

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 4일 (04.04.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/066439 A1

- (51) 국제특허분류: *C09D 175/04* (2006.01) *C09D 133/00* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011328 공개:
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 21일 (21.09.2018) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0127068 2017년 9월 29일 (29.09.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (**KCC CORPORATION**)
[KR/KR]; 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박종윤 (**PARK, Jong Yun**); 44644 울산시 남구 문수로335번길 27, Ulsan (KR). 정다운 (**JEONG, Da Eun**); 44262 울산시 북구 염포로 715, B동 509호, Ulsan (KR). 이우탁 (**LEE, Woo Tak**); 31117 충청남도 천안시 동남구 중앙로 265-26, 102동 1401호, Chungcheongnam-do (KR). 손태권 (**SON, Tae Kwon**); 44261 울산시 북구 염포로 685, 108동 1603호, Ulsan (KR). 김맹기 (**KIM, Maeng Gi**); 44746 울산시 남구 중앙로 39, 107동 908호, Ulsan (KR). 조수연 (**CHO, Su Yeon**); 44262 울산시 북구 염포로 715, C동 110호, Ulsan (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: CLEAR COAT COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 클리어코트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a clear coat composition comprising a polyester-urethane copolymer, a urea-dispersed acryl resin, and an acryl polyol, and provides a clear coat composition for allowing a coating to have excellent external appearance characteristics and mechanical properties.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리에스터-우레탄 공중합체, 우레아 분산 아크릴 수지 및 아크릴 폴리올을 포함하는 클리어코트 조성물에 관한 것으로 도막의 외관 특성과 기계적 물성이 우수한 클리어코트 조성물을 제공한다.



WO 2019/066439 A1

명세서

발명의 명칭: 클리어코트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 자동차 외관의 도장에 이용되는 클리어코트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래의 자동차에 대한 도장 과정에서는 최종 도막의 내한치핑성과 내충격성의 향상을 위해, 중도층에 탄성을 부여하는 도료를 사용하거나 클리어코트에 이소시아네이트계 경화제를 사용하는 2액형의 도료를 사용하였다.
- [3] 이와 관련하여, 특허문헌(유럽 등록특허공보 제152,413호)에서 에폭시 변성 폴리에스터 수지와 블록이소시아네이트 경화제를 사용한 자동차 도료용 프라이머 조성물에 관한 기술을 제시하고 있으나, 상기 특허문헌에서는 중도층을 형성하는 별도의 공정이 요구되어 공정의 효율성이 저하되는 문제가 있었다.
- [4] 따라서 별도의 중도층을 형성하지 않아 공정이 효율적이면서도, 양호한 도막 외관과 스크래치성, 내한치핑성, 충격성 등의 우수한 기계적 물성을 가지는 도막을 형성할 수 있는 클리어코트 조성물의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 양호한 외관 특성과 우수한 기계적 물성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 클리어코트 조성물을 제공한다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리에스터-우레탄 공중합체, 우레아 분산 아크릴 수지 및 아크릴 폴리올을 포함하는 클리어코트 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [7] 상기와 같이 폴리에스터-우레탄 공중합체, 우레아 분산 아크릴 수지 및 아크릴 폴리올을 함께 혼합하여 이용하는 본 발명의 클리어코트 조성물은 작업성이 우수할 뿐만 아니라, 이를 이용하여 형성한 도막의 외관 특성과 기계적 물성도 우수한 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [8] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [9] 본 발명은 클리어코트 조성물을 제공한다.
- [10] 상기 본 발명의 클리어코트 조성물은 폴리에스터-우레탄 공중합체, 우레아 분산 아크릴 수지 및 아크릴 폴리올을 포함한다. 상기 각 성분에 대해서는 이하에서 상세히 설명한다.
- [11] [폴리에스터-우레탄 공중합체]
- [12] 본 발명의 클리어코트 조성물은 폴리에스터-우레탄 공중합체를 포함한다.

