

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일

2022 년 10 월 6 일 (06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2022/211399 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C09D 7/63 (2018.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/004289

(22) 국제출원일:

2022 년 3 월 28 일 (28.03.2022)

(25) 출원언어:

한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0042976 2021 년 4 월 1 일 (01.04.2021) 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, Woonchan); 13507 경기도 성남시 분당구 돌마로 906, 101동 1601호, Gyeonggi-do (KR). 최은성 (CHOI, Eun Sung); 04145 서울시 마포구 마포대로 115-8, 105동 207호, Seoul (KR). 이현주 (LEE, Hyonjoo); 16843 경기도 용인시 수지구 풍덕천로 52, 810동 1204호, Gyeonggi-do (KR). 강홍구 (KANG, Honggu); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, Gyeonggi-do (KR). 정윤섭 (JUNG, Yunsub); 16908 경기도 용인시 기흥구 연원로 60, 106동 1201호, Gyeonggi-do (KR). 문성희 (MOON, Sunghee); 05350 서울시 강동구 천호대로193길 37, 102동 207호, Seoul (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,

(54) Title: LOW-TEMPERATURE CURING TYPE CLEAR COAT COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 저온 경화형 클리어 코트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a low-temperature curing type clear coat composition comprising: an acrylic resin; a first polyester resin; a second polyester resin; and an isocyanate-based curing agent, wherein the first polyester resin has a hydroxyl value of 240 to 320 mgKOH/g, and the second polyester resin has a hydroxyl value of 100 to 180 mgKOH/g.

(57) 요약서: 본 발명은 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 수지, 제2 폴리에스터 수지 및 이소시아네이트계 경화제를 포함하고, 상기 제1 폴리에스터 수지는 수산기가가 240 내지 320 mgKOH/g 이며, 상기 제2 폴리에스터 수지는 수산기가가 100 내지 180 mgKOH/g인, 저온 경화형 클리어 코트 조성물에 관한 것이다.



WO 2022/211399 A1

명세서

발명의 명칭: 저온 경화형 클리어 코트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 저온 경화가 가능하여 제조 비용이 저렴하고 제조된 도막의 외관 특성이 우수한 저온 경화형 클리어 코트 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 도장 공정은 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 아미노수 지의 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.

기술적 해결방법

- [7] 본 발명은 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 수지, 제2 폴리에스터 수지 및 이소시아네이트계 경화제를 포함하고,
- [8] 상기 제1 폴리에스터 수지는 수산기가가 240 내지 320 mgKOH/g이며,
- [9] 상기 제2 폴리에스터 수지는 수산기가가 100 내지 180 mgKOH/g인, 저온 경화형 클리어 코트 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따른 클리어 도료 조성물은 120°C 이하의 저온에서 경화 가능하여 도장 공정시 소요되는 에너지 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 공정상의 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

- [11] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [12] 본 명세서에서 사용된 "중량평균분자량" 및 "수평균분자량"은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatograph) 방법으로 측정할 수 있다.
- [13] 또한, "유리전이온도"는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 시차주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC)으로 측정할 수 있다.
- [14] "산가" 및 "수산기"와 같은 작용기가는 당업계에 잘 알려진 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어 적정(titration)의 방법으로 측정할 수 있다.
- [15] 또한, 본 명세서에서, "(메트)아크릴"은 "아크릴" 및/또는 "메타크릴"을 의미하고, "(메트)아크릴레이트"는 "아크릴레이트" 및/또는 "메타크릴레이트"를 의미한다.
- [16] 본 발명에 따른 저온 경화형 클리어 코트 조성물은 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 수지, 제2 폴리에스터 수지 및 이소시아네이트계 경화제를 포함한다.
- [17] 아크릴 수지
- [18] 아크릴 수지는 조성물에 도막 형성성 및 기계적 물성을 부여하는 역할을 한다.
- [19] 상기 아크릴 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴 수지는 비닐계 단량체와 (메트)아크릴레이트계 단량체 중 1종 이상을 중합하여 제조된 것일 수

있다.

