(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 7 월 6 일 (06.07.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/116165 A1

(51) 국제특허분류:
C09D 5/44 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015479

(22) 국제출원일: 2016 년 12 월 29 일 (29.12.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0189553 2015 년 12 월 30 일 (30.12.2015) KR

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

(72) 발명자: **정다은 (JEONG, Da Eun)**; 44262 울산시 북구 염포로 715, B 동 209 호, Ulsan (KR). **박종윤 (PARK, Jong Yun)**; 44644 울산시 남구 문수로 335 번길 27, 101 동 2006 호, Ulsan (KR). **김지승 (KIM, Ji Seung)**; 44437 울산시 중구 오산 2 길 104-6, Ulsan (KR). **김찬훈 (KIM, Chan Hun)**; 16918 경기도 용인시 기흥구 구성로 105-15, 105 동 1403 호, Gyeonggi-do (KR). **서외구 (SEO, Wei Koo)**; 07510 서울시 강서구 금낭화로 23 길 25, 602 동 607 호, Seoul (KR). **류철화 (RYU, Chul Hwa)**; 44205 울산시 북구 천곡남로 37, 109 동 705 호, Ulsan (KR).

(74) 대리인: **특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY)**; 06233 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, DJ, 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, 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 역내 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 (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))

WO 2017/116165 A1

(54) **Title**: ACRYLIC COPOLYMER FOR ELECTRODEPOSITION PAINT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 전착도료용 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법

(57) **Abstract**: The present invention relates to an acrylic copolymer for an electrodeposition paint and a manufacturing method therefor and, more specifically, to: an acrylic copolymer capable of preventing craters and increasing a paint-coated appearance quality by improving resistance against appearance deterioration due to pollutants when being used for an electrodeposition paint; and a manufacturing method therefor.

(57) **요약서**: 본 발명은 전착도료용 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 전착도료에 사용시 오염물에 의한 외관 저하에 대한 저항성을 향상시켜 크레이터를 방지하고 도막 외관 품질을 높일 수 있는 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 전착도료용 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 전착도료용 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 전착도료에 사용시 오염물에 의한 외관 저하에 대한 저항성을 향상시켜 크레이터(유분)를 방지하고 도막 외관 품질을 높일 수 있는 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 미국 특허 제3963663호에는 폴리옥시알킬렌 폴리아민에 의해 경화한 폴리에폭시를 함유하여 크레이터(crater)의 발생을 억제할 수 있는 양이온 전착 도료 조성물이 개시되어 있다. 이 특허에서는, 크레이터 방지제로서 분자량이 약 2000 또는 약 400인 폴리옥시프로필렌 디아민을 바인더 수지 중간체인 폴리에폭사이드와 반응시킨 수지를 도료 조성물에 포함시킨다. 하지만, 분자량이 약 2000인 폴리옥시프로필렌 디아민을 이용한 도료 조성물은 탑코트(topcoat)와의 밀착성이 현저하게 떨어지며, 분자량이 약 400인 폴리옥시프로필렌 디아민을 이용한 도료 조성물은 크레이터 제거 기능이 불충분하다. 즉, 상기 미국 특허에 기재된 도료 조성물은 도막의 크레이터링 억제 기능과 도막의 밀착성을 같이 개선하지 못한다.

[3] 전착도료에 크레이터 저항성 및 오일 오염에 대한 저항성을 제공하기 위하여, 아크릴레이트 및 폴리부텐 다이엔이 전착도료에 사용되어 왔다. 그러나 이를 적용한 전착 도막은 후속 도포되는 층과의 접착력이 불량하다. 뿐만 아니라 크레이터 제거제를 넣은 전착도료 조성물은 온도가 올라간 상태에서 장기간 저장될 때 안정하지 못하다. 따라서 이러한 불안정한 전착도료가 코팅되면 전착의 특성인 비저항, 쿨롱 효율, 필름 형성 제어가 불충분하다. 또한, 크레이터 제거를 위해 실리콘 첨가제를 사용하면 층간 부착 불량의 단점이 있다.