- [13] 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체는 구성 단위로서 폴리에스터 유래의 반복 단위와 폴리우레탄 유래의 반복단위를 포함하며, 랜덤 공중합체 형태로 이루어질 수 있다.
- [14] 상기 폴리우레탄 유래의 반복 단위는 카프로락톤 폴리올 유래 단위와 지방족 디이소시아네이트 유래 단위로부터 얻어진다.
- [15] 상기 카프로락톤 폴리올은 카프로락톤으로부터 유래된 선형 폴리에스터 디올이다. 특별히 한정하지 않으나, 상기 카프로락톤 폴리올은 중량평균분자량(Mw; g/mol)이 500 내지 1,500일 수 있다. 중량평균분자량이 1,500을 초과하는 경우 고점도로 인한 작업성 및 도막 경도가 저하될 수 있고, 500 미만인 경우 기계적, 화학적 물성이 저하될 수 있다.
- [16] 상기 지방족 디이소시아네이트로는 2개의 이소시아네이트기($-N=C=O$)를 갖는 탄소수 4 내지 20, 또는 탄소수 4 내지 16의 지방족 또는 지환족 탄화수소 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄디이소시아네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [17] 상기 폴리에스터 유래의 반복 단위는 지방족 다가 알코올과 지방족 또는 지환족 다가산으로부터 얻어진다.
- [18] 상기 지방족 다가 알코올은 수산기($-OH$)를 2개 이상 갖는 탄소수 3 내지 12, 또는 탄소수 4 내지 10의 지방족 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 프로판디올, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [19] 또한, 상기 지방족 또는 지환족 다가산은 카르복실산기($-COOH$)를 2개 이상 갖는 탄소수 3 내지 12, 예를 들어 탄소수 4 내지 10의 지방족 다가산, 또는 탄소수 5 내지 12, 예를 들어 탄소수 6 내지 10의 지환족 다가산을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 헥산디카르복실산, 사이클로헥실디카르복실산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [20] 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체는 고형분 함량이 50 내지 70 중량%이고, 수산기가는 20 내지 140 mgKOH/g일 수 있고, 예를 들어 40 내지 120 mgKOH/g, 또는 60 내지 80 mgKOH/g일 수 있다. 또한 산가는 1 내지 20 mgKOH/g일 수 있고, 예를 들어 2 내지 20 mgKOH/g, 또는 4 내지 10 mgKOH/g일 수 있다. 수산기가가 상기 범위를 벗어나는 경우 도막이 물러지거나, 내치평성 저하의 문제가 발생할 수 있고, 산가가 상기 범위를 벗어나는 경우 중량평균분자량의 감소로 인하여 도막의 전반적인 기계적, 화학적 물성이 저하될 수 있다.
- [21] 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체의 중량평균분자량(Mw)은 특별히 한정하지 않으나, 내치평성 및 기타 물성이 최적으로 발현되기 위해 중량평균분자량은

2,000 내지 6,000일 수 있다.

[22] [우레아 분산 아크릴 수지]

[23] 본 발명의 클리어코트 조성물은 우레아 분산 아크릴 수지를 포함한다.

[24] 상기 우레아 분산 아크릴 수지는 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체 100 중량부를 기준으로 20 내지 200 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 클리어코트 조성물의 부착성과 경도의 저하를 방지하고 도막의 외관 및 클리어코트 조성물의 흐름성을 더욱 개선시키는 점에서 상기 우레아 분산 아크릴 수지는 50 내지 100 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

[25] 상기 우레아 분산 아크릴 수지는 아크릴 수지에 우레아 입자가 물리적으로 분산되어 있는 것으로서, 우레아 분산 아크릴 수지 고형분 100 중량부를 기준으로 90 내지 99 중량부의 아크릴 수지에 1 내지 10 중량부의 우레아 입자가 분산되어 분포되어 있는 것일 수 있다. 예를 들어, 90 내지 97 중량부의 아크릴 수지에 3 내지 10 중량부의 우레아 입자가 분산되어 분포되어 있을 수 있다. 상기 우레아 입자가 상기 범위를 벗어나 과량으로 포함되는 경우 클리어코트 조성물의 흐름성은 향상되지만 도막의 외관(표면 질감)이 저하될 우려가 있고, 우레아 입자가 상기 범위에 미달하여 소량으로 포함되는 경우 소망하는 수준의 흐름성의 개선이 달성되지 못하는 문제가 있을 수 있다.

[26] 상기와 같이 아크릴 수지에 우레아 입자를 분산시킴으로써, 우레아 입자에 존재하는 수소 결합에 의해 도료 중에서 유사-가교 망상 구조를 형성할 수 있으므로, 이로 인해 도막의 수직부에 대한 조성물의 흐름성(sagging)이 향상되는 효과가 있다. 여기서, 흐름성이란 클리어코트 조성물을 도장한 후 수직으로 세울 때의 조성물이 흐르는 정도를 나타내며, 흐름성이 향상된다는 것은 조성물이 아래쪽으로 흐르지 않고 두께가 균등하게 유지되는 것을 의미한다.