- [20] 상기 비닐계 단량체의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 플루오로스티렌, 에톡시스티렌, 메톡시스티렌, 페닐렌 비닐 케톤, 비닐 t-부틸 벤조에이트, 비닐 사이클로헥사노에이트, 비닐 아세테이트, 비닐 피롤리돈, 비닐 클로라이드, 비닐 알코올, 아세톡시스티렌, t-부틸스티렌 및 비닐톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [21] 상기 (메트)아크릴레이트계 단량체는 하이드록시기 미함유 (메트)아크릴레이트계 단량체 및 하이드록시기 함유 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [22] 상기 하이드록시기 미함유 (메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, (메트)아크릴산, 메틸(메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 펜틸(메트)아크릴레이트, 헥실(메트)아크릴레이트, 헵틸(메트)아크릴레이트, 이소옥틸(메트)아크릴레이트, 옥틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 이소데실(메트)아크릴레이트, 데실(메트)아크릴레이트, 도데실(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트 및 라우릴(메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [23] 상기 하이드록실기 함유 (메트)아크릴레이트 단량체는 예를 들어, 하이드록시알킬 함유 (메트)아크릴레이트일 수 있으며, 구체적으로, 2-하이드록시메틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 2-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [24] 예를 들어, 상기 아크릴 수지는, 라디칼 중합법을 이용하여 제조할 수 있으며, 개시제 및 중합 시간에 따라 물성, 즉 중량평균분자량(Mw), 수산기가(OHv), 산가(Av) 등을 조절할 수 있다.
- [25] 상기 아크릴 수지는 중량평균분자량(Mw)이 10,000 내지 40,000 g/mol, 15,000 내지 35,000 g/mol, 또는 20,000 내지 30,000 g/mol일 수 있다. 아크릴 수지의 중량평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 제조된 도막의 경도가 우수할 수 있다. 또한, 아크릴 수지의 중량평균분자량의 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 제조된 도막의 내수성 및 내화학성이 부족해지고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량의 증가에 따라 점도도 증대되어 이를 포함하는 도료 조성물의 작업성이 불량해지고 레벨링성도 좋지 않아 우수한 외관을 갖는 도막을 제조하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [26] 또한, 상기 아크릴 수지는 수산기가(OHv)가 100 내지 200 mgKOH/g, 또는 145

내지 170 mgKOH/g일 수 있다. 상기 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 내일 경우, 도막의 내후성 개선 효과가 있다. 또한, 상기 아크릴 수지의 수산기가가 상기 범위 미만인 경우, 경화제와의 가교 반응에 의한 도막 형성이 불충분하여 도막의 경도 및 내수성 등이 저하되고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화되어 도막이 브리틀(Brittle)해져 탄성이 떨어지고, 제조된 도막의 외관 및 내후성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[27] 상기 아크릴 수지는 산가(Av)가 5 내지 15 mgKOH/g, 또는 8 내지 11 mgKOH/g일 수 있다. 상기 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 내일 경우, 도료 조성물의 수분산성 및 저장 안정성을 향상시키고 내수성이 개선되는 효과가 있다. 또한, 상기 아크릴 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화 반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 외관 및 수지의 수분산 안정성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 증가하여 작업성 및 도막의 내수성이 불량해지는 문제가 발생할 수 있다.

[28] 또한, 상기 아크릴 수지는 유리전이온도(Tg)가 20 내지 100 °C, 40 내지 70 °C, 또는 52 내지 58 °C일 수 있다. 상기 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 내일 경우, 조성물의 도막 형성성과 소포성, 및 도막의 광택 특성이 향상되는 효과가 있다. 또한, 상기 아크릴 수지의 유리전이온도가 상기 범위 미만인 경우, 도막의 건조 속도 및 가교 밀도가 저하되어 제조된 도막의 내충격성 및 내수성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도막이 브리틀(Brittle)해지면서 도막의 외관 및 경도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[29] 상기 아크릴 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 60 내지 80 중량%, 65 내지 75 중량%, 또는 68 내지 73 중량%일 수 있다. 상기 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 수지의 저장 안정성 및 도료 조성물의 저장 안정성이 개선되고 작업성이 우수할 수 있다. 또한, 상기 아크릴 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 점도가 지나치게 낮아져 이를 포함하는 도료 조성물의 작업성이 부족해지는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 아크릴 수지의 점도가 지나치게 높아 반응 중 안정성이 떨어지며, 분산 안정성이 나빠져 시간이 지나면 응집이 발생할 수 있다.

[30] 또한, 상기 아크릴 수지는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 15 내지 35 중량%, 또는 20 내지 30 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 아크릴 수지가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 도막의 부착성 및 내충격성을 개선하는 효과가 있다. 또한, 상기 아크릴 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 건조성이 저하되어 도막의 부착력 및 내구성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 도료 점도가 높아져 도장 작업성, 칠흐름성 및 내수성이 저하될 수 있다.

[31] 제1 폴리에스터 수지

[32] 제1 폴리에스터 수지는 이소시아네이트계 경화제와 화학적 결합을 통해 제조된 도막의 외관 특성 및 기계적 물성을 형성하는 역할을 한다.

[33] 상기 제1 폴리에스터 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나,

시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 폴리에스터 수지는 제1 카르복실산과 제1 폴리올을 반응시켜 제조할 수 있다.

