

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 11월 29일 (29.11.2018) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2018/217045 A1

- (51) 국제특허분류: *C09D 175/14* (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/005927 공개:
- (22) 국제출원일: 2018년 5월 24일 (24.05.2018) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0064840 2017년 5월 25일 (25.05.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION) [KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이송이 (LEE, Song Yi); 16988 경기도 용인시 기흥구 언동로217번길 31, 204동 1301호, Gyeonggi-do (KR). 조수영 (CHO, Su Young); 55062 전라북도 전주시 완산구 우전로 180, 702동 501호, Jeollabuk-do (KR). 김성준 (KIM, Sung Jun); 26393 강원도 원주시 무실로 415, 203동 1404호, Gangwon-do (KR). 이본이 (LEE, Bon Yi); 17107 경기도 용인시 기흥구 서천서로 27, 106동 902호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 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

(54) Title: WATER-SOLUBLE PAINT KIT FOR AUTOMOBILE

(54) 발명의 명칭: 자동차용 수용성 도료 키트

(57) Abstract: The present invention relates to a water-soluble paint kit for an automobile and, specifically, to a water-soluble paint kit for an automobile having excellent chipping resistance and appearance, the kit comprising: a first composition containing a first core/shell micro-gel resin, a first dimer-modified polyester resin, and a dimer/(meth)acryl-modified polyurethane resin; and a second composition containing a second core/shell micro-gel resin, a second dimer-modified polyester resin, and a (meth)acryl-modified polyurethane resin.

(57) 요약서: 본 발명은 자동차용 수용성 도료 키트에 관한 것으로서, 제1 코어/셸 마이크로젤 수지, 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함하는 제1 조성물 및 제2 코어/셸 마이크로젤 수지, 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함하는 제2 조성물을 포함하는 내칩핑성 및 외관이 우수한 자동차용 수용성 도료 키트에 관한 것이다.



WO 2018/217045 A1

명세서

발명의 명칭: 자동차용 수용성 도료 키트

기술분야

- [1] 본 발명은 자동차용 수용성 도료 키트에 관한 것으로서, 내칩핑성 및 외관이 우수한 자동차용 수용성 도료 키트에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 지구 환경보호를 위한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 규제가 강화되고 있고, 이에 따라 수용성 도료의 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [3] 일반적으로 자동차 도장 시스템으로 사용되고 있는 3코트2베이크(3Coat2Bake, 3C2B) 자동차 도장 시스템은, 차체에 전착 도료를 도장하고, 그 위에 중도 도장 공정을 통하여 중도를 도포한 후 140~150 °C에서 20~30 분간 경화시키며, 그 위에 다시 상도 베이스 코트(top base coat)와 상도 클리어 코트(top clear coat)를 연속적으로 도장한 후 140~150 °C에서 20~30 분간 건조시키는 공정으로서 가장 보편화된 자동차 도장 시스템이다.
- [4] 그러나 최근에는 자동차 제조사들이 보다 친환경적이면서도 경제적인 도장 시스템을 선호하고 있으며, 이에 따라 다양한 도장 시스템이 개발되어 왔다. 예를 들면, 저온경화 및 하이솔리드형 수용성 도료 조성물을 이용한 도장 방법은 저온에서 경화되어 하이솔리드(High solid)이면서 도막에 고내충격성을 부여하는 것으로, 베이킹 온도를 낮추고 고형분을 높여 공정비 및 에너지를 절감하는 효과를 나타낸다.
- [5] 또한 수용성 다층 도장 방법은 일반적으로 "수용성 3C1B(3Coat1Bake) 도장 시스템"으로 불리는 도장 기법으로서, 중도 및 상도 베이스코트 부분을 수용성화함으로써 휘발성 유기 화합물의 사용을 최소화하여 친환경적인 도장기법이 가능하고, 3C2B 도장 시스템에서 반드시 필요로 하는 중도 소부 공정(140~150 °C에서 20~30 분간 완전 경화)을 제외시킬 수 있어 매우 경제적이다.
- [6] 이와 같이, 3C1B 도장은 중도 소부 공정(140~150 °C에서 20~30 분간 완전 경화)이 생략되고, 단지 중도를 50~80 °C에서 2~3 분 열풍 건조시킨 후 상도 베이스 코트와 상도 클리어 코트를 도장할 수 있어, 많은 운용 비용과 에너지를 필요로 하지 않는 장점이 있으며 이에 대한 연구가 계속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 3C1B 도장공법에 적용가능하고, 미경화 도막과 베이스 도막이 서로 섞이지 않고 평활성이 뛰어나며, 내수성, 내칩핑성 및 외관이 우수한 도막을 형성할 수 있는 자동차용 수용성 도료 키트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 제1 코어/셸 마이크로젤 수지, 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함하는 제1 조성물, 및 제2 코어/셸 마이크로젤 수지, 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함하는 제2 조성물을 포함하는 자동차용 수용성 도료 키트를 제공한다.

발명의 효과

- [9] 본 발명에 따른 자동차용 수용성 도료 키트를 사용하여 자동차를 도장하면, 도장 공정의 에너지 절감, CO₂ 발생 저감, 도장 설비 및 유지 비용의 절감, 및 도장 라인의 공간을 절약하면서, 평활성, 내수성, 내칩핑성 및 외관이 우수한 도막을 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [10] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[11]

- [12] 본 발명은 자동차용 수용성 도료 키트를 제공한다.

- [13] 본 발명의 수용성 도료 키트는 하기와 같은 제1 조성물과 제2 조성물을 포함하며, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[14]

[15] 1. 제1 조성물

- [16] 본 발명의 수용성 도료 키트에 포함되는 제1 조성물은 제1 코어/셸 마이크로젤 수지, 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함한다.

- [17] 상기 제1 조성물에 포함되는 제1 코어/셸 마이크로젤 수지는 도막 외관, 층간 침투방지성, 레벨링성, 습윤성, 부착성, 내수성 등 전반적인 물성에 관여하는 성분이다.

- [18] 상기 제1 코어/셸 마이크로젤 수지는 코어를 형성하는 불포화 단량체와 셸을 형성하는 불포화 단량체를 통상적인 중합 방법으로 중합시켜 합성할 수 있다.

- [19] 상기 코어를 형성하는 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬 에스테르, 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 갖는 메타크릴산 알킬 에스테르, 방향족 비닐 화합물 및 비닐 시안 화합물, 적어도 하나 이상의 수산기를 포함하는 탄소수 5 내지 8의 알킬기를 갖는 하이드록시 알킬 아크릴레이트 및 하이드록시 알킬 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택된 불포화 단량체일 수 있다. 예컨대, 상기 불포화 단량체는 스티렌, 비닐톨루엔, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트 및 트리아릴이소시아누레이드로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택될 수 있다.

