(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 4 일 (04.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/111476 A1

(51) 국제특허분류:
C09D 163/00 (2006.01) *C09D 5/03* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/012158

(22) 국제출원일: 2019 년 9 월 19 일 (19.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0150212 2018 년 11 월 28 일 (28.11.2018) KR

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

(72) 발명자: 왕현웅 (**WANG, Hyeon Ung**); 18472 경기도 화성시 동탄대로22길 9, 634-503, Gyeonggi-do (KR). 이진석 (**LEE, Jin Seok**); 16909 경기도 용인시 기흥구 연원로42번길 2, 124-703, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 성암 (**SUNGAM SUH INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM**); 06252 서울시 강남구 역삼로 114, 9층, 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 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 제21조(3))

WO 2020/111476 A1

(54) **Title:** POWDER PAINT COMPOSITION

(54) **발명의 명칭:** 분체도료 조성물

(57) **Abstract:** The present invention relates to a powder paint composition comprising a fluorene-containing epoxy resin, a rubber-modified epoxy resin, and a curing agent.

(57) **요약서:** 본 발명은 플루오렌 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 분체도료 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 분체도료 조성물

기술분야

[1] 본 발명은 내열성, 부착성 및 음극박리성이 향상된 에폭시 수지 분체도료 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 지하 또는 해저에 매설되는 강관 또는 파이프 라인의 부식 방지와 내열성 및 내구력 확보를 위한 코팅 도료로서 에폭시 수지가 적용된 에폭시 도료가 사용되어 왔다. 그러나 최근 유전의 점차적인 고갈 및 기술개발로 인해 가혹한 환경조건에서의 원유 시추 및 이송이 활발히 이루어지고 있으며, 보다 가혹한 환경 하에서 파이프를 부식으로부터 보호하기 위한 에폭시 도막의 열적, 화학적, 물리적 특성의 개선이 요구되고 있다. 특히, 원유의 원활한 이송을 위해 120℃ 이상의 고온으로 유체를 가열하게 되는데, 이러한 고온의 환경에서 충분한 내열성 및 내화학성을 만족하는 도료에 대한 수요가 증가하고 있다.

[4] 미국특허 제9,315,664호에는 시클로알리파틱 에폭시 수지 및 시클로알리파틱 무수물 경화제를 사용하여 높은 유리전이온도를 구현한 도료 조성물에 관한 구성이 개시되어 있다. 그러나 상기 도료는 굴곡성 등의 기계적 물성 및 저장성이 충분하지 않은 문제점이 있다.

[5]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 내열성, 부착성 및 음극박리성이 우수한 분체도료 조성물을 제공한다.

[7]

과제 해결 수단

[8] 본 발명은 플루오렌 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 분체도료 조성물을 제공한다.

[9]

발명의 효과

[10] 본 발명은 내열성, 부착성 및 음극박리성이 우수한 분체도료 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 분체도료 조성물을 적용한 도막은 180℃ 이상의 유리전이온도를 확보할 수 있고, 내열성, 부착성, 음극박리성 등이 우수하므로, 본 발명의 분체도료 조성물은 고온의 기체 및 유체 이송용 강관의 내부 또는 외부 코팅에 사용될 수 있다.

[11]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[12] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다. 그러나, 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[13] 본 발명에 따른 분체도료 조성물은 플루오렌 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 및 경화제를 포함한다. 본 발명의 분체도료 조성물은 필요에 따라, 안료, 체질 안료, 촉매 및 분체도료 분야에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이하, 본 발명의 분체도료 조성물의 조성을 살펴보면 다음과 같다.

[14]

[15] 플루오렌 함유 에폭시 수지

[16] 본 발명에 따른 분체도료 조성물은 플루오렌 함유 에폭시 수지를 포함한다. 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지를 주(主) 수지로 포함함으로써, 도료의 높은 유리전이온도 및 우수한 내열성을 확보할 수 있다.

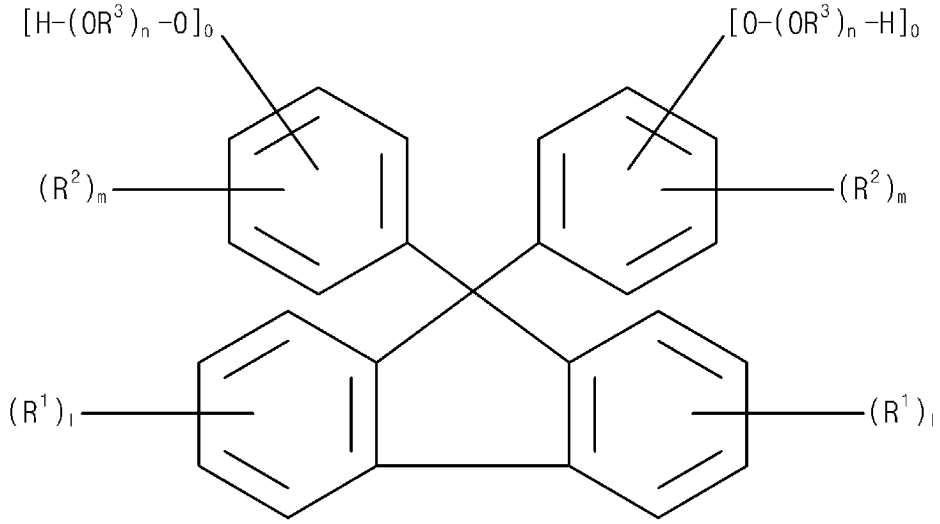
[17] 플루오렌 함유 에폭시 수지를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 에폭시 수지와 플루오렌 함유 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 반응은 촉매 존재 하에서 수행될 수 있고, 적절한 용매 중에서 수행될 수 있다.

[18] 상기 에폭시 수지는 당 분야에 알려진 통상적인 에폭시 수지라면 특별히 한정되지 않는다. 사용 가능한 에폭시 수지의 비제한적인 예로는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 페놀 공축 노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 크레졸 공축 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변형 페놀 수지형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라페닐 에탄형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔 페놀 부가반응형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 다관능성 페놀성 에폭시수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지 중 1종 이상을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[19] 상기 플루오렌 함유 화합물의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 일례로, 하기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물일 수 있다.

[20] [화학식 1]

[21]



[22] 상기 식에서,

[23] R^1은 각각 독립적으로 시아노기, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

[24] R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 10의 사이클로알킬기이고,

[25] R^3는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고,

[26] l은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

[27] m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

[28] n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

[29] o는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

[30] n+o는 5 이하의 정수이다.