- [34] 이때, 상기 제1 카르복실산은 예를 들어, 아디프산(AA), 이소프탈산(IPA), 트리말레트산 무수물(TMA), 지환족산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 푸마르산, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물(HHPA), 헥사하이드로프탈산 무수물 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [35] 상기 제1 폴리올은 예를 들어, 메톡시폴리에틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올(1,6-HD), 네오펜틸글리콜(NPG), 트리메틸올 프로판(TMP), 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부탄디올 1,4-헥산디올 및 3-메틸펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [36] 상기 제1 폴리에스터 수지는 수산기가(OHv)가 240 내지 320 mgKOH/g, 또는 260 내지 290 mgKOH/g일 수 있다. 제1 폴리에스터 수지의 수산기가가 상기 범위 내인 경우, 도막의 퍼짐성을 향상시키고 우레탄 반응에 의한 내화학을 향상시키는 효과가 있다. 또한, 제1 폴리에스터 수지의 수산기가의 상기 범위 미만인 경우, 이소시아네이트계 경화제와의 가교 밀도가 부족하여 제조된 도막의 내구성 및 내화학성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화 되어 도막이 브리틀(Brittle)해져 내충격성 및 내한치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [37] 또한, 상기 제1 폴리에스터 수지는 수평균분자량(Mn)이 100 내지 1,000 g/mol, 200 내지 900 g/mol, 또는 300 내지 800 g/mol일 수 있다. 제1 폴리에스터 수지의 수평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 도료의 평활성 및 부드러운(SOFT) 도막을 형성하는 효과가 있다. 제1 폴리에스터 수지의 수평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량 증가에 따른 흐름성이 저하되어 외관 저하 및 도막이 브리틀(Brittle)해져서 내한치핑성 및 내충격성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [38] 상기 제1 폴리에스터 수지는 산가(Av)가 5 내지 35 mgKOH/g, 또는 15 내지 25 mgKOH/g일 수 있다. 제1 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 내인 경우, 열처리에 의한 급격한 경화가 방지되어 도막의 외관 불량을 방지하고 기포(popping)가 생기는 것을 줄이는 효과가 있다. 제1 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화 반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 경도와 외관 특성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 친수성이 향상됨에 따라 내수성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 제1 폴리에스터 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 70 중량%일 수 있다. 제1 폴리에스터 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 높은 고형분에 의한 총 휘발성 유기 화합물(TVOC)의 함량을 감소시키는 효과가 있다. 제1 폴리에스터 수지의

고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 고형분 저하로 경화 반응성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도료의 작업성 열세가 발생하여 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[40] 또한, 상기 제1 폴리에스터 수지는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%, 또는 8 내지 12 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 제1 폴리에스터 수지가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 외관, 내스크래치성 및 도막 평활성 향상의 효과가 있다. 조성물 내 제1 폴리에스터 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 가교 밀도가 저하되어 기계적 물성 및 외관이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 과도하게 높아져 작업성 및 건조성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[41] 상기 조성물은 제1 폴리에스터 수지 및 제2 폴리에스터 수지를 1.5:1 내지 2.5:1, 또는 1.8:1 내지 2.2:1의 중량비로 포함할 수 있다. 제1 폴리에스터 수지 및 제2 폴리에스터 수지의 혼합 중량비가 상기 범위 내인 경우, 제조된 도막의 내구성 및 내스크래치성이 향상되는 효과가 있다. 제1 폴리에스터 수지 및 제2 폴리에스터 수지의 혼합 중량비가 상기 범위 미만인 경우, 즉 제2 폴리에스터 수지의 함량에 비하여 제1 폴리에스터 수지의 함량이 적으면, 제조된 도막의 가교밀도가 저하되어 내구성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 즉 제2 폴리에스터 수지의 함량에 비하여 제1 폴리에스터 수지의 함량이 높으면, 조성물의 점도가 높아져 건조성 및 경화 반응성이 저하되어 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[42] 제2 폴리에스터 수지

[43] 제2 폴리에스터 수지는 조성물의 고형분 함량을 높이고, 제조된 도막의 외관, 평활성, 내스크래치성 및 슬립성을 향상시키는 역할을 한다.

[44] 상기 제2 폴리에스터 수지는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 폴리에스터 수지는 제2 카르복실산과 제2 폴리올을 반응시켜 제조할 수 있다.