- [20] 상기 셀을 형성하는 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬 에스테르, 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 갖는 메타크릴산 알킬 에스테르, 방향족 비닐 화합물, 비닐 시안 화합물, 적어도 하나 이상의 수산기를 포함하는 탄소수 5 내지 8의 알킬기를 갖는 하이드록시 알킬 아크릴레이트 및 하이드록시 알킬 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택된 불포화 단량체일 수 있다. 예컨대, 상기 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 스티렌, 비닐톨루엔, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 적어도 하나 선택될 수 있다.
- [21] 상기 제1 코어/셀 마이크로젤 수지는 상기와 같은 코어와 셀을 형성하는 불포화 단량체들 중 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬 에스테르, 예컨대 부틸 아크릴레이트를 포함하는 제1 코어/셀 마이크로젤 수지 형성용 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지며, 이때 상기 아크릴산 알킬 에스테르의 함량은 상기 제1 코어/셀 마이크로젤 수지 형성용 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상 80 중량% 이하이다. 50 중량% 미만일 경우 도막의 외관이 불량해지며, 도막의 층 분리 감이 부족해질 수 있고, 80 중량% 초과인 경우 도막의 외관이 불량해지며, 도막의 내칩핑성, 부착성이 떨어질 수 있다.
- [22] 상기 제1 코어/셀 마이크로젤 수지로는 수지 총 중량을 기준으로 30 내지 70 중량%의 고형분 함량, 5 내지 60 mgKOH/g의 산가, -15 내지 20 °C의 유리전이온도 및 50 내지 200 nm의 입자크기를 가지는 것을 사용할 수 있다.
- [23] 상기 제1 코어/셀 마이크로젤 수지의 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 30 중량% 미만일 경우에는 도막의 건조가 느려지고 외관이 불량해질 수 있고, 70 중량%를 초과할 경우에는 도막의 건조가 빨라 외관불량, 광택 저하 및 부착성이 저하 될 수 있다.
- [24] 상기 제1 코어/셀 마이크로젤 수지가 5 mgKOH/g의 산가 미만일 경우에는 안료의 분산성 및 도료의 저장 안정성이 저하 될 수 있고, 60 mgKOH/g의 산가를 초과할 경우에는 내수성이 저하 될 수 있으며, 유리전이온도가 -15 °C 미만일 경우에는 경도가 저하 될 수 있고, 20 °C를 초과할 경우에는 부착성이 저하 될 수 있으며, 50 nm 미만의 입자크기일 경우 수용성 도료 키트의 고형분 저하 및 새깅(sagging)이 발생될 수 있고, 200 nm를 초과하는 입자크기일 경우 외관이 불량해질 수 있다.
- [25] 이와 같은 상기 제1 코어/셀 마이크로젤 수지는 제1 조성물 100 중량% 기준으로 5 내지 40 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 10 내지 35 중량%의 함량으로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 20 내지 30

중량%의 함량으로 포함될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [26] 다만, 제1 조성물 내의 제1 코어/셸 마이크로겔 수지 함량이 5 중량% 미만이면 도막 형성 능력 및 건조성, 기계적 물성 등이 불량해질 수 있고, 40 중량% 초과하면 도료 습윤성과 레벨링성이 저하되어 도막 외관이 불량해지며, 내칩핑성 및 내충격성 등이 불량해질 수 있다.
- [27] 상기 제1 조성물에 포함되는 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 레벨링성, 습윤성, 부착성, 내수성, 내충격성, 내칩핑성 등의 물성에 관여하는 성분이다.
- [28] 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 다이머 산을 포함하는 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지며, 상기 다이머 산의 함량은 상기 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 10 내지 40 중량% 첨가되는 것이 바람직하며, 상기 10 중량% 미만이면 내칩핑성 개선이 미미하고, 40 중량%를 초과하면 내수성 및 상용성이 저하 될 수 있다.
- [29] 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 통상적인 중합 방법을 통해 합성할 수 있다. 구체적으로, 디카르복시산과 다가 알코올을 축중합하여 얻어질 수 있다. 디카르복시산은 다이머 산을 포함하는 디카르복시산일 수 있으며, 다가 알코올은 다이머 산의 환원 디올을 포함하는 다가 알코올일 수 있다. 바람직하게는, 다이머 산을 포함하는 디카르복시산 성분 50 중량%와 다이머 산의 환원 디올을 포함하는 다가 알코올 성분 50 중량%를 축중합 반응시켜 얻어진 결과물의 양 말단 수산기와 산 무수물을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 수지일 수 있다. 여기서 다이머 산(dimer acid)은 불포화 지방산(구체적으로, 탄소수 14 내지 22의 불포화 지방산, 예컨대 스테아르산)을 이량체화(dimerization)하여 얻어지는 디카르복시산일 수 있다.
- [30] 상기 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 다이머 산 이외의 디카르복시산으로서, 석신산, 아디프산, 세바스산, 프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 테트라클로로프탈산, 사이클로헥산 디카르복실산, 아젤라인산, 1,10-데칸디카르본산 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있고, 다이머 산의 환원 디올 이외의 다가 알코올 성분으로서 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 프로필렌글리콜, 1,4-사이클로헥산디메탄올, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,4- 및 1,3-사이클로헥산디메탄올, 수소화 비스페놀 A 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있다.
- [31] 상기 산 무수물로는, 1,3,4-사이클로펜탄트리카르본산 무수물, 벤젠트리카르본산 무수물(1,2,3-벤젠트리카르본산 무수물, 트리멜리트산 무수물(1,2,4-벤젠트리카르본산 무수물 등), 나프탈렌트리카르본산 무수물(1,2,4-나프탈렌트리카르본산 무수물, 1,4,5-나프탈렌트리카르본산 무수물, 2,3,6-나프탈렌트리카르본산 무수물, 1,2,8-나프탈렌트리카르본산

무수물 등), 3,4,4'-벤조페논트리카르본산 무수물,
 3,4,4'-비페닐에테르트리카르본산 무수물, 3,4,4'-비페닐트리카르본산 무수물,
 2,3,2'-비페닐트리카르본산 무수물, 3,4,4'-비페닐메탄트리카르본산 무수물,
 3,4,4'-비페닐설폰트리카르본산 무수물 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을
 사용할 수 있다.

