

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 2월 14일 (14.02.2019)



(10) 국제공개번호

WO 2019/031844 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 5/44 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/009032

(22) 국제출원일:

2018년 8월 8일 (08.08.2018)

공개:

(25) 출원언어:

한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0100363 2017년 8월 8일 (08.08.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김태호 (KIM, Tae Ho); 16810 경기도 용인시 수지구 신봉1로71번길 25, 305동 1302호, Gyeonggi-do (KR). 최수정 (CHOI, Su Jeong); 26485 강원도 원주시 남원로 496, 103동 1204호, Gangwon-do (KR). 박지호 (PARK, Ji Ho); 13943 경기도 안양시 동안구 안양판교로 42, 102동 2206호, Gyeonggi-do (KR). 유선옥 (YOO, Sun Ok); 16674 경기도 수원시 영통구 매영로 174-4, 106동 405호, 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,

(54) Title: CATIONIC URETHANE CURING AGENT AND ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양이온성 우레탄 경화제 및 이를 포함하는 전착 도료 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a cationic urethane curing agent and an electrodeposition paint composition comprising the same. The cationic urethane curing agent of the present invention is obtained by neutralizing, with an acid neutralizer, the reaction product of an isocyanate compound and a tertiary amine compound having a hydroxyl group, and can smoothly provide a functional group (isocyanate group) capable of participating in the curing of an electrodeposition paint composition, thereby enabling a film to be stably cured even at a relatively low temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 양이온성 우레탄 경화제 및 이를 포함하는 전착 도료 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는 히드록시기를 갖는 3급 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응 생성물을 산 중화제로 중화시켜 얻어진 것으로서, 전착 도료 조성물의 경화에 참여할 수 있는 작용기(이소시아네이트기)를 원활히 제공할 수 있어 비교적 저온에서도 안정적으로 도막의 경화가 이루어지도록 할 수 있다.



WO 2019/031844 A1

명세서

발명의 명칭: 양이온성 우레탄 경화제 및 이를 포함하는 전착 도료 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 양이온성을 갖는 우레탄 경화제 및 이를 포함하는 전착 도료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차 생산공장에서 전착 도장 시 대부분의 에너지는 도장된 전착 도료를 경화시키는 오븐에서 소비된다. 이때, 오븐 설비 공간과 경화효율은 한정되어 있는데 반해 자동차의 차체는 점차 커지고 있어 경화 취약부가 발생하는 문제점이 대두되고 있다. 즉, 자동차의 차체가 커지면서 두꺼워지는 것으로 인해 차체 위에 도장된 전착 도료가 경화에 필요한 온도에 도달하기까지 걸리는 시간, 즉, PMT(Peak Metal Temperature)이 길어져 기존 경화 시스템에서의 경화 효율이 떨어진다.
- [3] 이에 따라 경화에 소비되는 에너지 절감과 한정된 오븐 설비 공간 안에서 큰 차체의 경화성을 확보하기 위해, 자동차 업계에서는 보다 낮은 온도에서 경화가 이루어질 수 있는 전착 도료의 개발이 요구되고 있다.
- [4] 이러한 요구에 따라 전착 도료에 포함되는 경화 촉진제 또는 경화제의 함량을 증가시키는 방향으로 대응하는 움직임이 있었다. 그러나 경화 촉진제의 함량을 증가시키는 경우에는 도막의 외관(광택 및 조도)이 저하되고, 경화제의 함량을 증가시키는 경우에는 주제의 함량 저하로 인해 내부도장성, 내식성 등이 저하되는 문제점이 발생하였다.
- [5] 이외에도 해리 온도가 낮은 알코올, 페놀, 옥심, 락탐 등의 차단제가 결합된 경화제를 사용하여 전착 도료의 경화성을 확보하고자 하는 시도가 이루어진 바 있다. 특히, 차단제로 옥심이 결합된 경화제는 경화성이 향상된다는 사례가 다수 보고되고 있다. 그러나 옥심은 해리 온도가 매우 낮아 경화제로 사용되는 방향족 이소시아네이트와의 조합 시에는 전착 수지의 안정성을 매우 떨어뜨려 지방족 이소시아네이트에만 한정적으로 사용할 수 있었다.
- [6] 이에 따라 도막의 물성을 저하시키지 않으면서 비교적 저온에서도 경화성을 확보할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 비교적 저온에서도 전착 도료 조성물의 경화성을 확보시킬 수 있는 양이온성 우레탄 경화제를 제공한다.
- [8] 또한 본 발명은 물성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 전착 도료 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은, 히드록시기를 갖는 3급 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응물을 산 중화제로 중화시켜 얻어진 것인 양이온성 우레탄 경화제를 제공한다.
- [10] 또한 본 발명은, 전착 수지부, 안료부, 상기 양이온성 우레탄 경화제를 포함하는 경화 첨가제부, 및 용매부를 포함하는 전착 도료 조성물을 제공한다.