[31] 상기 플루오렌 함유 화합물은 예를 들어

9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-메틸페닐]플루오렌,
9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-에틸페닐]플루오렌,
9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-프로필페닐]플루오렌,
9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-부틸페닐]플루오렌,
9,9-비스(2-히드록시프로폭시-3-페닐페닐)플루오렌,
9,9-비스(2-히드록시프로폭시-벤질페닐)플루오렌,
9,9-비스(2-히드록시프로폭시-톨릴페닐)플루오렌,
9,9-비스(2-히드록시프로폭시-실릴페닐)플루오렌,
9,9-비스[4-{2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시}-3-메틸페닐]플루오렌,
9,9-비스[4-{2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시}-3-에틸페닐]플루오렌,
9,9-비스[4-{2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시}-3-프로필페닐]플루오렌,
9,9-비스[4-{2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시}-3-부틸페닐]플루오렌,
9,9-비스[2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시-3-페닐페닐]플루오렌,

9,9-비스[2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시-3-벤질페닐]플루오렌,
9,9-비스[2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시-3-톨릴페닐]플루오렌,
9,9-비스[2-(2-히드록시프로폭시)프로폭시-3-실릴페닐]플루오렌,
9,9-비스-(3',4'-디하이드록시페닐)-플루오렌,
9,9-비스-(2',4'-디하이드록시페닐)-플루오렌,
9,9-비스-(3',5'-디하이드록시페닐)-플루오렌,
9,9-비스-(2',3'-디하이드록시페닐)-플루오렌,
9,9-비스-(2',6'-디하이드록시페닐)-플루오렌,
9,9-비스-(2',5'-디하이드록시페닐)-플루오렌, 4-4'-(9-플루오레닐리덴)다이페놀 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[32] 상기 에폭시 수지 및 플루오렌 함유 화합물의 반응에 사용되는 용매의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르계 용매; 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐계 용매; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 및 메탄올, 에탄올 등의 저급 알코올 중 1종 이상을 사용할 수 있다.

[33] 상기 에폭시 수지 및 플루오렌 함유 화합물의 반응에 사용되는 촉매는 예를 들어 금속 수산화물, 금속 탄산염, 아민류, 카르복실산 금속염 중에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[34] 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 에폭시 당량(EEW) 및 점도는 특별히 한정되지 않으나, 에폭시 당량은 200 내지 1,000 g/eq, 예를 들어 200 내지 600 g/eq이고, 점도는 300 내지 5,000 mPa·s(150℃ melting 기준, I.C.I 점도계)일 수 있다. 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 에폭시 당량 및 점도가 상기 범위 미만인 경우에는 분산성 및 기계적 물성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위를 초과하는 경우 도료의 내비등수성, 내음극박리성, 내화학성 등이 불량해질 수 있다.

[35] 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 유리전이온도는 특별히 한정되지 않으나, 50 내지 100℃일 수 있다. 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 유리전이온도가 50℃ 미만인 경우에는 도료의 내비등수성, 내음극박리성, 내화학성 및 분산성이 저하될 수 있고, 100℃를 초과하는 경우에는 분산성 및 반응성이 저하될 수 있다.

[36] 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 플루오렌 함유량은 특별히 한정되지는 않으나, 플루오렌 함유 에폭시 수지의 총량을 기준으로 10 내지 50 중량%, 예를 들어 10 내지 25 중량%일 수 있다. 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 플루오렌 함유량이 상기 범위를 벗어나는 경우 도막의 내열성이 불량해질 수 있다.

[37] 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지는 분체도료 조성물의 총량을 기준으로 40 내지 70 중량%, 예를 들어 40 내지 60 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지의 함량이 40 중량% 미만인 경우에는 도막의 유리전이온도의 저하에 따른 내열성 문제가 발생할 수 있고, 함량이 70 중량% 초과인 경우에는 기계적 물성이 불량해질 수 있다.

[38] 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지가 전술한 물성 범위 및 함량 범위로 사용될 때, 내열성이 확보되는 동시에, 도막의 외관 특성, 굴곡성, 내비등수성, 내음극박리성, 내화학성이 향상될 수 있다.

[39]

[40] 고무 변성 에폭시 수지

[41] 본 발명에 따른 분체도료 조성물은 고무 변성 에폭시 수지를 포함한다.

[42] 상기 고무 변성 에폭시 수지는 에폭시 수지와 고무 변성 중합체를 합성한 것이다. 예를 들어, 에폭시 수지와 고무 변성 중합체를 95:5 내지 40:60의 중량비로 혼합하여 합성한 수지를 사용할 수 있다. 상기 고무 변성 에폭시 수지를 주(主) 수지로 사용함으로써, 분체도료 조성물의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

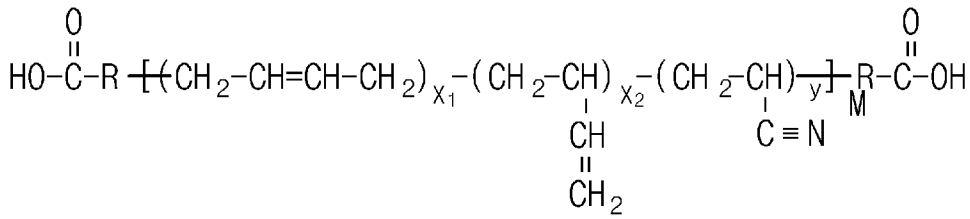
[43] 상기 에폭시 수지는 당 분야에 알려진 통상적인 에폭시 수지라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 비스페놀 F형 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 상기 에폭시 수지의 중량평균분자량은 350 내지 400 g/mol일 수 있고, 에폭시 당량은 170 내지 200 g/eq일 수 있다.

[44] 상기 고무 변성 중합체는 부타디엔 중합체 또는 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체일 수 있으며, 상기 부타디엔 중합체 또는 부타디엔-아크릴로니트릴은 말단의 작용기를 가질 수 있다. 예를 들면, 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(CTBN: Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile), 아민 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(ATBN: Amine Terminated Butadiene Acrylonitrile), 이 외에도 메타크릴레이트, 에폭시 작용기를 가지는 고무 변성 중합체일 수 있다. 이 때, 상기 고무 변성 중합체에는 고무원료가 20 내지 40 중량% 가량 포함될 수 있다.

[45] 상기 고무 변성 중합체는 예를 들면 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(CTBN: Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile) 또는 아민 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(ATBN: Amine Terminated Butadiene Acrylonitrile)일 수 있고, 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 나타낼 수 있다.

