

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 6월 22일 (22.06.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2023/113258 A1

(51) 국제특허분류:

C08G 18/80 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
C08G 18/38 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01) C08L 61/28 (2006.01)

KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/018098

(22) 국제출원일: 2022년 11월 16일 (16.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0178140 2021년 12월 13일 (13.12.2021) KR

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

(72) 발명자: 정윤섭 (JUNG, Yun Sub); 16908 경기도 용인시 기흥구 연원로 60 106-1201, Gyeonggi-do (KR). 김창혁 (KIM, Chang Hyeok); 16902 경기도 용인시 기흥구 보정로 88 101-303, Gyeonggi-do (KR). 박종윤 (PARK, Jong Yun); 44644 울산광역시 남구 문수로335번길 27, Ulsan (KR). 조수영 (CHO, Su Young); 16989 경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로527번길 67 202-701, Gyeonggi-do (KR). 박장호 (PARK, Jang Ho); 14720 경기도 부천시 송내대로30번길 103 108호, Gyeonggi-do (KR). 형우찬 (HYUNG, Woo Chan); 13507 경기도 성남시 분당구 돌마로 906 101-1601, Gyeonggi-do (KR). 김맹기 (KIM, Maeng Gi); 16830 경기도 용인시 수지구 문인로 59, Gyeonggi-do (KR). 이현주 (LEE, Hyon Joo); 16843 경기도 용인시 수지구 풍덕천로 52 810-1204, Gyeonggi-do (KR). 강홍구 (KANG, Hong Gu); 16891 경기도 용인시 기흥구 마북로240번길 17-1, Gyeonggi-do (KR). 최은성 (CHOI, Eun Sung); 04501 서울특별시 중구 만리제로33길 21 103-1104, Seoul (KR).

(74) 대리인: 최홍걸 (CHOI, Hong Geol); 21644 인천광역시 남동구 호구포로 189 1011호, Incheon (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: BLOCK POLYISOCYANATE AND WATER-SOLUBLE CLEAR COAT COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 블록 폴리이소시아네이트 및 이를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a block polyisocyanate obtained from a polyisocyanate compound and a blocking agent, wherein the block polyisocyanate contains: a first block isocyanate group having an isocyanate group blocked by a silane-based blocking agent; a second block isocyanate group having an isocyanate group blocked by a polyalkylene polyol blocking agent; and a third block isocyanate group having an isocyanate group blocked by a pyrazole-based blocking agent.

(57) 요약서: 본 발명은 폴리이소시아네이트 화합물 및 블로킹제로부터 얻어지는 블록 폴리이소시아네이트로서, 실란계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제1 블록 이소시아네이트기, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제2 블록 이소시아네이트기, 및 피라졸계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제3 블록 이소시아네이트기를 함유하는 블록 폴리이소시아네이트에 관한 것이다.



WO 2023/113258 A1

명세서

발명의 명칭: 블록 폴리이소시아네이트 및 이를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 블록 폴리이소시아네이트 및 이를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일액형 수용성 블록 폴리이소시아네이트 및 이를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물에 관한 것이다.
- [2] [이 발명을 지원한 국가연구개발사업]
- [3] [과제고유번호]1415173343
- [4] [과제번호]20010566
- [5] [부처명]산업통상자원부
- [6] [과제관리(전문)기관명]한국산업기술평가관리원
- [7] [연구사업명]소재부품기술개발(R&D)
- [8] [연구과제명]수송기기용 VOCfree 수계 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발
- [9] [기여율]1/1
- [10] [과제수행기관명](주)케이씨씨
- [11] [연구기간]2021.01.01. ~ 2021.12.31.

배경기술

- [12] 일반적으로 차체 외관은 도막의 열화 및 녹 발생이 없어야 하고, 도막의 광택이나 색채를 유지할 수 있는 내구성을 가져야 한다. 따라서, 차량의 도장공정은 통상적으로 전처리 공정을 거친 차체를 전착 도장한 후 밀착성 및 평활성의 향상을 위해 중도(프라이머) 도장을 실시하고, 차체의 미관을 위해 중도 도장된 차체에 베이스 도장을 실시한다. 이후 베이스 코트의 색상을 보호하고 외관을 좋게 하며 외부로부터 베이스 코트를 보호하기 위해 클리어 코트를 도장하는 것이 일반적이다.
- [13] 클리어 코트의 경우 통상 유용성에 기반을 둔 소재를 사용하고 있으며, 이는 매우 비친환경적인 소재이어서 수용성으로 대체할 필요성이 높아지고 있다.
- [14] 대한민국 등록특허 제10-1310616호에는 다중 클리어 코트에 적용 가능한 자동차용 수용성 상도 도료 조성물이 개시되어 있으나 이는 베이스 코트로서 적용 가능한 자동차용 수용성 상도 도료 조성물에 관한 것이다.
- [15] 대한민국 등록특허 제10-1881216호에는 수성 도료 조성물이 개시되어 있으나 이는 중도 및 클리어코트를 포함하지 않는 자동차 차체 베이스코트용 수성 도료 조성물에 관한 것이다.
- [16] 따라서 종래에 클리어 코트에 적용되고 있는 유성 시스템을 환경규제를

대비하고 VOC 절감을 목적으로 친환경 수용성 시스템으로 전환하기 위한 수용성 클리어 코트 조성물에 대한 요구가 계속되고 있다.

[17] 한편 이소시아네이트(Isocyanate)계 화합물로 가교되는 도료를 사용하여 얻어지는 도막은 매우 우수한 내마모성, 내약품성, 내오염성을 나타낼 수 있다. 뿐만 아니라, 이소시아네이트 성분으로서 지방족 지환족 디이소시아네이트를 원료로 하는 무황변 폴리이소시아네이트를 이용하는 도막은 우수한 내후성을 나타내어, 이에 대한 수요가 증가하고 있다.

[18] 블록 폴리이소시아네이트(blocked polyisocyanate)는 블로킹제(blocking agents)와 적어도 하나의 이소시아네이트기가 화학 반응을 통해 이소시아네이트기가 블록된 구조를 갖는다. 여기서, 가열에 의해 블로킹제가 해리되고 이소시아네이트기가 재생될 수 있으며, 이러한 블록 폴리이소시아네이트는 가공성이 우수하다는 장점이 있다.

[19] 그러나, 블록 폴리이소시아네이트는 친수성 작용기를 도입하여 수용성 도료에 사용할 수 있게 되었음에도 불구하고, 작용기가 부가됨에 따라 사슬이 연장되고, 부가된 작용기의 수가 증가함에 따라 분자량이 크게 증가하여, 도료 물성을 저해하는 요인으로 지적되고 있다.

[20] 이에, 수용성 도료에 사용할 수 있으면서도 도료 물성을 저해하지 않는 블록 폴리이소시아네이트에 대한 요구가 계속되고 있으며, 특히 블록 폴리이소시아네이트를 사용한 내스크래치 향상 기술에 대한 요구가 증대되고 있다.

[21] [선행기술문헌]

[22] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-1310616호(2013.09.13.)

[23] (특허문헌 2) 대한민국 등록특허 제10-1881216호(2018.07.17.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[24] 본 발명은 하나의 양상에서 수분산성이 개선되어 수용성 클리어 코트의 제조에 사용될 수 있는 일액형 수용성 블록 폴리이소시아네이트를 제공하고자 한다.

[25] 본 발명은 또 다른 양상에서 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 일액형 수용성 클리어 코트 조성물을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[26] 본 발명은 폴리이소시아네이트 화합물 및 블로킹제로부터 얻어지는 블록 폴리이소시아네이트로서, 실란계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제1 블록 이소시아네이트기, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제2 블록 이소시아네이트기, 및 피라졸계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제3 블록 이소시아네이트기를 함유하는 블록 폴리이소시아네이트를 제공한다.