[4] 미국 특허 제5501779호에서는 전착양이온성 도료에 알킬 비닐 에테르의 호모폴리머 또는 코폴리머를 첨가하였다. 그러나, 이러한 알킬 비닐 에테르를 도료에 적용시 층간 부착은 개선되지만, 프라이머(primer) 또는 탑코트에 젖음(wetting)성이 불량하여 도막에 세척 용제의 자국이 남는 단점이 있다.

[5] 크레이터 제거를 위해 전착도료에 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 폴리비닐부티랄, 아크릴 폴리머 등을 일반적으로 적용한다. 이런 고분자는 전착 도료 조성물의 점도를 높이는 작용을 하여 코팅 표면의 크레이터 발생을 억제한다. 하지만 이런 방법은 도막의 내식성에 영향을 준다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명의 목적은, 전착도료에 적용시 오염물에 의한 외관 저하에 대한

저항성을 향상시켜 크레이터를 방지하고 도막 외관 품질을 높일 수 있는 아크릴계 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[7] 본 발명의 아크릴계 공중합체는, 중합 단위로서, (1) 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 반응 결과물, (2) 방향족 함유 모노머, (3) 알킬변성 아크릴 모노머, (4) 아민기 함유 아크릴 모노머, (5) 실란변성 아크릴 모노머 및 (6) 알콕시실란을 포함한다.

[8] 본 발명의 아크릴계 공중합체 제조방법은, (1) 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산을 반응시키는 단계; (2) 상기 (1)단계의 반응 결과물, 방향족 함유 모노머, 알킬변성 아크릴 모노머, 아민기 함유 아크릴 모노머 및 실란변성 아크릴 모노머를 공중합하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계의 반응 결과물과 알콕시실란을 반응시키는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[9] 본 발명에 따른 아크릴계 공중합체는, 전착도료에 적용시 원치 않게 유입되는 실리콘계 저 표면장력 오염물에 의한 외관저하에 대한 저항성을 향상시킬 수 있어, 크레이터를 방지하여 도막 외관 품질을 높일 수 있다. 또한 공중합체 내에 존재하는 3급 아민기에 의하여 전착도료의 경화반응 촉매의 기능도 부가적으로 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[10] 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[11] 본 명세서에서 용어 "(메타)아크릴"은 아크릴, 메타크릴, 또는 이들의 조합을 모두 포함하는 개념이다.

[12] 본 발명의 공중합체는 중합 단위로서 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 반응 결과물을 포함한다.

[13] 상기 글리시딜기 함유 화합물은 산과 결합하여 수산기가(OH value)를 조정하는 기능을 하는 것으로, 에폭시 그룹을 포함하는 모노머류를 사용할 수 있으며, 그 분자량(MW)은 250~620일 수 있고, 유리전이온도(Tg)는 -80~45℃일 수 있다. 예컨대, 상기 글리시딜기 함유 화합물로는 카르복실산의 글리시딜 에스테르를 사용할 수 있다. 이러한 카르복실산의 글리시딜 에스테르로는 탄소수 9 내지 10의 카르복실산의 글리시딜 에스테르(예컨대, 베르사틱산 10의 글리시딜 에스테르, 상품명: Cardura E10P)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[14] 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 반응에 사용되는 각 성분의 사용량 비는, 예컨대, 글리시딜기 함유 화합물 : (메타)아크릴산이 중량비로 9 : 1 내지 5 : 5일 수 있고, 보다 바람직하게는 7 : 3 내지 6 : 4일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[15] 본 발명의 공중합체에 중합 단위로서 포함되는 상기 글리시딜기 함유 화합물과

(메타)아크릴산의 반응 결과물의 양은, 공중합체 총 100중량%를 기준으로, 예컨대, 5중량% 이상 15중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합체 내의 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 반응 결과물 중합단위의 양이 지나치게 적으면 미반응 아크릴산이 남아 있을 수 있으며, 이는 최종반응물의 저장성을 저하시키는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 최종반응물의 점도가 낮아지는 문제가 있을 수 있다.