발명의 효과

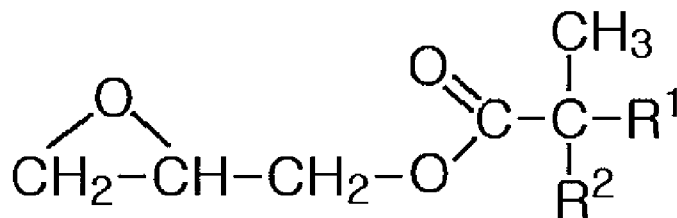
- [11] 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는 전착 도료 조성물의 경화에 참여할 수 있는 작용기(이소시아네이트기)를 원활히 제공할 수 있어 비교적 저온(예를 들어, 150 °C 이하)에서도 안정적으로 도막의 경화가 이루어지도록 할 수 있다. 또한 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는 단분자이면서 양이온성으로 인해 전착 도료 조성물에 적용 시 전착 도료 조성물의 전기전도도를 증가시켜 전착 도료 조성물의 내부도장성을 높일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [12] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [13]
- [14] 1. 양이온성 우레탄 경화제
- [15] 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는 히드록시기를 갖는 3급 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물을 1차적으로 반응시켜 얻어진 반응물을 2차적으로 산 중화제로 중화시켜 얻어진 것으로, 각 반응에 사용되는 성분에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [16] 상기 반응물을 얻기 위해 사용되는 3급 아민 화합물은 히드록시기(OH)가 결합된 것으로, 양이온성 우레탄 경화제에 수용성, 양이온성 등의 성질을 부여하며 양이온성 우레탄 경화제의 경화반응성을 차단하는 역할을 한다. 구체적으로 3급 아민 화합물에 결합된 히드록시기가 이소시아네이트 화합물에 결합된 이소시아네이트기(NCO)와 우레탄 결합을 형성하여 이소시아네이트기의 반응성을 차단함으로써 양이온성 우레탄 경화제의 경화반응성을 차단하는 것이다.
- [17] 이러한 3급 아민 화합물로는 2-디메틸아미노에탄올, 1-디메틸아미노-2-프로판올, 3-디메틸아미노-1-프로판올, 2-디에틸아미노에탄올, 4-디메틸아미노-1-부탄올, 2-디메틸아미노-2-메틸프로판올, 및 4-디메틸아미노-1-부탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [18] 또한 3급 아민 화합물로는 1급 아민 화합물, 2급 아민 화합물, 또는 이들의 혼합물을 모노에폭사이드(monoepoxide)와 반응시켜 얻어진 화합물이 사용될 수 있다. 상기 1급 아민 화합물 및 2급 아민 화합물은 활성수소가 존재하여 후술되는 이소시아네이트 화합물과 원하지 않는 부반응이 유발될 수 있기

때문에, 이들을 직접적으로 사용하기 보다 모노에폭사이드와 반응시켜 얻어진 화합물을 사용할 수 있다.

- [19] 상기 1급 아민 화합물과 상기 모노에폭사이드의 반응 시 반응비율은 1:2.0 내지 2.5의 당량비일 수 있고, 구체적으로는 1:2.01 내지 2.1의 당량비일 수 있다. 또한 상기 2급 아민 화합물과 상기 모노에폭사이드의 반응 시 반응비율은 1:1.0 내지 1.5의 당량비일 수 있고, 구체적으로는 1:1.01 내지 1.1의 당량비일 수 있다.
- [20] 상기 1급 아민 화합물로는 에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 아미노-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 2-아미노-3-메틸-1-부탄올, 및 5-아미노-1-펜탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [21] 상기 2급 아민 화합물로는 2-메틸아미노에탄올, 2-에틸아미노에탄올, 3-메틸아미노-1-프로판올, 및 2-이소프로필아미노에탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [22] 상기 모노에폭사이드로는 1가산의 글리시딜 에스테르, 글리시딜 에테르, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 모노에폭사이드로는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아세테이트, 글리시딜 부티레이트, 글리시딜 팔미테이트, 글리시딜 라우레이트, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 및 P-(3급부틸)페닐 글리시딜 에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용되거나 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 사용될 수 있다.
- [23] [화학식 1]
- [24]



- [25] 상기 화합식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.
- [26] 상기 반응물을 얻기 위해 사용되는 이소시아네이트 화합물은 경화반응에 참여하는 이소시아네이트기를 제공하는 역할을 한다.
- [27] 이러한 이소시아네이트 화합물로는 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트)(MDI), 4-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 폴리머릭 메틸렌디페닐 디이소시아네이트(폴리머릭 MDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 크실릴렌디이소시아네이트(XDI), 2,4,6-트리아소프로필페닐디이소시아네이트(TIDI), 디페닐에테르디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트(MDI), 테트라메틸크실렌디이소시아네이트(TMXDI),

2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트(TMHDl), 및
2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트(TMDl)로 이루어진 군에서 선택된
1종 이상이 사용될 수 있다.