- [32] 예컨대, 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 수지 총 중량 기준으로 60 내지 90 중량%의 고형분 함량, 1,000 내지 4,000의 수평균 분자량(g/mol) 및 -40 내지 -20 °C의 유리전이온도를 가지는 것을 사용할 수 있다.
- [33] 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지의 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 60 중량% 미만일 경우에는 내수성이 저하 될 수 있고, 90 중량%를 초과할 경우에는 도막의 크레터링을 유발 할 수 있으며, 수평균 분자량이 1,000 미만일 경우에는 내칩핑성 및 내충격성이 저하 될 수 있고, 수평균 분자량이 4,000을 초과할 경우에는 외관이 불량해질 수 있으며, 유리전이온도가 -40 °C 미만일 경우에는 경도가 저하 될 수 있고, -20 °C를 초과할 경우에는 내충격성 및 내칩핑성이 저하 될 수 있다. 또한, 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 5 내지 40 mgKOH/g의 산가를 가질 수 있다. 다이머-변성 폴리에스테르 수지의 산가가 5 mgKOH/g 미만인 경우 수분산성이 떨어지게 되어, 제1 조성물의 안정성이 나빠질 수 있고, 40 mgKOH/g 초과인 경우 도막의 외관불량 및 내수성이 저하 될 수 있다.
- [34] 이와 같은 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 제1 조성물 100 중량% 기준으로 1 내지 10 중량%이고, 보다 구체적으로는 2 내지 8 중량% 또는 2 내지 5 중량%일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [35] 다만, 상기 제1 조성물 내의 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 함량이 1 중량% 미만이면 외관이 불량해지고, 부착성 및 도막의 내칩핑성이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 10 중량%를 초과하면 도막의 내수성 저하 및 경도 저하 문제가 있을 수 있다.
- [36] 상기 제1 조성물에 포함되는 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 레벨링성, 습윤성, 부착성, 내수성, 내충격성, 내칩핑성 등의 물성에 관여하는 역할을 한다.
- [37] 상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 통상적인 중합 방법을 통해 합성할 수 있다. 구체적으로, 다이머/(메타)변성 폴리우레탄 수지는 폴리올과 이소시아네이트의 반응 생성물인 우레탄 프리폴리머를 하나 이상의 다이머 산 및 하나 이상의 (메타)아크릴레이트를 반응시켜 얻어질 수 있다.
- [38] 구체적으로, 상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 100 중량% 기준으로, 우레탄 프리폴리머 60 내지 80 중량%, 다이머 산 1 내지 50 중량%, (메타)아크릴레이트 20 내지 40 중량%를 포함하여 제조될 수 있다. 상기 우레탄 프리폴리머의 함량이 60 중량% 미만일 경우에는 상용성 저하에 의한 다량의 티가 발생 될 수 할 수 있고, 우레탄 프리폴리머의 함량이 80 중량%를 초과할

경우에는 경도가 저하 될 수 있으며, 다이머 산의 함량이 1 중량% 미만일 경우에는 내칩핑성이 저하 될 수 있고, 다이머 산의 함량이 50 중량%를 초과할 경우에는 외관이 불량해질 수 있으며, (메타)아크릴레이트의 함량이 20 중량% 미만일 경우에는 경도가 저하 될 수 있고, (메타)아크릴레이트의 함량이 40 중량%를 초과하는 경우에는 다량의 티 및 부착성이 저하 될 수 있다.

- [39] 상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는, 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 30 내지 40 중량%이고, 수평균 분자량이 8,000 내지 100,000이고, 유리전이온도가 -10 내지 30 °C이고, 산가가 15 내지 35 mgKOH/g인 것을 사용할 수 있다.
- [40] 상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지의 총 중량을 기준으로, 고형분 함량이 30 중량% 미만일 경우에는 도막 형성능력 및 내칩핑성 저하 될 수 있고, 40 중량%를 초과할 경우에는 건조지연으로 외관이 불량해질 수 있으며, 수평균 분자량이 8,000 미만일 경우에는 내칩핑성이 저하 될 수 있고, 100,000를 초과할 경우에는 외관이 불량해질 수 있으며, 유리전이온도가 -10 °C 미만일 경우에는 경도가 저하 될 수 있고, 30 °C를 초과할 경우에는 부착성이 저하 될 수 있으며, 산가가 15 mgKOH/g 미만일 경우에는 외관불량 및 저장안정성이 저하 될 수 있고, 35 mgKOH/g를 초과할 경우에는 내수성이 저하 될 수 있다.
- [41] 이와 같은 상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 예컨대, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 2 내지 20 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 3 내지 18 중량% 또는 4 내지 8 중량%일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 제1 조성물 내의 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 함량이 2 중량% 미만인 경우 도막 형성능력 및 내칩핑성, 내충격성 등의 기계적 물성이 불량해질 수 있고, 20 중량% 초과인 경우 도막의 건조성이 저하되어 외관이 불량해질 수 있다.
- [42] 본 발명에 따른 제1 조성물은 제1 경화제, 제1 용제, 제1 산 촉매, 제1 안료, 제1 조용제, 습윤제, 자외선흡수제, 중화제, 증점제 및 소포제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [43] 상기 제1 경화제는 제1 코어/셸 마이크로겔 수지, 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지와 경화시 가교 반응을 하는 역할을 한다.
- [44] 상기 제1 경화제로는 멜라민 수지가 사용될 수 있으며, 상술한 수지들의 수산기와 멜라민 수지의 메톡시기 또는 상술한 수지들의 수산기와 멜라민 수지의 메톡시기 및 이미노기가 가교 반응한다. 멜라민 수지로는 공지된 방법에 따라 직접 합성된 것을 사용하거나, 또는 시판되는 제품, 예컨대, Cytec사의, Cymel-325, Cymel-327, Cymel-350, Cymel-385, INEOS사의 Resimene HM-2608, Resimene 718, Resimene 717 등을 사용할 수 있다.
- [45] 상기 제1 경화제는, 예컨대, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 2 내지 10 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 3 내지 9 중량% 또는 4 내지 7 중량%일 수 있으나,

이에 한정되지는 않는다.

- [46] 다만, 제1 조성물 내의 제1 경화제 함량이 2 중량% 미만인 경우 도막 내에 미가교된 수산기가 잔존하여 도막의 내수성 불량과 도막의 재도장 부착성을 저하시킬 수 있고, 10 중량% 초과인 경우 도막 내에 잔존하는 미반응 경화제의 자체 중합으로 인하여 도막이 부스러지는 경향이 발생하여 도막의 내칩핑성, 내충격성 및 내굴곡성을 저하시킬 수 있으며, 도료 키트의 열저장 안정성에도 문제를 일으킬 수 있다.
- [47] 상기 제1 조성물에 더 포함될 수 있는 제1 용제로는 증류수를 사용할 수 있으며, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 5 내지 30 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 8 내지 27 중량% 또는 10 내지 25 중량%일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 제1 조성물 내의 물의 함량이 5 중량% 미만인 경우 레올로지 저하로 인한 얼룩 등의 외관불량 문제가 있을 수 있고, 30 중량% 초과인 경우 새김 및 은폐 저하의 문제가 있을 수 있다.
- [48] 상기 제1 조용제는 도막의 평활성에 영향을 주고, 도료에 저장 안정성을 부여하며, 최저 도막 형성 온도를 낮추어주고, 도장 작업 시 용제의 휘발에 기여하기 위해 사용될 수 있으며, 예컨대, 프로필렌글리콜, N-메틸-2-피롤리돈, n-프로필알콜, i-프로필알콜, n-부탄올, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 부틸렌글리콜, 헥실렌글리콜, 2-에틸헥실알콜 및 부틸 카르비톨(디에틸렌글리콜 모노부틸에테르)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 그 사용량은, 예컨대, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 3 내지 15 중량%일 수 있다. 만약, 3 중량% 미만일 경우에는 외관이 불량해질 수 있고, 15 중량% 초과할 경우에는 건조가 지연되어 경도가 저하 될 수 있다.
- [49] 상기 증점제는 수용성 도료 키트의 흐름성을 방지하고, 도장 작업성 및 도막 조도에 기여하기 위해 사용될 수 있으며, 예컨대, 알칼리 용해 증점제, 아크릴계 증점제, 우레탄계 증점제, 용융 실리카, 셀룰로스계 증점제 및 벤토계 증점제로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 그 사용량은, 예컨대, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 0.15 내지 7.5 중량%일 수 있다. 만약, 0.15 중량% 미만일 경우에는 새김(Sagging)이 발생 될 수 있으며, 7.5 중량% 초과할 경우에는 외관이 불량해질 수 있다.
- [50] 상기 소포제는 제1 조성물 제조시, 도장 작업 및 소지 도착 후 등의 제반 공정에서 발생하는 기포의 발생을 억제하거나, 발생한 기포를 신속히 제거하기 위해 사용될 수 있으며, 예컨대, 플루오린-변성 실록산계 소포제, 폴리실록산 에멀전, 유기-변성 실록산계 소포제, 소수성 실리카 및 미네랄 오일로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있고, 그 사용량은, 예컨대, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 0.15 내지 3 중량%일 수 있다. 만약, 0.15 중량% 미만일 경우에는 소포성이 열세하여 외관이 불량해질 수 있고, 3 중량% 초과할 경우에는 도막의 크레터링을 유발하여 외관이 불량해질 수 있다.
- [51] 상기 제1 산 촉매는 아크릴 에멀전 및 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지와와