발명의 효과

- [27] 본 발명의 하나의 양상에 따른 블록 폴리이소시아네이트는 수분산성이 개선되어 물로 희석하여 사용할 수는 일액형 수용성 클리어 코트의 제조에 사용될 수 있다.
- [28] 본 발명의 또 다른 양상에 따르는 일액형 수용성 클리어 코트 조성물은 물로 희석하여 사용될 수 있으며 외관 특성, 광택 및 내스크래치성이 우수한 도막을 형성할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [30] 1. 블록 폴리이소시아네이트
- [31] 본 발명은 블록 폴리이소시아네이트를 제공한다.
- [32] 본 발명의 블록 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트 화합물 및 블로킹제로부터 얻어진다.
- [33] 본 발명의 블록 폴리이소시아네이트는 실란계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블로킹되어 있는 제1 블록 이소시아네이트기, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블로킹되어 있는 제2 블록 이소시아네이트기, 및 피라졸계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블로킹되어 있는 제3 블록 이소시아네이트기를 함유할 수 있다.
- [34] 이하, 상기 구성들을 구체적으로 설명한다.
- [35] 폴리이소시아네이트 화합물
- [36] 폴리이소시아네이트 화합물은, 1개 이상의 이소시아네이트기를 함유하는 화합물을 총칭한다. 폴리이소시아네이트 화합물은 예를 들어, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물, 지환족 폴리이소시아네이트 화합물, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물 등의 폴리이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있으며, 여기에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 폴리이소시아네이트 삼량체(trimer)를 사용할 수 있다.
- [37] 지방족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 트리메틸렌 디이소시아네이트, 1,2-프로필렌 디이소시아네이트, 부틸렌 디이소시아네이트 (테트라메틸렌 디이소시아네이트, 1,2-부틸렌 디이소시아네이트, 2,3-부틸렌 디이소시아네이트, 1,3-부틸렌 디이소시아네이트), 1,5-펜타메틸렌 디이소시아네이트 (PDI), 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HMDI), 2,4,4- 또는 2,2,4- 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,6-다이소시아네이트 메틸카프레이트 등이 있으며 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 지환족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 1,3-사이클로펜테인 디이소시아네이트, 1,3-사이클로펜텐 디이소시아네이트, 사이클로헥세인 디이소시아네이트 (1,3- 또는 1,4- 사이클로헥세인 디이소시아네이트), 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸사이클로헥실 이소시아네이트 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트) (4,4'-, 2,4'-

또는 2,2'- 메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이들의 트랜스, 트랜스-체, 시스, 시스-체, 또는 이의 혼합물(H_{12} MDI), 메틸사이클로헥세인 디이소시아네이트 (메틸-2,4-사이클로헥세인 디이소시아네이트, 메틸-2,6-사이클로헥세인 디이소시아네이트), 노보네인 디이소시아네이트 (NBDI), 비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥세인 (1,3- 또는 1,4-비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥세인 또는 이의 혼합물)(H_6 XDI) 등이 있으며 여기에 제한되는 것은 아니다.

- [39] 방향족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들어 톨릴렌 디이소시아네이트 (2,4- 또는 2,6- 톨릴렌 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물)(TDI), 페닐렌 디이소시아네이트(m-, p- 페닐렌 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물), 4,4'-디페닐 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트(NDI), 디페닐메테인 디이소시아네이트(4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'- 디페닐메테인 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물)(MDI), 4,4'-톨루이딘 디이소시아네이트(TODI), 4,4'-디페닐에터 디이소시아네이트, 자일릴렌 디이소시아네이트(1,3- 또는 1,4- 자일릴렌 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물)(XDI), 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트(1,3- 또는 1,4- 테트라메틸자일릴렌 디이소시아네이트 또는 이의 혼합물)(TMXDI), ω,ω' -디이소시아네이트-1,4-디에틸벤젠 등이 있으며 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [40] 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 단일한 화합물을 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수 있으며, 여기에 제한되지 않는다.
- [41] 하나의 실시예에서, 폴리이소시아네이트 화합물은 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 및 지환족 폴리이소시아네이트 화합물이 내후성이 우수하기 때문에 바람직할 수 있다.
- [42] 또한, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물 중에서, 지방족 디이소시아네이트로부터 유도되는 지방족 폴리이소시아네이트 화합물인 것이 바람직하다. 더욱 구체적으로, 지방족 디이소시아네이트는 내후성, 공업적 입수 용이성의 측면에서 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 트라이머가 바람직할 수 있으나, 여기에 제한되는 것은 아니다.
- [43] 또한, 이소시아네이트기가 블로킹제에 의해 블록된 블록 폴리이소시아네이트를 사용함으로써, 외관, 수분산성, 및 내스크래치성 등의 우수한 물성을 나타내는 수용성 클리어 코트 조성물을 제공할 수 있다.
- [44] 폴리이소시아네이트 화합물은 블록 폴리이소시아네이트 제조를 위한 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 60 중량%, 또는 38 내지 50 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물의 함량이 상기 범위 내인 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 클리어 코트 조성물을 사용하면, 내마모성, 내약품성, 내오염성, 내스크래치성 등의 물성이 우수한 도막을 형성할 수 있다. 또한 블로킹제에 의해 블록되어 우수한 수분산성을 나타내는 수용성

클리어 코트 조성물을 제공할 수 있다.

[45] 블로킹제(blocking agents)

[46] 본 발명에 사용되는 블로킹제는 폴리이소시아네이트 화합물 내 이소시아네이트(NCO)와 새로운 결합을 형성하여 이소시아네이트기가 다른 화합물들, 예컨대 수지부와 반응하지 못하도록 차단한다. 또한, 이와 같이 형성된 블록 이소시아네이트는 가열 등의 반응을 통해 블로킹제가 해리될 수 있고, 그로 인해 이소시아네이트기가 다시 경화 반응에 참여할 수 있도록 한다는 측면에서, 블록 이소시아네이트기(blocked isocyanate group)를 함유한다.

[47] 여기서, 블록 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이트 화합물 30 내지 60 중량부 및 블로킹제 15 내지 60 중량부, 또는 폴리이소시아네이트 화합물 38 내지 50 중량부 및 블로킹제 18 내지 55 중량부로부터 얻어질 수 있으나, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[48] 블록 폴리이소시아네이트 내 일부 이소시아네이트기는 블록되지 않은 채로 포함될 수 있다. 더욱 구체적으로, 폴리이소시아네이트 화합물 내 전체 이소시아네이트기를 기준으로, 블록되지 않은 이소시아네이트기의 함량은 5 NCO% 이하, 예를 들어 1 NCO% 이하, 0.5 NCO% 이하, 0 NCO% (즉, 포함하지 않음)일 수 있다.

[49] 폴리이소시아네이트 화합물 및 블로킹제의 함량이 상기 범위인 경우, 목적하는 수용성 클리어 코트 조성물을 제공할 수 있으며, 상기 범위 미만인 경우 수분산성 개선 정도가 미미하고, 상기 범위 초과인 경우 형성되는 도막 물성이 저하되는 문제가 나타날 수 있다.

[50] 블로킹제는 실란계 블로킹제, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제, 및 피라졸계 블로킹제를 포함할 수 있다. 이와 같이 3종의 블로킹제를 사용하여 이소시아네이트 트라이머와 각각 반응시켜 블록 이소시아네이트기를 얻을 수 있다. 이러한 3종의 블로킹제를 병용함으로써 블록 이소시아네이트를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물의 수분산성을 향상시킬 수 있고 이를 이용하여 형성한 도막의 물성을 향상시킬 수 있다. 이하, 상기 3종의 블로킹제를 구체적으로 설명한다.

