

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 12월 29일 (29.12.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/209016 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 222/38 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08F 214/02 (2006.01) *C09D 133/26* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006736
- (22) 국제출원일: 2016년 6월 24일 (24.06.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0091516 2015년 6월 26일 (26.06.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤종욱 (YUN, Jong Wook); 47613 부산시 연제구 연미로 14, 103동 204호, Busan (KR). 박종윤 (PARK, Jong Yun); 44644 울산시 남구 문수로 335번길 27, 101동 2006호, Ulsan (KR). 조재형 (CHO, Jae Hyung); 44262 울산시 북구 염포로 715, C동 410호, Ulsan (KR). 정다운 (JEONG, Da Eun); 44262 울산시 북구 염포로 715, B동 209호, Ulsan (KR). 김지승 (KIM, Ji Seung); 44437 울산시 중구 오산2길 104-6, Ulsan (KR). 김찬훈 (KIM, Chan Hun); 16918 경기도 용인시 기흥구 구성로 105-15, 105동 1403호, Gyeonggi-do (KR). 윤상혁 (YOON, Sang Hyeak); 44256 울산시 북구 명촌로 91, 215동 901호, Ulsan (KR). 마상찬 (MA, Sang Chan); 44747 울산시 남구 신선로 45, 101동 201호, Ulsan (KR). 신세준 (SHIN, Se Jun); 44644 울산시 남구 은월로 2번길 7, 102동 605호, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한성 (HANSUNG INTELLECTUAL PROPERTY); 06233 서울시 강남구 강남대로 84길 23 한라클래식빌딩 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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))

(54) Title: COPOLYMER OF ACRYLIC-MODIFIED CHLORINATED POLYOLEFIN RESIN, AND PLASTIC PRIMER COATING COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체 및 이를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a copolymer of an acrylic-modified chlorinated polyolefin resin, and a plastic primer coating composition comprising the same, which can enhance the pigment dispersibility and heat storage capacity of a coating by modifying a non-modified chlorinated polyolefin to an acrylic monomer having a tertiary amino group to use as a binder of a vehicle bumper primer coating composition, and can increase the content of a chloride group within a coating layer through a salt formation of a chloride compound with a main chain to enhance initial adhesion and adhesion at the time of recoating.

(57) 요약서: 본 발명은 자동차 범퍼 프라이머 코팅 조성물의 바인더로 사용하기 위해 미변성 염소화 폴리올레핀을 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머로 변성하여 도료의 안료 분산성 및 열 저장성을 개선하고, 클로라이드 화합물을 주사슬과의 염 형성을 통해 도료 도막 내 염소기 함량을 높여 초기부착 및 재도장시 부착성을 향상시킨 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체 및 이를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물에 관한 것이다.

WO 2016/209016 A1

명세서

발명의 명칭: 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체 및 이를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체 및 이를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차 범퍼 도장 시스템에서, 소지의 초기부착, 고압세차성, 내수성, 재도장 부착 등을 목적으로 한 프라이머 코트의 물성 구현을 위해 도료의 바인더로 염화 폴리올레핀 변성 아크릴 수지를 주로 사용해왔다. 수지의 합성을 위해 말레인산 변성 및 미변성 염화 폴리올레핀 수지를 이용하여 아크릴 변성을 한 후 사용하였다.
- [3] 예컨대, 유럽 등록특허 제0297555호에서는 미변성 염화 폴리 프로필렌 수지의 아크릴 변성 타입의 수지를 사용하였으며, 폴리프로필렌 라미네이션 소지뿐만 아니라, 나일론 및 폴리에스터 소지 등의 부착성 개선을 위해 우레탄기 또는 우레아기를 도입하였다.
- [4] 또한, 대한민국 등록특허 제10-1477751호에는 말레인산 변성 염화 폴리 프로필렌 수지와 하이퍼 브랜치 그래프트 공중합체를 이용한 도료 바인더 조성물이 기재되어 있고, 일본 공개특허공보 제1998-330563호에는 변성된 염소화 폴리올레핀 수성분산체 및 코팅 조성물로서 미변성 염화 폴리올레핀 수지에 운데실렌산 변성 후 3급 아민 중화하여 수분산한 바인더를 수분산 폴리우레탄(Polyurethane dispersion), 아크릴 에멀전(Acrylic Emulsion)과 블렌딩하여 사용하는 방법이 기재되어 있다. 미국 공개특허공보 제2008-0119614 A1호에는 염소화 폴리올레핀 수지에 아민을 변성한 타입의 바인더로서 플라스틱 제품에 잉크 프린트성을 개선한 기술이 기재되어 있고, 미국 공개특허공보 제2005-0256272 A1호에는 말레인산 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 사이클릭 에테르 화합물 존재 하에서 다양한 (메트)아크릴레이트 모노머로 그래프트 변성한 바인더가 기재되어 있다.
- [5] 상기와 같은 선행기술들은 플라스틱 비극성 소지에 부착하여 다양한 물성을 구현하기 위해서, 미변성 염소화 폴리올레핀 수지에 아크릴 수지 변성 또는 말레인산 변성된 염소화 폴리올레핀 수지의 개환을 유도하여 변성 후 이를 바인더로 사용하였다는 특징이 있으나, 도료의 안료 분산성, 열 저장성 및 부착성의 개선의 요구가 여전히 존재하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 자동차 범퍼 프라이머 코팅 조성물의 바인더로 사용하기 위해