경화반응을 촉진시켜 도막의 치밀도를 올려주는 사용되는 경화 촉매로 p-톨루엔 술폰산(p-TSA), 디노닐나프탈렌 술폰산(DNNSA), 디나프탈렌디술폰산(DNND SA), 도데실벤젠 술폰산 및 플루오로 술폰산 중에서 선택된 술폰산을 아민 또는 에폭시로 중화시킨 것을 사용할 수 있다. 상기 제1 산 촉매의 함량은 제1 조성물 100 중량% 기준으로 0.1 내지 2 중량%일 수 있다. 만약, 0.1 중량% 미만일 경우에는 도막의 경도가 저하되며, 2 중량% 초과할 경우에는 내수성이 저하 될 수 있다.

[52] 상기 제1 조성물에 더 포함될 수 있는 제1 안료는 자동차용 도료에 통상 사용되는 안료 성분을 제한 없이 사용 가능하며, 예컨대, 도막에 메탈릭 효과를 부여하기 위한 이펙트 안료, 도막형성 물질과 조합하여 색상 및 은폐 효과를 부여하는 착색 안료, 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 상기 이펙트 안료의 예로는, 수성화 처리된 알루미늄 플레이크, 알루미늄 페이스트, 마이카 안료, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 착색 안료의 예로는, 옥사이드계의 무기안료, 아조(Azo), Vat 안료를 함유하는 폴리사이클릭계의 유기안료, 안트라퀴논계의 유기안료, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[53] 상기 제1 안료는, 제1 조성물 100 중량% 기준으로 1 내지 30 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 3 내지 27 중량% 또는 5 내지 25 중량%일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 제1 조성물 내의 안료 함량이 1 중량% 미만인 경우 도막의 은폐력에 문제가 있을 수 있고, 30 중량% 초과인 경우 도료의 안정성 저하 및 안료의 분산성 저하 문제가 있을 수 있다.

[54] 상기 제1 조성물에 포함될 수 있는 상기 습윤제, 자외선흡수제, 중화제는 도료에 이용되는 공지의 습윤제, 자외선흡수제, 중화제를 사용할 수 있다.

[55]

[56] 2. 제2 조성물

[57] 본 발명의 수용성 도료 키트에 포함되는 제2 조성물은 제2 코어/셸 마이크로젤 수지, 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함한다.

[58] 상기 제2 코어/셸 마이크로젤 수지는 상기 제1 조성물에 포함되는 제1 코어/셸 마이크로젤 수지와 동일하거나 상이하고, 상기 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 상기 제1 조성물에 포함되는 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지와 동일하거나 상이하다. 상기 제2 코어/셸 마이크로젤 수지와 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지는, 각각 전술한 제1 코어/셸 마이크로젤 수지와 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[59] 다만 상기 제2 코어/셸 마이크로젤 수지는 코어와 셸을 형성하는 불포화 단량체들 중 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬 에스테르, 예컨대 에틸 아크릴레이트를 포함하는 제2 코어/셸 마이크로젤 수지 형성용 조성물의 중합 반응에 의해 얻어진 것이 바람직하다.

[60] 상기 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 다이머 산을 포함하는 조성물의

중합 반응에 의해 얻어지며, 상기 다이머 산의 함량은 상기 다이머 산을 포함하는 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량% 첨가되는 것이 바람직하며, 5 중량% 미만이면 내침핑성 향상 효과가 미미하고, 25 중량%를 초과하면 내수성 및 상용성이 저하 될 수 있다.

- [61] 또한, 상기 제2 조성물은 제2 경화제, 제2 용제, 제2 산 촉매, 제2 안료 및 제2 조용제, 습윤제, 자외선흡수제, 중화제, 증점제 및 소포제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [62] 상기 제2 조성물에 더 포함될 수 있는 첨가제로서, 제2 경화제, 제2 용제, 제2 산 촉매, 제2 안료 및 제2 조용제, 습윤제, 자외선흡수제, 중화제, 증점제 및 소포제는 상기 제1 조성물에 더 포함될 수 있는 첨가제로서, 제1 경화제, 제1 용제, 제1 산 촉매, 제1 안료, 제1 조용제, 습윤제, 자외선흡수제, 중화제, 증점제 및 소포제와 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 제2 경화제, 제2 용제, 제2 산 촉매, 제2 안료 및 제2 조용제, 습윤제, 자외선흡수제, 중화제, 증점제 및 소포제는, 각각 전술한 제1 경화제, 제1 용제, 제1 산 촉매, 제1 안료, 제1 조용제, 습윤제, 자외선흡수제, 중화제, 증점제 및 소포제에 대한 설명이 적용될 수 있다.
- [63] 이하에서는 상기 제2 조성물에 포함되는 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지에 대해서 설명한다.
- [64] 상기 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 레벨링성, 습윤성, 부착성, 내수성, 내충격성, 내침핑성 등의 물성에 관여하는 역할을 한다.
- [65] 상기 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 폴리올과 이소시아네이트의 반응 생성물인 우레탄 프리폴리머를 하나 이상의 (메타)아크릴레이트와 반응시켜 얻어지는 변성 폴리우레탄 수지일 수 있다. 구체적으로, (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 100 중량% 기준으로, 우레탄 프리폴리머 60 내지 80 중량%, (메타)아크릴레이트 20 내지 40 중량%를 포함하여 제조될 수 있다.
- [66] 상기 우레탄 프리폴리머 60 중량% 미만일 경우에는 내충격성이 저하 될 수 있고, 80 중량%를 초과할 경우에는 내침핑성이 저하 될 수 있으며, (메타)아크릴레이트 20 중량% 미만일 경우에는 경도가 저하 될 수 있고, 40 중량%를 초과할 경우에는 부착성이 저하 될 수 있다.
- [67] 상기 우레탄 프리폴리머의 제조에는, 폴리올로서 폴리에스테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리에테르폴리올 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있고, 이소시아네이트로서 이소포론다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 4,4'-비스이소시아네이트사이클로헥실 메탄 및 이들의 조합으로부터 선택된 것, 그리고 단관능의 카르복시산을 가지는 디메틸올프로피온산, 디메틸올부탄산 및 이들의 조합으로 선택된 것을 사용할 수 있으며, 상기 (메타)아크릴레이트로는 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 1,6-헥산디올 메타크릴레이트 및 이들의 조합으로부터 선택된 것을 사용할 수 있다.