- [28] 상기 이소시아네이트 화합물과 상기 3급 아민 화합물의 반응 시
반응비율(이소시아네이트기:히드록시기)은 1:1.0 내지 1.1의 당량비일 수 있고,
구체적으로는 1:1.01 내지 1.05의 당량비일 수 있다.
- [29] 이와 같은 3급 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응을 통해 얻어진
반응 생성물은 산 중화제와의 중화반응(구체적으로 3급 아민 화합물에서 유래된
아민기의 중화)을 거쳐 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제가 얻어지게 된다.
- [30] 상기 산 중화제로 중화되지 않은 반응 생성물을 전착 도료 조성물의 경화제
성분으로 사용할 경우, 전착 도료 조성물 내에서 경화제 성분의 적절한 혼합이
이루어지지 않고 침전될 수 있다. 그러나 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는
상기 반응 생성물을 상기 산 중화제로 중화시켜 얻어진 것이기 때문에 전착 도료
조성물의 경화제 성분으로 사용할 경우 침전되지 않으면서 혼합이 잘 이루어질
수 있다. 상기 반응 생성물을 중화시키기 위한 산 중화제로는 초산, 젯산, 개미산,
술포산, 및 메탄술포산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [31] 상기 반응 생성물과 상기 산 중화제의 중화율은 하기 수학식 1로 정의될 수
있다. 이때, 하기 수학식 1에 의해 얻어진 중화율은 5 내지 150 %일 수 있고,
구체적으로는 70 내지 120 %일 수 있다. 상기 중화율이 5 % 미만일 경우에는
수분산성이 저하될 수 있고, 150 %를 초과할 경우에는 산 함량이 많아져 전착
도료 조성물의 pH를 낮춤에 따라 도막 재용해 등과 같은 외관 불량이 초래될 수
있다.
- [32] [수학식 1]
- [33] $(\text{산 중화제의 산 당량} / \text{반응물의 아민 당량}) \times 100$
- [34] 이러한 중화반응을 거쳐 얻어진 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는
경화반응에 참여할 수 있는 이소시아네이트기가 증가된 상태이며, 따라서 이를
전착 도료 조성물에 사용할 경우 보다 낮은 온도에서도 안정적인 경화성을
확보할 수 있다. 뿐만 아니라, 도막의 가교밀도를 높여 내식성 등의 물성이
우수한 도막을 형성시키는데 기여할 수 있다. 또한 중화반응에 의해 3급 아민
화합물은 양이온성을 띠게 되고, 이로 인해 수용성의 성질도 갖게 되며, 이는 본
발명의 양이온성 우레탄 경화제를 전착 도료 조성물에 사용할 경우 전착 도료
조성물의 전기전도도가 상승되어 내부도장성도 높일 수 있다.
- [35] 이와 같은 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제는 전착 도료 조성물에 사용할
경우, 반응성이 차단되어 있던 이소시아네이트기가 일정 온도 이상에서
해리되어 전착 수지부 내에 존재하던 경화제와 함께 경화반응에 참여하게 된다.
구체적으로, 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제를 포함하는 전착 도료 조성물을
설명하면 다음과 같다.

[36]

- [37] 2. 전착 도료 조성물
- [38] 본 발명의 전착 도료 조성물은 전착 수지부, 안료부, 경화 첨가제부, 및 용매부를 포함한다.
- [39] 본 발명의 전착 도료 조성물에 포함되는 전착 수지부는 도막에 주요 물성(부착성, 내식성 등)을 부여하는 역할을 한다. 이러한 전착 수지부는 도막을 형성하기 위한 전착 수지, 경화를 위한 경화제, 보조 물성 조절을 위한 제1 용매, 및 기타 첨가제 등을 포함할 수 있다.
- [40] 상기 전착 수지로는 전착 도료 조성물 제조 시 통상적으로 사용되는 수지를 사용할 수 있다. 구체적으로 전착 수지로는 에폭시 당량이 180 내지 2,000인 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 상기 에폭시 수지로는 폴리페놀의 폴리글리시딜 에테르 또는 비스페놀 A와 같은 아로마틱 폴리올의 폴리글리시딜 에테르 등을 들 수 있다.
- [41] 상기 경화제로는 통상적으로 사용되는 우레탄 경화제를 사용할 수 있다.
- [42] 상기 제1 용매로는 통상적으로 사용되는 탈이온수, 방향족계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매 등을 사용할 수 있다.
- [43] 상기 기타 첨가제로는 통상적으로 사용되는 유분개선제, 소포제 등을 사용할 수 있다.
- [44] 이러한 전착 수지부는 전착 도료 조성물 100 중량부를 기준으로 40 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 전착 수지부의 함량이 40 중량부 미만일 경우에는 도막의 물성이 저하될 수 있고, 50 중량부를 초과할 경우에는 저점도화로 인해 도장성이 저하될 수 있다.
- [45] 본 발명의 전착 도료 조성물에 포함되는 안료부는 도막의 기계적 강도를 높이거나 도막에 색상을 부여하는 역할을 한다. 이러한 안료부는 유무기 안료, 분산 수지, 촉매, 안정화를 위한 산 성분, 및 점도조절을 위한 제2 용매를 포함할 수 있다.
- [46] 상기 유무기 안료로는 통상적으로 사용되는 유무기 안료(예를 들어, 이산화티탄, 카본블랙, 실리케이트 등)를 사용할 수 있다.
- [47] 상기 분산 수지로는 통상적으로 사용되는 안료 분산용 수지를 사용할 수 있다.
- [48] 상기 촉매로는 통상적으로 사용되는 주석계 촉매를 사용할 수 있다.
- [49] 상기 산 성분으로는 통상적으로 사용되는 산 성분(예를 들어, 아세트산 등)을 사용할 수 있다.
- [50] 상기 제2 용매로는 통상적으로 사용되는 탈이온수, 방향족계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매 등을 사용할 수 있다.
- [51] 이러한 안료부는 전착 도료 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 안료부의 함량이 5 중량부 미만일 경우에는 도막의 기계적 강도가 저하되거나 요구되는 색상을 도막에 부여하기 어려울 수 있고, 10 중량부를 초과할 경우에는 경제성 및 도장성이 저하될 수 있다.
- [52] 본 발명의 전착 도료 조성물에 포함되는 경화 첨가제부는 전착 수지부의

경화반응을 유도하는 역할을 한다. 이러한 경화 첨가제부는 양이온성 우레탄 경화제, 및 분산/점도 조절을 위한 제3 용매를 포함한다.

[53] 상기 양이온성 우레탄 경화제에 대한 설명은 상기 '1. 양이온성 우레탄 경화제'항목에서 설명한 바와 동일하므로 생략하기로 한다.