[16] 본 발명의 공중합체는 중합 단위로서 방향족 함유 모노머를 또한 포함한다.

[17] 상기 방향족 함유 모노머는 수지의 유리전이온도(Tg)를 조정하는 기능을 하는 것으로, 그 분자량(MW)은 80~120일 수 있으며, 유리전이온도(Tg)는 25~130℃일 수 있다. 예컨대, 상기 방향족 함유 모노머로는 스티렌, 디비닐벤젠, α-메틸스티렌, tert-부틸스티렌 또는 2종 이상의 이들 모노머로 이루어진 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스티렌을 사용할 수 있다.

[18] 본 발명의 공중합체에 중합 단위로서 포함되는 방향족 함유 모노머의 양은, 공중합체 총 100중량%를 기준으로, 예컨대, 10중량% 이상 40중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합체 내의 방향족 함유 모노머 중합단위의 양이 지나치게 적으면 유분감소효과가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 최종 반응물의 점도가 높아지는 문제가 있을 수 있다.

[19] 본 발명의 공중합체는 중합 단위로서 알킬변성 아크릴 모노머를 또한 포함한다.

[20] 상기 알킬변성 아크릴 모노머는 수지의 유리전이온도(Tg)를 조정하는 기능을 하는 것으로, 그 분자량(MW)은 80~260일 수 있으며, 유리전이온도(Tg)는 -90~130℃일 수 있다. 예컨대, 상기 알킬변성 아크릴 모노머로는 알킬 (메타)아크릴레이트, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 6의 알킬 (메타)아크릴레이트를 하나 이상 사용할 수 있으며, 예컨대, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[21] 본 발명의 공중합체에 중합 단위로서 포함되는 알킬변성 아크릴 모노머의 양은, 공중합체 총 100중량%를 기준으로, 예컨대, 30중량% 이상 65중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합체 내의 알킬변성 아크릴 모노머 중합단위의 양이 지나치게 적으면 유분감소효과가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 점도가 높아지는 문제가 있을 수 있다.

[22] 본 발명의 공중합체는 중합 단위로서 아민기 함유 아크릴 모노머를 또한 포함한다.

[23] 상기 아민기 함유 아크릴 모노머는 수지의 아민가(amine value)를 조정하는 기능을 하는 것으로, 그 분자량(MW)은 50~250일 수 있으며, 유리전이온도(Tg)는

-20~330℃일 수 있다. 예컨대, 상기 아민기 함유 아크릴 모노머로는 3차 아민기 함유 (메타)아크릴계 모노머, 구체적으로 디알킬아미노 (메타)아크릴레이트, 보다 구체적으로는 디(탄소수 1 내지 4의 알킬)아미노 (메타)아크릴레이트를 하나 이상 사용할 수 있으며, 예컨대, 디메틸아미노 아크릴레이트, 디메틸아미노 메타크릴레이트, 디에틸아미노 아크릴레이트, 디에틸아미노 메타크릴레이트, 디프로필아미노 아크릴레이트, 디프로필아미노 메타크릴레이트 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[24] 본 발명의 공중합체에 중합 단위로서 포함되는 아민기 함유 아크릴 모노머의 양은, 공중합체 총 100중량%를 기준으로, 예컨대, 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합체 내의 아민기 함유 아크릴 모노머 중합단위의 양이 지나치게 적으면 유분감소효과가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 첨가제 색상이 진해지는 문제가 있을 수 있다.

[25] 본 발명의 공중합체는 중합 단위로서 실란변성 아크릴 모노머를 또한 포함한다.