- [68] 상기 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지로는 수지 총 중량 기준으로 30 내지 60 중량%의 고형분 함량, 8,000 내지 100,000의 수평균 분자량, 15 내지 35 mgKOH/g의 산가 및 50 내지 200 nm의 입자크기를 가지는 것을 사용할 수 있다.
- [69] 상기 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지의 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 30 중량% 미만일 경우에는 도막형성 능력 및 내칩평성이 저하 될 수 있고, 60 중량%를 초과할 경우에는 건조지연으로 외관이 불량해질 수 있으며, 수평균 분자량이 8,000 미만일 경우에는 내충격성이 저하 될 수 있고, 100,000를 초과할 경우에는 외관이 불량해질 수 있으며, 산가가 15 mgKOH/g 미만일 경우에는 저장안정성이 저하 될 수 있고, 35 mgKOH/g를 초과할 경우에는 내수성이 저하 될 수 있으며, 입자크기가 50 nm 미만일 경우에는 도료 고형분이 저하 될 수 있으며, 200 nm를 초과할 경우에는 외관 저하 될 수 있다.
- [70] 상기 제2 조성물에 포함되는 상기 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지의 양은, 예컨대, 제2 조성물 100 중량% 기준으로 2 내지 20 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 3 내지 18 중량% 또는 4 내지 8 중량%일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 제2 조성물 내의 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 함량이 2 중량% 미만인 경우 도막 형성능력 및 내 칩평성, 내충격성 등의 기계적 물성이 불량해질 수 있고, 20 중량% 초과인 경우 도막의 건조성이 저하되어 외관이 불량해질 수 있다.
- [71]
- [72] **3. 수용성 도료 키트**
- [73] 상술한 제1 조성물과 제2 조성물을 포함하는 본 발명의 수용성 도료 키트는 자동차 도장 라인에서 통상적으로 사용되는 자동차의 도장 방법에 사용될 수 있다.
- [74] 본 발명에 이용될 수 있는 자동차 도장방법은, 예컨대, 3C1B 도장방법으로, 여기에서는 자동차 도장라인에서 전착면 위에 상기 제1 조성물과 상기 제2 조성물을 제1 베이스코트와 제2 베이스코트로 사용하여 도장하고, 상기 제1 베이스코트와 상기 제2 베이스코트 중간에 50~80 °C의 온도에서 2~7 분간 열풍건조하고, 그 위에 클리어코트를 도장한 후 한번에 소부 경화시킨다. 여기서 제2 베이스코트는 필요에 따라 이펙트 안료를 더 포함할 수 있다.
- [75] 상기 자동차 도장방법에서 제1 조성물을 제1 베이스코트로 사용하고, 제2 조성물을 제2 베이스코트로 사용하였으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [76] 상기 제1 조성물과 상기 제2 조성물을 제1 베이스코트 또는 제2 베이스코트로 사용하면, 제1 베이스코트와 제2 베이스코트 간 또는 베이스코트와 클리어코트 간 층 썩임(혼층) 현상을 최소화하여 도막의 외관불량을 극복함과 동시에 우수한 기계적 물성을 나타낼 수 있다.
- [77] 이와 같은 제1 조성물은 제1 베이스코트 또는 제2 베이스코트에 제1 베이스 코트 또는 제2 베이스 코트 전체 중량을 기준으로 50 내지 100 중량% 포함되며,

50 중량% 미만이면 혼층으로 인해 외관불량이 발생될 수 있다.

- [78] 제2 조성물은 제1 베이스코트 또는 제2 베이스코트에 제1 베이스 코트 또는 제2 베이스 코트 전체 중량을 기준으로 50 내지 100 중량% 포함되며, 50 중량% 미만이면 혼층으로 인해 외관불량이 발생될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [79] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[80] **[제조예]**

[81] 제조예 1: 제1 코어/셸 마이크로겔 수지

- [82] 2L의 4구형 둥근 플라스크에 열전쌍, 교반기, 환류기를 장착하고, 탈이온수 550g 및 반응성 유화제(라테멀 S-180A, 카오사) 3.43g을 투입한 후, 반응기 온도를 80°C로 승온시켰다. 반응기를 승온시키는 동안, 분액깔때기 A에 탈이온수 150g, 라테멀 S-180A 15.58g, 부틸아크릴레이트 166.66g, 메타크릴산 93.21g 및 트리아릴이소시아누레이트 0.13g으로 이루어진 예비 유화액을, 분액깔때기 B에 탈이온수 25.0g 및 암모늄퍼설페이트 0.38g으로 이루어진 개시제 용액을, 분액깔때기 C에 탈이온수 30.0g 및 암모늄퍼설페이트 0.14g으로 이루어진 개시제 용액을 각각 투입하였다. 반응기가 80°C로 유지되었을 때 분액깔때기 A의 예비 유화액 중 21.78g 및 분액깔때기 B의 개시제 수용액을 동시에 적하시키고, 40분간 유지시켰다. 씨드 형성 후 분액깔때기 C의 개시제 수용액을 10분간 적하시키고, 분액깔때기 A의 예비 유화액을 3시간 동안 적하시켰다. 1시간 동안 반응을 유지한 후 50°C로 냉각시키고, 400 mesh 필터로 여과하면서 포장했다. 합성된 에멀전 코어 입자의 입자경은 LLS로 측정하였을 때 120nm였고, 고형분 함량은 26.0중량%였다.

- [83] 열전쌍, 교반기, 환류기가 장착된 2L의 4구형 둥근 플라스크에, 상기에서 합성한 코어 용액 115.66g 및 탈이온수 450.15g을 투입시킨 후 85°C로 승온시켰다. 분액깔때기에 탈이온수 231.32g, 라테멀 S-180A 5.78g, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 3.0g, 스티렌 56.3g, 메틸메타크릴레이트 66.3g, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 11.57g, 부틸아크릴레이트 206.62g 및 메타크릴산 6.0g으로 이루어진 예비 유화액을 투입하고, 반응기 온도가 85°C로 유지되었을 때, 분액깔때기의 예비 유화액을 3시간 동안 적하시키고 1시간 동안 유지시켰다. 그 후 반응기 내부를 50°C로 냉각시키고, 400 mesh 필터로 여과하면서 포장했다. 합성된 코어/셸 마이크로겔 에멀전 수지 입자의 입자경은 LLS로 측정하였을 때 150nm였고, 고형분 함량은 35.0중량%, Tg -10°C, 산가 27 mgKOH/g이었다.