[54] 상기 제3 용매로는 통상적으로 사용되는 탈이온수, 방향족계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매 등을 사용할 수 있다.

[55] 이러한 경화 첨가제부는 전착 도료 조성물 100 중량부를 기준으로 1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다. 상기 경화 첨가제부의 함량이 1 중량부 미만일 경우에는 도막의 미경화가 유발될 수 있고, 5 중량부를 초과할 경우에는 과경화로 인해 도막의 물성이 저하될 수 있다.

[56] 본 발명의 전착 도료 조성물에 포함되는 용매부는 전착 도료 조성물의 분산성 및 점도를 조절하는 역할을 한다. 이러한 용매부는 통상적으로 사용되는 제4 용매를 포함하는 것으로, 상기 제4 용매로는 탈이온수, 방향족계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매 등을 사용할 수 있다.

[57] 이러한 용매부는 전착 도료 조성물 100 중량부를 기준으로 40 내지 50 중량부로 포함될 수 있다. 상기 용매부의 함량이 40 중량부 미만일 경우에는 저점도화로 인해 도장성이 저하될 수 있고, 50 중량부를 초과할 경우에는 도막의 물성이 저하되거나 경화에 장시간이 소비될 수 있다.

[58] 이와 같은 본 발명의 전착 도료 조성물은 고형분의 함량이 중량기준으로 15 내지 25 %일 수 있다.

[59] 본 발명의 전착 도료 조성물은 통상적인 전착 도장 방법을 통해 도장될 수 있다. 구체적으로 전착 도료 조성물을 음극 기재와 양극 기재에 각각 접촉시킨 후 수 V 내지 수백 V에 이르는 직류전압을 인가하여 전착 도장을 수행할 수 있다. 상기 전착 도장 후에는 수세 공정과 경화공정을 거쳐 경화된 도막을 형성할 수 있다.

[60]

[61] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[62]

[63] [경화 첨가제부의 제조]

[64] 제조예 1

[65] 에탄올아민 70.4 g을 반응기에 투입하고 60 °C로 승온시킨 후 글리시딜 에스테르(Shell사, Cardura E-10P) 473.2 g을 1-2시간 동안 천천히 적가하였다. 적가를 완료한 후 질소 분위기 하에서 반응기의 온도를 80 °C로 승온시키고 4-8시간 동안 반응을 유지시킨 후 적정을 통하여 잔류 에폭시기의 유무를 확인하였다.

[66] 잔류 에폭시기가 없는 것으로 확인되면 메틸 이소부틸 케톤 34.7 g을 추가한 후 온도를 80 내지 90 °C로 유지시키면서 폴리머릭 메틸렌디페닐

다이소시아네이트(다우케미컬, PAPI2940) 156.4 g을 2시간에 걸쳐 적가하였다. 적가를 완료한 후 질소 분위기 하에서 90 °C에서 90분 이상 방치하여 NCO-가 전혀 남아있지 않도록 하여 반응 생성물을 제조하였다.

- [67] 잔류 NCO-가 없는 것으로 확인되면 온도를 60 °C까지 냉각한 후 상기에서 제조된 반응 생성물에 초산(99.5%) 55.5 g을 추가하고 30분 동안 교반시킨 후 부틸셀로솔브 87.5 g을 추가하여 희석하고 탈이온수 122.3 g을 추가하여 수용화하는 과정을 거쳐 경화 첨가제부 1을 제조하였다(중화율: 80 %).

[68]

[69] 제조예 2

- [70] 에탄올아민과 글리시딜 에스테르의 반응비율 (1:2.0)에 따라 사용된 원료량이 조절된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 2를 제조하였다(중화율: 80 %).

[71]

[72] 제조예 3

- [73] 에탄올아민과 글리시딜 에스테르의 반응비율 (1:2.5)에 따라 사용된 원료량이 조절된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 2를 제조하였다(중화율: 80 %).

[74]

[75] 제조예 4

- [76] 에탄올아민과 글리시딜 에스테르의 반응비율 (1:2.7)에 따라 사용된 원료량이 조절된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 2를 제조하였다(중화율: 80 %).

[77]

[78] 제조예 5

- [79] 에탄올아민 대신에 2-메틸아미노에탄올을 사용한 것과, 2-메틸아미노에탄올과 글리시딜 에스테르의 반응비율이 1:0.8인 점을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 5를 제조하였다(중화율: 80 %).

[80]

[81] 제조예 6

- [82] 2-메틸아미노에탄올과 글리시딜 에스테르의 반응비율 (1:1.0)에 따라 사용된 원료량이 조절된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 6을 제조하였다(중화율: 80 %).

[83]

[84] 제조예 7

- [85] 2-메틸아미노에탄올과 글리시딜 에스테르의 반응비율 (1:1.5)에 따라 사용된 원료량이 조절된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 7을 제조하였다(중화율: 80 %).

[86]

[87] 제조예 8

[88] 2-메틸아미노에탄올과 글리시딜 에스테르의 반응비율 (1:1.7)에 따라 사용된 원료량이 조절된 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 7을 제조하였다(중화율: 80 %).

[89]

[90] 제조예 9

[91] 에탄올아민과 글리시딜 에스테르를 반응시킨 것 대신에 2-디메틸아미노에탄올을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 거쳐 경화 첨가제부 3을 제조하였다(중화율: 80 %).