[26] 상기 실란변성 아크릴 모노머는 수지의 유리전이온도(Tg) 및 표면장력을 조정하는 기능을 하는 것으로, 그 분자량(MW)은 200~250일 수 있으며, 유리전이온도(Tg)는 -70~80℃일 수 있다. 예컨대, 상기 실란변성 아크릴 모노머로는 알콕시실란기 함유 (메타)아크릴계 모노머를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 모노-, 디- 또는 트리-알콕시실란기 함유 (메타)아크릴레이트, 보다 구체적으로는 트리(탄소수 1 내지 3의 알콕시)실란기 함유 (메타)아크릴레이트를 하나 이상 사용할 수 있으며, 예컨대, 3-(트리메톡시)프로필 아크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)Propyl Acrylate), 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(3-(Trimthoxysilyl)propyl methacrylate) 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[27] 본 발명의 공중합체에 중합 단위로서 포함되는 실란변성 아크릴 모노머의 양은, 공중합체 총 100중량%를 기준으로, 예컨대, 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합체 내의 실란변성 아크릴 모노머 중합단위의 양이 지나치게 적으면 유분감소 효과가 떨어지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 최종 생성물의 점도가 높아지는 문제가 있을 수 있다.

[28] 본 발명의 공중합체는 중합 단위로서 알콕시실란을 또한 포함한다.

[29] 상기 알콕시실란은 수지의 표면장력을 조정하는 기능을 하는 것으로, 예컨대, 알킬트리알콕시실란, 보다 구체적으로는 (탄소수 1 내지 3의 알킬)트리(탄소수 1 내지 3의 알콕시)실란 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 하나 이상 사용할 수 있으며, 예컨대, 메틸트리메톡시실란(분자량(MW):136.22, 끓는점:102℃)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[30] 본 발명의 공중합체에 중합 단위로서 포함되는 알콕시실란의 양은, 공중합체 총 100중량%를 기준으로, 예컨대, 1중량% 이상 10중량% 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 공중합체 내의 알콕시실란 중합단위의 양이 지나치게 적으면 유분감소효과가 떨아지는 문제가 있을 수 있고, 반대로 지나치게 많으면 최종 생성물의 점도가 높아지는 문제가 있을 수 있다.

[31] 본 발명의 아크릴계 공중합체는, (1) 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산을 반응시키는 단계; (2) 상기 (1)단계의 반응 결과물, 방향족 함유 모노머, 알킬변성 아크릴 모노머, 아민기 함유 아크릴 모노머 및 실란변성 아크릴 모노머를 공중합하는 단계; 및 (3) 상기 (2)단계의 반응 결과물과 알콕시실란을 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[32] 상기 모노머 성분들의 공중합 반응은 수용성 용제(예컨대, 부틸 셀로솔브, 이온수 등) 내에서 개시제(예컨대, 벤조일 퍼옥사이드)의 존재 하에 수행될 수 있다.

[33] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기와 같이 하여 제조된 아크릴계 공중합체의 고형분은 40~60%일 수 있고, 점도는 U~Z3일 수 있으며, 산가는 5~30mgKOH/g일 수 있고, 아민가는 10~20mgKOH/g일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[34] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위는 실시예로 한정되지 않는다.

[35] [실시예]

[36] <u>실시예 1</u>

[37] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 Cardura E10P 72g을 넣고, 여기에 아크릴산 28g을 1시간에 걸쳐 적가한 후 유지하면서 산가의 변화가 없을 때까지 반응시켰다.

[38] 4구 플라스크에 부틸 셀로솔브 250g과 이온수 250g을 투입하여 환류가 되기 직전의 온도인 90~97℃까지 승온한 후, 여기에 상기 Cardura E10P와 아크릴산의 반응 결과물 28g, 스티렌 142g, 디에틸아미노메타크릴레이트 24g, n-부틸아크릴레이트 149g, n-부틸메타크릴레이트 98g, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 25g 및 벤조일 퍼옥사이드 10g의 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일하게 적가하였다. 적가 완료 후 95℃로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 60℃로 냉각하고, 여기에 메틸트리메톡시실란 25g을 2시간 동안 적가한 후 냉각하여, 고형분 50%, 점도 Z, 산가 4mg KOH/g, 아민가 15mg KOH/g인 수지를 얻었다.

[39] <u>실시예 2</u>

[40] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 Cardura E10P 72g을 넣고, 여기에 아크릴산 28g을 1시간에 걸쳐 적가한 후 유지하면서 산가의 변화가 없을 때까지 반응시켰다.