미변성 염소화 폴리올레핀을 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머로 변성하여 도료의 안료 분산성 및 열 저장성을 개선하고, 클로라이드 화합물로 주사슬과의 염 형성을 통해 도료 도막 내 염소기 함량을 높여 초기부착 및 재도장시 부착성을 향상시킨 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체 및 이를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 공중합체는, 하나 이상의 말단 아미노기를 갖는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태이다.
- [8] 본 발명의 공중합체 제조방법은 a) 염소화 폴리올레핀 수지와 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머를 반응시켜 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성하는 단계; 및 b) 상기 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지와 클로라이드 화합물을 반응시켜, 클로라이드 화합물이 염으로 도입된 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성하는 단계를 포함한다.
- [9] 본 발명의 플라스틱 소재용 프라이머 코트 조성물은 하나 이상의 말단 아미노기를 갖는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태인 공중합체; 를 포함한다.

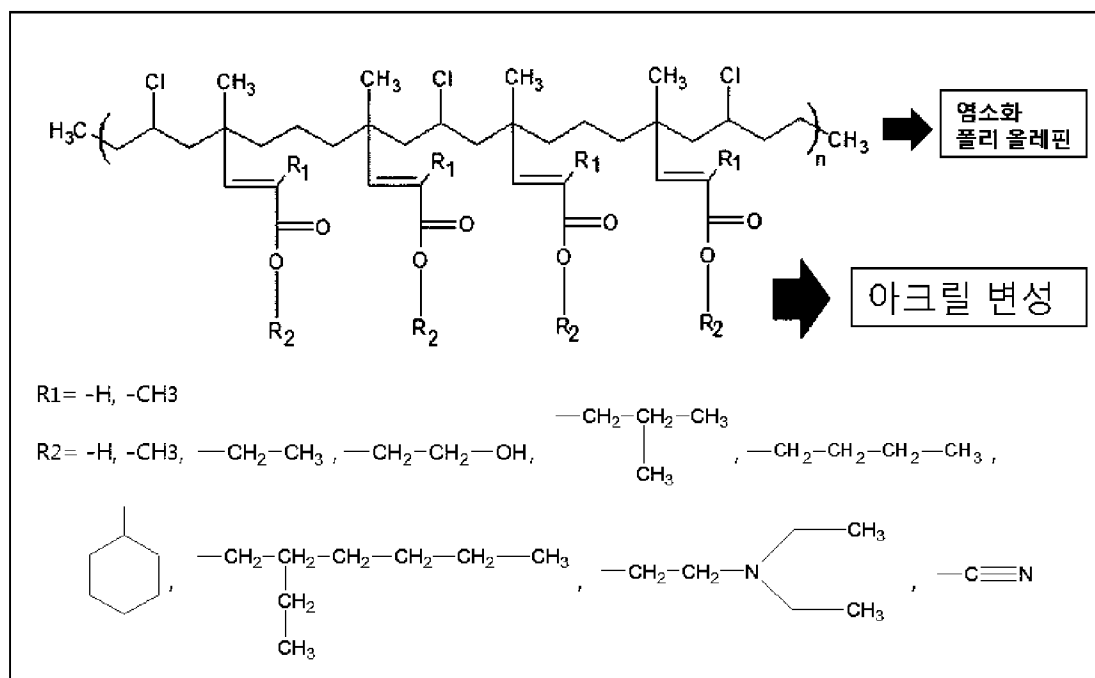
발명의 효과

- [10] 본 발명의 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물의 바인더로 사용됨으로써, 도료의 안료 분산성 및 열 저장성이 개선되고, 초기부착 및 재도장시 부착성이 향상된 자동차 범퍼 프라이머 코트 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [11] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [12] 본 발명의 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체는 하나 이상의 말단 아미노기를 갖는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태일 수 있다.
- [13] 상기 공중합체는 미변성 염소화 폴리올레핀을 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머로 변성하고, 클로라이드 화합물을 반응시켜 주사슬과의 염을 형성함으로써 제조될 수 있으며, 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물의 바인더로 사용되어 도료의 안료 분산성, 열 저장성 및 부착성을 향상시킬 수 있다.