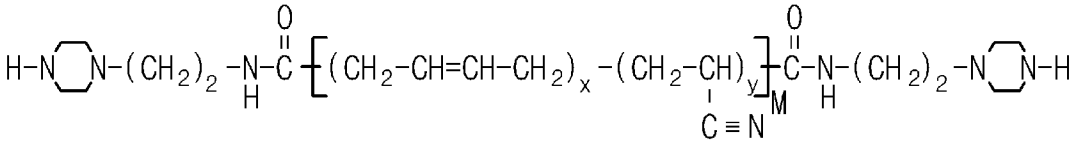
[46] [화학식 2]

[47]



[48] [화학식 3]

[49]



[50] 상기 고무 변성 에폭시 수지는 에폭시 수지 자체의 우수한 기계적 물성(부착강도, 산화 안정성, 화학적 안정성 등)을 유지할 뿐만 아니라, 고무 성질을 가지는 에폭시 수지로 개질되어, 경화 단계를 수행한 후 탄성이 우수할 뿐만 아니라 저온에서 더욱 유연한 물성을 나타낼 수 있다.

[51] 상기 고무 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량은 특별히 한정되지 않으나, 800 내지 1,500 g/eq, 예를 들어 925 내지 1,375 g/eq일 수 있다. 상기 고무 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량이 800 g/eq 미만인 경우에는 기계적 물성이 저하될 수 있고, 에폭시 당량이 1,500 g/eq 초과인 경우에는 분산성(도료 내식성), 내비등수성, 내음극박리성, 내화학성 등이 저하될 수 있다.

[52] 상기 고무 변성 에폭시 수지의 연화점은 50 내지 100℃, 예를 들어 60 내지 90℃일 수 있다. 상기 고무 변성 에폭시 수지의 연화점이 50℃ 미만인 경우에는 저장성이 저하될 수 있고, 연화점이 100℃ 초과인 경우에는 분산성이 불량해질 수 있다.

[53] 상기 고무 변성 에폭시 수지는 분체도료 조성물의 총량을 기준으로 15 내지 45 중량%, 예를 들어 20 내지 35 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 상기 고무 변성 에폭시 수지의 함량이 15 중량% 미만인 경우에는 굴곡성이 저하될 수 있고, 함량이 45 중량% 초과인 경우에는 도막의 유리전이온도가 저하되고 내비등수성이 불량해질 수 있다.

[54] 고무 변성 에폭시 수지를 전술한 물성 범위 및 함량 범위로 사용할 때, 도료의 내마모성, 굴곡성, 내비등수성, 내음극박리성, 내화학성 등을 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[55] 일례로, 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지 및 고무 변성 에폭시 수지의 배합비(중량비)는 1 : 0.22 내지 1, 예를 들어 1 : 0.25 내지 1일 수 있다. 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지 및 고무 변성 에폭시 수지의 배합비가 전술한 범위를 벗어나는 경우 내열성, 굴곡성 및 내비등수성이 불량할 수 있다.

[56]

[57] 경화제

[58] 본 발명의 분체도료 조성물은 경화제로서 아민계 경화제 및 페놀계 경화제 중 1종 이상을 포함한다.

[59] 아민계 경화제는 에폭시 수지와 경화 반응하여 도막의 경화도를 향상시킬 수 있고, 이로 인해 다른 경화제에 비해 도막의 굴곡성을 향상시킬 수 있다. 상기 아민계 경화제는 플루오렌 함유 에폭시 수지 및 고무 변성 에폭시 수지와 경화 반응이 가능한 아민계 경화제라면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 지방족

아민계 경화제, 지환족 아민계 경화제, 방향족 아민계 경화제 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 아민계 경화제의 아민가는 특히 한정되지 않으며, 예를 들어 15 내지 30 mgKOH/g일 수 있다.

[60] 사용 가능한 아민계 경화제의 비제한적인 예로는 4,4'-디아미노 디페닐 술폰, 4,4'-디아미노 디페닐 메탄, 디시안디아미드 등이 있다. 일례로, 아민계 경화제는 디시안디아미드일 수 있다.

[61] 페놀계 경화제로는 분체도료 분야에 통상적으로 사용되는 것을 제한없이 사용할 수 있다. 일례로 상기 페놀계 경화제는 2개 이상의 관능기를 가지는 다관능 페놀계 수지일 수 있다. 상기 다관능 페놀계 수지는 내열성이 높으면서 분자 중에 소수성기의 농도가 높기 때문에 저흡습성을 발휘할 수 있는 장점이 있어 내솔더(Solder) 크랙성이 우수한 특성을 갖는다. 상기 페놀계 경화제의 수산기 당량은 특히 한정되지 않으며, 예를 들어 200 내지 300 g/eq일 수 있다.

[62] 사용 가능한 페놀계 경화제의 비제한적인 예로는 레졸형 페놀계 수지, 노볼락형 페놀계 수지, 폴리히드록시스티렌 수지 등이 있다. 상기 레졸형 페놀계 수지의 예에는 아닐린 변성 레졸 수지, 멜라민 변성 레졸 수지 등이 있다. 상기 노볼락형 페놀계 수지의 예에는 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, tert-부틸페놀 노볼락 수지, 노닐페놀 노볼락 수지, 나프톨 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔 변성 페놀 수지, 테르펜 변성 페놀계 수지, 트리페놀-메탄형 수지, 나프톨 아르알킬 수지 등이 있다. 상기 폴리히드록시스티렌 수지의 예에는 폴리(p-히드록시스티렌) 등이 있다.

[63] 본 발명에서, 상기 경화제의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 분체도료 조성물의 총량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 다른 예로 0.5 내지 10 중량%일 수 있다. 경화제의 함량이 전술한 범위일 경우, 도막의 경화도가 높아져 도막의 물성이 향상될 수 있다.

[64] 일례로, 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지와 고무 변성 에폭시 수지의 총합 및 경화제의 배합비(중량비)는 100 : 1 내지 10, 예를 들어 100 : 2 내지 6일 수 있다. 상기 수지 및 경화제의 배합비가 전술한 범위를 벗어나는 경우 굴곡성, 경화성 및 내열성이 불량할 수 있다.

[65]

[66] 체질 안료

[67] 본 발명의 분체도료 조성물은 상기 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서, 분체도료 분야에 통상적으로 사용되는 체질 안료를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[68] 사용 가능한 체질 안료의 비제한적인 예로는, 탄산칼슘, 장석, 바륨설페이트, 실리카, 수산화알루미나, 수산화마그네슘, 티타늄다이옥사이드, 탄산마그네슘, 알루미나, 운모, 몬모롤로나이트, 올라스토나이트, 탈크, 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 산화알루미늄, 바륨설페이트 등이 있는데, 이들은 단독으로

사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 일례로 체질 안료는 바륨설페이트일 수 있다.