[27] 상기 아크릴 수지는, 아크릴 수지 내에 우레아 입자가 분산될 수 있고, 또한 유리전이온도(Tg) 특성에 의해 클리어코트 조성물을 이용하는 도막의 외관을 향상시킬 수 있는 것이라면 특별히 그 종류가 한정되지 않는다. 다만, 상기 아크릴 수지의 유리전이온도(Tg)는 10 내지 50 °C 또는 20 내지 40 °C일 수 있다. 만약, 유리전이온도(Tg)가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 도막의 물성이 저하될 수 있다.

[28] 이 때, 상기 아크릴 수지는 히드록시기를 가지는 에틸렌성 불포화 단량체와 히드록시기를 가지지 않는 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합하여 제조할 수 있다.

[29] 상기 히드록시기를 가지는 에틸렌성 불포화 단량체로는, 예를 들어 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 알릴 알코올, 메타크릴 알코올, 또는 카프로락톤을 들 수 있고, 상기 히드록시기를 가지지 않는 에틸렌성 불포화 단량체로는, 예를 들어, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트,

2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, t-부틸사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 또는 메타크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

- [30] 또한, 상기 아크릴 수지는 스티렌과 같은 방향족 비닐 화합물, 히드록시알킬메타크릴레이트, 알킬(메타)아크릴레이트 및 카프로락톤의 반응에 의해 얻어지는 것일 수도 있다.
- [31] 구체적인 제조방법으로서, 용액 라디칼 중합 등과 같은 공지된 중합 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 중합 온도 50 내지 200 °C에서 2 내지 10 시간 동안 단량체 혼합물과 라디칼 중합 개시제를 용매 중에 교반하면서 적가하여 제조할 수 있다.
- [32] 상기 우레아 입자는 지방족 디이소시아네이트와 아민 화합물의 반응으로 얻어지는 것일 수 있다.
- [33] 상기 지방족 디이소시아네이트로는 2개의 이소시아네이트기를 갖는 탄소수 4 내지 20, 예를 들어 탄소수 4 내지 16의 지방족 또는 지환족 탄화수소 화합물을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 디사이클로헥실메탄디이소시아네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [34] 상기 아민 화합물은, 예를 들어 벤질아민, 메틸벤질아민, 에틸벤질아민, 메틸아닐린, 에틸아닐린, 디페닐아민 및 나프탈아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [35] 또한, 상기 아민 화합물은, 예를 들어 에탄올아민, 메톡시프로필아민, 3,4-디메톡시페닐에틸부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 스테아릴아민 등의 1급 아민일 수도 있다.
- [36] 상기 우레아 분산 아크릴 수지는 수산기가가 100 내지 200 mgKOH/g, 유리전이온도(Tg)가 10 내지 50 °C일 수 있다. 상기 수산기가가 100 mgKOH/g 미만인 경우 도막의 가교성이 저하될 수 있고, 이와 반대로, 200 mgKOH/g를 초과하는 경우 도막의 내수성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [37] 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체와 상기 우레아 분산 아크릴 수지는 1:0.2 내지 1:2의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들어 1:0.2 내지 1:1의 중량비일 수 있고, 또한 1:0.6 내지 1:1의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체와 상기 우레아 분산 아크릴 수지의 중량비가 1:0.2 미만인 경우 새깅(sagging)성 저하로 인해 외관 및 흐름성이 열세하며, 1:2 초과인 경우 흐름성 저하로 인하여 외관이 저하될 수 있다.
- [38] [아크릴 폴리올]
- [39] 본 발명의 클리어코트 조성물은 아크릴 폴리올을 포함한다.
- [40] 상기 아크릴 폴리올은 아크릴 폴리올 수지일 수 있다.
- [41] 상기 아크릴 폴리올은 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체 100 중량부를

기준으로 80 내지 500 중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 최종 도막의 경도와 내수성, 내후성뿐만 아니라, 내충격성, 내한치핑성 등의 물성도 함께 향상시키는 점에서 120 내지 280 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