- [14] 특별히 한정하지 않으나, 상기 공중합체는 고형분 함량이 수지 총 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%이고, 고형분 산가는 2 내지 30 mg KOH/g이며, 고형분 아민가 5 내지 70 mg KOH/g, 중량평균분자량은 5,000 내지 150,000 일 수 있다.
- [15] 본 발명의 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체는 다음의 단계를 수행하여 제조될 수 있다:

- [16] a) 염소화 폴리올레핀 수지와 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머를 반응시켜 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성하는 단계; 및
- [17] b) 상기 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지와 클로라이드 화합물을 반응시켜, 클로라이드 화합물이 염으로 도입된 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성하는 단계.
- [18] a) 단계는 미변성 염소화 폴리올레핀 수지를 아크릴 변성시키는 단계로서, 염소화 폴리올레핀 수지와 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머를 반응시킴으로써 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성할 수 있다. 아크릴 모노머의 3급 아미노기는 아마이드기를 포함하지 않는 것일 수 있으며, 특별히 한정하지 않으나, 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머는 아크릴레이트계 모노머 또는 메타크릴레이트계 모노머일 수 있다. 예컨대, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, t-부틸아미노에틸메타크릴레이트 등을 사용할 수 있다.
- [19] a) 단계에서는 염소화 폴리올레핀 수지 고형분 총 100 중량%를 기준으로 아민가 5 내지 70 mg KOH/g가 되도록 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머를 반응시킬 수 있으며, 아민가 5 mg KOH/g 미만일 경우, 저장성이 열세해질 수 있으며, 70 mg KOH/g 초과할 경우 내후성 및 작업성이 불량해 질 수 있다.
- [20] a) 단계에서 제조된 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 일 구체에는 다음과 같다.
- [21]

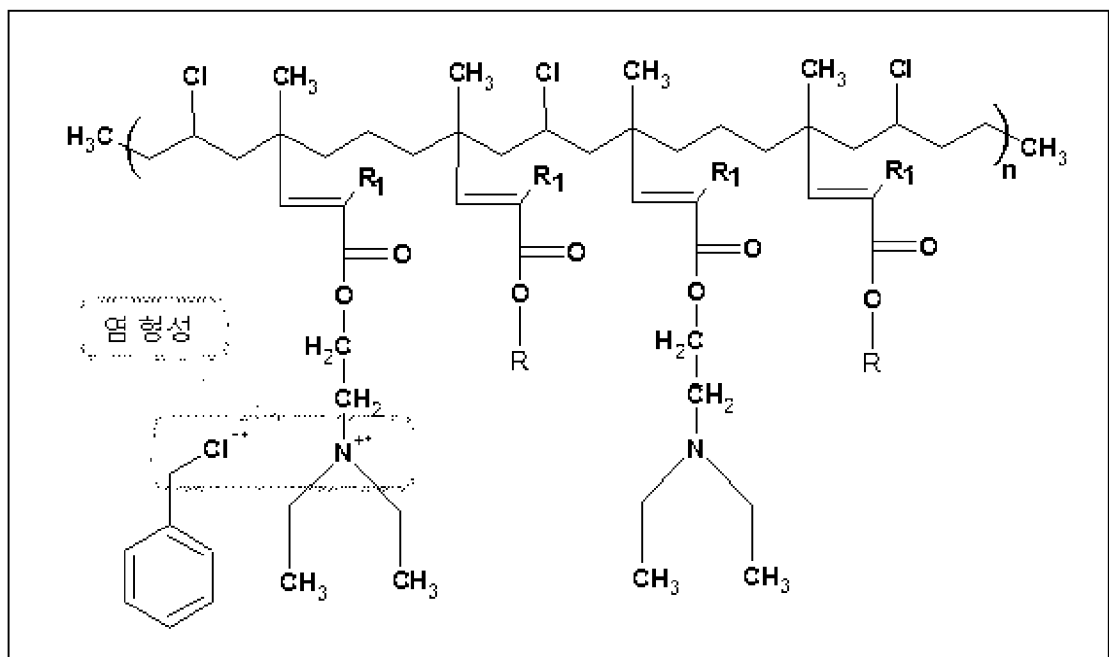


- [22] b) 단계에서는 a) 단계에서 제조된 상기 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지와 클로라이드 화합물을 반응시킴으로써, 클로라이드 화합물이 염으로 도입된

아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성할 수 있다.