[41] 4구 플라스크에 부틸 셀로솔브 250g과 이온수 250g을 투입하여 환류가 되기 직전의 온도인 90~97℃까지 승온한 후, 여기에 상기 Cardura E10P와 아크릴산의

반응 결과물 51g, 스티렌 147g, 디에틸아미노메타크릴레이트 24g, n-부틸아크릴레이트 239g, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 5g 및 벤조일 퍼옥사이드 10g의 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일하게 적가하였다. 적가 완료 후 95℃로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 60℃로 냉각하고, 여기에 메틸트리메톡시실란 25g을 2시간 동안 적가한 후 냉각하여, 고형분 50%, 점도 Z, 산가 7mg KOH/g, 아민가 15mg KOH/g인 수지를 얻었다.

[42] 실시예 3

[43] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 Cardura E10P 72g을 넣고, 여기에 아크릴산 28g을 1시간에 걸쳐 적가한 후 유지하면서 산가의 변화가 없을 때까지 반응시켰다.

[44] 4구 플라스크에 부틸 셀로솔브 250g과 이온수 250g을 투입하여 환류가 되기 직전의 온도인 90~97℃까지 승온한 후, 여기에 상기 Cardura E10P와 아크릴산의 반응 결과물 28g, 스티렌 171g, 디에틸아미노메타크릴레이트 24g, n-부틸아크릴레이트 120g, n-부틸메타크릴레이트 98g, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 25g 및 벤조일 퍼옥사이드 10g의 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일하게 적가하였다. 적가 완료 후 95℃로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 60℃로 냉각하고, 여기에 메틸트리메톡시실란 25g을 2시간 동안 적가한 후 냉각하여, 고형분 50%, 점도 Z, 산가 5mg KOH/g, 아민가 15mg KOH/g인 수지를 얻었다

[45] 비교예 1

[46] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 Cardura E10P 72g을 넣고, 여기에 아크릴산 28g을 1시간에 걸쳐 적가한 후 유지하면서 산가의 변화가 없을 때까지 반응시켰다.

[47] 4구 플라스크에 부틸 셀로솔브 250g과 이온수 250g을 투입하여 환류가 되기 직전의 온도인 90~97℃까지 승온한 후, 여기에 상기 Cardura E10P와 아크릴산의 반응 결과물 28g, 스티렌 142g, 디에틸아미노메타크릴레이트 24g, n-부틸아크릴레이트 149g, n-부틸메타크릴레이트 147g, 벤조일 퍼옥사이드 10g의 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일하게 적가하였다. 적가 완료 후 95℃로 2시간 동안 유지한 후 60℃로 냉각하여, 고형분 50%, 점도 Z, 산가 11mg KOH/g, 아민가 15mg KOH/g인 수지를 얻었다

[48] 비교예 2

[49] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 Cardura E10P 72g을 넣고, 여기에 아크릴산 28g을 1시간에 걸쳐 적가한 후 유지하면서 산가의 변화가 없을 때까지 반응시켰다.

[50] 4구 플라스크에 부틸 셀로솔브 250g과 이온수 250g을 투입하여 환류가 되기 직전의 온도인 90~97℃까지 승온한 후, 여기에 상기 Cardura E10P와 아크릴산의 반응 결과물 28g, 스티렌 142g, 디에틸아미노메타크릴레이트 24g, n-부틸아크릴레이트 110g, n-부틸메타크릴레이트 76g,

3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 55g, 벤조일 퍼옥사이드 10g의 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일하게 적가하였다. 적가 완료 후 95℃로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 60℃로 냉각한 후, 여기에 메틸트리메톡시실란 55g을 2시간 동안 적가한 후 냉각하여 고형분 50%, 점도 Z, 산가 11mg KOH/g, 아민가 15mg KOH/g인 수지를 얻었다.