[69] 상기 체질 안료의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 1 내지 20 ㎛일 수 있다. 또한, 상기 체질 안료의 형상은 구형 또는 무정형일 수 있으며, 이에 특별히 한정되지 않는다.

[70] 본 발명에서, 상기 체질 안료의 함량은 예컨대 분체도료 조성물의 총량을 기준으로 5 내지 30 중량%, 다른 예로 5 내지 15 중량%일 수 있다. 체질 안료의 함량이 전술한 범위일 경우, 도막의 기계적 물성, 내충격성, 부착성 등이 향상될 수 있다.

[71]

[72] 안료

[73] 본 발명의 분체도료 조성물은 상기 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서, 분체도료 분야에 통상적으로 사용되는 안료를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[74] 안료는 에폭시 수지와 혼합하여 분체도료에 원하는 색상(유색)을 발현하거나 도막의 강도나 광택을 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 이러한 안료로는 분체도료에 통상적으로 사용되는 유기 안료, 무기 안료, 메탈릭 안료, 알루미늄-페이스트(Al-paste), 펄(pearl) 등을 제한없이 사용할 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼용할 수 있다. 사용 가능한 안료의 비제한적인 예로는, 아조계, 프탈로시아닌계, 산화철계, 코발트계, 탄산염계, 황산염계, 규산염계, 크롬산염계 안료 등이 있으며, 예컨대, 티타늄 디옥사이드, 징크 옥사이드, 비스무스 바나데이트, 시아닌 그린, 카본 블랙, 산화철적, 산화철황, 네이비 블루, 시아닌 블루 및 이들의 2종 이상의 혼합물 등이 있다. 일례로, 안료는 산화철계 안료일 수 있다.

[75] 본 발명에서, 안료의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 분체도료 조성물의 총량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 다른 예로 1 내지 5 중량%일 수 있다. 안료의 함량이 전술한 범위일 경우, 본 발명의 분체도료 조성물을 적용한 도막의 색상 발현이 우수하고, 도막의 은폐성 및 기계적 물성이 향상될 수 있다.

[76]

[77] 촉매

[78] 본 발명의 분체도료 조성물은 상기 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서, 분체도료 분야에 통상적으로 사용되는 촉매를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[79] 상기 촉매는 주(主) 수지인 에폭시 수지와 경화제 간의 반응을 촉진하는 물질로서, 예컨대 이미다졸계 촉매, 포스포늄계 촉매, 아민계 촉매, 금속계 촉매 등이 있는데, 이들을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[80] 상기 이미다졸계 촉매의 비제한적인 예를 들면, 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 2-에틸 이미다졸, 2-데실 이미다졸, 2-헥틸 이미다졸, 2-이소프로필 이미다졸,

2-운데실 이미다졸, 2-헵탄데실 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐 이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실 이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐 이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실 이미다졸 트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐 이미다졸 트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸 이미다졸-1')-에틸-s-트리아진, 2-페실-4,5-디하이드록시메틸 이미다졸, 2-페실-4-메틸-5-하이드록시메틸 이미다졸, 2-페실-4-벤질-5-하이드록시메틸 이미다졸, 4,4'-메틸렌-비스-(2-에틸-5-메틸 이미다졸), 2-아미노에틸-2-메틸 이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(시아노에톡시메틸)이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸리늄클로라이드, 이미다졸 함유 폴리아미드 등이 있다.

[81] 상기 포스포늄계 촉매의 비제한적인 예로는 벤질트리페닐 포스포늄 클로라이드, 부틸트리페닐 포스포늄 클로라이드, 부틸트리페닐 포스포늄 브로마이드, 에틸트리페닐 포스포늄 아세테이트, 에틸트리페닐 포스포늄 브로마이드, 에틸트리페닐 포스포늄 아이오다이드, 테트라페닐 포스포늄 브로마이드, 테트라페닐 포스포늄 클로라이드 또는 테트라페닐 포스포늄 아이오다이드 등이 있다.

[82] 상기 아민계 촉매의 비제한적인 예로는, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸-1,3-부탄디아민, 에틸모르폴린, 디아자비시클로운데센, 디아자비시클로노넨 등이 있다.

[83] 상기 금속계 촉매로는 코발트, 구리, 아연, 철, 니켈, 망간, 주석 등의 유기 금속 착체 또는 유기 금속염을 들 수 있다. 상기 유기 금속 착체의 예로는, 코발트(II) 아세틸아세토네이트, 코발트(III) 아세틸아세토네이트 등의 유기 코발트 착체, 구리(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 구리 착체, 아연(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 아연 착체, 철(III) 아세틸아세토네이트 등의 유기 철 착체, 니켈(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 니켈 착체, 망간(II) 아세틸아세토네이트 등의 유기 망간 착체 등을 들 수 있는데, 이에 한정되지는 않는다. 상기 유기 금속염의 예로는, 옥틸산 아연, 옥틸산 주석, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 스테아르산 주석, 스테아르산 아연 등을 들 수 있는데, 이에 한정되지는 않는다.

[84] 본 발명에서, 상기 촉매의 함량은 주(主) 수지와 경화제의 반응성에 따라 적절히 조절될 수 있다. 예컨대, 상기 촉매의 함량은 분체도료 조성물의 총량을 기준으로 0.01 내지 1 중량%, 다른 예로 0.1 내지 1 중량%일 수 있다. 상기 촉매의 함량이 전술한 범위를 벗어날 경우, 도막의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[85]

[86] 첨가제

[87] 본 발명의 분체도료 조성물은 상기 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 범위 내에서, 분체도료 분야에 통상적으로 사용되는 첨가제를 선택적으로 더 포함할

수 있다.

[88] 본 발명에서 사용 가능한 첨가제의 비제한적인 예를 들면, 레벨링제, 핀홀 방지제, 분산제, 부착 증진제, 유동성 첨가제, 흐름성 향상제, 저응력화제, 크래터링 방지제, 커플링제, 광택조절제, 난연제, 소광제, 광 흡수제 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[89] 레벨링제는 도료 조성물이 평탄하고 매끄럽게 코팅되도록 레벨링함으로써, 조성물 내의 접착력을 증진시키면서 도막의 외관 특성을 향상시키기 위한 것이다. 예를 들면, 아크릴계, 실리콘계, 폴리에스테르계, 아민계 레벨링제 등이 있는데, 이에 특별히 한정되지 않는다.