- [23] 특별히 한정하지 않으나, 클로라이드 화합물은 분자량 500 이하의 지방족계 클로라이드 화합물 또는 방향족계 클로라이드 화합물일 수 있으며, 예컨대 벤조일 클로라이드, 메틸렌 클로라이드, 사이클로 부틸 클로라이드, 사이클로헥사노일 클로라이드 등을 사용할 수 있다.
- [24] b) 단계에서는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 고형분 100 중량%를 기준으로 클로라이드 화합물 1 내지 10 중량%를 반응시킬 수 있는데, 클로라이드 화합물이 1 중량% 미만인 경우 도막 내 염소 함량이 충분히 증가하지 않아 부착성이 충분히 향상되지 않고, 10 중량%를 초과하는 경우 추가적인 효과를 기대하기 어렵다.
- [25] 클로라이드 화합물이 염으로 도입된 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체의 일 구체에는 다음과 같다.

[26]



- [27] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하나 이상의 말단 아미노기를 갖는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태인 공중합체를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물이 제공된다.
- [28] 본 발명의 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물은 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태인 공중합체 이외에, 도료 조성물에 통상적으로 첨가되는 안료, 분산제 등을 포함할 수 있다.
- [29] 하나의 바람직한 예로서, 플라스틱 소재용 프라이머 도료는, 도료 조성물 총 100 중량%를 기준으로, 상기 공중합체 20 내지 50 중량%; 분산제 1 내지 10 중량%; 백색안료 10 내지 30 중량%; 도전성 안료 1 내지 5 중량%; 용제 30 내지 50 중량%; 및 새김방지제 1 내지 5 중량%를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물일 수 있다. 특히, 상기 공중합체가 20 중량% 미만일 경우 부착성,

내습성, 내식성 등이 열세해질 수 있고, 50 중량% 초과할 경우 크랙, 내후성, 작업성 등이 열세해질 수 있다.

- [30] 분산제는 도료의 제조과정인 분산공정에서 안료와 함께 투입되어 최종 도료내의 안료를 안정화시킬 뿐만 아니라, 도료에 레올로지를 부여하여 도장공정 및 도장 후 도막의 안정성을 부여할 수 있다. 본 발명에서는 공지의 일반적인 분산제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 우레탄 또는 폴리아크릴레이트 구조를 가진 분산제를 사용할 수 있다.
- [31] 도전성 안료는 형성되는 도막에 도전성을 부여할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 카본블랙 등의 탄소 가루나 은, 니켈, 강철, 그라파이트, 알루미늄 등의 금속 분말 등을 사용할 수 있다. 또한, 안티몬이 도핑된 산화주석, 인이 도핑된 산화주석, 산화안티몬, 산화티탄, 카본이나 그라파이트의 휘스커 표면에 산화주석 등을 피복한 것, 플레이크 형상의 운모 표면에 산화주석이나 니켈을 피복한 것 등을 사용할 수도 있다. 이들은 각각 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 도전성 카본블랙을 사용하는 것이 바람직하다.
- [32] 상기 백색안료는, 전술한 바와 같이, 도료 조성물 총 100 중량%를 기준으로 10 내지 30 중량%를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 TiO_2 일 수 있다.
- [33] 상기 새깅 방지제는 도료 조성물에 사용되는 통상의 새깅 방지제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 변성 폴리에스테르일 수 있다.
- [34] 본 발명의 비염소화 프라이머 조성물에 포함되는 용제는 도료 조성물에 사용되는 통상의 용제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 방향족 계열의 탄화수소를 사용할 수 있다. 상기 방향족 계열의 탄화수소 용제는 톨루엔, 자일렌, 코코솔 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 도료 조성물에는 상기 용제 성분은 도료 조성물 총량 100중량%를 기준으로 25 내지 60중량% 포함되는 것이 바람직하다. 용제 함량이 25중량% 미만이면 도막 형성시 외관이 불량해지는 결함이 생길 수 있고, 60중량%를 초과하면 도료의 고형분이 낮아질 뿐만 아니라 도료의 점도를 낮추어 안료 침강을 가속시킬 수 있다.
- [35] 본 발명의 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물에는 상기한 성분들 이외에 도료 조성물에 통상적으로 첨가되는 적색안료 등이 더 포함될 수 있다.
- [36] 본 발명의 플라스틱 소재 도료 조성물은, 특별히 한정하지 않으나, 바람직하게는 자동차 범퍼에 사용되는 프라이머 조성물일 수 있다.
- [37]
- [38] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [39]
- [40] **[합성예 1] 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 제조**
- [41] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 먼저 톨루엔 1,024g 과 염소화 폴리올레핀 수지 80g을 투입한 후 100°C까지 승온하여 염소화