- [42] 상기 아크릴 폴리올은 수산기기가 50 내지 150 mgKOH/g이고, 유리전이온도(Tg)가 0 내지 50 °C이며, 고형분이 45 내지 75 중량%일 수 있다. 상기 아크릴 폴리올의 수산기기는 도막의 가교 밀도와 밀접한 연관이 있으며, 이는 내후성 및 경도에 영향을 미치고, 수산기기가 상기 범위를 벗어나는 경우 도막의 내후성 및 경도가 저하될 수 있다.
- [43] 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체와 상기 아크릴 폴리올은 1:0.8 내지 1:5의 중량비로 포함될 수 있다. 예를 들어 1:1 내지 1:3의 중량비일 수 있고, 또한 1:1.4 내지 1:2.5의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 폴리에스터-우레탄 공중합체와 상기 아크릴 폴리올의 중량비가 1:0.8 미만인 경우 경도의 저하 및 광택의 저하가 발생될 수 있고, 1:5 초과인 경우 도막의 경도가 너무 단단해져서 내충격성이 저하될 수 있다.
- [44] 또한, 상기 아크릴 폴리올은 스티렌과 같은 방향족 비닐 화합물, 히드록시알킬메타크릴레이트, 알킬(메타)아크릴레이트 및 카프로락톤의 반응에 의해 얻어지는 것일 수도 있다.
- [45] 구체적인 제조방법으로서, 용액 라디칼 중합 등과 같은 공지된 중합 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 중합 온도 50 내지 200 °C에서 2 내지 10 시간 동안 단량체 혼합물과 라디칼 중합 개시제를 용매 중에 교반하면서 적가하여 제조할 수 있다.
- [46]
- [47] **[기타 성분]**
- [48] 본 발명의 클리어코트 조성물은 경화제를 포함할 수 있으며, 상기 경화제의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 헥사메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민, 헥사부톡시메틸멜라민, 헥사메톡시부톡시메틸멜라민, 이미노메톡시메틸멜라민 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [49] 이 때, 상기 경화제는 클리어코트 조성물 총 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부일 수 있고, 예를 들어 10 내지 25 중량부, 또는 15 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [50] 만약, 상기 경화제가 5 중량부 미만으로 포함되는 경우 도막이 물러져서 경도 및 내수성이 저하될 수 있고, 30 중량부를 초과하는 경우 도막이 단단해져서 내충격성 및 내치핑성이 저하될 수 있다.
- [51] 또한, 본 발명의 클리어코트 조성물에는 경화 촉진을 위해 경화 촉매가 더 포함될 수 있으며, 상기 경화 촉매의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 도데실벤젠술포산, 술포산, 디노닐나프탈렌디술포산, 디노닐나프탈렌술포산, 파라톨루엔술포산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도

하나를 사용할 수 있다.

[52] 이 때, 상기 경화 촉매는 클리어코트 조성물 총 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 3 중량부일 수 있고, 예를 들어 1 내지 2.5 중량부, 또는 1.3 내지 2 중량부로 포함될 수 있다.

[53] 만약, 상기 경화 촉매가 0.5 중량부 미만으로 포함되는 경우 경화 속도의 저하로 인해 가교밀도가 낮아져 도막의 경도, 내수성, 내용제성 등이 저하될 수 있고, 3 중량부를 초과하는 경우 경화 속도의 증가로 인해 도막이 단단해져서 내충격성, 내치핑성, 제도장부착성 저하의 문제가 발생할 수 있다.

[54] 한편, 본 발명의 클리어코트 조성물은 상기 경화제, 경화 촉매, 또는 유기 용제 이외에도 첨가제로서 레벨링제, 광안정제, 저장성 개선제 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 추가로 포함할 수 있다.

[55] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 클리어코트 조성물로부터 형성된 하나 이상의 코팅층을 포함하는 성형품이 제공되며, 상기 성형품은 금속 또는 비금속 재질일 수 있으며, 예를 들어 자동차 부품일 수 있다.