[92] [표1]

구분		제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9
당량비	아민 : 글리시딜 에스테르	1 : 1.8	1 : 2.0	1 : 2.5	1 : 2.7	1 : 0.8	1 : 1.0	1 : 1.5	1 : 1.7	-
성분 (g)	에탄올아민	70.4	62.7	55.8	52.6	-	-	-	-	-
	2-메틸아미노에탄올	-	-	-	-	133.7	116	95.1	87.8	-
	2-디메틸아미노에탄올	-	-	-	-	-	-	-	-	229.8
	글리시딜 에스테르	473.2	498	520.4	530.5	324.9	374.5	433.2	453.5	-
	메틸 이소부틸 케톤	34.7	36.8	36.8	37.2	29.7	36.8	33.7	34.6	30.3
	폴리머릭 메틸렌디페닐디이소시아네이트	156.4	139.3	123.8	116.9	241.4	209.4	171.7	158.6	346.1
	초산(99.5%)	55.5	49.3	44	41.5	85.8	74.2	61	56	124.1
	부틸셀로솔브	87.5	86.7	87.5	87.5	87.5	86.7	87.5	87.5	71.3
	탈이온수	122.3	127.2	131.7	133.8	97	102.4	117.8	122	198.4
	합계	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

[93] [안료부 제조] 안료부 제조예

[94] 안료용 분산수지(KCC사, 양이온 안료 분산 수지) 227.3 g을 반응기에 투입하고, 초산(50%) 3.0 g, 카본블랙 3.0 g, 디부틸틴 옥사이드 49.6 g, 이산화티탄(케머러스사, R900) 226.5 g, 알루미늄 실리케이트(BASF사, Sationtone 5HB) 95.9 g을 교반하면서 순차적으로 첨가하였다. 다음, 점도를 조절하기 위해 탈이온수 150.0 g을 1차적으로 첨가하여 균일화되도록 교반한 후 탈이온수 244.7 g을 2차적으로 첨가하여 희석하였다. 다음, SL-703(BYK사) 분산기로 헤그만 번호 8+가 될 때까지 분산시켰다.

[95]

[96] [전착 수지부 제조] 전착 수지부 제조예

[97] 디글리시딜 에테르(국도화학, 에폰 828) 140.2 g, 비스페놀 A 59.7 g 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 9.8 g을 반응기에 투입하고, 질소 분위기 하에 140 °C로 가열한 후 벤질디메틸아민 0.7 g을 첨가하였다. 다음, 반응 혼합물을 약 185 °C로 자연 발열시킨 후 환류시키고, 존재하는 물을 공비 제거한 후 20-40분 동안

방치하였다. 상기 반응 혼합물의 에폭시 당량이 900-950에 도달하면 충분히 교반시키면서 우레탄 경화제를 첨가하고 30분 동안 교반시키면서 온도가 100-110 °C가 될 때까지 냉각하였다. 그 다음, 73% 메틸이소부틸케톤 용액(에어프로덕츠사, KT22) 14.9 g과 디에탄올아민 16.8 g을 첨가하면서 반응 혼합물을 발열시킨 후 온도를 120 °C로 유지시켰다. 다음, 반응 혼합물에 진공을 걸어 고형분이 중량기준으로 96 %가 될 때까지 진공회수하여 용매를 제거(-41 g)한 후 70% 메탄 설폰익 에시드(BASF사) 12.4 g과 탈이온수 332.6 g을 첨가하여 분산시켰다. 그 다음, 분산액에 탈이온수 280 g을 서서히 첨가하여 희석시켜 고형분이 중량기준으로 36 %인 전착 수지부를 제조하였다.

[98] 이때, 우레탄 경화제는 다음과 같이 제조된 것을 사용하였다.

[99] 폴리머릭 메틸렌디페닐 디이소시아네이트(다우케미컬, PAPI2940) 382.6 g, 메틸 이소부틸 케톤 199.9 g, 및 디부틸주석 디라우레이트 0.1 g을 반응기에 투입하고, 질소 분위기 하에서 30 °C로 가열하였다. 다음, 온도를 60-65 °C로 유지하면서 2-(2-부톡시에톡시)에탄올 398 g을 서서히 첨가하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 65 °C에서 90분 동안 방치하였다. 다음, 트리메틸올 프로판 19.4 g을 첨가하고 110 °C로 가열한 후 이 온도에서 3시간 동안 방치하고 적외선 분석에 의해 미반응 NCO-가 전혀 남아있지 않을 때까지 계속 110 °C로 방치하는 과정을 거쳐 우레탄 경화제를 제조하였다.

[100]

[101] [전착 도료 조성물의 제조]

[102] 제조예 10 내지 19

[103] 하기 표 2의 조성으로 각 성분을 혼합하여 전착 도료 조성물을 제조하였다.

[104] 1급 아민과 글리시딜 에스테르의 반응 비율이 1:1.8인 제조예 1은 미반응하고 잔여하는 아민과 제조예 1 내 -NH기와 우레아 반응이 진행되어 겔화가 초래된다 (제조예 10). 또한 2급 아민과 글리시딜 에스테르의 반응 비율이 1:0.8인 제조예 5는 미반응하고 잔여하는 아민과 제조예 5 내 -OH기와 우레탄 반응이 진행되어 겔화가 초래된다 (제조예 14).