폴리올레핀 수지를 완용시켰다. 그 후, 사이클로헥실메타크릴레이트 16g, 이소부틸아크릴레이트 160g, 2-에틸헥실아크릴레이트 80g, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 80g, 메타크릴산 24g, 메틸메타크릴레이트 240g, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 120g, 벤조일퍼옥사이드 16g 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일 적가하였다. 100°C로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 벤조일클로라이드 24.19g을 투입하고, 추가로 4시간 동안 유지한 후 반응을 종료하여 고형분 45.1%, 점도 Z2, 산가 19 mg KOH/g, 수산기가 47 mg KOH/g, 아민가 52 mg KOH/g 인 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 얻었다.

[42]

[43] **[합성예 2] 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 제조**

[44] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 먼저 톨루엔 1,024g 과 염소화 폴리올레핀 수지 160g을 투입한 후 100°C까지 승온하여 염소화 폴리올레핀 수지를 완용시켰다. 그 후, 사이클로헥실메타크릴레이트 16g, 이소부틸아크릴레이트 160g, 2-에틸헥실아크릴레이트 40g, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 80g, 메타크릴산 24g, 메틸메타크릴레이트 200g, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 120g, 벤조일퍼옥사이드 16g 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일 적가하였다. 100°C로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 벤조일클로라이드 24.19g을 투입하고, 추가로 4시간 동안 유지한 후 반응을 종료하여 고형분 45.1%, 점도 Z3+, 산가 19 mg KOH/g, 수산기가 47 mg KOH/g, 아민가 52 mg KOH/g 인 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 얻었다.

[45]

[46] **[합성예 3] 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 제조**

[47] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 먼저 톨루엔 1,056g 과 염소화 폴리올레핀 수지 80g을 투입한 후 100°C까지 승온하여 염소화 폴리올레핀 수지를 완용시켰다. 그 후, 사이클로헥실메타크릴레이트 16g, 이소부틸아크릴레이트 160g, 2-에틸헥실아크릴레이트 80g, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 80g, 메타크릴산 24g, 메틸메타크릴레이트 240g, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 120g, 벤조일퍼옥사이드 16g 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일 적가하였다. 100°C로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 벤조일클로라이드 24.19g을 투입하고, 추가로 4시간 동안 유지한 후 반응을 종료하여 고형분 45.1%, 점도 Z3-, 산가 18 mg KOH/g, 수산기가 45 mg KOH/g, 아민가 50 mg KOH/g 인 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 얻었다.

[48]

[49] **[합성예 4] 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 제조**

[50] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 먼저 톨루엔 980g 과 염소화 폴리올레핀 수지 80g을 투입한 후 100°C까지 승온하여 염소화 폴리올레핀 수지를 완용시켰다. 그 후, 사이클로헥실메타크릴레이트 16g, 이소부틸아크릴레이트 240g, 2-에틸헥실아크릴레이트 80g,

2-하이드록시에틸아크릴레이트 80g, 메타크릴산 24g, 메틸메타크릴레이트 280g, 벤조일퍼옥사이드 16g 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일 적가하였다. 100°C로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없으면 반응을 종료하여 고형분 45.3%, 점도 Z, 산가 20 mg KOH/g, 수산기가 48 mg KOH/g 인 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 얻었다.

[51]

[52] **[합성예 5] 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 제조**

[53] 온도계, 교반장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 먼저 톨루엔 984g 과 염소화 폴리올레핀 수지 80g을 투입한 후 100°C까지 승온하여 염소화 폴리올레핀 수지를 완용시켰다. 그 후, 사이클로헥실메타크릴레이트 16g, 이소부틸아크릴레이트 160g, 2-에틸헥실아크릴레이트 80g, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 80g, 메타크릴산 24g, 메틸메타크릴레이트 240g, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 120g, 벤조일퍼옥사이드 16g 혼합물을 4시간에 걸쳐 균일 적가하였다. 100°C로 2시간 동안 유지한 후, 점도의 변화가 없을 때 반응을 종료하여 고형분 45.3%, 점도 Z1, 산가 20 mg KOH/g, 수산기가 48 mg KOH/g, 아민가 54 mg KOH/g 인 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 얻었다.

