



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월12일
 (11) 등록번호 10-1363238
 (24) 등록일자 2014년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 151/06 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C09D 183/02 (2006.01) *C09D 201/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7002304
 (22) 출원일자(국제) 2009년02월25일
 심사청구일자 2013년02월07일
 (85) 번역문제출일자 2010년02월01일
 (65) 공개번호 10-2011-0010595
 (43) 공개일자 2011년02월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/053322
 (87) 국제공개번호 WO 2009/144980
 국제공개일자 2009년12월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-136528 2008년05월26일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2009067891 A
 JP평성09157342 A
 JP2000351805 A
 JP평성09183944 A
 전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
디아이씨 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3쵸메 35-58
 (72) 발명자
시라카미 준
 일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
나가하마 사다무
 일본국 오사카후 다카이시시 다카사고 1-3 디아이씨 가부시끼가이샤 사카이 공장 내
 (74) 대리인
문기상, 문두현

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **코팅제 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 셀층이, 2000~5500mmol/kg의 지방족 환식 구조와, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 우레탄 수지(a1)로 이루어지고, 또한 코어층이 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 중합체(a2)로 이루어지는 코어·셀층 수지 입자(A), 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상과 에폭시기를 갖는 화합물(B), 및, 수계 매체를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅제, 및 플라스틱 기재용(基材用) 코팅제, 금속 기재용 코팅제에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

셀층이, 2000~5500mmol/kg의 지방족 환식 구조와, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 우레탄 수지(a1)로 이루어지고, 또한 코어층이 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 중합체(a2)로 이루어지는 코어·셀층 수지 입자(A), 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기와 에폭시기를 갖는 화합물(B), 및, 수계 매체를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 우레탄 수지(a1)와 상기 비닐 중합체(a2)의 질량 비율[(a1)/(a2)]이 10/90~70/30인 코팅제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 우레탄 수지(a1)가 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 갖는 코팅제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비닐 중합체(a2)가, 염기성 질소 원자 함유기로서 3급 아미노기를 함유하는 것인 코팅제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비닐 중합체(a2)가, 염기성 질소 원자 함유기를 50~150mmol/kg 갖는 (메타)아크릴산에스테르 공중합체인 코팅제.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 우레탄 수지(a1)가, 카르복시기 함유 폴리올(a1-1)과 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)을 포함하는 폴리올, 및, 지방족 환식 구조 함유 폴리이소시아네이트(a1-3)를 반응시켜 얻어지는 우레탄 수지(a1')가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를, 염기성 화합물을 사용하여 중화한 것인 코팅제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화합물(B)이, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 코팅제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 코팅제로 이루어지는 플라스틱 기재용(基材用) 코팅제.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 코팅제로 이루어지는 금속 기재용 코팅제.

청구항 10

염기성 질소 원자 함유기를 함유하지 않는 비닐 단량체의 존재 하에서, 카르복시기 함유 폴리올(a1-1)과 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)을 포함하는 폴리올, 및, 지방족 환식 구조 함유 폴리이소시아네이트(a1-3)를 반응

시켜 우레탄 수지(a1')를 얻고,

이어서, 상기 우레탄 수지(a1')가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를, 염기성 화합물을 사용하여 중화하고,

이어서, 그 중화물을 수계 매체 중에 분산함으로써 우레탄 수지(a1)의 수분산체를 얻고,

이어서 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 첨가하여, 상기 우레탄 수지(a1) 입자의 존재 하에서 상기 염기성 질소 원자 함유기를 함유하지 않는 비닐 단량체와 상기 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 중합함으로써 코어·셸형 수지 입자(A)를 제조한 후,

그 코어·셸형 수지 입자(A)의 수분산체와, 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 관능기와 에폭시기를 갖는 화합물(B)을 혼합하는, 코팅제의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 예를 들면 플라스틱이나 금속 등으로 이루어지는 기재(基材) 표면의 피복에 사용 가능한 수계의 코팅제에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 코팅제에는, 각종 기재 표면에 의장성을 부여할 수 있음과 함께, 기재 표면의 열화를 방지 가능한 특성을 구비한 도막(塗膜)을 형성할 수 있는 것이 요구되고 있다. 특히 근래는, 내수성이나 내용제성에 더하여, 세정제 등의 약품이나 산성비 등의 부착에 의한 기재의 열화를 방지 가능한 레벨의, 뛰어난 내약품성을 구비한 도막을 형성 가능한 코팅제가, 산업계에서 요구되고 있다.