[90] 핀홀 방지제는 경화 공정 시 도막으로부터 휘발성 물질이 방출되도록 하여, 도막 내 핀홀 발생을 방지하고 외관 특성을 높여줄 수 있다. 핀홀 방지제의 비제한적인 예로는 아마이드계[예, ceraflour 960(BYK社)], 폴리프로필렌계, 스테아릭산계 핀홀방지제 등이 있다. 일례로, 핀홀 방지제는 벤조인(benzoin) 또는 벤조인과 아마이드계 핀홀 방지제의 혼합물일 수 있다.

[91] 상기 분산제로는 당 분야에 알려진 통상적인 것을 제한없이 사용할 수 있으며, 일례로 유색안료 표면에 흡착되어 탈기(degassing) 효과를 극대화시키는 폴리아크릴계 분산제를 사용할 수 있다.

[92] 부착 증진제는 도막의 부착성을 증진시키기 위한 물질로서, 실란계 부착 증진제 등을 사용할 수 있다. 상기 부착 증진제의 비제한적인 예로는 머캅토알킬알콕시실란(mercaptoalkylakoxysilane), 감마글리독시프로필트리메톡시실란 등이 있고, 일례로, 부착 증진제는 분자량이 150 내지 300 g/mol인 머캅토알킬알콕시실란일 수 있다.

[93] 유동성 첨가제는 유동성 효과를 극대화하기 위해 사용되는 것으로, 도료의 부착성 향상과 함께 장기 유동성을 확보할 수 있다. 상기 유동성 첨가제로는 왁스류, 실리카 등을 사용할 수 있다. 사용 가능한 유동성 첨가제의 비제한적인 예로는 파라핀 왁스, 천연 왁스(예, 카르나우바 왁스 등), 합성 왁스(예, 폴리에틸렌 왁스 등), 실리카 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 왁스류는 실리카와 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 유동성 첨가제는 칩을 만든 후 첨가하는 후(後) 첨가 성분으로 사용될 수 있다.

[94] 흐름성 향상제는 도막의 표면장력을 낮추고 유연한 외관을 구현하기 위해 사용하는 것으로서, 당 분야에 알려진 통상적인 것을 사용할 수 있다. 비제한적인 예로는 아크릴계 또는 실리콘계 흐름성 향상제 등이 있다.

[95] 이와 같은 첨가제는 당 기술분야에 공지된 함량 범위 내에서 적절히 첨가될 수 있으며, 예컨대 분체도료 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 다른 예로 0.1 내지 1.0 중량%일 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 전술한 범위일 경우, 도막의 외관 및 경도가 향상될 수 있다.

[96]

[97] 본 발명에 따른 분체도료 조성물은 당 분야에 알려진 방법에 의해 제조될 수 있으며, 일례로 원료 정량, 건식 예비 혼합, 분산 및 조분쇄, 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해 제조될 수 있다. 예를 들어, 플루오렌 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 및 경화제와 선택적으로 체질 안료, 안료, 촉매, 기타 첨가제 등을 함유하는 원재료 혼합물을 컨테이너 믹서에 투입하여 균일하게 혼합하고, 상기 혼합된 조성물을 용융 혼합시킨 후 이를 분쇄하여 제조될 수 있다. 일례로, 상기 원재료 혼합물을 니이더(kneader) 또는 익스트루더(extruder) 등의 용융 혼련 장치에 의해 70 내지 130℃로 용융 분산시켜 소정의 두께(예, 1 내지 5 mm)로 칩을 제조한 후, 제조된 칩을 고속믹서 등의 분쇄장치를 이용하여 40 내지 80 ㎛ 범위로 분쇄한 후 분급하여 분체도료 조성물을 제조할 수 있다.

[98] 상기 분급 공정은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 80 내지 120 메쉬로 필터링할 수 있다. 이에 따라, 평균입자의 크기가 40 내지 80 ㎛ 범위인 분체도료를 얻을 수 있다. 분체의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으나, 전술한 범위를 만족할 경우 도장 작업성 및 도막의 외관 특성이 증진될 수 있다.

[99] 분체도료의 유동성 향상을 위해 실리카 등의 미분말로 본 발명에 따른 분체도료 입자의 표면을 피복할 수도 있다. 이러한 처리를 하는 방법으로서는 분쇄 시에 미분말을 첨가하면서 혼합하는 분쇄 혼합법이나 헨셀 믹서 등에 의한 건식 혼합법을 이용할 수 있다.

[100] 본 발명의 분체도료 조성물은 높은 유리전이온도를 구현하고, 고온 고압의 환경에서도 우수한 내열성, 부착성 및 음극박리성을 나타내는 도막을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 분체도료 조성물은 고온의 유체의 이송하는데 필요한 강관 내부 또는 외부 코팅용 분체도료로 활용될 수 있다.

[101]

발명의 실시를 위한 형태

[102] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[103]

[104] **[실시예 1-8]**

[105] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 각 성분을 믹싱 탱크에 투입하여 프리믹싱한 후, 분산기에서 100℃로 용융분산한 후 냉각하여 칩(chip)을 제조하였다. 제조된 칩을 고속 믹서로 분쇄하여 평균입도가 40 내지 80 ㎛인 실시예 1-8의 분체도료 조성물을 제조하였다. 하기 표 1에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.

[106]

[107] **[비교예 1-4]**

[108] 하기 표 2에 기재된 조성에 따라 각 성분을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1-8와 동일한 방법으로 비교예 1-4의 분체도료 조성물을 각각 제조하였다.

[109]

[110] [표1]

	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
플루오렌 함유 에폭시 수지 1	60	55				60	55	
플루오렌 함유 에폭시 수지 2			70	80				
플루오렌 함유 에폭시 수지 3					55			50
고무 변성 에폭시 수지 1	40	45	30	20	45			
고무 변성 에폭시 수지 2						40		
고무 변성 에폭시 수지 3							45	50
경화제	4.2	4.0	5.4	5.9	2.5	4.1	3.8	4
체질 안료	10	10	10	10	10	10	10	10
색상 안료	3	3	3	3	3	3	3	3
촉매	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
표면 조정제	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
합계	118.2	118	119.4	119.9	116.5	118.1	117.8	118

[111]

[112] [표2]

	비교예			
	1	2	3	4
플루오렌 함유 에폭시 수지 1	100			
플루오렌 함유 에폭시 수지 2		100		
에폭시 수지			60	
고무 변성 에폭시 수지 1			40	100
경화제	5.8	6.9	1.8	1.7
체질 안료	10	10	10	10
색상 안료	3	3	3	3
촉매	0.5	0.5	0.5	0.5
표면 조정제	0.5	0.5	0.5	0.5
합계	119.8	120.9	115.8	115.7