[54]

[55] **[실시예 1~3 및 비교예 1~4]**

[56] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~4에서 제조한 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 사용하여 하기 표 1에 나타낸 조성으로 혼합한 후, 최종 점도를 Ford cup#4에 11초로 맞추어 자동차 범퍼프라이머 코팅용 조성물을 제조하였다. 이를 폴리프로필렌 소지 위에 (건조도막두께: 10 내지 12 마이크론) 도장하여 5분 자연건조 후, 별도로 제조한 베이스코트(건조도막두께: 10 내지 20 마이크론)를 도장한 후, 그 위에 별도 제조한 클리어 코트(건조도막두께: 10 내지 20 마이크론)를 도장하여 80°C에서 30분간 핫 에어로 최종도막을 경화시켰다. 최종 도막의 외관 및 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[57] [표1]

(함량: 중량%)

성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
합성예 1	35					4.5	51
합성예 2		35					
합성예 3			35				
합성예 4				35			
합성예 5					35		
분산제	2	2	2	2	2	5	1
백색안료	15	15	15	15	15	25	15
카본블랙	2	2	2	2	2	5	2
부틸아세테이트	44	44	44	44	44	55	31
새깁방지제	2	2	2	2	2	5.5	0
합계	100	100	100	100	100	100	100

[58] 1. 분산제: disperbyk-163, byk社

[59] 2. 백색안료: titanium dioxide r-kb-e

[60] 3. 카본블랙: Conductex 7055 ultra

[61] 4. 용제: n-Butyl acetate, Dow chemical社

[62] 5. 새깁 방지제: setal 82166 ss-64, Nuplex社

[63]

[64] 최종 도막의 외관 및 물성 측정 방법은 다음과 같다.

[65]

[66] 1. 외관

[67] 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 적용하여 최종도막의 CF value 측정(높을수록 유리함).

[68]

[69] 2. 초기 부착성

[70] 최종도막 경화 후 52시간 후 2mm 크로스컷 10 X 10 = 100개 제작 후 스카치 테이프를 사용하여 떼어낸 후 탈락개수를 계산

[71] 우수: 탈락개수 0 ~ 5개

[72] 양호: 탈락개수 6 ~ 10개

[73] 열세: 탈락개수 11 ~ 30개

[74] 불량: 탈락개수 30개 초과

[75]

[76] 3. 제도장 부착성

[77] 최종도막 경화한 뒤 7일 경과 시 프라이머, 베이스, 클리어 제도장 경화하여 52시간 후 2mm 크로스컷 10 X 10 = 100개 제작 후 스카치 테이프를 사용하여 떼어낸

후 탈락계수를 계산

- [78] 우수: 탈락개수 0 ~ 5개
- [79] 양호: 탈락개수 6 ~ 10개
- [80] 열세: 탈락개수 11 ~ 30개
- [81] 불량: 탈락개수 30개 초과

[82]

[83] 4. 내습성

- [84] $50 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $95 \pm 2\%$ 조건 하에 240 hrs 방치한 후 꺼내어 AIR BLOW에 의해 표면의 수분을 제거한 후, 실온에 1시간 건조하여 도막의 표면상태를 조사하며, 즉시 후 2mm 크로스컷 10 X 10 = 100개 제작 후 스카치 테이프를 사용하여 떼어낸 후 탈락계수를 계산

- [85] 우수: 탈락개수 0 ~ 5개
- [86] 양호: 탈락개수 6 ~ 10개
- [87] 열세: 탈락개수 11 ~ 30개
- [88] 불량: 탈락개수 30개 초과

[89]

[90] 5. 내치핑성

- [91] 20°C 에서 3시간 방치 후 50g 칩핑 스톤을 사용하여 5bar의 압력으로 50g의 칩핑 스톤을 밀어내어 도막 표면을 가격
- [92] 우수: 1mm이하 크기의 손상이 10개 이하
- [93] 양호: 1~2mm 이하 크기의 손상이 10개 이하
- [94] 열세: 2~3mm 이하 크기의 손상이 10개 이하
- [95] 불량: 2~3mm 이하 크기의 손상이 10개 이상

[96]

[97] 6. 내수성

- [98] 완성된 도막을 40°C X 7일 침적 후 부착시험 및 변색평가.
- [99] 우수: 부착 1개 이하, 변색 X
- [100] 양호: 부착 5개 이하, 변색 후 회복
- [101] 열세: 부착 5개 이하, 변색
- [102] 불량: 부착 5개 이상