[51] 상기 얻어진 아크릴 공중합체(ACA)(실시예 1 내지 실시예 3, 비교예1 및 비교예 2)를 각각 표 1에 나타낸 바와 같은 조성으로 전착도료에 적용하여 측정한 물성을 표 2에 나타내었다.

[52] [표1]

항목		실험예1	실험예2	실험예3	실험예4	실험예5
주제		300g	300g	300g	300g	300g
경화제		1500g	1500g	1500g	1500g	1500g
DI Water (희석용)		1700g	1700g	1700g	1700g	1700g
ACA	실시예1	0.875g				
	실시예 2		0.875g			
	실시예 3			0.875g		
	비교예 1				0.875g	
	비교예 2					0.875g

[53] 주제: ED2800-A-BLACK (KCC社)

[54] 경화제: ED2800-B(K) (KCC社)

[55] [표2]

구분	실험예 1	실험예 2	실험예 3	실험예 4	실험예 5	비고
유분제거 효과	95%	75%	60%	40%	20%	
기계적 물성(Impact)	↑	↑	↑	↓	↓	1/2' * 1000g*50cm
부착성(Cross Cut)	M-1	M-1	M-1	M-3	M-3	M-1 ~M3우수 ⇔ 열세
연필 경도	O	O	O	X	X	2H
Chipping성	4급	4급	4급	5급	5급	-20℃ 3hr 방치, 5bar

[56]

[57] **물성 평가 방법**

[58] 1. 유분제거 효과

[59] 유분 첨가제가 없는 전착도료(제품명: ED2800)에 방청유 250ppm을 투입하여 30분간 교반한 후, 180V 전압에서 시편에 코팅하였다. 그 후 각 실시예의 아크릴 공중합체를 욕액의 0.4%로 첨가하여 30분간 교반한 후 시편을 코팅하였다. 아크릴 공중합체의 첨가 전/후를 비교하여 감소효과를 상대평가 하였다.

[60] 2. 기계적 물성

[61] 1) 규정에 따라 작성된 시편은 평활해야 하며 시편의 도장되지 않은 뒷면에는 충격흡수가 일어나지 않도록 이물질이 없어야 한다.

[62] 2) 온도에 따라 충격성이 영향을 받으므로 IMPACT TESTER와 시편은 21±2℃가 되도록 한다.

[63] 3) 충격기의 BOTTOM과 PLUNDGE의 SIZE가 맞는 지를 확인하고 시편을 BOTTOM 위치에 두고 규정된 무게의 추를 사용하여 추를 떨어 뜨린다.

[64] 4) 특별한 규정이 없으면 IMPACT는 도막면을 충격하는 FRONT방식으로 시험하고 특별한 경우엔 BOTTOM과 PLUNDGE SIZE를 규정해 주기도 한다. (일반적인 경우 언급이 없으면 PLUNDGE SIZE는 1/2인치를 사용)

[65] 5) 충격으로 DENT된 원형의 EDGE부위를 조사하여 충격에 의한 균열 발생여부를 평가한다.

[66] 6) 규정된 높이에서 2회 이상 반복하고 이상이 없으면 높이를 증가하여 시험을 반복한다.

[67] 7) 균열이 없는 최대의 높이(cm)를 결과치로 한다.

[68] 8) 규격과 결과치를 비교한다.

[69] 3. 부착성 평가

[70] 1) 시험편의 중앙 부위에 가로 세로 각 11개의 평행선을 1mm 또는 2mm간격으로 100개의 네모난 눈금이 되도록 바둑판 모양의 선을 긋는다(단, 줄의 간격은 중도 단독 1mm, 상도 2mm로 함).

[71] 2) 이런 선을 그을 때는 절단용 칼의 앞끝을 도면에 대하여 35~45° 범위의 일정 각도로 유지하며 시험편 바닥면에 닿도록 1 눈금당 약 0.5초의 동일 속도로 긋는다.

[72] 3) CROSS CUT 부위에 폭 2인치의 NICHIBAN 테이프를 공기가 갇히지 않도록 강하게 밀착시킨다.