[51] <실란계 블로킹제>

[52] 실란계 블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트의 경화밀도를 증가시키고 이를 포함하는 클리어 코트 조성물로 형성되는 도막의 내스크치성을 개선하는 역할을 한다.

[53] 실란계 블로킹제는 이소시아네이트와 반응할 수 있는 $-\text{Si}(\text{OR})_n$ 기를 가지는 화합물이다. 실란계 블로킹제는 이소시아네이트 트라이머 중 하나와 결합하여 제1 블록 이소시아네이트기를 형성할 수 있다. 이소시아네이트와 결합된 $-\text{Si}(\text{OR})_n$ 기는 가수분해 반응 및 자가응축 반응을 하여 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 구조를 형성하거나 또는 열에 의해 $-\text{Si}-\text{O}-$ 구조의 유기화학적 결합을 형성할 수 있다.

[54] 실란계 블로킹제는 에폭시기, 아미노기 또는 이들의 조합을 갖는 것을 사용할

수 있으며, 여기에 제한되는 것은 아니다.

[55] 실란계 블로킹제는

감마-아미노프로필트리메톡시실란(γ -Aminopropyltrimethoxysilane, Silquest A-1100),
비스(트리메톡시실릴프로필)아민(Bis(trimethoxysilylpropyl)amine, Silquest A-1170), 비스(트리에톡시실릴프로필)아민(Bis(triethoxysilylpropyl)amine, Silquest Y-11699), 오가노알콕시실란(Organoalkoxysilane, Silquest Y-96699),
3-글라이시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypropyl trimethoxysilane),
N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane), 비스-감마-트리메톡시실릴프로필아민,
비스-감마-트리에톡시실릴프로필아민, 및 아미노프로필트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[56] 실란계 블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트 제조를 위한 조성물의 총 중량을 기준으로 2 내지 15 중량%, 또는 6 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 실란계 블로킹제가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 적절한 실록산 결합을 생성하여 도막의 부착성 및 내구성을 개선하는 효과가 있다. 실란계 블로킹제의 함량이 상기 범위 미만인 경우 실록산 결합 개수가 작아 가교밀도가 저하되어 도막의 부착력, 광택 및 내구성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 실란 분자량 증가에 따른 수분과의 반응성 증대로 인한 가수분해로 인하여 도료 저장성이 저하되어, 그에 따른 도막 외관 및 내스크래치성이 저하될 수 있다.

[57] <폴리알킬렌폴리올 블로킹제>

[58] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 폴리이소시아네이트의 친수성을 조절하는 역할을 한다.

[59] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 이소시아네이트 트라이머 중 하나와 결합하여 제2 블록 이소시아네이트기를 형성할 수 있다.

[60] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제로서는 예를 들어 폴리옥시에틸렌기를 함유하는 폴리올, 더욱 구체적으로 폴리에틸렌글리콜(PEG),
폴리테트라메틸렌옥사이드(PTMO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO),
모노알콕시폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌트리올, 폴리프로필렌트리올 단독, 또는 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 블록 이소시아네이트의 친수성과 증쇄 조절의 측면에서 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 특히 이소시아네이트를 측면에서 차단할 수 있고, 분자당 친수기 수가 증대되는 측면에서 메톡시 폴리에틸렌글리콜을 사용하는 것이 더 바람직할 수 있다.

[61] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 폴리알킬렌폴리올 단독 또는 2종 이상을 병용할 수 있으며, 폴리알킬렌폴리올의 공중합체는 블록공중합체, 그래프트공중합체, 스타공중합체, 또는 교호공중합체일 수 있다.

[62] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 수평균분자량이 200 내지 800인 것을 사용할 수

- 있으며, 예를 들어 300 내지 700, 또는 400 내지 600인 것을 사용할 수 있다.
- [63] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제의 수평균분자량이 상기 범위 내인 경우 폴리이소시아네이트 차단제의 효율성을 개선할 수 있다. 뿐만 아니라, 적절한 친수성을 유지하여 블록 폴리이소시아네이트의 우수한 수분산성을 나타낼 수 있다.
- [64] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제의 수평균분자량이 전술한 범위 미만인 경우 친수성이 저하되어 수지 조성물의 상용성이 저하되며, 전술한 범위를 초과하는 경우 분자량 증가에 따른 친수성이 증대되어 내수성이 저하되고 그에 따른 외관 및 내스크래치성이 저하된다.
- [65] 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트 제조를 위한 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 17 중량%, 또는 8 내지 13 중량%로 포함될 수 있다. 폴리알킬렌폴리올 블로킹제가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 적절한 친수기 수를 생성하여 저장안정성 및 기계적 물성을 개선하는 효과가 있다. 폴리알킬렌폴리올 블로킹제의 함량이 상기 범위 미만인 경우 친수기 수가 작아 수지 조성물의 상용성이 저하되는 문제가 있고, 상기 범위 초과인 경우 친수성 증대에 따른 수분 흡수로 인해 도막의 내수성이 저하되고, 그에 따른 도막 외관, 광택 및 내스크래치성이 저하될 수 있다.
- [66] <피라졸계 블로킹제>
- [67] 피라졸계 블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트의 저장 안정성을 개선하고, 이를 포함하는 클리어 코트 조성물로 형성되는 도막의 외관을 개선하는 역할을 한다.
- [68] 피라졸계 블로킹제는 이소시아네이트 트라이머 중 하나와 결합하여 제3 블록 이소시아네이트기를 형성할 수 있다.
- [69] 피라졸계 블로킹제로서는 예를 들어 피라졸, 3-메틸피라졸 및 3,5-디메틸피라졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 하나의 실시예에서, 피라졸계 블로킹제로서 3,5-디메틸피라졸을 사용하여 블록 폴리이소시아네이트를 제조하였다.
- [70] 피라졸계 블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트 제조를 위한 조성물의 총 중량을 기준으로 11 내지 23 중량%, 또는 14 내지 21 중량%로 포함될 수 있다. 피라졸계 블로킹제가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우, 저장안정성이 우수하여 수지부와 반응시 부가반응으로 인하여 도막 수축이 적어 도막의 외관을 개선하는 효과가 있다. 피라졸계 블로킹제의 함량이 상기 범위 미만인 경우 해리 후 이소시아네이트 함량이 작아 반응성이 저하되어 가교밀도가 부족하여 제조된 도막의 내구성 및 내후성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과인 경우 상대적으로 실란계 블로킹제 및 폴리알킬렌폴리올 블로킹제의 함량이 줄어 수지 조성물과의 상용성이 저하되고 가교밀도가 부족하여, 그에 따른 도막 내충격성, 내치핑성 및 내스크래치성이 저하될 수 있다.
- [71] 일례로 실란계 블로킹제, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제, 및 피라졸계 블로킹제의

중량비는 1 : 0.3 내지 7 : 0.7 내지 10의 중량비 또는 1 : 0.5 내지 5 : 1 내지 8 일 수 있다. 이러한 3종의 블로킹제는 상기 중량비로 사용하여 반응성 증가로 인한 수지 조성물과 적절한 가교밀도를 유지하여 수분산성뿐만 아니라 외관, 광택, 부착성, 충격성, 내스크래치성 등의 물성 또한 우수한 클리어 코트 조성물을 제공할 수 있다.