[105] [표2]

성분	제조 예 10	제조 예 11	제조 예 12	제조 예 13	제조 예 14	제조 예 15	제조 예 16	제조 예 17	제조 예 18	제조 예 19
안료부 제조예	-	209	209	209	-	209	209	-	209	209
전착 수지부 제조예	-	1,294	1,294	1,294	-	1,294	1,294	-	1,294	1,377
용매부 (탈이온수)	-	1,455	1,455	1,455	-	1,455	1,455	-	1,455	1,414
경화 첨가 제부	제조 예 1	GEL	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조 예 2	-	42	-	-	-	-	-	-	-
	제조 예 3	-	-	42	-	-	-	-	-	-
	제조 예 4	-	-	-	42	-	-	-	-	-
	제조 예 5	-	-	-	-	GEL	-	-	-	-
	제조 예 6	-	-	-	-	-	42	-	-	-
	제조 예 7	-	-	-	-	-	-	42	-	-
	제조 예 8	-	-	-	-	-	-	-	42	-
	제조 예 9	-	-	-	-	-	-	-	-	42
합계(g)	-	3,000	3,000	3,000	-	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000

[106] [실험예 1]

[107] 28 °C 조건에서 제조예 11-13, 15-19 각각의 전착 도료 조성물에 180초 동안 일정한 전압을 인가하여 전착 도장을 실시하였다. 이때, 전착 도장 시편으로는 인산아연으로 전처리된 강판을 사용하였다. 다음, 전착 도장된 시편을 150-160 °C의 오븐에 투입하고 25분 동안 경화시켜 도막을 형성하였다. 이후, 물성을 다음과 같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[108] 1. 내부침투성(cm): 10 × 30 cm 시편 두 장 사이의 양끝에 PVC 막대를 대어 투명 테이프로 고정시키고, 전착 도료 조성물에 시편 25 cm를 담그고 상술한 과정으로 전착 도장을 실시한 후 앞 시편의 뒷면에 도장된 높이를 측정함.

[109] 2. 조도값(Ra): 테일러-홉슨(Taylor-Hobson)사의 surtronic3+를 이용하여 도막의

표면조도를 측정함.

[110] 3. 기계적 물성(mm): 도장된 시편에 반경 1.5 cm의 구를 이용하여 압력을 가한 후 도막이 벗겨지거나 깨지는 시점에서 시편의 패인 깊이를 측정함.

[111] 4. 경화성: 1 kg의 하중을 가하면서 MIBK(Methyl isobutyl ketone)를 침지시킨 천을 10회 왕복하여 도막의 표면 변화, 또는 전착 도료 조성물이 천에 묻어나는지 여부를 확인함.

[112] ×: 전착 도료 조성물이 천에 많이 묻어남

[113] △: 전착 도료 조성물이 천에 약하게 묻어남

[114] ○: 전착 도료 조성물이 천에 묻어나지 않으나 도막의 표면 변화가 있음

[115] ◎: 전착 도료 조성물이 천에 묻어나지 않으며, 도막의 표면 변화가 없음

[116] 5. 내식성(mm): 염수분무시험(Salt-fog) 기기를 이용하여 도장된 시편을 1,000시간 동안 시험한 후 투명테이프를 박리(peel-off) 테스트를 진행하여 도막박리 거리를 측정함.

[117] [표3]

구분		제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 15	제조예 16	제조예 17	제조예 18	제조예 19
도막두께(μm)		17	17.6	19.8	17	17.2	19.2	17	17
내부침투성(cm)		24.5	24	20.2	24.3	23.5	20.2	24.8	22.8
조도값(Ra)		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18
기계적 물성(mm)		8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
경화성	경화온도150℃	○	○	○	○	○	○	○	×
	경화온도160℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
내식성(mm)		1.1	1.1	1.1	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2

[118] 상기 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 제조예 13은 도막의 두께, 내부침투성은 제조예 11, 12 대비 불량한 것을 확인하였다. 제조예 13의 경우, 에탄올아민과 글리시딜 에스테르가 1:2.7의 당량비로 제조된 경화 첨가제부(제조예 4)를 사용하여 제조된 전착 도료 조성물로서, 에탄올아민과 반응 후 잔여하는 글리시딜 에스테르로 인해 도막 두께가 상승하고 이에 따라 내부 침투성이 불량해지는 것으로 확인되었다. 따라서, 1급 아민과 글리시딜 에스테르의 반응 비율이 1:2.0-2.5인 것이 바람직함을 확인할 수 있었다.

[119] 또한, 제조예 15, 16과 제조예 17을 통해 2급 아민과 글리시딜 에스테르의 반응 비율은 1:1.0-1.5인 것이 바람직함을 확인할 수 있었다. 제조예 17에 사용된 경화 첨가제부(제조예 8)은 2-메틸아미노에탄올과 글리시딜 에스테르가 1:1.7의 비율로 반응하여 생성된 것으로서, 2-메틸아미노에탄올과 반응 후 잔여하는

글리시딜 에스테르로 인해 두막 두께가 상승하고 이에 따라 내부침투성이 불량해지는 것으로 확인되었다.

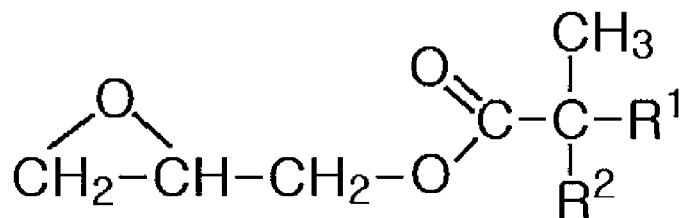
[120] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 양이온성 우레탄 경화제(경화 첨가제부)를 포함하지 않은 제조예 19의 경우는 150°C에서 경화되지 않음이 확인되었다.