[45] 이때, 상기 제2 카르복실산은 예를 들어, 아디프산(AA), 이소프탈산(IPA), 트리말레트산 무수물(TMA), 지환족산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테레프탈산, 숙신산, 아디프산, 푸마르산, 말레산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물(HPHA), 이소노난산(INA) 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[46] 상기 제2 폴리올은 1,6-헥산디올(1,6-HD), 펜타에리스리톨(pentaerythritol), 솔비톨(sorbitol), 메톡시폴리에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜(NPG), 트리메틸올 프로판(TMP), 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부탄디올 1,4-헥산디올 및 3-메틸펜탄디올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[47] 상기 제2 폴리에스터 수지는 수산기가(OHv)가 100 내지 180 mgKOH/g, 또는 130 내지 150 mgKOH/g일 수 있다. 제2 폴리에스터 수지의 수산기가가 상기 범위

내인 경우, 도막의 퍼짐성을 향상시키고 우레탄 반응에 의한 내화학성을 향상시키 효과가 있다. 또한, 제2 폴리에스터 수지의 수산기기의 상기 범위 미만인 경우, 이소시아네이트계 경화제와의 가교 밀도가 부족하여 제조된 도막의 외관, 내구성 및 내화학성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 과경화되어 도막이 브리틀(Brittle)해져서 도장 작업성 및 내한치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

- [48] 또한, 상기 제2 폴리에스터 수지는 수평균분자량(Mn)이 1,200 내지 5,000 g/mol, 1,300 내지 4,500 g/mol, 또는 1,500 내지 4,000 g/mol일 수 있다. 제2 폴리에스터 수지의 수평균분자량이 상기 범위 내일 경우, 도료의 평활성 및 부드러운(SOFT) 도막을 형성하는 효과가 있다. 제2 폴리에스터 수지의 수평균분자량이 상기 범위 미만인 경우, 분자량이 작아 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 분자량 증가에 따른 흐름성이 저하되어 외관 저하 및 도막이 딱딱해져 내한치핑성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [49] 또한, 상기 제2 폴리에스터 수지는 산가(Av)가 10 내지 40 mgKOH/g, 또는 20 내지 30 mgKOH/g일 수 있다. 제2 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 내인 경우, 열처리에 의한 급격한 경화가 방지되어 도막의 외관 불량을 방지하고 기포(popping)가 생기는 것을 줄이는 효과가 있다. 제2 폴리에스터 수지의 산가가 상기 범위 미만인 경우, 경화 반응 속도가 저하되어 제조된 도막의 경도와 외관 특성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 친수성이 향상됨에 따라 내수성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [50] 상기 제2 폴리에스터 수지는 고형분 함량(NV)이 수지 총 중량에 대하여 60 내지 80 중량%, 또는 65 내지 75 중량%일 수 있다. 제2 폴리에스터 수지의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 높은 고형분에 의한 총 휘발성 유기 화합물(TVOC)의 함량을 감소시키는 효과가 있다. 제2 폴리에스터 수지의 고형분 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 고형분 함량이 낮아져 경화 반응성이 저하되어 제조된 도막의 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 제조된 도료의 작업성이 열세해져 도막의 외관 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 제2 폴리에스터 수지는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 또는 3 내지 7 중량%의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 제2 폴리에스터 수지가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 외관, 내스크래치성 및 도막 평활성 향상의 효과가 있다. 조성물 내 제2 폴리에스터 수지의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 도막의 가교 밀도가 저하되어 내한치핑성 및 내스크래치성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 과도하게 높아져 작업성 및 건조성이 저하되어 외관이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [52] 이소시아네이트계 경화제
- [53] 이소시아네이트계 경화제는 상술한 바와 같은 수지의 수산기와 반응하여 우레탄 결합을 형성하여 조성물을 경화시킴으로써 도막을 형성하는 역할을

한다.

- [54] 상기 이소시아네이트계 경화제는 그 종류를 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어, 황변 현상이 없는 지방족 폴리이소시아네이트 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 이소시아네이트계 경화제는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실 메탄 디이소시아네이트, 테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [55] 또한, 상기 이소시아네이트계 경화제는 경화제 총 중량에 대하여 미반응 이소시아네이트기의 함량(NCO%)이 15 내지 30 중량%, 또는 19 내지 24 중량%일 수 있다. 이소시아네이트계 경화제의 NCO%가 상기 범위 미만인 경우, 도막의 가교 밀도가 저하되어 도막의 내충격성, 내수성 및 내한치평성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 경화 속도가 증대되고 수지가 응집되어 도막의 외관 특성, 광택 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [56] 상기 이소시아네이트계 경화제는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 20 내지 35 중량%, 또는 24 내지 29 중량%의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 이소시아네이트계 경화제의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 조성물의 반응성이 부족하여 가교 밀도가 저하되어 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우, 경화 후 도막 내에 미반응 이소시아네이트기가 발생하여 도막의 외관 및 작업성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [57] 상기 클리어 코트 조성물은 용제를 추가로 포함할 수 있다.
- [58] 용제
- [59] 용제는 조성물의 점도를 조절하고, 건조성을 개선하며, 제조된 도막의 외관 특성 및 퍼짐성을 개선시키는 역할을 한다.
- [60] 상기 용제는 통상적으로 클리어 코트 조성물에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 방향족, 아세테이트계, 알콜계 및 프로피오네이트계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 용제는 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 용제; 1-메톡시-2-프로필아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 메틸 글루타레이트, 메틸 석신에이트, 메틸 아디페이트, 디메틸 글루타레이트, 디메틸 석신에이트, 디메틸 아디페이트, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA), 부틸 카르비톨 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트 등의 아세테이트계 용제; n-부탄올, 프로판올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-부톡시에탄올 등의 알콜계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계; 및 에틸에톡시프로피오네이트 등의 프로피오네이트계 용제; 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 방향족 용제의 시판품으로는 코코졸 #100, 코코졸 #150 등을 들 수 있다.
- [61] 또한, 상기 용제는 도료 조성물 총 중량을 기준으로 15 내지 45 중량%, 또는 25 내지 35 중량%의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다. 상기 용제가 상기 범위