[0003] 상기 특성을 구비한 코팅제는, 특히, 유기 용제나 약품 등의 부착에 의해 열화를 일으키기 쉬운 플라스틱 제품의 표면 보호 용도로 요구되는 것이 많다.

[0004] 그러나, 상기 플라스틱 제품을 구성하는 재료가, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지), 폴리카보네이트 수지(PC 수지), 폴리스티렌 수지(PS 수지), 폴리메틸메타크릴레이트 수지(PMMA 수지) 등 여러 갈래로 거치는 중에, ABS 수지 등의 일반적으로 난(難)부착성 기재라 불리는 기재에 대해서도 뛰어난 밀착성을 갖고, 또한, 뛰어난 내수성이나 내용제성, 내약품성을 구비한 도막을 형성 가능한 코팅제는, 알려져 있지 않다.

[0005] 또한, 상기 플라스틱 기재는, 일반적으로 열에 의해 가소화하는 것이 많기 때문에, 그 플라스틱 기재의 표면에 각종 코팅제를 도포하고, 도막을 형성할 때에는, 그 건조 온도를 대략 60℃ 이하로 설정할 필요가 있다.

[0006] 그러나, 상기한 바와 같은 비교적 저온 조건 하에서는, 통상, 도막을 구성하는 바인더 수지간의 가교 구조가 충분하게 형성되지 않고, 그 결과, 매우 높은 레벨의 내용제성이나 내수성 등을 갖는 도막을 형성할 수 없는 경우가 있었다.

[0007] 한편, 근래의 금속 수요의 증가에 수반하여, 강관을 비롯한 금속 기재의 표면 보호용 코팅제의 수요도 높아지고 있다. 이와 같은 코팅제에는, 상기한 내용제성 등 외에, 금속 기재의 부식에 기인한 도막의 벗겨짐이나 부풀음을 방지 가능한 레벨의 내식성이나, 높은 레벨의 내약품성이 요구된다. 특히 내약품성은, 금속 기재의 표면에 형성된 도막 표면을 알칼리성 세정제 등을 사용하여 세정하는 것이 빈번하게 행해지는 철강업계에서,

[0008] 그 세정제의 영향에 의한 도막의 박리나 용해, 금속 기재의 열화 등을 방지하는 데에 중요한 특성이다.

[0009] 상기 내약품성이 뛰어난 도막을 형성하는 방법으로서, 상기 건조 공정을 200~250℃ 정도의 고온 하에서 행하여, 바인더 수지간의 가교 구조를 신속하게 형성하는 방법이 알려져 있다.

[0010] 그러나, 근래의 철강업계에서는, 금속 재료의 생산 효율을 향상하는 관점에서, 금속 기재 표면에 코팅제를 도포, 건조하여, 도막을 형성하는 공정에서의 건조 온도를 대략 80℃ 정도의 저온이고 매우 단시간으로 설정하는 경향이 있어, 이러한 조건 하에서는, 내약품성이 뛰어난 도막을 향상하는 것은 곤란하였다.

[0011] 상기한 여러 물성을 구비한 도막을 형성 가능한 코팅제는 종래로부터 검토되어 있으며, 예를 들면, 중합체 입자와 다관능성 에폭시 화합물과 수계 매체를 함유하고, 상기 중합체 입자가 적어도 2종의 층으로 구성되고, 그 중의 A상이 카르복시기 함유 중합체로 구성되고, B상이 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 에틸렌성 중합체인 경화성 중합체 수성 분산액이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