[84]

[85] 제조예 2: 제2 코어/셸 마이크로겔 수지

- [86] 2L의 4구형 둥근 플라스크에 열전쌍, 교반기, 환류기를 장착하고, 탈이온수

550g 및 반응성 유화제(라테멀 S-180A, 카오사) 3.43g을 투입한 후, 반응기 온도를 80°C로 승온시켰다. 반응기를 승온시키는 동안, 분액깔때기 A에 탈이온수 150g, 라테멀 S-180A 15.58g, 에틸아크릴레이트 166.66g, 메타크릴산 93.21g 및 트리아릴이소시아누레이트 0.13g으로 이루어진 예비 유화액을, 분액깔때기 B에 탈이온수 25.0g 및 암모늄퍼설페이트 0.38g으로 이루어진 개시제 용액을, 분액깔때기 C에 탈이온수 30.0g 및 암모늄퍼설페이트 0.14g으로 이루어진 개시제 용액을 각각 투입하였다. 반응기가 80°C로 유지되었을 때 분액깔때기 A의 예비 유화액 중 21.78g 및 분액깔때기 B의 개시제 수용액을 동시에 적하시키고, 40분간 유지시켰다. 씨드 형성 후 분액깔때기 C의 개시제 수용액을 10분간 적하시키고, 분액깔때기 A의 예비 유화액을 3시간 동안 적하시켰다. 1시간 동안 반응을 유지한 후 50°C로 냉각시키고, 400 mesh 필터로 여과하면서 포장했다. 합성된 에멀전 코어 입자의 입자경은 LLS로 측정하였을 때 120nm였고, 고형분 함량은 26.0중량%였다.

- [87] 열전쌍, 교반기, 환류기가 장착된 2L의 4구형 둥근 플라스크에, 상기에서 합성한 코어 용액 115.66g 및 탈이온수 450.15g을 투입시킨 후 85°C로 승온시켰다. 분액깔때기에 탈이온수 231.32g, 라테멀 S-180A 5.78g, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 3.0g, 스티렌 56.3g, 메틸메타크릴레이트 66.3g, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트 11.57g, 에틸아크릴레이트 206.62g 및 메타크릴산 6.0g으로 이루어진 예비 유화액을 투입하고, 반응기 온도가 85°C로 유지되었을 때, 분액깔때기의 예비 유화액을 3시간 동안 적하시키고 1시간 동안 유지시켰다. 그 후 반응기 내부를 50°C로 냉각시키고, 400 mesh 필터로 여과하면서 포장했다. 합성된 코어/셸 마이크로겔 에멀전 수지 입자의 입자경은 LLS로 측정하였을 때 150nm였고, 고형분 함량은 35.0중량%, Tg -10°C, 산가 27 mgKOH/g이었다.

[88]

[89] 제조예 3: 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지

- [90] 교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 질소 도입관을 구비한 폴리에스테르 수지 제조용 반응기에, 다이머 산(산가 195mgKOH/g, Pripol 1017, Croda) 205g, 이소프탈산 117g, 트리메틸올프로판 45g, 네오펜틸글리콜 90g, 1,6-헥산디올 100g, 촉매로서 디부틸 주석 옥사이드 0.1g을 투입하고, 150°C에서 230°C까지 3시간 동안 승온한 후, 230°C에서 5시간 동안 유지하였다. 그 후, 반응기 내부를 160°C까지 냉각시키고, 트리멜리트산 무수물 34g을 가한 후 1시간 동안 교반하고, 90°C까지 냉각한 후 n-부탄올 240g를 투입하여, 고형분 70중량%, 산가 27mgKOH/g, 수평균분자량 1,100의 다이머-변성 폴리에스테르 수지를 얻었다

[91]

[92] 제조예 4: 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지

- [93] 교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 질소 도입관을 구비한 폴리에스테르 수지 제조용 반응기에, 다이머 산(산가 195mgKOH/g, Pripol 1017, Croda) 97g,

이소프탈산 117g, 트리메틸올프로판 45g, 네오펜틸글리콜 90g, 1,6-헥산디올 208g, 촉매로서 디부틸 주석 옥사이드 0.1g을 투입하고, 150°C에서 230°C까지 3시간 동안 승온한 후, 230°C에서 5시간 동안 유지하였다. 그 후, 반응기 내부를 160°C까지 냉각시키고, 트리멜리트산 무수물 34g을 가한 후 1시간 동안 교반하고, 90°C까지 냉각한 후 n-부탄올 240g를 투입하여, 고형분 70중량%, 산가 27mgKOH/g, 수평균분자량 1,100의 다이머-변성 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[94]

[95] 제조예 5: 폴리에스테르 수지

[96] 교반기, 온도계, 환류 냉각기 및 질소 도입관등을 구비한 통상의 폴리에스테르계 수지 제조용 반응 용기에, 아디프산 351g 이소프탈산 117g, 트리메틸올프로판 47g, 네오펜틸글리콜 81g, 1,6-헥산 디올 293g, 촉매로서 디부틸 주석 옥사이드 0.1g를 담근 후, 150°C에서 230°C까지 3시간 동안 승온하고, 230°C으로 5시간 정도 유지 하였다.

[97] 160°C까지 냉각 후, 무수 트리멜리트산 33g를 더해 1시간 교반함으로써 산가 27 mgKOH/g, 수평균 분자량 1,200의 폴리에스테르 수지를 얻었다.

[98]

[99] 제조예 6: 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지

[100] 수평균 분자량 2,000의 폴리에스테르폴리올 260중량부, 디메틸올프로피온산 2중량부, 다이머 산(산가 195mgKOH/g, Pripol 1017, Croda) 중량부 10중량부, N-메틸피롤리돈 70중량부를 반응 용기에 넣고 65°C로 승온하였다. 여기에 이소포론다이소시아네이트 68중량부를 서서히 투입하였다. 이후 80°C까지 승온하고 NCO 2.4%로 유지하여 프리폴리머를 제조하였다. 이온교환수 520중량부 및 트리에틸아민 7중량부를 혼합하여 25 내지 35°C에서 고속으로 교반하면서 상기 프리폴리머를 20분에 걸쳐 투입하여 수분산체를 형성시켰다. 그 후, 이온교환수 58중량부와 에틸렌아민 5중량부의 혼합물을 투입하여 쇄연장시켜서 산가 20mgKOH/g, 고형분 35중량%의 자기유화형 우레탄 수분산체를 제조하였다.

[101] 제조된 우레탄 수분산체 710g을, 80°C로 온도가 조정된 이온교환수 118g가 담긴 플라스크에 투입하였다. 교반하면서 메틸메타크릴레이트 54g, n-부틸아크릴레이트 54g, 및 암모늄퍼설페이트 0.3g을 탈이온수 53g에 녹여 4시간에 걸쳐서 적하하고 2시간 후 냉각하여 산가 14mgKOH/g, 고형분 35중량%, pH 7, 수평균분자량 80,000, Tg 4°C, 평균입자크기 150nm의 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 제조하였다.