[73] 4) 테이프를 손으로 잡고 몸쪽을 향하여 45도 각도로 힘껏 당긴다.

[74] 5) 부착 규정에 따라 판단하며, M-1에서 M-5정도로 판단하며 M-1이 부착성이 가장 양호하다.

[75] 4. 연필 경도

[76] 1) 특별한 규정이 없으면 미쓰비시(일본제) 경도연필을 사용한다.

[77] 2) 건조도막은 규정된 경화조건에서 최소한 24시간이 경과된 시편을 사용한다.

[78] 3) 연필의 심을 1000MESH의 사포에 직각으로 문질러 연필심을 직각 원형을 만든 후 부드러운 천으로 연필심에 묻은 사포가루를 제거한다.

[79] 4) 도막과 45도 각도로 몸쪽에서 위쪽방향으로 약500g의 하중을 가하여 자를 대고 2cm길이로 5개의 평행선을 긋는다. 이때 직각원형의 연필심이 두 번 사용되지 않도록 연필의 6각을 적절히 돌려 가면서 긋는다.

[80] 5) 고무지우개를 사용하여 5개의 평행선의 절반을 가볍게 지워 연필에 의한 도막의 마모상태를 조사한다.

[81] 6) 이와 같이 반복하여 연필의 경도등급이 낮은 것에서 점차로 높은 단계로 시험을 한다.

[82] 7) 5개의 평행선에서 3개 이상이 도막의 뚜렷한 손상을 가져오지 않았다면 이때 사용한 등급의 연필과 같은 경도를 가졌다고 평가한다.

[83] 5. Chipping성

[84] 1) 시편과 함께 50g의 FLY'G STONE을 내한 ROOM(-40℃)에 3시간동안 넣어둔다.

[85] 2) 3시간 동안 방치한 후 표준조건과 동일한 방법으로 시험을 한다.

[86] 3) 완료된 시편의 물기를 제거후 비닐 TAPE를 이용하여 도막 표면의 조각을 제거한다.

[87] 4) 시편을 확인하여 등급을 결정한다.

[88]

[89] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 아크릴계 공중합체를 포함한 전착도료 조성물인 실시예 1 내지 실시예 3은 유분제거(anti-crater) 효과, 기계적 물성, 부착성 등의 물성이 비교예 1 및 비교예 2에 비해 매우 우수한 효과를

나타냄을 알 수 있었다. 즉, 본 발명의 아크릴계 공중합체를 전착도료에 사용하는 경우 유분이 제거되어 도막의 외관이 향상됨을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 중합 단위로서,
(1) 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 반응 결과물,
(2) 방향족 함유 모노머,
(3) 알킬변성 아크릴 모노머,
(4) 아민기 함유 아크릴 모노머,
(5) 실란변성 아크릴 모노머 및
(6) 알콕시실란을 포함하는, 아크릴계 공중합체.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 공중합체 총 100중량%를 기준으로,
(1) 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 반응 결과물 5중량% 이상 15중량% 이하,
(2) 방향족 함유 모노머 10중량% 이상 40중량% 이하,
(3) 알킬변성 아크릴 모노머 30중량% 이상 65중량% 이하,
(4) 아민기 함유 아크릴 모노머 1중량% 이상 10중량% 이하,
(5) 실란변성 아크릴 모노머 1중량% 이상 10중량% 이하 및
(6) 알콕시실란 1중량% 이상 10중량% 이하를 포함하는, 아크릴계 공중합체.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산의 중량비가 9:1 내지 5:5인, 아크릴계 공중합체.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 아민기 함유 아크릴 모노머는 분자량이 50~250이고, Tg가 -20~330℃인, 아크릴계 공중합체.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 실란변성 아크릴 모노머는 분자량이 200~250이고, Tg가 -70~80℃인, 아크릴계 공중합체.