[121] 결과적으로, 본 발명의 양이온성 우레탄 경화제가 첨가된 전착 도료 조성물로 전착 도장을 실시함에 따라 비교적 저온에서도 경화성이 확보되면서 전착 도료 조성물의 내부도장성이 우수하고 내식성 및 강도 등이 우수한 도막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[122]

청구범위

- [청구항 1] 히드록시기를 갖는 3급 아민 화합물과 이소시아네이트 화합물의 반응 생성물을 산 중화제로 중화시켜 얻어진 것인 양이온성 우레탄 경화제.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 3급 아민 화합물은 1급 아민 화합물, 2급 아민 화합물, 또는 이들의 혼합물을 모노에폭사이드와 반응시켜 얻어지는 것인 양이온성 우레탄 경화제.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 1급 아민 화합물과 상기 모노에폭사이드의 당량비는 1:2 내지 2.5 (1급 아민 화합물:모노에폭사이드)이며, 및
상기 2급 아민 화합물과 상기 모노에폭사이드의 당량비는 1:1 내지 1.5 (2급 아민 화합물:모노에폭사이드)인 양이온성 우레탄 경화제.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 1급 아민 화합물은 에탄올아민, 3-아미노-1-프로판올, 아미노-2-프로판올, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 2-아미노-3-메틸-1-부탄올, 및 5-아미노-1-펜탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양이온성 우레탄 경화제.
- [청구항 5] 청구항 2에 있어서,
상기 2급 아민 화합물은 2-메틸아미노에탄올, 2-에틸아미노에탄올, 3-메틸아미노-1-프로판올, 및 2-이소프로필아미노에탄올로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양이온성 우레탄 경화제.
- [청구항 6] 청구항 2에 있어서,
상기 모노에폭사이드는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 글리시딜 아세테이트, 글리시딜 부티레이트, 글리시딜 팔미테이트, 글리시딜 라우레이트, 부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 및 P-(3급부틸)페닐 글리시딜 에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양이온성 우레탄 경화제.
- [청구항 7] 청구항 2에 있어서,
상기 모노에폭사이드가 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 양이온성 우레탄 경화제.
- [화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.)

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 3급 아민 화합물은 2-디메틸아미노에탄올,
1-디메틸아미노-2-프로판올, 3-디메틸아미노-1-프로판올,
2-디메틸아미노에탄올, 4-디메틸아미노-1-부탄올,
2-디메틸아미노-2-메틸프로판올, 및 4-디메틸아미노-1-부탄올로
이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양이온성 우레탄 경화제.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 이소시아네이트 화합물은 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트),
4-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 폴리머릭 메틸렌디페닐
디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트,
크실릴렌디이소시아네이트,
2,4,6-트리아이소프로필페닐디이소시아네이트,
디페닐에테르디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트,
4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트,
테트라메틸크실렌디이소시아네이트,
2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 및
2,4,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택된
1종 이상인 것인 양이온성 우레탄 경화제.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 산 중화제는 초산, 젯산, 개미산, 술폰산, 및 메탄술폰산으로
이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 양이온성 우레탄 경화제.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 반응 생성물과 상기 산 중화제의 중화율이 하기 수학식 1로
정의되며,
상기 중화율이 5 내지 150 %인 것인 양이온성 우레탄 경화제.

[수학식 1]

(산 중화제의 산 당량/반응물의 아민 당량)×100

[청구항 12] 전착 수지부,
안료부,
청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 따른 양이온성 우레탄 경화제를
포함하는 경화 첨가제부, 및
용매부를 포함하는 전착 도료 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/009032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/44(2006.01)i, C08G 18/32(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; C08G 18/80; C08G 59/18; C08G 59/28; C09D 175/04; C09D 179/02; C08G 18/32

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: hydroxyl group, tertiary amine compound, isocyanate, acid neutralization, cationic urethane hardener, electrophoretic painting, primary amine, secondary amine, monoepoxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0036708 A (KCC CORPORATION) 08 April 2010 See claims 1, 5, 10; and paragraphs [0072], [0074], [0082], [0089], [0090], [0094], [0104].	1,2,4-6,8-12
Y		3,7
Y	KR 10-2009-0027370 A (KCC CORPORATION) 17 March 2009 See claims 1-8; and paragraphs [0024], [0025], [0028].	3,7
X	KR 10-2003-0045122 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 09 June 2003 See claims 1, 6-9, 12, 14; and page 3.	1,8-12
A	KR 10-0929040 B1 (KCC CORPORATION) 26 November 2009 See the entire document.	1-12
A	US 4940768 A (HONEL, Michael et al.) 10 July 1990 See the entire document.	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

26 NOVEMBER 2018 (26.11.2018)

Date of mailing of the international search report

26 NOVEMBER 2018 (26.11.2018)

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/KR2018/009032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0036708 A	08/04/2010	CN 102186934 A	14/09/2011
		CN 102186934 B	11/09/2013
		KR 10-1005297 B1	04/01/2011
		RU 2467043 C1	20/11/2012
		TR 201103855 T1	21/10/2011
		WO 2010-038943 A2	08/04/2010
		WO 2010-038943 A3	01/07/2010
KR 10-2009-0027370 A	17/03/2009	KR 10-1406145 B1	12/06/2014
KR 10-2003-0045122 A	09/06/2003	AT 296862 T	15/06/2005
		AU 3774202 A	27/05/2002
		BR 0114804 A	06/01/2004
		CA 2420456 A1	23/05/2002
		DE 60111252 T2	04/05/2006
		EP 1326932 A2	16/07/2003
		EP 1326932 B1	01/06/2005
		ES 2242781 T3	16/11/2005
		JP 2004-514046 A	13/05/2004
		JP 3915979 B2	16/05/2007
		MX PA03003423 A	04/05/2004
		US 2002-0046950 A1	25/04/2002
		US 6398934 B1	04/06/2002
		WO 02-040605 A3	05/12/2002
		WO 02-40605 A2	23/05/2002
		ZA 200301313 A	18/02/2004
KR 10-0929040 B1	26/11/2009	CN 101583681 A	18/11/2009
		CN 101583681 B	23/11/2011
		KR 10-2008-0069419 A	28/07/2008
		RU 2009131731 A	10/03/2011
		RU 2428446 C2	10/09/2011
		TR 200905554 T1	21/05/2010
		TR 201104839 T1	21/09/2012
US 4940768 A	10/07/1990	WO 2008-091082 A1	31/07/2008
		DE 3809695 A1	12/10/1989
		EP 0334284 A2	27/09/1989
		EP 0334284 B1	27/07/1994
		JP 02-006521 A	10/01/1990
		KR 10-0152502 B1	15/10/1998