[102]

[103] 제조예 7: (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지

[104] 수평균 분자량 2,000의 폴리에스테르폴리올 260중량부, 디메틸올프로피온산 12중량부, N-메틸피롤리돈 70중량부를 반응 용기에 넣고 65°C로 승온하였다. 여기에 이소포론다이소시아네이트 68중량부를 서서히 투입하였다. 이후

80°C까지 승온하고 NCO 2.4%로 유지하여 프리폴리머를 제조하였다.
이온교환수 520중량부 및 트리에틸아민 7중량부를 혼합하여 25 내지 35°C에서 고속으로 교반하면서 상기 프리폴리머를 20분에 걸쳐 투입하여 수분산체를 형성시켰다. 그 후, 이온교환수 58중량부와 에틸렌아민 5중량부의 혼합물을 투입하여 쇄연장시켜서 산가 20mgKOH/g, 고형분 35중량%의 폴리우레탄 수지를 제조하였다.

- [105] 상기 폴리우레탄 수지 710g을, 80°C로 온도가 조정된 이온교환수 118g가 담긴 플라스크에 투입하였다. 교반하면서 메틸메타크릴레이트 54g, n-부틸아크릴레이트 54g, 및 암모늄퍼설페이트 0.3g을 탈이온수 53g에 녹여 4시간에 걸쳐서 적하하고 2시간 후 냉각하여 산가 14mgKOH/g, 고형분 35중량%, pH 7, 수평균분자량 80,000, Tg 4°C, 평균입자크기 150nm의 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 제조하였다.

[106]

[107] [실시예]

- [108] 상기 제조예에서 얻어진 수지 성분들을 사용하여 자동차용 수용성 도료 키트를 제조하였다. 하기 표 1에 나타난 순서대로 성분들을 혼합하면서 최종점도를 포오드컵 #4로 55초에 맞추었다.

[109]

[110] [표1]

성분	실시예(베이스 코트)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
제조예1	25.6	25.6	25.6	25.6				
제조예2					25.6	25.6	25.6	25.6
제조예3				3.5				3.5
제조예4		3.5				3.5		
제조예5	3.5		3.5		3.5		3.5	
제조예6			6	6			6	6
제조예7	6	6			6	6		
중류수	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3
조용제1	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
조용제2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
조용제3	4	4	4	4	4	4	4	4
멜라민경화제	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
산 촉매	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
습윤제	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
자외선흡수제	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
안료	23	23	23	23	23	23	23	23
증점제	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
중화제	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
계 (중량%)	100	100	100	100	100	100	100	100

[111]

[112] <사용 성분>

[113] 제조예 1: 제1 코어/셸 마이크로겔 에멀전 수지

[114] 제조예 2: 제2 코어/셸 마이크로겔 에멀전 수지

[115] 제조예 3: 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지

[116] 제조예 4: 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지

[117] 제조예 5: 폴리에스테르 수지

[118] 제조예 6: 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지

[119] 제조예 7: (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지

[120] 경화제: 이미노기를 함유하는 멜라민 수지

- [121] 조용제 1: 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르
- [122] 조용제 2: 노말프로필알콜
- [123] 조용제 3: N-메틸-2-피롤리돈
- [124] 습윤제: 아세틸렌 알코올형 습윤제 (Surfynol 104BC, Air Product)
- [125] 산 촉매: 도데실벤젠 술포닉 엑시드 타입 산 촉매 (XP-221, King Industries)
- [126] 안료: 알루미늄 페이스트 (금속안료 EMR D5620(TOYO))
- [127] 자외선 흡수제: 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 (Tinuvin 384, Ciba)
- [128] 증점제: 알칼리 용해 증점제 (AM-3, San Nopco)
- [129] 중화제: 아민계 중화제 (아미노메틸프로탄올 10% 수용액(AMP-95, Angus))
- [130]
- [131] **[실험예]**
- [132] 실시예에서 각각 제조된 수용성 도료 키트를 이용하여 형성된 도막의 물성을 다음과 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 이때, 도막은 전착면 위에, 상기 실시예 제조된 각각의 자동차용 수용성 도료 키트로 제1 베이스코트(건조도막두께: 12~16마이크론)를 도장한 후 80°C에서 5분간 핫에어를 불어주고, 제2 베이스코트(건조도막두께: 10~20마이크론)를 도장하였다. 그 위에 상도 투명 도료를 도장하고, 일반 오븐에서 140 내지 150°C로 20 내지 30분간 경화시켜 최종 도막을 형성시켰다.
- [133]

[134] [표2]

성분	실험예		비교 실험예						
	1	2	1	2	3	4	5	6	7
베이스코트1	4	6	3	1	6	5	4	2	7
베이스코트2	6	4	7	8	2	1	8	3	6
도장 작업성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
도막 외관	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△
도막 광택	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	△	△
재도장 부착성(오버 베이킹)	◎	◎	△	◎	△	X	◎	◎	◎
내충격성	◎	◎	△	○	△	X	△	○	○
내수성	◎	◎	△	○	○	○	△	○	○
칠흐름성	◎	◎	○	○	○	○	○	△	△
내칩핑성	◎	◎	△	○	△	X	△	○	○

[135]

[136] <평가 기준>

[137] 1) 도장 작업성: 도료의 토출시 분무상태 양호하며, 소지에 젖음성이 좋을 것.

[138] 2) 도막 외관: 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 적용하여 최종 CF value 측정(높을수록 유리함). 그 측정결과는 ◎-우수(CF 65이상), ○-양호(CF 60~65), △-보통(CF 55~60), x-불량(CF 55미만)으로 나타냄.

[139] 3) 도막 광택: 20도 광택 90 이상일 것. 그 측정결과는 ◎-우수(90 이상), ○-양호(80~89), △-보통(60~79), x-불량(60 미만)으로 나타냄.

[140] 4) 재도장 부착성(오버베이킹): 150℃에서 20분간 최종도막 경화 후, 150℃에서 60분간 오버베이킹한 다음, 상도 도료와 투명상도 도료를 재도장 및 경화시킨 후 부착성 테스트를 실시함 (2mm 크로스컷 100개 제작 후 스카치 테이프를 사용하여 떼어낸 후 문제없을 시 "○-양호"로 판단, 칼날의 크로스컷팅 부위에서도 떨어지는 것이 없을 때 "◎-우수"로 판단)

[141] 5) 내충격성: 500g의 추를 사용하여 30cm 이상 높이에서 떨어뜨렸을 때 도막에 균열 및 박리가 없을 것.

[142] 6) 내수성: 40℃ 항온조에 완성된 도막을 10일간 침적 후 부착시험 및 변색평가.

[143] 7) 칠흐름성: 전착, 중도를 도장한 시편을 수직으로 걸어놓고 상도를 각

조건에서 도장한 후 경화시킨 후 관찰했을 때 도료의 흐름이나 광택저하 등이 없을 것.