[56] 이하에서는, 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[57]

[58] [실시예]

[59] [합성예 1-1] 폴리에스터-우레탄 공중합체 1의 제조

[60] 온도계, 교반 장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 부탄디올 7g, 네오펜틸글리콜 7g, 트리메틸올프로판 4g, 사이클로헥실디카르복실산 12g, 헥산디카르복실산 7g을 순서대로 투입한 후, 질소 가스를 공급하면서 210°C로 서서히 승온하였다. 승온 후, 반응 결과물을 고상의 원료가 완전 용해되어 투명한 상태를 유지할 때까지 유지하고, 이후 칼럼 상부 온도가 하강하였을 때 자일렌 환류 반응을 진행하여 산가 10 mgKOH/g 이하에서 냉각한 후, 자일렌 24g으로 희석하였다. 중간체 폴리에스터 수지가 준비된 후, 80°C 이하에서 카프로락톤 폴리올 20g, 헥사메틸렌디이소시아네이트 5g, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 15g을 넣고 100°C에서 반응시켰다. 반응이 진행되면서 이소시아네이트의 함량이 '0' 이 되었을 때, 반응을 종료하였다. 합성된 폴리에스터-우레탄 공중합체의 산가는 5 mgKOH/g, 수산기가는 77 mgKOH/g이며, 중량평균분자량은 5,000이었다.

[61] [합성예 1-2] 폴리에스터-우레탄 공중합체 2의 제조

[62] 온도계, 교반 장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 부탄디올 10g, 네오펜틸글리콜 7g, 트리메틸올프로판 4g, 사이클로헥실디카르복실산 11g, 헥산디카르복실산 6g을 순서대로 투입한 후, 질소 가스를 공급하면서 210°C로 서서히 승온하였다. 승온 후, 반응 결과물을 고상의 원료가 완전 용해되어 투명한 상태를 유지할 때까지 유지하고, 이후 칼럼 상부 온도가 하강하였을 때

자일렌 환류 반응을 진행하여 산가 40 mgKOH/g 이하에서 냉각한 후, 자일렌 22g으로 희석하였다. 중간체 폴리에스터 수지가 준비된 후, 80°C 이하에서 카프로락톤폴리올 20g, 헥사메틸렌디이소시아네이트 3g, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 15g을 넣고 100°C에서 반응시켰다. 반응이 진행되면서 이소시아네이트의 함량이 '0'이 되었을 때, 반응을 종료하였다. 합성된 폴리에스터-우레탄 공중합체의 산가는 30 mgKOH/g, 수산기가는 150 mgKOH/g이며, 중량평균분자량은 7,000이었다.

[63] **[합성예 2-1] 우레아 분산 아크릴 수지 1의 제조**

[64] 온도계, 교반 장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 아크릴 폴리올 70g, 부틸아세테이트 10g, 벤질아민 1.6g, 헥사메틸렌디이소시아네이트 1.4g, 코코줄#100 17g을 투입하여 100 rpm으로 고속 교반하면서 수지를 제조한다. 이 때 아크릴 수지, 디이소시아네이트, 아민 화합물 등의 경쟁 반응에 의한 도막 외관의 저하가 발생할 수 있으므로, 부반응의 억제를 위해 질소를 계 내로 주입하는 것과 동시에 냉수(chilled water)를 이용하여 10±2°C에서 반응이 일어나도록 한다. 이후 발열 등에 의해 온도는 15±2°C까지 상승하였다. 이 때 사용된 아크릴 폴리올은 주사슬에 수산기 그룹을 가지는 장쇄 구조를 포함하고, 수산기가는 140 mgKOH/g, 유리전이온도(Tg)는 30°C이었다.

[65] **[합성예 2-2] 우레아 분산 아크릴 수지 2의 제조**

[66] 온도계, 교반 장치를 구비한 합성용 4구 플라스크에 아크릴 폴리올 70g, 부틸아세테이트 10g, 벤질아민 0.8g, 헥사메틸렌디이소시아네이트 0.7g, 코코줄#100 18.5g을 투입하여 100 rpm으로 고속 교반하면서 수지를 제조한다. 이 때 아크릴 수지, 디이소시아네이트, 아민 화합물 등의 경쟁 반응에 의한 도막 외관의 저하가 발생할 수 있으므로, 부반응의 억제를 위해 질소를 계 내로 주입하는 것과 동시에 냉수를 이용하여 10±2°C에서 반응이 일어나도록 한다. 이후 발열 등에 의해 온도는 15±2°C까지 상승하였다. 이 때 사용된 아크릴 폴리올은 주사슬에 수산기 그룹을 가지는 장쇄 구조를 포함하고, 수산기가는 140 mgKOH/g, 유리전이온도(Tg)는 30°C이었다.