[72] 블록 폴리이소시아네이트의 형성

[73] 본 발명의 블록 폴리이소시아네이트는 예컨대, 용제에 폴리이소시아네이트 화합물과 피라졸계 블로킹제를 혼합하여 1차 반응시킨 후, 실란계 블로킹제를 추가하여 2차 반응시키고, 이후 폴리알킬렌폴리올 블로킹제를 추가하여 3차 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 폴리이소시아네이트 화합물과 피라졸계 블로킹제의 1차 반응은 40 내지 85 °C, 예를 들어 80°C에서 수행될 수 있고, 2차 및 3차 반응은 60 내지 85 °C, 예를 들어 80°C에서 수행될 수 있다.

[74] 상기 반응이 상기 범위 이내에서 수행되는 경우 목적하는 양으로 폴리이소시아네이트를 각각의 블로킹제로 차단할 수 있다. 반면 상기 반응이 상기 범위 미만에서 수행되는 경우 차단되지 않은 이소시아네이트가 전체 이소시아네이트기를 기준으로 과량으로, 예를 들어 5 NCO% 이상 포함될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 수행되는 경우 형성된 블록 이소시아네이트의 해리 반응이 수행될 수 있다.

[75] 용제는 통상적으로 사용되는 용제를 제한 없이 사용할 수 있으나, 폴리이소시아네이트와 반응 및 수용성 도료에 영향을 주지 않는 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 에틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸아릴케톤, 디이소부틸케톤과 같은 케톤계 용제, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸셀로솔브 아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 부틸셀로솔브 아세테이트, 카비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA)와 같은 아세테이트계 용제, 부틸 셀로솔브 등의 알코올계 용제, 또는 이들의 혼합 용제를 사용할 수 있다.

[76] 본 발명에 따르는 블록 폴리이소시아네이트는 실란계 블로킹제에 의해 -Si-O-Si- 구조 또는 -Si-O- 구조의 유기화학적 결합을 함유할 수 있고, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제에 의해 우레탄기를 함유할 수 있고, 피라졸계 블로킹제에 의해 우레아기를 함유할 수 있다. 본 발명의 블록 폴리이소시아네이트는 상기 3종의 블로킹제 및 이들의 함량비에 의해 수분산성 및 사용되는 클리어 코트 조성물로 형성되는 도막의 물성을 개선하는 데 기술적 특징이 있다.

[77] 또한, 블록 폴리이소시아네이트는 중량평균분자량(Mw)이 500 내지 5,000, 예를 들어 1,000 내지 3,000 일 수 있다.

[78] 블록 폴리이소시아네이트의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우 적절한 반응속도를 유지하여 수지와 반응성을 향상시켜 도막의 가교밀도가 증가되어

기계적 물성, 외관 및 내화화성을 향상시키기는 효과가 있다.

- [79] 상기 블록 폴리이소시아네이트의 중량평균분자량이 전술한 범위 미만인 경우 반응성이 저하되어 수지 조성물의 상용성 및 외관이 저하되고, 전술한 범위를 초과하는 경우 분자량 증가에 따른 이소시아 관능기의 부반응이 증대되어 그에따른 외관 및 내스크래치성이 저하된다.
- [80] 블록 폴리이소시아네이트 형성 시, 블록 폴리이소시아네이트는 차단되지 않은 폴리이소시아네이트 화합물 및/또는 이소시아네이트 차단에 이용되고 잔류된 3종의 블로킹제와 혼합된 상태로 수득될 수 있다. 이 때, 수득되는 혼합물은 조성물 내 고형분이 70 내지 90 중량%, 또는 75 내지 85 중량%일 수 있다. 하나의 실시예에서, 고형분이 80%인 혼합물을 제조하였다.
- [81] 블록 폴리이소시아네이트는 계내 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 함량이 1 내지 11 %, 또는 2 내지 10 %일 수 있다. 여기서 R^1 은 탄소수 1 내지 2의 알킬기이다.
- [82] 한편 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 함량은 아래 식을 사용하여 구할 수 있다.
- [83] $\text{Si}(\text{OR}^1)_3 \text{ \%} = \text{실란모노머 당량} \times \text{Si}(\text{OR}^1)_3 \text{ 분자량} \times F / \text{전체 함량} \times 100$
- [84] 여기서 $F = \text{폴리머 내 } \text{Si}(\text{OR}^1)_3 \text{ 개수}$
- [85] 블록 폴리이소시아네이트의 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 함량이 상기 범위 내인 경우 적절한 실록산 결합을 생성하여 저장안정성이 우수하고 수지와 반응성을 향상시켜 도막의 가교밀도가 증가되어 기계적 물성, 외관 및 내후성을 향상시키기는 효과가 있다.
- [86] 상기 블록 폴리이소시아네이트의 $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 함량이 전술한 범위 미만인 경우 실록산 결합 개수가 작아 도막의 가교밀도가 저하되어 내후성이 저하되고, 전술한 범위를 초과하는 경우 실란 분자량 증가에 따른 수분과의 반응으로 인한 가수분해 로 도료 저장성이 저하되어, 그에따른 외관, 광택 및 내스크래치성이 저하된다.
- [87] 블록 폴리이소시아네이트는 계내 알콕사이드(R^2O) 함량이 5 내지 15 %, 또는 7 내지 12 %일 수 있다. 여기서 R^2 는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.
- [88] 한편 알콕사이드(R^2O) 함량은 아래 식을 사용하여 구할 수 있다.
- [89] $\text{알콕사이드}(\text{R}^2\text{O}) \text{ 함량} = \text{폴리알킬렌폴리올 당량} \times \text{R}^2\text{O 분자량} \times F / \text{전체함량} \times 100$
- [90] 여기서 $F = \text{R}^2\text{O}$ 반복단위 개수
- [91] 블록 폴리이소시아네이트의 알콕사이드(R^2O) 함량이 상기 범위 내인 경우 적절한 친수기 수를 생성하여 저장안정성이 우수하고 수지와 반응성을 향상시켜 도막의 가교밀도가 증가되어 기계적 물성, 외관 및 내후성을 향상시키기는 효과가 있다.
- [92] 상기 블록 폴리이소시아네이트의 알콕사이드(R^2O) 함량이 전술한 범위 미만인 경우 친수기 수가 작아 반응성이 저하되어 수지 조성물의 상용성이 저하되고, 전술한 범위를 초과하는 경우 친수성이 증대되에 따른 수분 흡수로 인해 내수성이 저하되고, 그에따른 외관, 광택 및 내스크래치성이 저하된다.