내로 포함되는 경우, 조성물의 점도를 적절히 조절하여 작업성 및 건조성이 향상되는 효과가 있다.

[62] 첨가제

[63] 본 발명에 따른 클리어 코트 조성물은 경화 촉매, 자외선 흡수제, 표면 평활제 및 흐름성 조절제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 첨가제는 통상적으로 도료 조성물에 첨가할 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않는다.

[64] 또한, 상기 첨가제의 함량은 통상적으로 클리어 코트 조성물에 포함될 수 있는 범위라면 특별히 한정하지 않는다. 예를 들어, 상기 첨가제는 도료 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 또는 3 내지 7 중량%의 함량으로 조성물에 포함될 수 있다.

[65] 2액형 도료 조성물

[66] 상기 클리어 도료 조성물은 주제부 및 경화제부를 포함하는 2액형 도료 조성물일 수 있다. 예를 들어, 상기 클리어 도료 조성물은 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 수지, 제2 폴리에스터 수지, 용제 및 첨가제를 포함하는 주제부; 및 이소시아네이트계 경화제를 포함하는 경화제부;를 포함할 수 있다. 또한, 상기 클리어 도료 조성물은 도포 전 상기 주제부와 경화제부를 혼합한 후 사용할 수 있다.

[67] 상기 클리어 도료 조성물은 고형분 함량이 40 내지 60 중량%, 또는 45 내지 55 중량%일 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물의 고형분 함량이 상기 범위 내일 경우, 조성물의 도장 작업성이 적절해지는 장점이 있다.

[68] 상기 클리어 도료 조성물은 60°C 내지 120°C, 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.

[69] 상기 클리어 도료 조성물은 25°C에서의 포드컵 4번을 기준으로 40 내지 70 초, 또는 50 내지 60 초의 점도를 가질 수 있다. 상기 클리어 도료 조성물의 25°C에서의 점도가 상기 범위 미만인 경우, 수직면 흘러내림 등의 문제가 발생할 수 있고, 상기 범위 초과인 경우, 조성물의 점도가 높아 이로부터 제조된 도막의 외관 특성이 저하거나 도장기에 부하가 걸려 도장기 고장의 원인이 될 수 있다.

[70] 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.

발명의 실시를 위한 형태

[71] 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.

[72] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 7. 클리어 코트 조성물의 제조

[73] 표 1 내지 3과 같은 함량의 성분을 혼합하여 25°C에서의 점도가 포드컵 4호를 기준으로 55초의 클리어 코트 조성물을 제조하였다.

[74] [표1]

구성(중량%)	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
아크릴 수지	25	25	25	25	25	25	25
제1폴리에스터 수지-1	9.8	-	-	9.8	9.8	8	12
제1폴리에스터 수지-2	-	9.8	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-3	-	-	9.8	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-4	-	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-5	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-1	4.8	4.8	4.8	-	-	4.8	4.8
제2폴리에스터 수지-2	-	-	-	4.8	-	-	-
제2폴리에스터 수지-3	-	-	-	-	4.8	-	-
제2폴리에스터 수지-4	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-5	-	-	-	-	-	-	-
이소시아네이트계 경화제	26	26	26	26	26	26	26
경화 촉매	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선 흡수제	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
표면 평활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
흐름성 조절제	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
용제	29.3	29.3	29.3	29.3	29.3	31.1	27.1
총합	100	100	100	100	100	100	100

[75]

[76] [표2]