[113]

[114] 플루오렌 함유 에폭시 수지 1: 디에틸렌 글리콜 용매 및 수산화 나트륨 촉매를 이용하여 에폭시 당량 595 g/eq인 비스페놀 A형 에폭시 수지와 9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-메틸페닐]플루오렌을 부가 반응 시킨 중합체(에폭시 당량: 310 g/eq, 점도(150℃ Melting 기준, I.C.I 점도계): 3,200 mPa·s, 플루오렌 함유량: 21 중량%)

[115] 플루오렌 함유 에폭시 수지 2: 디에틸렌 글리콜 용매 및 수산화 나트륨 촉매를

이용하여 에폭시 당량 400 g/eq인 비스페놀 A형 에폭시 수지와 9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-메틸페닐]플루오렌을 부가 반응 시킨 중합체(에폭시 당량: 260 g/eq, 점도(150℃ Melting 기준, I.C.I 점도계): 350 mPa·s, 플루오렌 함유량: 17 중량%)

[116] 플루오렌 함유 에폭시 수지 3: 디에틸렌 글리콜 용매 및 수산화 나트륨 촉매를 이용하여 에폭시 당량 780 g/eq인 비스페놀 A형 에폭시 수지와 9,9-비스[4-(2-히드록시프로폭시)-3-에틸페닐]플루오렌을 부가 반응 시킨 중합체(에폭시 당량: 560 g/eq, 점도(150℃ Melting 기준, I.C.I 점도계): 4,250 mPa·s, 플루오렌 함유량: 12 중량%)

[117] 에폭시 수지: KD-214C(국도화학社, 에폭시 당량: 900 내지 1,000 g/eq)

[118] 고무 변성 에폭시 수지 1: 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile) 변성 에폭시 수지(에폭시 당량: 1,050 g/eq, 연화점: 75℃)

[119] 고무 변성 에폭시 수지 2: 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile) 변성 에폭시 수지(에폭시 당량: 850 g/eq, 연화점 60℃)

[120] 고무 변성 에폭시 수지 3: 카르복실 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile) 변성 에폭시 수지(에폭시 당량: 1,400 g/eq, 연화점 80℃)

[121] 경화제: 디시안디아미드(Amine value: 21 mgKOH/g)

[122] 체질 안료: 바륨설페이트

[123] 색상 안료: 산화철

[124] 촉매: 2-Methyl Imidazole

[125] 표면조정제: Acrilic polymer

[126]

[127] **[실험예 - 물성 평가]**

[128] 실시예 1-8 및 비교예 1-4에서 각각 제조된 분체도료 조성물의 물성을 하기와 같이 측정하였으며, 이의 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[129] 굴곡성

[130] 쇼트 시편(크기: 200 mm×25 mm×6 mm)을 준비한 후, 230℃의 온도에서 40분 이상 시편을 예열한 다음, 도장 건을 이용하여 각 분체도료 조성물을 예열된 시편 상에 도장하였다. 이후 시편의 온도는 상온 및 -5℃가 되도록 하고, 굴곡 시험기(Bending Tester)를 이용하여 굴곡성(2° Bending)을 측정하였다.

[131] 유리전이온도(Tg)

[132] 시차 주사 열량 측정기(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여, 도료가 경화되기 이전의 고분자의 유리전이온도(Tg1) 및 도료가 경화된 후 도막의 유리전이온도(Tg2)를 각각 측정하였다.

[133] 내음극박리성

[134] 음극박리 시험용 시편은 상기 내굴곡성 시험과 동일한 방법으로 제작하였으며, 다만, 스틸은 100 ㎜(가로)×100 ㎜(세로)×6 ㎜(두께)인 것으로 준비하였다. 이후, 상기 시편 중앙에 직경 3 ㎜의 구멍을 뚫은 후, 3% 농도의 소금물을 도막표면에 가하여 맞닿게 하고, 용기를 이용하여 증발을 막은 후, 소지에 1.5V 전압을 각각 65℃ 및 180℃에서 28일간 가하여 상기 구멍으로부터의 박리거리를 측정하였다. 박리 거리가 클수록 소지에 대한 분체도료 조성물의 부착력이 떨어지는 것으로 해석할 수 있다. 상기 시편제작과 물성 평가방법은 파이프용 캐나다 규격인 CSA Z245.20에 따라 수행하였다.

[135] 내비등수성

[136] 내비등수성 시험용 시편을 제작하기 위하여, 100 ㎜(가로)×100 ㎜(세로)×6 ㎜(두께)의 스틸(steel)을 준비하고, 그리트 블라스팅(grit blasting) 표면처리 하였다. 상기 표면처리된 스틸을 230℃로 예열한 다음, 실시예 1-8 및 비교예 1-4에 따른 분체도료 조성물을 상기 스틸 표면에 정전 스프레이법으로 도막 두께가 350 ㎛가 되도록 도장하여 시편을 제작하였다. 이후, 시편을 95℃의 워터베쓰에 침적하고 28일 후 꺼내어 부착력을 평가하였다. 부착력은 꺼내어진 시편을 1시간 동안 상온으로 식힌 후 가로 15 ㎜, 세로 30 ㎜의 직사각형 모양을 칼로 소지가 노출될 때까지 긁고, 소지노출 부위를 중심으로 칼을 도막과 소지 사이에 밀어 넣어 지레의 원리로 부착성을 측정한 후 박리면적 등에 따른 레이팅(Rating)을 구하였다.

[137] 레이팅 1, 2, 3, 4, 5로 구분되며, 레이팅 1은 도막의 박리가 전혀 되지 않을 경우, 레이팅 2는 도막의 박리가 50% 이내일 경우, 레이팅 3은 도막의 박리가 50% 이상일 경우, 레이팅 4는 도막이 큰 조각으로 쉽게 박리될 경우, 레이팅 5는 도막이 한번에 쉽게 한 조각으로 박리될 경우를 말한다.

[138] 내열성

[139] 내열성 시험용 시편을 제작하기 위하여, 100 ㎜(가로)×100 ㎜(세로)×6 ㎜(두께)의 스틸(steel)을 준비하고, 그리트 블라스팅(grit blasting) 표면처리 하였다. 상기 표면처리된 스틸을 230℃로 예열한 다음, 실시예 1-8 및 비교예 1-4에 따른 분체도료 조성물을 상기 스틸 표면에 정전 스프레이법으로 도막 두께가 350 ㎛가 되도록 도장하여 시편을 제작하였다. 이후, 시편을 180℃의 오븐에 투입하고, 28일 후 꺼내어 부착력을 평가하였다. 부착력은 꺼내어진 시편을 1시간 동안 상온으로 식힌 후 가로 15 ㎜, 세로 30 ㎜의 직사각형 모양을 칼로 소지가 노출될 때까지 긁고, 소지노출 부위를 중심으로 칼을 도막과 소지 사이에 밀어 넣어 지레의 원리로 부착성을 측정한 후 박리면적 등에 따른 레이팅(Rating)을 구하였다.