[103]

[104] 7 열저장성

- [105] 제조된 도료를 60°C X 7일 저장 후 25°C 에서 충분히 교반하여 점도 측정 시 초기 점도 대비하여 점도변화가 없으면 Ford cup #4으로 점도 측정

- [106] 우수: 1~3초 상승
- [107] 양호: 4~7초 상승
- [108] 열세: 8 ~ 15초 상승
- [109] 불량: 16초 이상 상승

[110] [표2]

도막물성

항목	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
외관	64	63	64	55	58	50	53
초기 부착성	○	◎	◎	△	△	X	○
제도장 부착성	○	○	◎	X	X	X	○
내습성	◎	◎	◎	X	X	X	○
내치핑성	◎	◎	◎	◎	◎	X	X
내수성	○	◎	◎	△	△	X	○
열 저장성	◎	◎	◎	X	◎	X	○
평가: ◎-우수, ○-양호, △-열세, X-불량							

[111] 상기 표 2에 나타낸 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 자동차 범퍼용 유성도료 도장공법을 사용하여 본 발명의 합성예에서 제조한 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 포함하는 프라이머 코트 조성물과, 3급 아미노기 및 벤조일 클로라이드가 도입되지 않은 비교예 조성물을 비교하였을 때, 본 발명의 조성물은 양호한 도막외관 및 열저장성, 기계적 물성 등을 제공함을 알 수 있었으며, 특히, 부착성과 제도장 부착성등 도막의 부착성과 연관된 물성이 우수함을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하나 이상의 말단 아미노기를 갖는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태인 공중합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 공중합체의 고형분 함량이 수지 총 중량을 기준으로 20 내지 60 중량%이고, 고형분 산가는 2 내지 30 mg KOH/g이며, 중량평균분자량은 5,000 내지 150,000인, 공중합체.
- [청구항 3] 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 공중합체를 제조하는 방법에 있어서,
 a) 염소화 폴리올레핀 수지와 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머를 반응시켜 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성하는 단계; 및
 b) 상기 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지와 클로라이드 화합물을 반응시켜, 클로라이드 화합물이 염으로 도입된 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지를 합성하는 단계를 포함하는 공중합체 제조방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 3급 아미노기는 아마이드기를 포함하지 않는, 공중합체 제조방법.
- [청구항 5] 제3항에 있어서, a) 단계에서 염소화 폴리올레핀 수지 고형분 총 100 중량%를 기준으로 아민가 5 내지 70 mg KOH/g가 되도록 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머를 반응시키고, b) 단계에서 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지 고형분 총 100 중량%를 기준으로 클로라이드 화합물 1 내지 10 중량%를 반응시키는, 공중합체 제조방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서, 말단에 3급 아미노기를 갖는 아크릴 모노머는 아크릴레이트계 모노머 또는 메타크릴레이트계 모노머인, 공중합체 제조방법.
- [청구항 7] 제3항에 있어서, 클로라이드 화합물은 분자량 500 이하의 지방족계 클로라이드 화합물 또는 방향족계 클로라이드 화합물인, 공중합체 제조방법.
- [청구항 8] 하나 이상의 말단 아미노기를 갖는 아크릴 변성 염소화 폴리올레핀 수지의 염 형태인 공중합체를 포함하는 플라스틱 소재용 프라이머 도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/006736**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 222/38(2006.01)i, C08F 214/02(2006.01)i, C08L 33/26(2006.01)i, C09D 133/26(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)

C08F 222/38; C08L 23/12; C08L 23/06; C09D 151/06; C08L 67/00; C08F 285/00; C08F 8/00; C09D 133/08; C09D 123/26; C08F 10/00; B32B 27/36; C08F 214/02; C08L 33/26; C09D 133/26

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: chlorinated polyolefin, dimethylaminoethylacrylate, benzoyl chloride, paint composition, primer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006-0235152 A1 (REDDING, P. L.) 19 October 2006 See paragraphs [0002], [0012]-[0014].	1-8
Y	KR 10-2006-0079102 A (HAE DONG CHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2006 See paragraph [0002]; example 5; claims 1-3 .	1-8
A	JP 2002-309161 A (TOYO KASEI KOGYO CO., LTD.) 23 October 2002 See the entire document.	1-8
A	KR 10-2005-0030199 A (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) 29 March 2005 See the entire document.	1-8
A	KR 10-1009660 B1 (DAERYUNG ENTERPRISE CO., LTD. et al.) 19 January 2011 See the entire document.	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