구성(중량%)	실시예							
	8	9	10	11	12	13	14	15
아크릴 수지	25	25	25	25	17	33	12	38
제1폴리에스터 수지-1	6	13	3	18	9.8	9.8	9.8	9.8
제1폴리에스터 수지-2	-	-	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-3	-	-	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-4	-	-	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-5	-	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-1	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
제2폴리에스터 수지-2	-	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-3	-	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-4	-	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-5	-	-	-	-	-	-	-	-
이소시아네이트계 경화제	26	26	26	26	26	26	26	26
경화 촉매	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선 흡수제	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
표면 평활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
흐름성 조절제	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
용제	33.1	26.1	36.1	21.1	37.3	21.3	42.3	16.3
총합	100	100	100	100	100	100	100	100

[77]

[78] [표3]

구성(중량%)	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
아크릴 수지	25	25	25	25	-	25	25
제1폴리에스터 수지-1	-	-	9.8	9.8	15	-	9.8
제1폴리에스터 수지-2	-	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-3	-	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-4	9.8	-	-	-	-	-	-
제1폴리에스터 수지-5	-	9.8	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-1	4.8	4.8	-	-	7	4.8	-
제2폴리에스터 수지-2	-	-	-	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-3	-	-	4.8	-	-	-	-
제2폴리에스터 수지-4	-	-	-	4.8	-	-	-
제2폴리에스터 수지-5	-	-	-	-	-	-	-
이소시아네이트계 경화제	26	26	26	26	29	26	26
경화 촉매	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
자외선 흡수제	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
표면 평활제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
흐름성 조절제	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
용제	29.3	29.3	29.3	29.3	43.9	39.1	34.1
총합	100	100	100	100	100	100	100

[79]

[80] 이하, 비교예 및 실시예에서 사용한 각 성분들의 제조사 및 제품명, 또는 성분명 등은 표 4에 나타냈다.

[81] [표4]

구성	제조사 및 제품명, 물성 또는 화합물명
아크릴 수지	Mw: 25,000g/mol, OHv: 155mgKOH/g, Av: 9mgKOH/g, Tg: 56°C, NV: 70중량%
제1폴리에스터 수지-1	Mn: 500g/mol, OHv: 275mgKOH/g, Av: 20mgKOH/g, NV: 65중량%
제1폴리에스터 수지-2	Mn: 500g/mol, OHv: 250mgKOH/g, Av: 20mgKOH/g, NV: 65중량%
제1폴리에스터 수지-3	Mn: 500g/mol, OHv: 310mgKOH/g, Av: 20mgKOH/g, NV: 65중량%
제1폴리에스터 수지-4	Mn: 500g/mol, OHv: 228mgKOH/g, Av: 20mgKOH/g, NV: 65중량%
제1폴리에스터 수지-5	Mn: 500g/mol, OHv: 330mgKOH/g, Av: 20mgKOH/g, NV: 65중량%
제2폴리에스터 수지-1	Mn: 1,950g/mol, OHv: 135mgKOH/g, Av: 25mgKOH/g, NV: 69중량%
제2폴리에스터 수지-2	Mn: 1,950g/mol, OHv: 115mgKOH/g, Av: 25mgKOH/g, NV: 69중량%
제2폴리에스터 수지-3	Mn: 1,950g/mol, OHv: 170mgKOH/g, Av: 25mgKOH/g, NV: 69중량%
제2폴리에스터 수지-4	Mn: 1,950g/mol, OHv: 91mgKOH/g, Av: 25mgKOH/g, NV: 69중량%
제2폴리에스터 수지-5	Mn: 1,950g/mol, OHv: 187mgKOH/g, Av: 25mgKOH/g, NV: 69중량%
이소시아네이트 계 경화제	NCO 함량: 22중량%
경화 촉매	디부틸틴 디라우레이트
자외선 흡수제	제조사: BASF사, 제품명: Tinuvin 384
표면 평활제	제조사: BASF사, 제품명: BYK-325
흐름성 조절제	제조사: Akzo Nobel, 제품명: Setalux 81198 SS-55
용제	코코졸 #100, 크실렌, 부틸아세테이트를 1:1:1의 중량비로 혼합하여 사용

[82]

[83] 실험예. 도막의 특성 평가

[84] 시편에 상도 도료(제조사: KCC, 제품명: WT3090)를 도포하고 건조하여 두께 15 μm 의 상도 도막을 형성하였다. 이후 상도 도막 상에 실시예 및 비교예에서 제조한 클리어 도료 조성물을 도장하고 100°C에서 25분 동안 경화하여 두께 40 μm 의 클리어 도막을 형성하여 최종 도막을 제조하였다. 상기 시편을 대상으로 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표 5에 나타냈다.

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

[86] (1) 도장 작업성

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

[88] 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.

[89] (2) 외관

[90] 제조된 최종 도막을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK 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.