- [0012] 그러나, 상기 경화성 중합체 수성 분산액으로는, 상기한 바와 같은 다양한 플라스틱 기재 등에 대해 양호한 밀착성을 갖는 도막을 형성하는 것은 곤란한 경우가 있었다. 또한, 그 분산액을 사용하여 형성된 도막의 내수성 및 내용제성도 또한, 실용상 요구되는 매우 높은 레벨에 한걸음 못 미치는 것이며, 특히 금속 기재용 표면 코팅제에 요구되는 뛰어난 내약품성이나 내식성을 갖는 도막을 형성하는 것도 곤란한 경우가 있었다.
- [0013] 또한, 코팅제로서는, 비닐계 중합체의 쇄부와 우레탄계 중합체 쇄부가 귀소 원자와 산소 원자의 결합을 갖는 연결부를 거쳐 결합한 비닐계-우레탄계 공중합체를 함유하는 수성 코팅제가 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).
- [0014] 그러나, 상기 수성 코팅제는, 상기 비닐계-우레탄계 공중합체로 이루어지는 입자 내부의 가교 밀도가 비교적 높아져 있기 때문에, 조막(造膜)시에 입자간이 융착하기 어렵고, 그 결과, 균일하고 치밀하게 조막한, 내용제성이 뛰어난 도막을 형성할 수 없는 경우가 있었다.
- [0015] 또한, 상기 수성 코팅제는, 상기 플라스틱 기재에 대한 밀착성의 점에서도 아직 충분하다고 할 수 있는 것은 아니고, 그 수성 코팅제를 사용하여 형성되는 도막에서는, 물이나 약품 등의 부착에 의해 박리나 용해를 일으키고, 그 결과, 기재의 부식이나 열화를 충분히 방지할 수 없는 경우가 있었다.
- [0016] 특허문헌 1 : 일본 특개평9-235332호 공보
- [0017] 특허문헌 2 : 국제 공개 제2005/054341호 팜플렛
- [0018] [발명의 개시]
- [0019] [발명이 해결하고자 하는 과제]
- [0020] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 도막 건조 온도가 종래보다도 낮은 온도이어도 매우 뛰어난 내용제성, 내수성 및 내약품성을 갖는 도막을 형성 가능한 코팅제에 관한 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 오로지 플라스틱 기재에 적용한 경우에, 일반적으로 알려진 다양한 플라스틱 기재에 대해 뛰어난 밀착성을 갖고, 또한 뛰어난 내용제성 및 내수성이나 내약품성을 갖는 도막을 형성 가능한 플라스틱용 코팅제에 관한 것이다.
- [0022] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 오로지 금속 기재에 적용한 경우에, 금속 기재에 발생할 수 있는 녹슴에 기인한 도막의 부풀음이나 벗겨짐을 방지 가능한 레벨의 뛰어난 내식성과 뛰어난 내용제성과 내수성과 내약품성을 갖는 도막을 형성 가능한 금속용 코팅제에 관한 것이다.
- [0023] [과제를 해결하기 위한 수단]
- [0024] 본 발명자들은, 내용제성과 내수성과 내약품성이 뛰어난 도막을 형성하기 위해서는, 형성되는 도막의 가교 밀도를 향상하는 것이 중요하지 않느냐를 생각하여 검토를 추진했다.
- [0025] 구체적으로는, 카르복시기 등의 가교성 관능기를 갖는 우레탄 수지와, 글리시딜기 등의 가교성 관능기를 갖는 비닐 중합체와, 수계 매체를 함유하는 코팅제 등을 검토했다. 이러한 코팅제에 의하면, 내수성에 대해서는 양호한 도막을 형성하는 것이 가능하였지만, 내용제성 및 내약품성에 대해서는, 여전히 실용상 충분한 것은 아니었다.
- [0026] 또한, 상기 코팅제로는 균일하고 치밀하게 조막한 도막을 형성할 수 없어, 그 결과, 내용제성이나 내식성이 뛰어난 도막을 형성하는 것도 곤란하였다.
- [0027] 그래서, 본 발명자들은, 본 발명의 과제를 해결하기 위해서는, 가교성 관능기의 종류와 함께, 코팅제를 구성하는 수지 구조와, 그 수지 중의 가교성 관능기의 위치 관계가 중요하다고 생각하고, 다양한 수지와 관능기의 조합을 검토했다. 구체적으로는, 셀층에 지방족 환식 구조와, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 우레탄 수지를 사용하여, 코어층에 비닐 중합체를 사용한 코어·셀층 수지 입자를 함유하는 코팅제를 검토했다. 그 결과, 상기 지방족 환식 구조가 2000~5500mmol/kg의 특정량을 갖는 우레탄 수지를 사용하고, 또한 코어층으로서 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 중합체를 조합하여 사용한 코어·셀층 수지 입자 함유의 코팅제이면, 내약품성이 현저하게 향상한 도막을 형성할 수 있었지만, 내용제성의 점에서는 여전히 원하는 효과를 얻을 수 없는 경우가 있었다.
- [0028] 그래서, 본 발명자들은, 도막 형성시에 상기 코어·셀층 수지 입자와 반응할 수 있는 가교제의 검토를 행했다.