[67] **[합성예 3] 아크릴 폴리올의 제조**

[68] 스티렌 19g, n-부틸메타크릴레이트 34g, 히드록시에틸메타크릴레이트 28g 및 2-옥세파논호모폴리머, 2-[(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)옥시]-에틸에스터 20g를 140~160°C의 온도 조건에서 퍼옥사이드 타입의 개시제를 첨가하여 공중합 반응을 통해 아크릴 폴리올을 제조하였다.

[69]

[70] **[실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 7]**

[71] 상기 합성예 [1-1] 및 합성예 [1-2] 에서 제조한 폴리에스터-우레탄 공중합체, 상기 합성예 [2-1] 및 합성예 [2-2]에서 제조한 우레아 분산 아크릴 수지 및 상기 합성예 3에서 제조한 아크릴 폴리올을 사용하여 하기 표 1에 나타낸 조성으로 혼합한 후 최종 점도를 포오드컵#4로 35초로 맞추어 자동차용 클리어코트

조성물을 제조하였다. 구체적으로, 폴리에스터-우레탄 공중합체, 우레아 분산 아크릴 수지, 아크릴 폴리올 및 용제를 용해기(dissolver)를 이용하여 600~800 rpm으로 교반하고, 경화제, 경화 촉매, 광안정제 등을 순서대로 투입한 후 동일한 속도로 30분간 교반함으로써 클리어코트 조성물을 제조하였다.

[72] 다음으로, 사전에 전착 도료가 도장된 시편에 대하여 중도 도료를 도장하고, 140°C에서 20분간 경화(도막 두께 30~40 마이크론)를 실시한 후, 전착면 상에 별도로 제조된 자동차용 수성 도료 제1 베이스코트(건조도막 두께: 12~16 마이크론) 및 제2 베이스코트(건조도막두께: 10~20 마이크론)를 벨 도장하고, 80°C에서 5분간 핫 에어를 불어주어 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켰다. 그 위에 실시예 및 비교예에서 제조한 클리어코트 조성물을 각각 도장하고, 일반 오븐에서 140°C로 25분간 경화시켜 최종 도막을 형성하였다.

[73]

[74] [51]

[illegible]

- [75]
- [76] 1. 아크릴 폴리올: 고형분 70중량%, 중량평균분자량(Mw)이 8,000, 수산기가가 120 mgKOH/g, 유리전이온도(Tg) 20°C인 아크릴 폴리올 수지 (KCC사)
- [77] 2. 경화제: 알킬화멜라민 수지(cymel 1168, Cytec사)
- [78] 3. 경화 촉매: 도데실벤젠술폰산 타입의 산촉매(NACURE 5225, King Industries사)
- [79] 4. 레벨링제: 실리콘 레벨링제(BYK-331, BYK사)
- [80] 5. 광안정제 1: 벤조트리아졸계(Tinuvin 384, BASF사)
- [81] 6. 광안정제 2: Hinderd Amine Light Stabilizer(Tinuvin 292, BASF사)
- [82] 7. Aromatic #100(용제): Kocosol #100, (CAS No. 64742-95-6, KE-31662, SK종합화학사)

[83]

[84] 최종 도막의 외관 및 물성을 하기 방법으로 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[85]

[86] [표2]

도막물성	실시예			비교예						
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
외관	◎	◎	○	◎	△	△	△	○	△	○
부착성	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	○	◎
스크래치성	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	△
내한치피성	◎	◎	◎	○	○	△	△	◎	◎	△
경도	◎	○	◎	△	○	◎	△	△	○	△
충격성	◎	◎	◎	△	○	○	○	◎	○	△
내수성	◎	○	◎	△	△	◎	△	◎	◎	△
흐름성	◎	◎	○	◎	△	△	△	○	△	◎
*평가: ◎ - 우수, ○ - 양호, △ - 보통, X - 불량										

[87]

[88] (1) 외관: 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 적용하여 최종 도막의 CF 값 측정(높을수록 유리함). 그 측정결과는 ◎-우수(CF 65이상), ○-양호(CF 60 이상 65 미만), △-보통(CF 55 이상 60 미만), X-불량(CF 55 미만)으로 판정함.

[89] (2) 부착성: 2 mm 크로스컷 100개 제작 후 스카치 테이프를 사용하여 떼어낸 후 문제없을 시 "양호(○)"로 판단하고, 칼날의 크로스컷팅 부위에서도 떨어지는 것이 없을 때 "우수(◎)"로 평가함.