[140] 레이팅 1, 2, 3, 4, 5로 구분되며, 레이팅 1은 도막의 박리가 전혀 되지 않을 경우, 레이팅 2는 도막의 박리가 50% 이내일 경우, 레이팅 3은 도막의 박리가 50% 이상일 경우, 레이팅 4는 도막이 큰 조각으로 쉽게 박리될 경우, 레이팅 5는 도막이 한번에 쉽게 한 조각으로 박리될 경우를 말한다.

[141] 부착성(Pull-off test)

[142] 도장된 시편에 열을 가하여 180℃로 유지한 상태에서 부착성 테스트를 진행하였다. ASTM D4541 규격에 준하여, 시편에 Dolly를 접착시킨 후 압력을 가해 도막이 떨어질 때의 압력을 측정하였다.

[143] 내화학성 평가(EIS)

[144] 도장된 시편을 95℃, 28일 동안 물에 침적시킨 후, EIS(Electro Impedance Spectroscopy)를 이용하여 측정하였다.

[145]

[146] [표3]

물성		실시예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
굴곡성	상온*2*/PD	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
	-5℃*2*/PD	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음	크랙 없음
유리전이온도	Tg1	68.28℃	66.82℃	51.48℃	50.11℃	70.28℃	67.33℃	73.55℃	68.64℃
	Tg2	182.11℃	180.25℃	180.99℃	180.10℃	180℃	180.97℃	180.05℃	180.02℃
내음극박리성	1.5v*65℃*28d	7.1mm	8.2mm	8.1mm	7.9mm	8.3mm	7.7mm	8.1mm	7.1mm
	1.5v*180℃*28d	3.8mm	4.1mm	4.5mm	4.3mm	6.0mm	4.4mm	6.2mm	4.2mm
내비등수성	95℃*28d	레이팅 2	레이팅 2	레이팅 2	레이팅 2	레이팅 3	레이팅 2	레이팅 2	레이팅 2
내열성	180℃*28d	레이팅 1	레이팅 1	레이팅 1	레이팅 1	레이팅 2	레이팅 2	레이팅 2	레이팅 2
부착성	180℃	1,450psi	1,600psi	1,400psi	1,550psi	945psi	1,000psi	750psi	985psi
내화학성	95℃*28d	2.3 x $10^9\Omega cm^2$	1.7 x $10^9\Omega cm^2$	4.5 x $10^9\Omega cm^2$	2.2 x $10^9\Omega cm^2$	2.11 x $10^9\Omega cm^2$	3.1 x $10^9\Omega cm^2$	1.5 x $10^9\Omega cm^2$	1.63 x $10^9\Omega cm^2$

[147]

[148] [표4]

		비교예			
		1	2	3	4
굴곡성	상온*2°/PD	크랙	크랙	크랙 없음	크랙 없음
	-5℃*2°/PD	크랙	크랙	크랙 없음	크랙 없음
유리전이온도	Tg1	95.92℃	58.4℃	64.24℃	77℃
	Tg2	230.11℃	220.13℃	102.55℃	92.55℃
내음극박리성	1.5v*65℃*28d	16.0mm	16.7mm	16.0mm	15.0mm
	1.5v*180℃*28d	12.0mm	15.3mm	18.0mm	25.0mm
내비등수성	95℃*28d	레이팅 4	레이팅 4	레이팅 2	레이팅 5
내열성	180℃*28d	레이팅 4	레이팅 4	레이팅 4	레이팅 4
부착성	180℃	Fail	Fail	Fail	Fail
내화학성	95℃*28d	1.1 x $10^{9}\Omega cm^{2}$	1.2 x $10^{9}\Omega cm^{2}$	2.4 x $10^{8}\Omega cm^{2}$	4.1 x $10^{6}\Omega cm^{2}$

[149]

[150] 상기 표 3 및 4의 결과로부터, 수지 성분으로 플루오렌 함유 에폭시 수지 및 고무 변성 에폭시 수지를 도입한 본 발명에 따른 실시예 1-8의 분체도료 조성물로 형성된 도막은 180℃ 이상의 유리전이온도를 나타내는 동시에, 굴곡성, 내음극박리성, 내비등수성, 부착성, 내화학성 등 측정한 물성이 모두 우수하게 나타남을 확인할 수 있었다. 반면, 플루오렌 함유 에폭시 수지만을 포함하는 비교예 1-2의 분체도료 조성물, 플루오렌 함유 에폭시 수지 대신 에폭시 수지를 포함하는 비교예 3의 분체도료 조성물 및 고무 변성 에폭시 수지만을 포함하는 비교예 4의 분체도료 조성물의 경우, 하나 이상의 물성이 열악한 것으로 나타났다.

[151]

산업상 이용가능성

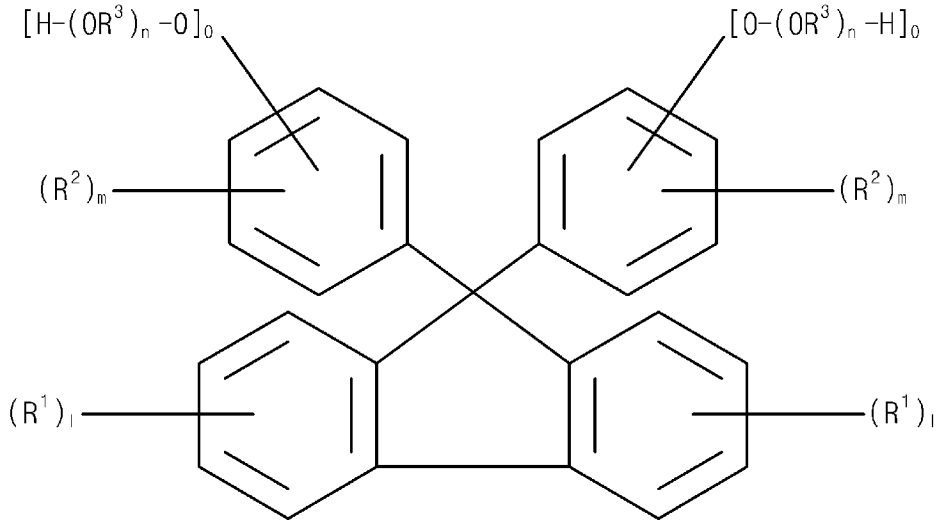
[152] 본 발명은 내열성, 부착성 및 음극박리성이 우수한 분체도료 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 분체도료 조성물을 적용한 도막은 180℃ 이상의 유리전이온도를 확보할 수 있고, 내열성, 부착성, 음극박리성 등이 우수하므로, 본 발명의 분체도료 조성물은 고온의 기체 및 유체 이송용 강관의 내부 또는 외부 코팅에 사용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 플루오렌 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 분체도료 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지는 에폭시 수지와 플루오렌 함유 화합물을 반응시켜 제조한 것이고, 상기 플루오렌 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 분체도료 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서,