- [0029] 구체적으로는, 상기 코어·셀형 수지 입자와, 가교제로서 잘 알려진 멜라민계 가교제를 조합하여 함유하는 코팅제를 검토했다. 그 결과, 그 코팅제이면, 대략 150℃ 정도의 비교적 고온 하에서 건조함으로써, 뛰어난 내약품성과 내용제성과 내수성 등을 양립한 도막을 형성할 수 있었지만, 기제가 플라스틱 등의 비교적 열에 약한 기재인 경우에, 기재의 변형이나 변색을 일으키는 경우가 있었다.
- [0030] 그래서, 기재의 열변형 등을 방지하고자, 기재 표면에 상기 코팅제 도포하고, 대략 80℃ 이하의 저온 하에서 건조한 바, 그 온도 하에서는, 실용상 충분한 레벨의 내용제성 등을 갖는 도막을 형성할 수 없는 경우가 있었다.
- [0031] 본 발명자들은, 또한 가교제의 검토를 추진하여, 상기 가교제로서 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상과 에폭시기를 갖는 화합물을 검토했다. 그러나, 상기 화합물을, 종래로부터 알려져 있는 일반적인 비닐계 수지 등과 조합하여 얻어진 코팅제를 사용해도, 본 발명이 과제에 하는 매우 높은 레벨의 내용제성 등을 갖는 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻을 수는 없는 경우가 있었다.
- [0032] 그런데, 상기 코어·셀형 수지 입자와, 상기 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상과 에폭시기를 갖는 화합물로 이루어지는 가교제와 수계 매체를 조합하여 함유하는 코팅제이면, 도막 건조 온도가 종래보다 낮은 온도이어도, 다른 가교제를 사용한 경우와 비교하여 현격하게 뛰어난 내수성이나 내약품성, 내용제성을 갖는 도막을 형성할 수 있고, 또한 플라스틱 기재에 대해서는 뛰어난 기재 밀착성을, 금속 기재에 대해서는 그 부식을 방지 가능한 레벨의 뛰어난 내식성을 부여 가능한 도막을 형성할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0033] 즉, 본 발명은, 셀층이, 2000~5500mmol/kg의 지방족 환식 구조와, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 우레탄 수지(a1)로 이루어지고, 또한 코어층이 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 중합체(a2)로 이루어지는 코어·셀형 수지 입자(A), 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상과 에폭시기를 갖는 화합물(B), 및, 수계 매체를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 코팅제, 및 플라스틱 기재용 코팅제, 금속 기재용 코팅제에 관한 것이다.
- [0034] [발명의 효과]
- [0035] 본 발명의 코팅제이면, 비교적 저온 환경 하이어도 가교 도막을 형성 가능하며, 또한 매우 뛰어난 내용제성, 내수성이나 내약품성 및 내식성을 갖는 도막을 형성 가능하므로, 특히, 플라스틱 기재의 표면 보호 코팅제나, 강관 등의 금속 기재의 표면 보호 코팅제로 사용할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 코팅제는, 예를 들면, ABS 수지, PC 수지, ABS/PC 수지, PS 수지, PMMA 수지 등의 플라스틱 기재에 호적(好適)하게 사용할 수 있으므로, 예를 들면 휴대전화, 가전 제품, OA 기기, 자동차 내장재 등의 광범위한 용도에 사용하는 것이 가능하다.
- [0036] 또한, 본 발명의 코팅제는, 예를 들면, 아연 도금 강관, 알루미늄-아연 합금 강관 등의 도금 강관이나, 알루미늄판, 알루미늄 합금판, 전자 강관, 구리판, 스테인리스 강관 등의 금속 기재의 창 등의 발생을 방지 가능한 내식성이 뛰어난 도막을 형성할 수 있으므로, 예를 들면 외벽, 지붕 등의 건축 부재, 가드레일, 방음벽, 배수구 등의 토목 부재, 가전 제품, 산업 기계, 자동차의 부품 등의 표면 도장 등에 사용하는 것이 가능하다.
- [0037] [발명을 실시하기 위한 형태]
- [0038] 본 발명은, 셀층이, 2000~5500mmol/kg의 지방족 환식 구조와, 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 우레탄 수지(a1)로 이루어지고, 또한 코어층이 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 중합체(a2)로 이루어지는 코어·셀형 수지 입자(A), 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상과 에폭시기를 갖는 화합물(B), 수계 매체, 및 기타 필요에 따라 각종 첨가제 등을 함유하여 이루어지고, 상기 코어·셀형 수지 입자(A)가 수계 매체 중에 분산한 코팅제이다.
- [0039] 처음으로 코어·셀형 수지 입자(A)에 대해 설명한다.
- [0040] 코어·셀형 수지 입자(A)는, 셀층과 코어층의 2층 구조를 갖는 수지 입자로서, 수계 매체 중에 분산한 상태에서, 그 수지 입자(A) 내부에서, 실질적으로 가교 구조를 형성하고 있지 않는 것임이 바람직하다.
- [0041] 여기서, 상기 「실질적으로 가교 구조를 형성하고 있지 않는다」함은, 수지 입자(A)의 내부, 구체적으로는 셀층을 구성하는 우레탄 수지(a1) 사이, 코어층을 구성하는 비닐 중합체(a2) 사이, 혹은 상기 우레탄 수지(a1)와 비닐 중합체(a2) 사이에서 가교 구조를 형성하고 있지 않는, 또는, 본 발명의 코팅제의 효과를 저해하지 않을 정도의 미소 가교 구조를 형성한 상태를 가리킨다. 이러한 수지 입자(A) 내부의 가교 밀도는, 본 발명의 코팅제의 조막성을 향상하여, 내수성이나 내약품성, 내식성이 뛰어난 도막을 형성하는 데에, 되도록 낮은 것이 바람직