- [144] 8) 내칩핑성: -20°C에서 3시간 방치 후 50g 칩핑 스톤을 사용하여 4bar의 압력으로 50g의 칩핑 스톤을 밀어내어 도막 표면을 가격시키는 방법을 사용 (1mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 "◎-우수" 판정, 1~2mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 "○-양호" 판정, 2~3mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 "△-보통" 판정, 2~3mm 이하 크기의 손상이 10개 초과일 때 "×-불량" 판정)

청구범위

- [청구항 1] 제1 코어/셸 마이크로겔 수지, 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함하는 제1 조성물; 및 제2 코어/셸 마이크로겔 수지, 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지 및 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지를 포함하는 제2 조성물; 을 포함하는 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 코어/셸 마이크로겔 수지는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬 에스테르를 포함하는 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지며,
상기 아크릴산 알킬 에스테르의 함량은 상기 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상 80 중량% 이하인 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 코어/셸 마이크로겔 수지는 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 갖는 아크릴산 알킬 에스테르를 포함하는 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지며,
상기 아크릴산 알킬 에스테르의 함량은 상기 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 50 중량% 이상 80 중량% 이하인 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 다이머 산을 포함하는 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지며,
상기 다이머 산의 함량은 상기 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 10 내지 40 중량% 인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지는 다이머 산을 포함하는 조성물의 중합 반응에 의해 얻어지며,
상기 다이머 산의 함량은 상기 조성물에 함유된 고형분 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량% 인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 폴리올과 이소시아네이트의 반응 생성물, 하나 이상의 다이머 산 및 하나 이상의 (메타)아크릴레이트를 반응시켜 얻어지는 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는 폴리우레탄 수지 100

중량%를 기준으로, 상기 다이머 산이 1 내지 50 중량% 첨가되어 얻어지는 것인 자동차용 수용성 도료 키트.

- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지는,
다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 30 내지 50 중량%이고, 수평균분자량이 8,000 내지 100,000이고, 유리전이온도가 -10 내지 30 °C이고, 산가가 15 내지 35 mgKOH/g인 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 조성물은 제1 경화제, 제1 용제, 제1 조용제, 제1 산 촉매 및 제1 안료를 더 포함하는 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 제1 조성물은 상기 제1 코어/셸 마이크로겔 수지 5 내지 40 중량%, 상기 제1 다이머-변성 폴리에스테르 수지 1 내지 10 중량%, 상기 다이머/(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 2 내지 20 중량%, 상기 제1 경화제 2 내지 10 중량%, 상기 제1 용제 5 내지 30 중량%, 상기 제1 조용제 3 내지 15 중량%, 상기 제1 산 촉매 0.1 내지 2 중량% 및 상기 제1 안료 1 내지 30 중량%를 포함하는 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 조성물은 제2 경화제, 제2 용제, 제2 조용제, 제2 산 촉매 및 제2 안료를 더 포함하는 것인 자동차용 수용성 도료 키트.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 제2 조성물은 상기 제2 코어/셸 마이크로겔 수지 5 내지 40 중량%, 상기 제2 다이머-변성 폴리에스테르 수지 1 내지 10 중량%, 상기 (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지 2 내지 20 중량%, 상기 제2 경화제 2 내지 10 중량%, 상기 제2 용제 5 내지 30 중량%, 상기 제2 조용제 3 내지 15 중량%, 상기 제2 산 촉매 0.1 내지 2 중량% 및 상기 제2 안료 1 내지 30 중량%를 포함하는 것인 자동차용 수용성 도료 키트.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/14(2006.01)i, C09D 167/00(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 175/14; C25D 7/00; B05D 7/14; C09D 201/00; C09D 167/00; C09D 167/02; C09D 175/04; C09D 133/04

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: water-soluble paint, core-shell resin, dimer-modified polyester resin, dimer-(meth)acryl-modified polyurethane resin, (meth)acryl-modified polyurethane resin, kit

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015-0064476 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 05 March 2015 See paragraphs [0002], [0038], [0039], [0043], [0048]; and claim 1.	1-12
A	KR 10-2016-0142668 A (KCC CORPORATION) 13 December 2016 See claim 1.	1-12
A	KR 10-2014-0115807 A (KCC CORPORATION) 01 October 2014 See claims 1, 5-7.	1-12
A	KR 10-2013-0076586 A (KCC CORPORATION) 08 July 2013 See claim 1.	1-12
A	US 2015-0267077 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 24 September 2015 See claims 11, 16-18.	1-12



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

12 SEPTEMBER 2018 (12.09.2018)

Date of mailing of the international search report

12 SEPTEMBER 2018 (12.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/005927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0064476 A1	05/03/2015	CN 104321395 A	28/01/2015
		CN 104321395 B	20/03/2018
		EP 2835404 A1	11/02/2015
		EP 2835404 A4	16/12/2015
		JP 2013-213151 A	17/10/2013
		JP 2014-080569 A	08/05/2014
		JP 5818736 B2	18/11/2015
		JP 6041740 B2	14/12/2016
		US 9701866 B2	11/07/2017
		WO 2013-151050 A1	10/10/2013
KR 10-2016-0142668 A	13/12/2016	EP 3305865 A1	11/04/2018
		EP 3305865 A4	09/05/2018
		KR 10-1732918 B1	08/05/2017
		US 2018-0163088 A1	14/06/2018
		WO 2016-195390 A1	08/12/2016
KR 10-2014-0115807 A	01/10/2014	CN 104059533 A	24/09/2014
		KR 10-1798264 B1	15/11/2017
KR 10-2013-0076586 A	08/07/2013	KR 10-1310616 B1	24/09/2013
US 2015-0267077 A1	24/09/2015	WO 2015-143146 A1	24/09/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 175/14(2006.01)i, C09D 167/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 175/14; C25D 7/00; B05D 7/14; C09D 201/00; C09D 167/00; C09D 167/02; C09D 175/04; C09D 133/04

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: 수용성 도료, 코어-셸 수지, 다이머-변성 폴리에스테르 수지, 다이머-(메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지, (메타)아크릴-변성 폴리우레탄 수지, 키트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 2015-0064476 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 2015.03.05 단락 [0002], [0038], [0039], [0043], [0048]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2016-0142668 A (주식회사 케이씨씨) 2016.12.13 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0115807 A (주식회사 케이씨씨) 2014.10.01 청구항 1, 5-7 참조.	1-12
A	KR 10-2013-0076586 A (주식회사 케이씨씨) 2013.07.08 청구항 1 참조.	1-12
A	US 2015-0267077 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 2015.09.24 청구항 11, 16-18 참조.	1-12

☐ 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

2018년 09월 12일 (12.09.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 09월 12일 (12.09.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



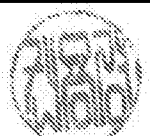
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0064476 A1	2015/03/05	CN 104321395 A CN 104321395 B EP 2835404 A1 EP 2835404 A4 JP 2013-213151 A JP 2014-080569 A JP 5818736 B2 JP 6041740 B2 US 9701866 B2 WO 2013-151050 A1	2015/01/28 2018/03/20 2015/02/11 2015/12/16 2013/10/17 2014/05/08 2015/11/18 2016/12/14 2017/07/11 2013/10/10
KR 10-2016-0142668 A	2016/12/13	EP 3305865 A1 EP 3305865 A4 KR 10-1732918 B1 US 2018-0163088 A1 WO 2016-195390 A1	2018/04/11 2018/05/09 2017/05/08 2018/06/14 2016/12/08
KR 10-2014-0115807 A	2014/10/01	CN 104059533 A KR 10-1798264 B1	2014/09/24 2017/11/15
KR 10-2013-0076586 A	2013/07/08	KR 10-1310616 B1	2013/09/24
US 2015-0267077 A1	2015/09/24	WO 2015-143146 A1	2015/09/24