29 AUGUST 2016 (29.08.2016)

Date of mailing of the international search report

29 AUGUST 2016 (29.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/006736

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2006-0235152 A1	19/10/2006	AU 2003-261432 A1	25/02/2004
		CA 2495421 A1	19/02/2004
		EP 1546102 A1	29/06/2005
		EP 1546102 B1	02/12/2009
		US 2004-0127605 A1	01/07/2004
		US 7064167 B2	20/06/2006
		WO 2004-014858 A1	19/02/2004
KR 10-2006-0079102 A	05/07/2006	CN 101094874 A	26/12/2007
		EP 1841800 A1	10/10/2007
		JP 2008-527071 A	24/07/2008
		KR 10-0709740 B1	19/04/2007
		US 2008-0119614 A1	22/05/2008
		US 7968654 B2	28/06/2011
		WO 2006-071084 A1	06/07/2006
JP 2002-309161 A	23/10/2002	EP 1394195 A1	03/03/2004
		EP 1394195 A4	27/04/2005
		EP 1394195 B1	19/05/2010
		JP 4848592 B2	28/12/2011
		US 2004-0147684 A1	29/07/2004
		US 6861471 B2	01/03/2005
		WO 2002-083772 A1	24/10/2002
KR 10-2005-0030199 A	29/03/2005	CN 100378134 C	02/04/2008
		CN 1697846 A	16/11/2005
		EP 1595898 A1	16/11/2005
		EP 1595898 A4	04/04/2007
		JP 4225318 B2	18/02/2009
		US 2005-0256272 A1	17/11/2005
		US 7300977 B2	27/11/2007
KR 10-1009660 B1	19/01/2011	WO 2004-074337 A1	02/09/2004
		NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 222/38(2006.01)I, C08F 214/02(2006.01)I, C08L 33/26(2006.01)I, C09D 133/26(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 222/38; C08L 23/12; C08L 23/06; C09D 151/06; C08L 67/00; C08F 285/00; C08F 8/00; C09D 133/08; C09D 123/26; C08F 10/00; B32B 27/36; C08F 214/02; C08L 33/26; C09D 133/26

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: 염소화 폴리올레핀, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 벤조일 클로라이드, 도료 조성물, 프라이머

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2006-0235152 A1 (REDDING, P. L.) 2006.10.19 단락 [0002], [0012]-[0014] 참조.	1-8
Y	KR 10-2006-0079102 A (해동화학(주)) 2006.07.05 단락 [0002]; 실시예 5; 청구항 1-3 참조.	1-8
A	JP 2002-309161 A (TOYO KASEI KOGYO CO., LTD.) 2002.10.23 전문 참조.	1-8
A	KR 10-2005-0030199 A (후지쿠라 가세이 가부시키키가이샤) 2005.03.29 전문 참조.	1-8
A	KR 10-1009660 B1 (대륙기업 주식회사 등) 2011.01.19 전문 참조.	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

“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

2016년 08월 29일 (29.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 29일 (29.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2006-0235152 A1	2006/10/19	AU 2003-261432 A1 CA 2495421 A1 EP 1546102 A1 EP 1546102 B1 US 2004-0127605 A1 US 7064167 B2 WO 2004-014858 A1	2004/02/25 2004/02/19 2005/06/29 2009/12/02 2004/07/01 2006/06/20 2004/02/19
KR 10-2006-0079102 A	2006/07/05	CN 101094874 A EP 1841800 A1 JP 2008-527071 A KR 10-0709740 B1 US 2008-0119614 A1 US 7968654 B2 WO 2006-071084 A1	2007/12/26 2007/10/10 2008/07/24 2007/04/19 2008/05/22 2011/06/28 2006/07/06
JP 2002-309161 A	2002/10/23	EP 1394195 A1 EP 1394195 A4 EP 1394195 B1 JP 4848592 B2 US 2004-0147684 A1 US 6861471 B2 WO 2002-083772 A1	2004/03/03 2005/04/27 2010/05/19 2011/12/28 2004/07/29 2005/03/01 2002/10/24
KR 10-2005-0030199 A	2005/03/29	CN 100378134 C CN 1697846 A EP 1595898 A1 EP 1595898 A4 JP 4225318 B2 US 2005-0256272 A1 US 7300977 B2 WO 2004-074337 A1	2008/04/02 2005/11/16 2005/11/16 2007/04/04 2009/02/18 2005/11/17 2007/11/27 2004/09/02
KR 10-1009660 B1	2011/01/19	없음	