하고, 가교 구조를 형성하고 있지 않는 것이 보다 바람직하다.

- [0042] 상기 코어·셀형 수지 입자(A) 내부의 가교 정도는, 상기 수지 입자(A)의 유기 용제에의 용해 용이성을 조사함으로써 평가할 수 있다. 구체적으로는, 후술하는 실시예에서도 서술하지만, 코어·셀형 수지 입자(A)의 수분산액과 테트라히드로푸란과의 혼합액의 광투과율(투명성)에 의거하여 평가할 수 있다. 상기 수지 입자(A)의 농도가 4질량%인 상기 혼합액의 광투과율(파장 640nm)이 70% 이상인 경우, 상기 수지 입자(A) 내부에서 전혀 가교 구조를 형성하고 있지 않는, 또는, 가교 구조를 형성하고 있어도, 그 정도는 매우 작고, 실질적으로 가교 구조를 형성하고 있지 않는 것이라고 할 수 있다.
- [0043] 또, 상기 광투과율은, 코어·셀형 수지 입자(A)의 내부에서 전혀 가교 구조가 형성되어 있지 않는 경우이어도, 100%가 되지 않는 경우가 있다. 이것은, 분자쇄간의 얽힘에 기인한 것이라고 생각된다. 따라서, 상기 광투과율이 100% 미만이어도, 상기 입자 내부에서 가교 구조가 형성되어 있지 않는 경우는 있다.
- [0044] 또한, 본 발명에서 말하는 코어·셀형이란, 셀층을 구성하는 우레탄 수지(a1) 입자 안에 코어층을 구성하는 비닐 중합체(a2)가 존재하는 구성을 가리킨다. 그 때, 비닐 중합체(a2)는, 우레탄 수지(a1) 입자 안에 복수의 입자상으로 분산하여 있어도 좋고, 또한, 비닐 중합체(a2)가 우레탄 수지(a1)와 동심원상으로 코어층을 형성하고 있어도 좋다.
- [0045] 또한, 상기 코어·셀형 수지 입자(A)는, 도막의 내용제성, 내수성이나 내약품성, 내식성을 향상시키는 관점에서, 5~100nm의 범위의 평균 입자경인 것이 바람직하다. 여기서 말하는 평균 입자경이란, 후술하는 실시예에서도 서술하지만, 동적 광산란법에 의해 측정된 체적 기준으로의 평균 입자경을 가리킨다.
- [0046] 또한, 상기 코어·셀형 수지 입자(A)로서는, 상기 우레탄 수지(a1)와 상기 비닐 중합체(a2)의 질량 비율 [(a1)/(a2)]이 10/90~70/30인 것을 사용하는 것이 바람직하고, 20/80~55/45인 것을 사용하는 것이, 조막성이 뛰어나고, 내용제성, 내수성이나 내약품성이 뛰어나고, 또한 금속 기재에 대해서는 내식성이 뛰어난 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻는 데에 특히 바람직하다.
- [0047] 또한, 상기 코어·셀형 수지 입자(A)는, 수계 매체 중에 분산하기 위해서 필요한 친수성기로서의 카르복시기 및 카르복실레이트기의 적어도 1종을 갖는다. 카르복시기는, 그 일부 또는 전부가 염기성 화합물 등에 의해 중화됨으로써, 카르복실레이트기로 이루어져 있어도 좋다.