[91] [수학적 1]

$$[92] \quad CF = LU \times 0.15 + SH \times 0.35 + OP \times 0.5$$

[93] 이때, CF는 수평 및 수직으로 측정 및 계산하였다.

[94] 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.

[95] (3) 광택

[96] 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.

[97] (4) 재도장 부착성

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

- [99] 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.
- [100] (5) 내충격성
- [101] 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.
- [102] (6) 내수성
- [103] 최종 도막을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 항목 (4)의 바둑목법과 동일한 방법으로 부착성 평가를 수행했으며, 평가 기준도 동일하게 적용하였다.
- [104] (7) 칠흐름성
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] (8) 내한치핑성
- [108] 크기 150mmX70mm의 도장 시편을 -20 $\pm$ 3°C에 3시간 동안 방치한 후 내치핑 시험기(제조사: 그레브로메타, 모델명: SAE J 400)를 이용하여 내한치핑성을 측정하였다. 구체적으로, 최종 도장 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.
- [109] 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.
- [110]

[111] [표5]

		도장 작업성	외관	광택	재도장 부착성	내충격 성	내수성	칠흐름성	내한치핑성
실시 예	1	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	2	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙	○
	3	⊙	○	○	⊙	○	⊙	⊙	○
	4	⊙	○	⊙	⊙	○	○	⊙	○
	5	○	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○
	6	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	7	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
	8	⊙	○	⊙	⊙	○	○	⊙	○
	9	○	○	○	⊙	⊙	⊙	○	⊙
	10	⊙	△	○	⊙	△	△	⊙	△
	11	△	△	△	○	⊙	⊙	△	⊙
	12	⊙	○	⊙	○	○	○	⊙	○
	13	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙
	14	⊙	△	⊙	△	△	△	⊙	△
	15	△	○	○	⊙	⊙	△	△	⊙
비교 예	1	⊙	○	○	⊙	X	X	⊙	X
	2	⊙	X	X	○	X	○	○	X
	3	⊙	X	⊙	⊙	X	X	⊙	X
	4	X	X	X	⊙	○	⊙	○	X
	5	△	X	△	X	X	X	○	X
	6	○	X	△	○	X	○	X	X
	7	○	△	X	○	X	X	△	X

[112]

[113] 표 5에서 보는 바와 같이, 실시예의 조성물은 비교예의 조성물보다 도장 작업성 및 칠흐름성이 우수하고, 실시예의 조성물로부터 제조된 도막은 비교예의 도막보다 외관, 광택, 재도장 부착성, 내충격성 및 내한치핑성이 우수함을 알 수 있었다.

[114] 한편, 수산기가가 낮은 제1 폴리에스터 수지-4를 포함하는 비교예 1 및 수산기가가 낮은 제2 폴리에스터 수지-4를 포함하는 비교예 3의 도막은

내충격성, 내수성 및 내한치핑성이 부족했다. 특히, 비교예 3의 도막은 외관 특성도 부족했다.

[115] 또한, 수산기가가 높은 제1 폴리에스터 수지-5를 포함하는 비교예 2 및 수산기가가 높은 제2 폴리에스터 수지-5를 포함하는 비교예 4의 도막은 외관 특성, 광택 및 내한치핑성이 부족했다. 특히, 비교예 2의 도막은 내충격성도 부족하고, 비교예 4의 조성물은 도장 작업성도 부족했다.

[116] 아크릴 수지를 미포함하는 비교예 5의 도막은 외관 특성, 제도장 부착성, 내충격성, 내수성 및 내한치핑성이 부족했다.

[117] 또한, 제1 폴리에스터 수지를 미포함하여 1종의 제2 폴리에스터 수지만 포함하는 비교예 6의 조성물은 칠흐름성이 부족하고, 이로부터 제조된 도막은 외관 특성, 내충격성 및 내한치핑성이 부족했다.

[118] 제2 폴리에스터 수지를 미포함하여 1종의 제1 폴리에스터 수지만 포함하는 비교예 7의 도막은 광택, 내충격성, 내수성 및 내한치핑성이 부족했다.