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09D 5/44(2006.01)i, C08G 18/32(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09D 5/44; C08G 18/80; C08G 59/18; C08G 59/28; C09D 175/04; C09D 179/02; C08G 18/32 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: 수산기, 3급 아민 화합물, 이소시아네이트, 산 중화, 양이온성 우레탄 경화제, 전착도료, 1급 아민, 2급 아민, 모노에폭사이드																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2010-0036708 A (주식회사 케이씨씨) 2010.04.08 청구항 1, 5, 10; 및 단락 [0072], [0074], [0082], [0089], [0090], [0094], [0104] 참조.</td> <td>1,2,4-6,8-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>3,7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2009-0027370 A (주식회사 케이씨씨) 2009.03.17 청구항 1-8; 및 단락 [0024], [0025], [0028] 참조.</td> <td>3,7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2003-0045122 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2003.06.09 청구항 1, 6-9, 12, 14; 및 페이지 3 참조.</td> <td>1,8-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-0929040 B1 (주식회사 케이씨씨) 2009.11.26 전문 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4940768 A (HONEL; MICHAEL 등) 1990.07.10 전문 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2010-0036708 A (주식회사 케이씨씨) 2010.04.08 청구항 1, 5, 10; 및 단락 [0072], [0074], [0082], [0089], [0090], [0094], [0104] 참조.	1,2,4-6,8-12	Y		3,7	Y	KR 10-2009-0027370 A (주식회사 케이씨씨) 2009.03.17 청구항 1-8; 및 단락 [0024], [0025], [0028] 참조.	3,7	X	KR 10-2003-0045122 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2003.06.09 청구항 1, 6-9, 12, 14; 및 페이지 3 참조.	1,8-12	A	KR 10-0929040 B1 (주식회사 케이씨씨) 2009.11.26 전문 참조.	1-12	A	US 4940768 A (HONEL; MICHAEL 등) 1990.07.10 전문 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2010-0036708 A (주식회사 케이씨씨) 2010.04.08 청구항 1, 5, 10; 및 단락 [0072], [0074], [0082], [0089], [0090], [0094], [0104] 참조.	1,2,4-6,8-12																					
Y		3,7																					
Y	KR 10-2009-0027370 A (주식회사 케이씨씨) 2009.03.17 청구항 1-8; 및 단락 [0024], [0025], [0028] 참조.	3,7																					
X	KR 10-2003-0045122 A (이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니) 2003.06.09 청구항 1, 6-9, 12, 14; 및 페이지 3 참조.	1,8-12																					
A	KR 10-0929040 B1 (주식회사 케이씨씨) 2009.11.26 전문 참조.	1-12																					
A	US 4940768 A (HONEL; MICHAEL 등) 1990.07.10 전문 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 “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 신구성 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 2018년 11월 26일 (26.11.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 11월 26일 (26.11.2018)																					
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
KR 10-2010-0036708 A	2010/04/08	CN 102186934 A CN 102186934 B KR 10-1005297 B1 RU 2467043 C1 TR 201103855 T1 WO 2010-038943 A2 WO 2010-038943 A3	2011/09/14 2013/09/11 2011/01/04 2012/11/20 2011/10/21 2010/04/08 2010/07/01
KR 10-2009-0027370 A	2009/03/17	KR 10-1406145 B1	2014/06/12
KR 10-2003-0045122 A	2003/06/09	AT 296862 T AU 3774202 A BR 0114804 A CA 2420456 A1 DE 60111252 T2 EP 1326932 A2 EP 1326932 B1 ES 2242781 T3 JP 2004-514046 A JP 3915979 B2 MX PA03003423 A US 2002-0046950 A1 US 6398934 B1 WO 02-040605 A3 WO 02-40605 A2 ZA 200301313 A	2005/06/15 2002/05/27 2004/01/06 2002/05/23 2006/05/04 2003/07/16 2005/06/01 2005/11/16 2004/05/13 2007/05/16 2004/05/04 2002/04/25 2002/06/04 2002/12/05 2002/05/23 2004/02/18
KR 10-0929040 B1	2009/11/26	CN 101583681 A CN 101583681 B KR 10-2008-0069419 A RU 2009131731 A RU 2428446 C2 TR 200905554 T1 TR 201104839 T1 WO 2008-091082 A1	2009/11/18 2011/11/23 2008/07/28 2011/03/10 2011/09/10 2010/05/21 2012/09/21 2008/07/31
US 4940768 A	1990/07/10	DE 3809695 A1 EP 0334284 A2 EP 0334284 B1 JP 02-006521 A KR 10-0152502 B1	1989/10/12 1989/09/27 1994/07/27 1990/01/10 1998/10/15