- [0048] 상기 카르복시기 및 카르복실레이트기의 적어도 1종 이상은, 수지 입자(A)의 최외부인 셀층을 구성하는 우레탄 수지(a1) 중에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0049] 다음으로, 상기 코어·셀형 수지 입자(A)의 셀층을 형성하는 우레탄 수지(a1)에 대해 설명한다.
- [0050] 상기 코어·셀형 수지 입자(A)의 셀층을 형성하는 우레탄 수지(a1)는, 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 우레탄 수지로서, 특정량의 지방족 환식 구조와, 친수성에 기여하는 카르복시기 및 카르복실레이트기의 적어도 1종을 갖는다.
- [0051] 상기 우레탄 수지(a1)는, 우레탄 수지(a1)의 전량에 대해 2000~5500mmol/kg의 지방족 환식 구조를 갖는 것이 중요하며, 특히 3000~5000mmol/kg의 지방족 환식 구조를 갖는 것이 바람직하다. 상기 특정량의 지방족 환식 구조를 갖는 우레탄 수지(a1)를 사용함으로써, 얻어지는 도막의 내식성이나, 내수성이나 내약품성, 각종 플라스틱 기재에의 밀착성을 대폭 향상시킬 수 있다. 특히 우레탄 수지(a1)의 알칼리가수 분해를 억제함으로써, 형성되는 도막의 내약품성을 현격하게 향상할 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 우레탄 수지(a1) 대신에 지방족 환식 구조가 1500mmol/kg 정도인 우레탄 수지를 사용한 코팅제에서는, 내약품성이나 각종 플라스틱 기재에의 밀착성, 금속 기재의 부식을 방지 가능한 레벨의 뛰어난 내식성을 갖는 도막을 형성할 수 없는 경우가 있다. 또한, 상기 지방족 환식 구조가 5500mmol/kg을 초과하는 우레탄 수지를 함유하는 코팅제에서는, 뛰어난 내약품성 등을 구비한 도막을 형성할 수 없는 경우가 있다. 구체적으로는, 지방족 환식 구조가 약6000mmol/kg인 우레탄 수지를 함유하는 코팅제는, 상기 우레탄 수지의 강직한 골격에 기인하여 조막성의 저하를 일으키고, 그 결과, 내약품성이나 각종 플라스틱 기재에의 밀착성, 금속 기재의 부식을 방지 가능한 레벨의 뛰어난 내식성을 갖는 도막을 형성할 수 없는 경우가 있다. 또한, 지방족 환식 구조가 대략 6000mmol/kg 정도의 우레탄 수지는, 그 제조 도중에 겔화를 일으키기 쉬운 등의 문제가 있다.
- [0053] 이와 같이, 본 발명의 효과를 나타내기 위해서는, 상기 특정량의 지방족 환식 구조를 우레탄 수지(a1) 중에 도입하는 것이 필수적이다.