[청구항 6] (1) 글리시딜기 함유 화합물과 (메타)아크릴산을 반응시키는 단계;
(2) 상기 (1)단계의 반응 결과물, 방향족 함유 모노머, 알킬변성 아크릴 모노머, 아민기 함유 아크릴 모노머 및 실란변성 아크릴 모노머를 공중합하는 단계; 및
(3) 상기 (2)단계의 반응 결과물과 알콕시실란을 반응시키는 단계를 포함하는, 아크릴계 공중합체 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/015479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/44(2006.01)i, C08F 220/06(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 5/44; C09D 133/00; C09D 5/03; C09D 133/10; C09D 201/00; C08F 8/14; C09D 133/04; C09D 163/00; C08F 220/06

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: acrylic copolymer, electroplating paint, glycidyl, epoxy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-110124 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 28 April 1998 See claims 1-6; paragraphs [0005]-[0019].	1-6
A	KR 10-2012-0108194 A (KCC CORP.) 05 October 2012 See claims 1, 3, 26.	1-6
A	KR 10-1477751 B1 (KCC CORP.) 30 December 2014 See claims 1, 3.	1-6
A	KR 10-1998-0702873 A (BOLLIG & KEMPER KG.) 05 August 1998 See claims 1, 5; page 7, the examples.	1-6
A	JP 2001-064568 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 13 March 2001 See abstract; claim 1.	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
"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	Date of mailing of the international search report
30 MARCH 2017 (30.03.2017)	**31 MARCH 2017 (31.03.2017)**

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.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/015479

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 10-110124 A	28/04/1998	JP 4126570 B2	30/07/2008
		KR 10-0463770 B1	16/05/2005
		KR 10-1998-0032568 A	25/07/1998
KR 10-2012-0108194 A	05/10/2012	KR 10-1311759 B1	26/09/2013
KR 10-1477751 B1	30/12/2014	KR 10-2009-0117101 A	12/11/2009
KR 10-1998-0702873 A	05/08/1998	AU 1996-48748 B2	30/09/1999
		EP 0813552 A1	18/11/1998
		EP 0813552 B1	23/12/1998
		JP 11-505274 A	18/05/1999
		JP 3911291 B2	09/05/2007
		US 6005056 A	21/12/1999
		WO 96-28478 A1	19/09/1996
JP 2001-064568 A	13/03/2001	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/015479

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 5/44(2006.01)i, C08F 220/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09D 5/44; C09D 133/00; C09D 5/03; C09D 133/10; C09D 201/00; C08F 8/14; C09D 133/04; C09D 163/00; C08F 220/06

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: 아크릴계 공중합체, 전착도료, 글리시딜, 에폭시

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 10-110124 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 1998.04.28 청구항 1-6; 단락 [0005]-[0019] 참조.	1-6
A	KR 10-2012-0108194 A (주식회사 케이씨씨) 2012.10.05 청구항 1, 3, 26 참조.	1-6
A	KR 10-1477751 B1 (주식회사 케이씨씨) 2014.12.30 청구항 1, 3 참조.	1-6
A	KR 10-1998-0702873 A (볼리히운트켐퍼코만디트게젤샤프트) 1998.08.05 청구항 1, 5; 7쪽, 실시예 참조.	1-6
A	JP 2001-064568 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 2001.03.13 요약; 청구항 1 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

"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	국제조사보고서 발송일
2017년 03월 30일 (30.03.2017)	2017년 03월 31일 (31.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/015479

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 10-110124 A	1998/04/28	JP 4126570 B2	2008/07/30
		KR 10-0463770 B1	2005/05/16
		KR 10-1998-0032568 A	1998/07/25
KR 10-2012-0108194 A	2012/10/05	KR 10-1311759 B1	2013/09/26
KR 10-1477751 B1	2014/12/30	KR 10-2009-0117101 A	2009/11/12
KR 10-1998-0702873 A	1998/08/05	AU 1996-48748 B2	1999/09/30
		EP 0813552 A1	1998/11/18
		EP 0813552 B1	1998/12/23
		JP 11-505274 A	1999/05/18
		JP 3911291 B2	2007/05/09
		US 6005056 A	1999/12/21
		WO 96-28478 A1	1996/09/19
JP 2001-064568 A	2001/03/13	없음	