R^1은 각각 독립적으로 시아노기, 할로겐 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기 또는 탄소수 6 내지 10의 사이클로알킬기이고,

R^3는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고,

l은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

n은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고,

o는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

n+o는 5 이하의 정수임.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지는 에폭시 당량이 200 내지 1,000 g/eq이고, 플루오렌 함유량이 플루오렌 함유 에폭시 수지의 총량을 기준으로 10 내지 50 중량%인 분체도료 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 고무 변성 에폭시 수지는 800 내지 1,500 g/eq의 에폭시 당량을 갖는 분체도료 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 고무 변성 에폭시 수지는 카르복실 말단 부타디엔

아크릴로니트릴(Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile) 변성 에폭시 수지, 아민 말단 부타디엔 아크릴로니트릴(Amine Terminated Butadiene Acrylonitrile) 변성 에폭시 수지 또는 이들의 혼합물인 분체도료 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 분체도료 조성물의 총량을 기준으로, 플루오렌 함유 에폭시 수지 40 내지 70 중량%, 고무 변성 에폭시 수지 15 내지 45 중량% 및 경화제 0.1 내지 20 중량%를 포함하는 분체도료 조성물.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지 및 고무 변성 에폭시 수지의 배합비(중량비)는 1 : 0.22 내지 1인 분체도료 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 플루오렌 함유 에폭시 수지와 고무 변성 에폭시 수지의 총합 및 경화제의 배합비(중량비)는 100 : 1 내지 10인 분체도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/012158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 163/00(2006.01)i, C09D 5/03(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 163/00; C07D 303/26; C08G 59/04; C08G 59/06; C08G 59/42; C09D 161/06; C09D 163/10; C09D 7/12; C09D 5/03

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: fluorene, epoxy resin, powder paint, rubber modified epoxy resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0074110 A (KCC CORPORATION) 04 July 2013 See claims 1, 5.	1-8
Y	JP 05-178960 A (NIPPON STEEL CHEM CO., LTD. et al.) 20 July 1993 See claim 1; paragraphs [0002], [0015]-[0016].	1-8
Y	KR 10-2004-0061910 A (KUMKANG KOREA CHEMICAL CO., LTD.) 07 July 2004 See abstract; claims 1, 4-5.	1-8
A	KR 10-2015-0101932 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 04 September 2015 See abstract; claim 1.	1-8
A	KR 10-2016-0141744 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 09 December 2016 See abstract; claim 1.	1-8

☐ 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 DECEMBER 2019 (30.12.2019)	**30 DECEMBER 2019 (30.12.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/012158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0074110 A	04/07/2013	KR 10-1389496 B1	28/04/2014
JP 05-178960 A	20/07/1993	JP 3287594 B2	04/06/2002
KR 10-2004-0061910 A	07/07/2004	KR 10-0934198 B1	29/12/2009
KR 10-2015-0101932 A	04/09/2015	CN 104877110 A	02/09/2015
		CN 104877110 B	07/08/2018
		JP 2015-178592 A	08/10/2015
		JP 6508921 B2	08/05/2019
		TW 201533083 A	01/09/2015
		TW I654216 B	21/03/2019
KR 10-2016-0141744 A	09/12/2016	CN 106062105 A	26/10/2016
		CN 106062105 B	01/03/2019
		EP 3114182 A1	11/01/2017
		EP 3114182 A4	22/11/2017
		EP 3114182 B1	30/01/2019
		JP 2017-514928 A	08/06/2017
		US 10294441 B2	21/05/2019
		US 2017-0073605 A1	16/03/2017
		WO 2015-133131 A1	11/09/2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/012158

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 163/00(2006.01)i, C09D 5/03(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09D 163/00; C07D 303/26; C08G 59/04; C08G 59/06; C08G 59/42; C09D 161/06; C09D 163/10; C09D 7/12; C09D 5/03

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: 플루오렌(fluorene) , 에폭시 수지(epoxy resin), 분체 도료(powder coationg), 고무 변성 에폭시 수지(rubber modified epoxy resin)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0074110 A (주식회사 케이씨씨) 2013.07.04 청구항 1, 5	1-8
Y	JP 05-178960 A (NIPPON STEEL CHEM CO., LTD. 등) 1993.07.20 청구항 1; 단락 [0002], [0015]-[0016]	1-8
Y	KR 10-2004-0061910 A (주식회사 금강고려화학) 2004.07.07 요약; 청구항 1, 4-5	1-8
A	KR 10-2015-0101932 A (신닛테츠 수미킨 가가쿠 가부시키가이샤) 2015.09.04 요약; 청구항 1	1-8
A	KR 10-2016-0141744 A (다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드) 2016.12.09 요약; 청구항 1	1-8

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2019년 12월 30일 (30.12.2019)	2019년 12월 30일 (30.12.2019)

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

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/012158

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0074110 A	2013/07/04	KR 10-1389496 B1	2014/04/28
JP 05-178960 A	1993/07/20	JP 3287594 B2	2002/06/04
KR 10-2004-0061910 A	2004/07/07	KR 10-0934198 B1	2009/12/29
KR 10-2015-0101932 A	2015/09/04	CN 104877110 A	2015/09/02
		CN 104877110 B	2018/08/07
		JP 2015-178592 A	2015/10/08
		JP 6508921 B2	2019/05/08
		TW 201533083 A	2015/09/01
		TW I654216 B	2019/03/21
KR 10-2016-0141744 A	2016/12/09	CN 106062105 A	2016/10/26
		CN 106062105 B	2019/03/01
		EP 3114182 A1	2017/01/11
		EP 3114182 A4	2017/11/22
		EP 3114182 B1	2019/01/30
		JP 2017-514928 A	2017/06/08
		US 10294441 B2	2019/05/21
		US 2017-0073605 A1	2017/03/16
		WO 2015-133131 A1	2015/09/11