- [93] 블록 폴리이소시아네이트의 고형분, $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 함량, 및 알콕사이드((R^2O)) 함량이 상기 범위 내의 경우, 수지부와 블록 폴리이소시아네이트 가교의 측면에서 바람직할 수 있다.
- [94] 본 발명에 따르는 블록 폴리이소시아네이트는 도료 조성물, 점착제 조성물, 접착제 조성물, 주형제 조성물 등에서 경화제로 사용될 수 있다.
- [95] 2. 수용성 클리어 코트 조성물
- [96] 본 발명은 본 발명에 따른 블록 폴리이소시아네이트를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물을 제공할 수 있다.
- [97] 본 발명에 따르는 수용성 클리어 코트 조성물은 본 발명의 블록 폴리이소시아네이트와 함께 수용성 수지부를 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따르는 수용성 클리어 코트 조성물은 블록 폴리이소시아네이트 5 내지 15 중량부 및 수용성 수지부 38 내지 140 중량부를 포함할 수 있다.
- [98] 수용성 수지부는 아크릴 디스퍼전 수지, 수용성 폴리에스터 수지, 우레탄 디스퍼전 수지, 아크릴 에멀전 수지, 및 멜라민 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로 수용성 수지부는 아크릴 디스퍼전 수지 20 내지 50 중량부, 수용성 폴리에스터 수지 1 내지 15 중량부, 우레탄 디스퍼전 수지 1 내지 15 중량부, 아크릴 에멀전 수지 1 내지 15 중량부, 멜라민 수지 10 내지 30 중량부를 포함할 수 있다.
- [99] 아크릴 디스퍼전 수지는 수용성 클리어 코트 조성물로 형성된 도막의 내구성, 외관, 및 광택을 개선하는 역할을 한다.
- [100] 아크릴 디스퍼전 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 40 내지 50 중량%이고, 중량평균분자량이 2,500 내지 3,500 g/mol이고, 수산기가가 100 내지 150 mgKOH/g이고, 산가가 10 내지 20 mgKOH/g이고, 유리전이온도가 25 내지 35°C일 수 있다.
- [101] 수용성 폴리에스터 수지는 수용성 클리어 코트 조성물의 가교밀도를 향상시키는 역할을 한다.
- [102] 수용성 폴리에스터 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 70 내지 80 중량%이고, 수평균분자량이 900 내지 1,100 g/mol이고, 수산기가가 100 내지 150 mgKOH/g이고, 산가가 15 내지 30 mgKOH/g이고, 25°C에서의 점도가 V 내지 W 가드너 점도일 수 있다.
- [103] 우레탄 디스퍼전 수지는 수용성 클리어 코트 조성물로 형성된 도막에 탄성을 부여하고, 광택, 평활성, 및 내스크래치성을 향상시키는 역할을 한다.
- [104] 우레탄 디스퍼전 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 30 내지 40 중량%이고, 중량평균분자량이 20,000 내지 30,000 g/mol이고, 유리전이온도가 -20 내지 -10°C일 수 있다.
- [105] 아크릴 에멀전 수지는 수용성 클리어 코트 조성물의 레올로지를 조정하는 역할을 한다.
- [106] 아크릴 에멀전 수지는 수지 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 35 내지 45

중량%이고, 중량평균분자량이 10,000 내지 30,000 g/mol이고, 수산기가가 10 내지 100 mgKOH/g이고, 산가가 5 내지 30 mgKOH/g이고, 유리전이온도가 -10 내지 45°C이고, 25°C에서의 점도가 100 내지 1,000 cps일 수 있다.

- [107] 멜라민 수지는 수용성 클리어 코트 조성물의 경화도를 조절하고 경도를 향상시키는 역할을 한다. 하나의 실시예에서, 멜라민 수지로 알킬화멜라민 수지(Luwipal072, BASF)를 사용하였다.
- [108] 블록 폴리이소시아네이트는 예를 들어 수용성 클리어 코트 조성물 총 중량을 기준으로 5 내지 15 중량%, 또는 6 내지 13 중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 하나의 실시예에서, 블록 폴리이소시아네이트를 수용성 클리어 코트 조성물 총 중량을 기준으로 7 중량%로 혼합하여, 우수한 물성의 도막을 형성하는 수용성 클리어 코트 조성물을 제조하였다.
- [109] 본 발명에 따른 수용성 클리어 코트 조성물은 본 발명에 따른 블록 폴리이소시아네이트를 포함함으로써, 수분산성이 개선되어 물로 희석하여 사용할 수 있다. 뿐만 아니라, 저장 안정성 및 내후성을 개선할 수 있고, 이를 사용하여 형성된 도막은 외관, 광택, 부착성, 충격성, 경도, 및 내스크래치성 등에서 우수한 물성을 나타낼 수 있다.
- [110] 본 발명에 따른 수용성 클리어 코트 조성물은 본 발명에 따른 블록 폴리이소시아네이트와 함께 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 수성 도료 조성물에 포함되는 통상의 성분을 더 포함할 수 있다.
- [111] 본 발명에 따른 수용성 클리어 코트 조성물은 첨가제로서, 예컨대 조성물의 레올로지 거동을 조정하기 위해 첨가되는 레올로지 조절제(예, RM12W, DOW), 자외선 흡수 및 자외선에 의한 라디칼 연쇄반응을 억제하기 위한 광안정제(예, Tinuvin 1130 / Tinuvin 123 = 2/1), 반응을 촉진하고 경화속도를 조절하기 위한 산촉매(예, 도데실벤젠설폰산 타입의 산촉매, NACURE 5225, King Industries), 기포발생을 억제하기 위한 소포제(예, BYKETOL AQ, BYK), 습윤성을 향상시키기 위한 습윤제(예, BYK-348, BYK) 등을 포함할 수 있다.
- [112] 한편 본 발명에 따른 수용성 클리어 코트 조성물은 도료 제조상 물성을 저하시키지 않는 범위 내에서 유기용제를 포함할 수 있으며, 예컨대 부틸카비톨(Butyl carbitol), 디프로필렌 글리콜 n-부틸 에터(Dipropylene glycol n-butyl ether), 부틸셀로솔브(Butyl cellosolve) 등을 포함할 수 있다.
- [113] 또한 본 발명에 따른 수용성 클리어 코트 조성물은 수성용제로서 탈이온수(DIW)를 포함할 수 있다.
- [114] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [115] 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [116] <실시예 및 비교예의 제조>
- [117] 하기 표 1 및 표 2에 나타낸 조성으로 다음과 같은 방법으로 블록 폴리이소시아네이트를 제조하였다.

[118] [표1]

구분	실시예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
헥사메틸렌 다이소시아네이트 (HMDI) 트라이머	44.73	46.79	41.55	41.45	47.06	49.11	38.09	44.78	44.68	44.31	46.38	44.26	46.3
디메틸피라졸(DMP)	18.54	20.73	14.96	15.64	20.48	22.65	11.98	19.03	16.44	19.91	16.33	19.3	17.46
Silquest A-1100									9.26				
Silquest A-1170	7.07	2.9	13.99	6.93	7.07	2.93	14.01			1.2	17.53	7	7.14
Silquest Y-11699								6.5					
메톡시 폴리에틸렌 글리콜	9.72	9.7	9.7	16.17	5.39	5.47	16.18	9.73	9.72	9.82	9.8	4.34	18.94
프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA)	9.97	9.94	9.9	9.88	10	9.92	9.87	9.98	9.95	12.38	4.98	12.55	5.08
부틸 셀로솔브(Butyl cellosolve)	9.97	9.94	9.9	9.88	10	9.92	9.87	9.98	9.95	12.38	4.98	12.55	5.08
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[119] [표2]

구분	비교예		
	1	2	3
헥사메틸렌 다이소시아네이트 (HMDI) 트라이머	53.41	49.99	48.14
디메틸피라졸(DMP)	26.67	22.95	22.18
Silquest A-1100			
Silquest A-1170		7.12	
Silquest Y-11699			
메톡시 폴리에틸렌 글리콜			9.72
프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA)	9.96	9.97	9.98
부틸 셀로솔브(Butyl cellosolve)	9.96	9.97	9.98
Total	100	100	100

[120] 실시예 1

[121] 교반기, 온도계, 컨테이너 및 질소 도입관이 설치된 4구 플라스크에 표 1에 기재된 함량으로, HMDI 트라이머를 넣고 40°C로 승온하였다. 여기에 디메틸피라졸(DMP)를 투입하고 천천히 승온하였다. 발열을 제어하면서 80°C까지 승온 및 유지하면서 1차 NCO%가 2.4 내지 2.7%가 될 때까지 유지한다. 1차 NCO%가 2.4 내지 2.7%가 되면 실란계 블로킹제(Silquest A-1170)를 투입하고 80°C에서 유지하였다. 2차 NCO%가 0.9 내지 1.2%가 되면, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜을 투입하고 80°C에서 유지하였다. NCO%가 0%가 되면, 용제 프로필렌글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PMA) 및 부틸 셀로솔브(Butyl cellosolve)를 넣고 반응을 종료시키고 냉각하였다.