[0054] 상기 지방족 환식 구조는, 예를 들면 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 프로필시클로헥실기, 트리시클로 [5,2,1,0,2,6] 데실기, 비시클로 [4,3,0] -노닐기, 트리시클로 [5,3,1,1] 도데실기, 프로필트리시클로 [5,3,1,1] 도데실기, 노르보르넨기, 이소보르넨기, 디시클로펜타닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있지만, 그 중에서도 시클로헥실기, 노르보르넨기, 이소보르넨기, 아다만틸기인 것이, 내수성이나 내약품성, 내식성이 뛰어난 도막을 얻는 데에 보다 바람직하다.

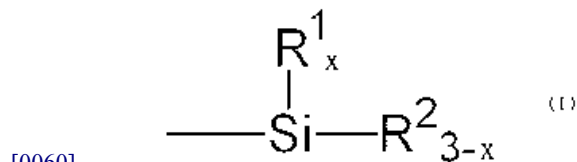
[0055] 상기한 바와 같은 지방족 환식 구조는, 우레탄 수지(a1)의 제조에 사용하는 폴리올이나 폴리이소시아네이트로서, 지방족 환식 구조 함유 폴리올이나 지방족 환식 구조 함유 폴리이소시아네이트를 사용함으로써, 우레탄 수지(a1) 중에 도입할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 우레탄 수지(a1)로서는, 상기 코어·셀형 수지 입자(A)에 양호한 수분산 안정성을 부여하는 관점에서, 친수성기로서 카르복시기 및 카르복실레이트기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖는 것을 사용한다.

[0057] 상기 우레탄 수지(a1)가 갖는 카르복시기 및 카르복실레이트기 유래의 산가는, 10~50의 범위인 것이 바람직하고, 15~35의 범위인 것이 보다 바람직하다. 이러한 범위의 산가를 갖는 우레탄 수지(a1)이면, 코어·셀형 수지 입자(A)의 수분산 안정성을 높일 수 있고, 또한, 후술하는 화합물(B)의 반응성을 높여, 얻어지는 도막의 뛰어난 내용제성, 내수성, 및 내약품성(특히 내(耐)알칼리성)의 양립을 도모할 수 있다.

[0058] 또한, 상기 우레탄 수지(a1)는, 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 갖고 있어도 좋다.

[0059] 가수 분해성 실릴기는, 가수 분해성기가 규소 원자에 직접 결합한 관능기이며, 예를 들면, 하기의 일반식으로 표시되는 관능기를 들 수 있다. 가수 분해성 실릴기는, 가수 분해됨으로써 후술하는 실라놀기가 된다.



[0061] (식 중, R¹은 알킬기, 아릴기 또는 아랄킬기 등의 1가의 유기기를, R²는 할로젠 원자, 알콕시기, 아실옥시기, 페녹시기, 아릴옥시기, 메르캡토기, 아미노기, 아미드기, 아미노옥시기, 이미노옥시기 또는 알케닐옥시기이다. 또한 x는 0~2의 정수이다)

[0062] 상기 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 네오펀틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 헥실기, 이소헥실기 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기, 2-메틸페닐기 등을 들 수 있고, 상기 아랄킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 디페닐메틸기, 나프틸메틸기 등을 들 수 있다.

[0064] 상기 할로젠 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0065] 상기 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기 등을 들 수 있다.

