocyanate, urethane, solvent, epoxide and amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0072136 A (KCC CORPORATION) 04 July 2007 See claims 1 to 7, paragraphs [17, 53-55, 99-102].	1-8
Y		9,10
A	KR 10-2003-0059845 A (KCC CORPORATION) 12 July 2003 See claims 1 to 8.	1-8
Y		9,10
A	KR 10-2009-0027370 A (KCC CORPORATION) 17 March 2009 See claims 1 to 8.	1-10
A	JP 2003-082283 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 19 March 2003 See claims 1 to 11.	1-10
A	JP 2011-202047 A (DUPONT SHINTO AUTOMOTIVE SYSTEMS KK) 13 October 2011 See claims 1 to 3.	1-10



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

28 AUGUST 2014 (28.08.2014)

Date of mailing of the international search report

29 AUGUST 2014 (29.08.2014)

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/KR2014/004800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0072136 A	04/07/2007	NONE	
KR 10-2003-0059845 A	12/07/2003	NONE	
KR 10-2009-0027370 A	17/03/2009	NONE	
JP 2003-082283 A	19/03/2003	CA 2403453 A1	17/03/2003
		CA 2403453 C	13/07/2010
		CN 100412147 C0	20/08/2008
		CN 1408802 A0	09/04/2003
		DE 10242897 A1	03/04/2003
		DE 10242897 B4	16/10/2008
		JP 03490991 B2	26/01/2004
		US 2003-0158348 A1	21/08/2003
		US 6761973 B2	13/07/2004
JP 2011-202047 A	13/10/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 175/04(2006.01)i, C09D 5/08(2006.01)i, C09D 7/12(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 175/04; C08G 59/28; C09D 7/12; C08G 59/18; C09D 5/44; C09D 163/00; C09D 5/08

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: alcohol, block, isocyanate, urethane, solvent, epoxide and amine

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2007-0072136 A (주식회사 케이씨씨) 2007.07.04. 청구항 1 내지 7 발명, 단락 [17, 53-55, 99-102] 참조.	1-8
Y		9, 10
A	KR 10-2003-0059845 A (주식회사 금강고려화학) 2003.07.12. 청구항 1 내지 8 발명 참조.	1-8
Y		9, 10
A	KR 10-2009-0027370 A (주식회사 케이씨씨) 2009.03.17. 청구항 1 내지 8 발명 참조.	1-10
A	JP 2003-082283 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 2003.03.19. 청구항 1 내지 11 발명 참조.	1-10
A	JP 2011-202047 A (DUPONT SHINTO AUTOMOTIVE SYSTEMS KK) 2011.10.13. 청구항 1 내지 3 발명 참조.	1-10



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

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 08월 28일 (28.08.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 08월 29일 (29.08.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

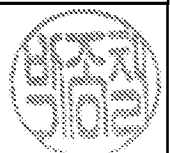
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

박종철

전화번호 +82-42-481-8306



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0072136 A	2007/07/04	없음	
KR 10-2003-0059845 A	2003/07/12	없음	
KR 10-2009-0027370 A	2009/03/17	없음	
JP 2003-082283 A	2003/03/19	CA 2403453 A1 CA 2403453 C CN 100412147 C0 CN 1408802 A0 DE 10242897 A1 DE 10242897 B4 JP 03490991 B2 US 2003-0158348 A1 US 6761973 B2	2003/03/17 2010/07/13 2008/08/20 2003/04/09 2003/04/03 2008/10/16 2004/01/26 2003/08/21 2004/07/13
JP 2011-202047 A	2011/10/13	없음	