[122] 반응 결과 고형분 80%, Si(OR)₃ 함량 5 중량%, 알콕사이드(R²O) 함량 9

중량%인 블록 폴리이소시아네이트를 제조하였다.

[123] NCO%의 측정은 다음의 방법으로 수행하였다.

[124] 비이커(250 mL)에 이소시아네이트기를 포함하는 시료의 무게를 단다. 그 다음, 0.1N 디-n-부틸아민 용액 25 mL를 피펫으로 넣는다. 1,4-다이옥산(1,4-Dioxane) (폴리머가 녹지 않으면 시약급 아세톤 10 mL를 넣는다.) 25 mL를 넣고 플라스크 마개를 막는다. 그리고 프리폴리머를 용해하기 위해 기계적으로 15 분 동안 계속 교반한다. 브롬페놀블루 지시용액 4~6 방울을 떨어뜨린 후 이소프로필 알코올 50 mL로 비이커 기벽을 린스한다. 0.1N 염산으로 노란색의 종말점이 될 때까지 적정한다. 시료를 넣지 않은 조건에서의 위의 모든 시약을 넣고 Blank 시험을 한다.

[125] 이소시아네이트기 함유량은 다음과 같이 계산한다.

[126] Solution : $\text{NCO 함유량}(\%) = \{(B-V) \times N \times 0.4202\} / W(g)$

[127] 여기에서,

[128] B : Blank 시험에 소모된 염산의 mL수

[129] V : 시료적정에 소모된 염산의 mL수

[130] 0.4202 : 이소시아네이트기의 밀리당량 무게

[131] W : 시료의 무게

[132] 실시예 2 내지 13

[133] 표 1에 기재된 성분과 함량으로 실시예 1과 동일한 과정으로 실시예 2 내지 13을 수행하였다.

[134] 비교예 1 내지 3

[135] 표 2에 기재된 성분과 함량으로 실시예 1과 동일한 과정으로 비교예 1 내지 3을 수행하였다.

[136] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 블록 폴리이소시아네이트의 물성을 하기 표 3에 제시한다.

[137] [표3]

물성	실시예 (%)													비교예 (%)		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
NV (%)	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00	75.00	90.00	75.00	90.00	80.00	80.00	80.00
Si(OR ¹) ₃ (%)	5.00	2.00	10.00	5.00	5.00	2.00	10.00	5.00	5.00	0.90	12.40	5.00	5.00	0.00	5.00	0.00
R ² O (%)	9.00	9.00	9.00	15.00	5.00	5.00	15.00	9.00	9.00	9.00	9.00	4.00	17.50	0.00	0.00	9.00

[138] <클리어 코트 조성물의 제조>

[139] 실시예 1 내지 13, 그리고 비교예 1 내지 3 각각의 블록 폴리이소시아네이트, 수용성 수지부, 그리고 첨가제 및 용제를 혼합하여 클리어 코트 조성물을 제조하였다.

[140] 수용성 수지부, 첨가제, 용제 및 블록 폴리이소시아네이트의 함량을 하기 표

4에 제시한다.

[141] [표4]

성분		함량
수용성 수지부	아크릴 디스퍼전 수지	25%
	수용성 폴리에스터 수지	10%
	우레탄디스퍼전 수지	3%
	아크릴 에멀전 수지	11%
	멜라민수지	12%
첨가제	레올로지 조절제	1.50%
	광안정제(UVA/HALS)	1.20%
	산촉매	0.70%
	소포제	0.30%
	습윤제(Wetting agent)	1.50%
	부틸카비톨(Butyl carbitol)	2.40%
용제	DIW	10.00%
	Dipropylene glycol n-butyl ether	2.40%
	부틸셀로솔브(Butyl cellosolve)	7.00%
블록 이소시아네이트		7.00%
total		100%

[142] 수용성 수지부, 첨가제, 및 용제를 동일하게 투입하고 블록 폴리이소시아네이트는 실시예 1 내지 13 그리고 비교예 1 내지 3의 블록 폴리이소시아네이트를 투입하여 클리어 코트 조성물의 제조에 및 비교제조예를 하기 표 5에 제시한다.

[143] [표5]

구분	성분	제조예													비교제조예		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
블록 이소시아네이트	실시예1	○															
	실시예2		○														
	실시예3			○													
	실시예4				○												
	실시예5					○											
	실시예6						○										
	실시예7							○									
	실시예8								○								
	실시예9									○							
	실시예10										○						
	실시예11											○					
	실시예12												○				
	실시예13													○			
	비교예1														○		
	비교예2															○	
	비교예3																○

[144] <도막의 물성 평가>

[145] 전착도장된 강판 시편에 프라이머 도료를 도포하고 140°C에서 20분간 경화시켜 두께 30~50 μ m의 프라이머 도막을 형성하였다. 이후 프라이머 도막 상에 베이스 코트를 벨 도장(Bell spray)하고 80°C에서 3분간 핫 에어를 불어주어 도료 내에 잔존하는 물을 증발시켜 두께 15 μ m의 베이스 도막을 형성하였다. 이후 베이스 도막 상에 제조예 및 비교제조예에서 제조한 클리어 코트 조성물을 도장하고 140°C에서 20분 동안 경화하여 두께 40 μ m의 클리어 도막을 형성하여 최종 도막을 제조하였다.

[146] 최종 도막의 외관 특성 및 물성들을 하기와 같은 방법으로 측정하여 그 결과를 표 6에 나타냈다.

[147] (1) 외관

[148] 제조된 최종 도막을 대상으로 자동차 외관 측정기인 Wave Scan DOI(BYK Gardner)를 사용하여 광택(LU), 선명도(SH) 및 오렌지필(OP)을 측정하였으며, 측정된 물성을 이용하여 종합 외관 평가 수치(CF)를 하기 수학적 1로 계산하였다.

[149] [수학적 1]

[150] $CF = LU \times 0.15 + SH \times 0.35 + OP \times 0.5$

[151] CF는 수평 및 수직으로 측정 및 계산하였다. CF의 수평/수직 값으로, CF가 79/74 이상이면 우수(◎), 75/70 이상 79/74 미만이면 양호(○), 72/67 이상 75/70 미만이면 보통(△), 72/67 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[152] (2) 내스크래치성

[153] 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 평가하였다. 그 측정 결과에 따라 광택유지율(%)이 70% 이상이면 우수(◎), 60% 이상 70% 미만이면 양호(○), 50% 이상 60% 미만이면 보통(△), 50% 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[154] (3) 광택

[155] 도막에서 반사되어 나온 광택(GLOSS, %)을 측정하기 위해, 광택기(BYK Gardner)를 적용하여 최종 도막의 20° 광택을 측정하였다. 측정 결과에 따라 광택이 91% 이상이면 우수(◎), 89% 이상 91% 미만이면 양호(○), 87% 이상 89% 미만이면 보통(△), 87% 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[156] (4) 내치핑성

[157] 최종 도막을 -20°C에서 3시간 방치한 후 5bar의 압력으로 50g의 치핑 스톤(직경 4mm)을 45°각도로 가격하였다. 이후 최종 도막에 남아있는 박리된 도막 등의 이물질을 제거하였다. 최종 도막의 손상부위에 대하여, 1mm 이하의 손상이 10개 이하이면 우수(◎), 1mm 초과 2mm 미만의 손상이 10개 이하이면 양호(○), 2mm 이상 3mm 미만의 손상이 10개 이하이면 보통(△), 2mm 이상 3mm 미만의 손상이 10개 초과이면 불량(x)으로 평가하였다.