- [90] (3) 내스크래치성: 자동차 내스크래치성 측정기 (AMTEC-KISTER)를 이용하여 완성된 도막의 스크래치 발생에 대한 저항도를 측정하는 방법으로 시험 전후 도막 표면의 20도 광택을 측정하여 광택유지율(%)을 계산한 후 평가함(높을수록 유리함). 그 측정 결과는 광택유지율(%)이 70% 이상이면 ◎-우수, 60% 이상 70% 미만이면 ○-양호, 55% 이상 60% 미만이면 △-보통, 55% 미만이면 X-불량으로 판정함.
- [91] (4) 내한치핑성: -20°C에서 3 시간 방치 후 50 g 치핑 스톤을 사용하여 5 bar의 압력으로 50 g의 치핑 스톤을 밀어내어 도막 표면을 가격시키는 방법을 사용함. 1 mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 "우수(◎)", 1 mm 초과 2 mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 "양호(○)", 2 mm 초과 3 mm 이하 크기의 손상이 10개 이하일 때 "보통(△)", 2 mm 초과 3 mm 이하의 크기가 10개 이상일 때 "불량(X)"으로 판정함.
- [92] (5) 경도: 연필 경도법으로 측정 (3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H 각각의 연필로 도막에 손상을 주지 않는 경도 측정). 그 측정 결과는 ◎-우수(HB이상), ○-양호(B), △-보통(2B), X-불량(3B이하)으로 나타냄.
- [93] (6) 충격성: 500 g의 추를 사용하여 50 cm 이상 높이에서 떨어뜨렸을 때 도막에 균열 및 박리가 없을 것. 그 측정 결과는 50 cm 이상에서 도막 균열이 없을 시 "우수(◎)", 40 cm 이상 50 cm 미만에서 도막 균열 발생 시 "양호(○)", 30 cm 이상 40 cm 이하에서 도막 균열 발생 시 "보통(△)", 30 cm 미만에서 균열 발생 시 "불량(X)"으로 판정함.
- [94] (7) 내수성: 40 °C 항온조에 완성된 도막을 10일간 침적 후 부착시험 및 변색평가. 부착성 양호하고 변색이 없을 시 "우수(◎)", 부착성 양호하나 변색 후 회복 시 "보통(△)"으로 평가함.
- [95] (8) 흐름성: 직경 5 mm HOLE이 뚫린 강판(전처리, 전착 도장)에 중도, 클리어 구배 도장을 실시한 다음, HOLE 하단부에 칠이 맺히는 것을 관찰한다. 흐름 발생이 관찰되는 시작점의 완성도막 막후 μm 를 흐름 한계 막후로 기록 (수치가 낮을수록 불량).
- [96]

청구범위

- [청구항 1] 폴리에스터-우레탄 공중합체,
우레아 분산 아크릴 수지 및
아크릴 폴리올을 포함하는 클리어코트 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에스터-우레탄 공중합체 100 중량부를 기준으로,
상기 우레아 분산 아크릴 수지 20 내지 200 중량부 및 상기 아크릴 폴리올
80 내지 500 중량부를 포함하는 클리어코트 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리에스터-우레탄 공중합체의 산가가 1 내지 20 mgKOH/g이고,
수산기기가 20 내지 140 mgKOH/g이며, 중량평균분자량(Mw)이 2,000
내지 6,000인 클리어코트 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 우레아 분산 아크릴 수지는 수산기기가 100 내지 200 mgKOH/g이고,
유리전이온도(Tg)가 10 내지 50 °C인 클리어코트 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 아크릴 폴리올의 수산기기가 50 내지 150 mgKOH/g이고,
유리전이온도(Tg)가 0 내지 50 °C이며, 고형분이 45 내지 75 중량%
포함되는 클리어코트 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1의 클리어코트 조성물로부터 형성된 하나 이상의 코팅층을
포함하는 성형품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/011328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 175/04(2006.01)i, C09D 133/00(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 175/04; B05D 1/36; C08G 18/42; C08G 18/83; C09D 133/00; C09D 133/06; C09D 133/14; C09D 175/14