청구범위

- [청구항 1] 아크릴 수지, 제1 폴리에스터 수지, 제2 폴리에스터 수지 및 이소시아네이트계 경화제를 포함하고,
상기 제1 폴리에스터 수지는 수산기가가 240 내지 320 mgKOH/g이며,
상기 제2 폴리에스터 수지는 수산기가가 100 내지 180 mgKOH/g인, 저온 경화형 클리어 코트 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 아크릴 수지는 중량평균분자량이 10,000 내지 40,000 g/mol이고,
수산기가가 100 내지 200 mgKOH/g이며, 산가가 5 내지 15 mgKOH/g이고,
유리전이온도가 20 내지 100 °C인, 저온 경화형 클리어 코트 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 폴리에스터 수지는 수평균분자량이 100 내지 1,000 g/mol이고,
상기 제2 폴리에스터 수지는 수평균분자량이 1,200 내지 5,000 g/mol인,
저온 경화형 클리어 코트 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
제1 폴리에스터 수지 및 제2 폴리에스터 수지를 1.5 : 1 내지 2.5 : 1의
중량비로 포함하는, 저온 경화형 클리어 코트 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 이소시아네이트계 경화제는 경화제 총 중량에 대하여 미반응
이소시아네이트기의 함량이 15 내지 30 중량%인, 저온 경화형 클리어
코트 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
도료 조성물의 총 중량을 기준으로, 아크릴 수지 15 내지 35 중량%, 제1
폴리에스터 수지 5 내지 15 중량%, 제2 폴리에스터 수지 1 내지 10 중량%
및 이소시아네이트계 경화제 20 내지 35 중량%를 포함하는, 저온 경화형
클리어 코트 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/004289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 133/04(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C08K 5/29(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 133/04(2006.01); C09D 133/00(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 167/00(2006.01); C09D 167/02(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 175/06(2006.01); C09D 175/14(2006.01)

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), 폴리에스터 수지(polyester resin), 이소시아네이트 경화제(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 10-2020-0082837 A (KCC CORPORATION) 08 July 2020 (2020-07-08) See paragraphs [0008], [0053], [0104] and [0110]; and claims 1 and 4-5.	1-6
Y	KR 10-2020-0078117 A (KCC CORPORATION) 01 July 2020 (2020-07-01) See paragraph [0034]; claims 1 and 4-6; and table 1.	1-6
A	KR 10-2011-0060584 A (PPG INDUSTRIES (KOREA) INC) 08 June 2011 (2011-06-08) See entire document.	1-6
A	KR 10-2020-0028662 A (KCC CORPORATION) 17 March 2020 (2020-03-17) See entire document.	1-6
A	JP 2012-067303 A (NIPPON BEE CHEMICAL CO., LTD.) 05 April 2012 (2012-04-05) See entire document.	1-6



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/KR2022/004289

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0082837	A	08 July 2020	CN	113227280	A	06 August 2021
				KR	10-2242958	B1	21 April 2021
				WO	2020-141733	A1	09 July 2020
KR	10-2020-0078117	A	01 July 2020	None			
KR	10-2011-0060584	A	08 June 2011	KR	10-1052223	B1	27 July 2011
KR	10-2020-0028662	A	17 March 2020	None			
JP	2012-067303	A	05 April 2012	CN	102234369	A	09 November 2011
				JP	2012-067304	A	05 April 2012
				JP	2015-038162	A	26 February 2015
				JP	5054224	B2	24 October 2012
				JP	5814723	B2	17 November 2015
				US	2011-0257273	A1	20 October 2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 133/04(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C08K 5/29(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 133/04(2006.01); C09D 133/00(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 167/00(2006.01); C09D 167/02(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 175/06(2006.01); C09D 175/14(2006.01) 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), 폴리에스터 수지(polyester resin), 이소시아네이트 경화제(isocyanate hardener), 수산기(hydroxyl group)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0082837 A (주식회사 케이씨씨) 2020.07.08 단락 [0008], [0053], [0104], [0110]; 청구항 1, 4-5 참조.	1-6
Y	KR 10-2020-0078117 A (주식회사 케이씨씨) 2020.07.01 단락 [0034]; 청구항 1, 4-6; 표 1 참조.	1-6
A	KR 10-2011-0060584 A (유한회사 피피지코리아) 2011.06.08 전체 문헌 참조.	1-6
A	KR 10-2020-0028662 A (주식회사 케이씨씨) 2020.03.17 전체 문헌 참조.	1-6
A	JP 2012-067303 A (NIPPON BEE CHEMICAL CO., LTD.) 2012.04.05 전체 문헌 참조.	1-6
☐ 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 10-2020-0082837 A	2020/07/08	CN 113227280 A	2021/08/06
		KR 10-2242958 B1	2021/04/21
		WO 2020-141733 A1	2020/07/09
KR 10-2020-0078117 A	2020/07/01	없음	
KR 10-2011-0060584 A	2011/06/08	KR 10-1052223 B1	2011/07/27
KR 10-2020-0028662 A	2020/03/17	없음	
JP 2012-067303 A	2012/04/05	CN 102234369 A	2011/11/09
		JP 2012-067304 A	2012/04/05
		JP 2015-038162 A	2015/02/26
		JP 5054224 B2	2012/10/24
		JP 5814723 B2	2015/11/17
		US 2011-0257273 A1	2011/10/20