[158] (5) 경도

[159] 연필 경도법으로 클리어 도막의 경도를 측정하였다. 구체적으로 2B, B, HB, F, H, 및 2H 각각의 연필을 이용하여 클리어 도막에 손상을 주지 않는 최대 경도를 측정하였다.

[160] 측정결과 HB 이상이면 우수(◎), B이면 양호(○), B 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[161] (6) 내충격성

[162] 최종 도막을 대상으로 내충격성을 ASTM D2794에 의거하여 평가하였다. 듀폰식 충격시험기를 이용하였으며, 추의 낙하 높이를 30cm부터 50cm까지 변화시키면서 500g의 추를 시편에 떨어뜨렸을 때, 도막의 외관을 관찰하였다.

[163] 관찰 결과, 추의 낙하 높이 50cm 이상에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생하지 않은 경우 우수(◎), 30cm 이상 50cm 미만에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생한 경우 양호(○), 20cm 이상 30cm 미만에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생한 경우 보통(△), 20cm 미만에서 도막의 균열 또는 박리 현상이 발생한 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[164] (7) 내수성

[165] 최종 도막을 40°C 항온수조에 240시간 동안 침적하고 1시간 동안 상온에서 방치한 후 바둑목법으로 부착성을 평가하고 변색을 육안으로 확인하였다.

[166] 구체적으로 바둑목법은 클리어 도막 표면을 칼로 가로 2mm 및 세로 2mm의 정사각형 100개를 만든 후 테이프를 사용하여 정사각형을 떼어내어 부착성을

측정하는 방법으로, 부착성은 100개의 정사각형 중 남은 정사각형이 70% 이상 100% 미만이면 양호(○), 70% 미만이면 불량(x)으로 평가하였다.

[167] 측정 결과 부착성이 양호하고 변색이 없는 경우 우수(◎), 부착성이 양호하나 변색 후 회복된 경우 보통(△), 부착성이 불량이거나 변색된 경우 불량(x)으로 평가하였다.

[168] (8) 내용제성

[169] 최종 도막의 표면에 자일렌(xylene) 용제를 충분히 묻힌 면포를 올려놓은 후 1분 마다 손톱으로 2kgf의 힘으로 4회 긁어 베이스 도막면이 나타난 시간을 측정하였다.

[170] 측정 결과는 10분 이상이면 우수(◎), 7분 이상 10분 미만이면 양호(○), 5분 이상 7분 미만이면 보통(△), 5분 이하이면 불량(x)으로 평가하였다.

[171] (9) 내후성

[172] 최종 도막을 측진 내후성 측정기인 WOM에 1,000시간 노출 전과 후의 광택 유지율(20° 광택), 부착성, 및 색차(X-Rite MA98) 테스트를 실시하였다.

[173] 구체적으로 부착성은 항목 (7)의 바둑목법을 이용하였으며, 남은 사각형이 100%이고 광택 유지율이 95%이상이며 색차값(ΔE)이 1.0 이하이면 우수(◎), 남은 사각형이 100%이고 광택 유지율이 90% 이상 95% 미만이며 색차값(ΔE)이 1.0 이하이면 양호(○), 남은 사각형이 90% 미만이고 광택 유지율이 90% 미만이며 색차값(ΔE)이 1.0 초과이면 불량(x)으로 평가하였다.

[174] [표6]

도막물성	제조예													비교제조예		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
외관	◎	○	○	○	○	○	○	◎	◎	△	△	△	△	△	△	○
내스크래치성	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	◎	△	○	◎	△	X	○	X
광택	◎	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	△	△	△	△	△
내치핑성	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△	◎	○	◎	△	△	△
내충격성	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○	○	X	○	X
경도	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	X	○	○
내수성	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	X	X	○
내용제성	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	○	○	○
내후성	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	△	△	◎	◎	X	△	X
평가 : ◎-우수, ○-양호, △-보통, X-불량																

[175] 표 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실란계 블로킹제는 도료의 내스크래치성, 내충격성 및 내후성 개선에 효과가 있으며, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 외관 및 내수성 향상에 효과가 있으며, 피라졸계 블로킹제는 도료의 광택 개선에 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

[176] 이상에서 본 발명은 기재된 실시예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 본 발명에 속하는

기술분야의 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

[177] 이하 본 발명의 다양한 실시 형태를 설명한다.

[178] (1) 폴리이소시아네이트 화합물 및 블로킹제로부터 얻어지는 블록 폴리이소시아네이트로서, 실란계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제1 블록 이소시아네이트기, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제2 블록 이소시아네이트기, 및 피라졸계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제3 블록 이소시아네이트기를 함유하는 블록 폴리이소시아네이트.

[179] (2) 블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트 제조를 위한 조성물의 총 중량을 기준으로, 실란계 블로킹제 2 내지 15 중량%, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제 5 내지 17 중량%, 및 피라졸계 블로킹제 11 내지 23 중량%를 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.

[180] (3) 실란계 블로킹제는 감마-아미노프로필트리메톡시실란(γ -Aminopropyltrimethoxysilane), 비스(트리메톡시실릴프로필)아민(Bis(trimethoxysilylpropyl)amine), 오가노알콕시실란(Organoalkoxysilane), 3-글라이시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypentyl trimethoxysilane), N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane), 비스-감마-트리메톡시실릴프로필아민, 비스-감마-트리에톡시실릴프로필아민, 및 아미노프로필트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.

[181] (4) 폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리테트라메틸렌옥사이드(PTMO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 모노알콕시폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌트리올, 폴리프로필렌트리올 단독, 또는 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.

[182] (5) 피라졸계 블로킹제는 피라졸, 3-메틸피라졸 및 3,5-디메틸피라졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.

[183] (6) 블록 폴리이소시아네이트 총 중량을 기준으로, 고형분 함량(NV)이 70 내지 90 중량%이며, $\text{Si}(\text{OR})_3$ 함량이 1 내지 11 중량%이며, 알콕사이드((R^2O)) 함량이 5 내지 15 중량%인, 블록 폴리이소시아네이트.

[184] (7) 항목 (1)부터 항목 (6) 중 어느 한 항에 따르는 블록 폴리이소시아네이트 및 수용성 수지부를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물로서, 수용성 수지부는 아크릴 디스퍼전 수지, 수용성 폴리에스터 수지, 우레탄 디스퍼전 수지, 아크릴 에멀전 수지, 및 멜라민 수지를 포함하는, 수용성 클리어 코트 조성물.

[185] (8) 블록 폴리이소시아네이트 5 내지 15 중량부 및 수용성 수지부 38 내지 140 중량부를 포함하는, 수용성 클리어 코트 조성물.

- [186] (9) 수용성 수지부는 아크릴 디스퍼전 수지 20 내지 50 중량부, 수용성 폴리에스터 수지 1 내지 15 중량부, 우레탄 디스퍼전 수지 1 내지 15 중량부, 아크릴 에멀전 수지 1 내지 15 중량부, 멜라민 수지 10 내지 30 중량부를 포함하는, 수용성 클리어 코트 조성물.