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: clear coat, polyester-urethane copolymer, urea-dispersed acrylic resin, acrylic polyol, acid value, hydroxyl group, weight-average molecular weight, glass transition temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-220284 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 18 August 2005 See paragraphs [0030], [0037], [0047], [0049], [0050], [0059]; and claim 1.	1-6
Y	KR 10-2017-0016425 A (KCC CORPORATION) 13 February 2017 See paragraphs [0015], [0026]; and claim 1.	1-6
Y	JP 2005-220291 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 18 August 2005 See paragraphs [0027]-[0029], [0047]-[0050]; and claim 1.	1-6
Y	KR 10-2016-0080299 A (KCC CORPORATION) 08 July 2016 See paragraph [0026]; and claims 1, 5.	1-6
A	KR 10-2016-0078683 A (KCC CORPORATION) 05 July 2016 See claims 10, 12.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 DECEMBER 2018 (28.12.2018)

Date of mailing of the international search report

28 DECEMBER 2018 (28.12.2018)

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/KR2018/011328

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-220284 A	18/08/2005	CN 100460474 C CN 1654570 A EP 1574554 A2 EP 1574554 A3 JP 2005-220286 A JP 2005-220287 A JP 2005-220289 A JP 2005-220293 A KR 10-2006-0041807 A TW 200530352 A US 2005-0176880 A1	11/02/2009 17/08/2005 14/09/2005 02/11/2005 18/08/2005 18/08/2005 18/08/2005 18/08/2005 12/05/2006 16/09/2005 11/08/2005
KR 10-2017-0016425 A	13/02/2017	KR 10-2016-0080300 A	08/07/2016
JP 2005-220291 A	18/08/2005	NONE	
KR 10-2016-0080299 A	08/07/2016	KR 10-1669835 B1	28/10/2016
KR 10-2016-0078683 A	05/07/2016	CN 107108853 A EP 3239204 A1 JP 2018-505936 A KR 10-1679683 B1 US 2018-0022858 A1 WO 2016-104875 A1	29/08/2017 01/11/2017 01/03/2018 28/11/2016 25/01/2018 30/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 175/04(2006.01)i, C09D 133/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 175/04; B05D 1/36; C08G 18/42; C08G 18/83; C09D 133/00; C09D 133/06; C09D 133/14; C09D 175/14

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: 클리어코트, 폴리에스터-우레탄 공중합체, 우레아 분산 아크릴 수지, 아크릴 폴리올, 산가, 수산기가, 중량평균분자량, 유리전이온도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2005-220284 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 2005.08.18 단락 [0030], [0037], [0047], [0049], [0050], [0059]; 및 청구항 1 참조.	1-6
Y	KR 10-2017-0016425 A (주식회사 케이씨씨) 2017.02.13 단락 [0015], [0026]; 및 청구항 1 참조.	1-6
Y	JP 2005-220291 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 2005.08.18 단락 [0027]-[0029], [0047]-[0050]; 및 청구항 1 참조.	1-6
Y	KR 10-2016-0080299 A (주식회사 케이씨씨) 2016.07.08 단락 [0026]; 및 청구항 1, 5 참조.	1-6
A	KR 10-2016-0078683 A (주식회사 케이씨씨) 2016.07.05 청구항 10, 12 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“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 12월 28일 (28.12.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 12월 28일 (28.12.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

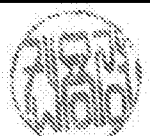
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-220284 A	2005/08/18	CN 100460474 C CN 1654570 A EP 1574554 A2 EP 1574554 A3 JP 2005-220286 A JP 2005-220287 A JP 2005-220289 A JP 2005-220293 A KR 10-2006-0041807 A TW 200530352 A US 2005-0176880 A1	2009/02/11 2005/08/17 2005/09/14 2005/11/02 2005/08/18 2005/08/18 2005/08/18 2005/08/18 2006/05/12 2005/09/16 2005/08/11
KR 10-2017-0016425 A	2017/02/13	KR 10-2016-0080300 A	2016/07/08
JP 2005-220291 A	2005/08/18	없음	
KR 10-2016-0080299 A	2016/07/08	KR 10-1669835 B1	2016/10/28
KR 10-2016-0078683 A	2016/07/05	CN 107108853 A EP 3239204 A1 JP 2018-505936 A KR 10-1679683 B1 US 2018-0022858 A1 WO 2016-104875 A1	2017/08/29 2017/11/01 2018/03/01 2016/11/28 2018/01/25 2016/06/30