청구범위

- [청구항 1] 폴리이소시아네이트 화합물 및 블로킹제로부터 얻어지는 블록 폴리이소시아네이트로서,
실란계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제1 블록 이소시아네이트기, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제2 블록 이소시아네이트기, 및 피라졸계 블로킹제에 의해 이소시아네이트기가 블록되어 있는 제3 블록 이소시아네이트기를 함유하는 블록 폴리이소시아네이트.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
블로킹제는 블록 폴리이소시아네이트 제조를 위한 조성물의 총 중량을 기준으로, 실란계 블로킹제 2 내지 15 중량%, 폴리알킬렌폴리올 블로킹제 5 내지 17 중량%, 및 피라졸계 블로킹제 11 내지 23 중량%를 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
실란계 블로킹제는
감마-아미노프로필트리메톡시실란(γ -Aminopropyltrimethoxysilane),
비스(트리메톡시실릴프로필)아민(Bis(trimethoxysilylpropyl)amine),
오가노알콕시실란(Organoalkoxysilane), 3-글라이시독시프로필 트리메톡시실란(3-Glycidoxypentyl trimethoxysilane),
N-(2-아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란(N-(2-aminoethyl)3-aminopropyltrimethoxysilane), 비스-감마-트리메톡시실릴프로필아민,
비스-감마-트리에톡시실릴프로필아민, 및
아미노프로필트리에톡시실란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
폴리알킬렌폴리올 블로킹제는 폴리에틸렌글리콜(PEG),
폴리테트라메틸렌옥사이드(PTMO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO),
모노알콕시폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌트리올, 폴리프로필렌트리올
단독, 또는 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
피라졸계 블로킹제는 피라졸, 3-메틸피라졸 및 3,5-디메틸피라졸로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 블록 폴리이소시아네이트.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
블록 폴리이소시아네이트 총 중량을 기준으로, 고형분 함량(NV)이 70 내지 90 중량%이며, $\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ 함량이 1 내지 11 중량%이며, 알콕사이드((R^2O)) 함량이 5 내지 15 중량%인, 블록 폴리이소시아네이트.

- [청구항 7] 청구항 1부터 청구항 6 중 어느 한 항에 따르는 블록 폴리이소시아네이트 및 수용성 수지부를 포함하는 수용성 클리어 코트 조성물로서, 수용성 수지부는 아크릴 디스퍼전 수지, 수용성 폴리에스터 수지, 우레탄 디스퍼전 수지, 아크릴 에멀전 수지, 및 멜라민 수지를 포함하는, 수용성 클리어 코트 조성물.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 블록 폴리이소시아네이트 5 내지 15 중량부 및 수용성 수지부 38 내지 140 중량부를 포함하는, 수용성 클리어 코트 조성물.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서, 수용성 수지부는 아크릴 디스퍼전 수지 20 내지 50 중량부, 수용성 폴리에스터 수지 1 내지 15 중량부, 우레탄 디스퍼전 수지 1 내지 15 중량부, 아크릴 에멀전 수지 1 내지 15 중량부, 멜라민 수지 10 내지 30 중량부를 포함하는, 수용성 클리어 코트 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/018098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/80(2006.01)i; **C08G 18/38**(2006.01)i; **C08G 18/72**(2006.01)i; **C09D 133/00**(2006.01)i; **C09D 7/65**(2018.01)i;
C08L 67/00(2006.01)i; **C08L 75/04**(2006.01)i; **C08L 61/28**(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)

C08G 18/80(2006.01); C08G 18/02(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 161/28(2006.01); C09D 175/04(2006.01);
C09D 7/61(2018.01)

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: 블록 폴리이소시아네이트(block polyisocyanate), 클리어 코트(clear coat), 블로킹 제(blocking agent), 실란(silane), 폴리알킬렌폴리올(polyalkylene polyol), 피라졸(pyrazole)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0015250 A (KCC CORPORATION) 12 February 2020 (2020-02-12) See claims 1-7; and paragraphs [0056]-[0074].	1-9
Y	US 2008-0220173 A1 (POPPE, A. et al.) 11 September 2008 (2008-09-11) See claims 3-11; paragraphs [0051]-[0090]; and table 1.	1-9
A	KR 10-2012-0103741 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 19 September 2012 (2012-09-19) See entire document.	1-9
A	KR 10-2021-0013943 A (KCC CORPORATION) 08 February 2021 (2021-02-08) See entire document.	1-9
A	KR 10-2012-0003690 A (PPG INDUSTRIES (KOREA) INC.) 11 January 2012 (2012-01-11) See entire document.	1-9



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

09 March 2023

Date of mailing of the international search report

10 March 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/018098

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0015250	A	12 February 2020	CN	110790896	A	14 February 2020
				CN	110790896	B	28 January 2022
				KR	10-2076608	B1	13 February 2020
US	2008-0220173	A1	11 September 2008	CN	101040018	A	19 September 2007
				EP	1802718	A1	04 July 2007
				JP	2008-516759	A	22 May 2008
				KR	10-2007-0065883	A	25 June 2007
				WO	2006-042585	A1	27 April 2006
				WO	2006-042585	A8	24 May 2007
KR	10-2012-0103741	A	19 September 2012	CN	102753596	A	24 October 2012
				CN	102753596	B	26 March 2014
				EP	2535364	A1	19 December 2012
				EP	2535364	A4	30 July 2014
				EP	2535364	B1	21 January 2015
				JP	2011-178995	A	15 September 2011
				JP	5562267	B2	30 July 2014
				KR	10-1450985	B1	15 October 2014
				US	2012-0316291	A1	13 December 2012
				US	9156937	B2	13 October 2015
KR	10-2021-0013943	A	08 February 2021	WO	2011-096559	A1	11 August 2011
				CN	112300679	A	02 February 2021
KR	10-2012-0003690	A	11 January 2012	KR	10-2258521	B1	31 May 2021
				KR	10-1115869	B1	22 February 2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 18/80(2006.01)i; C08G 18/38(2006.01)i; C08G 18/72(2006.01)i; C09D 133/00(2006.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C08L 61/28(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 18/80(2006.01); C08G 18/02(2006.01); C09D 133/08(2006.01); C09D 161/28(2006.01); C09D 175/04(2006.01); C09D 7/61(2018.01) 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: 블록 폴리이소시아네이트(block polyisocyanate), 클리어 코트 (clear coat), 블로킹제(blocking agent), 실란(silane), 폴리알킬렌폴리올(polyalkylene polyol), 피라졸(pyrazole)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0015250 A (주식회사 케이씨씨) 2020.02.12 청구항 1-7; 단락 [0056]-[0074]	1-9
Y	US 2008-0220173 A1 (POPPE, A. 등) 2008.09.11 청구항 3-11; 단락 [0051]-[0090]; 표 1	1-9
A	KR 10-2012-0103741 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시키키가이샤) 2012.09.19 전문	1-9
A	KR 10-2021-0013943 A (주식회사 케이씨씨) 2021.02.08 전문	1-9
A	KR 10-2012-0003690 A (유한회사 피피지코리아) 2012.01.11 전문	1-9
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년03월09일(09.03.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년03월10일(10.03.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0015250 A	2020/02/12	CN 110790896 A	2020/02/14
		CN 110790896 B	2022/01/28
		KR 10-2076608 B1	2020/02/13
US 2008-0220173 A1	2008/09/11	CN 101040018 A	2007/09/19
		EP 1802718 A1	2007/07/04
		JP 2008-516759 A	2008/05/22
		KR 10-2007-0065883 A	2007/06/25
		WO 2006-042585 A1	2006/04/27
		WO 2006-042585 A8	2007/05/24
KR 10-2012-0103741 A	2012/09/19	CN 102753596 A	2012/10/24
		CN 102753596 B	2014/03/26
		EP 2535364 A1	2012/12/19
		EP 2535364 A4	2014/07/30
		EP 2535364 B1	2015/01/21
		JP 2011-178995 A	2011/09/15
		JP 5562267 B2	2014/07/30
		KR 10-1450985 B1	2014/10/15
		US 2012-0316291 A1	2012/12/13
		US 9156937 B2	2015/10/13
KR 10-2021-0013943 A	2021/02/08	WO 2011-096559 A1	2011/08/11
		CN 112300679 A	2021/02/02
KR 10-2012-0003690 A	2012/01/11	KR 10-2258521 B1	2021/05/31
		KR 10-1115869 B1	2012/02/22