[0066] 상기 아실옥시기로서는, 예를 들면, 아세톡시, 프로파노일옥시, 부타노일옥시, 페닐아세톡시, 아세토아세톡시 등을 들 수 있고, 상기 아릴옥시기로서는, 예를 들면, 페닐옥시, 나프틸옥시 등을 들 수 있고, 상기 알케닐옥시기로서는, 예를 들면, 알릴옥시기, 1-프로페닐옥시기, 이소프로페닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0067] 상기 R²로서는, 코어·셀형 수지 입자(A) 내부의 가교 정도를 낮게 억제하는 것과, 도막 형성시에 가교를 진행시키는 관점에서, 알콕시기인 것이 바람직하고, 특히 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기인 것이 바람직하다.

[0068] 또한, 상기 실라놀기는, 수산기가 직접 규소 원자에 결합한 관능기로서, 주로 상기한 가수 분해성 실릴기가 가수 분해하여 생기는 관능기이다.

[0069] 상기 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기로서는, 트리이소프로폭시실릴기, 메틸디에톡시실릴기, 메틸디이소프로폭시실릴기 등의, 비교적 송고(嵩高)한 관능기인 것이 바람직하다.

- [0070] 이와 같은 관능기를 갖는 코어·셸형 수지 입자(A)를 함유하는 코팅제는, 그 수소 이온 지수(pH)를 대략 6~8 정도로 조정함으로써, 수계 매체 중에 분산한 상태의 상기 코어·셸형 수지 입자(A) 내부에서의 가교 반응을 억제할 수 있고, 뛰어난 조막성을 유지할 수 있는 한편, 도막을 형성할 때에는, 상기 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기의 관능기 사이, 또는, 상기 가수 분해성 실릴기 혹은 실라놀기와, 후술하는 화합물(B)이 갖는 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기 사이에서 가교 반응이 진행하기 때문에, 보다 한층 뛰어난 내용제성, 내수성이나 내약품성을 갖는 도막을 형성하는 것이 가능하다. 또한, 상기 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기는, 도막의 금속 기재에 대한 밀착성을 향상시키고, 또한 도막의 내식성을 한층 향상시킬 수 있다.
- [0071] 상기 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기는, 상기 우레탄 수지(a1) 전체에 대해 10~400mmol/kg 존재하는 것이, 조막성이 뛰어나고, 또한 내용제성, 내수성이나 내약품성, 내식성이 뛰어난 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻는 데에 바람직하다.
- [0072] 상기 우레탄 수지(a1)는, 카르복시기나 카르복실레이트기나, 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기 외에, 필요에 따라 그 밖의 관능기를 갖고 있어도 좋고, 이러한 관능기로서는, 후술하는 화합물(B)과 반응할 수 있는 관능기인 아미노기, 이미노기, 수산기 등을 들 수 있다.
- [0073] 상기 우레탄 수지(a1)는, 5000~500000의 범위의 중량평균 분자량을 갖는 것을 사용하는 것이 바람직하고, 20000~100000의 것을 사용하는 것이, 조막성이 뛰어나고, 내용제성, 내수성이나 내약품성, 내식성이 뛰어난 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻는 데에 바람직하다.
- [0074] 다음으로, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)의 코어층을 구성하는 비닐 중합체(a2)에 대해 설명한다.
- [0075] 상기 코어·셸형 수지 입자(A)의 코어층을 구성하는 비닐 중합체(a2)는, 염기성 질소 원자 함유기를 갖는다. 염기성 질소 원자 함유기는, 상기 우레탄 수지(a1)가 갖는 카르복시기나 카르복실레이트기와, 화합물(B)의 에폭시기와의 반응을 촉진하기 위한 촉매로서 기능한다. 그 때문에, 상기 코어층을 구성하는 비닐 중합체로서 염기성 질소 원자 함유기를 갖지 않는 것을 사용한 경우에는, 내수성이나 내약품성, 내식성, 내용제성이 뛰어난 도막을 형성할 수 없는 경우가 있다.
- [0076] 또한, 상기 코어층으로서의 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 중합체(a2)는, 셸층으로서의 상기 특정량의 지방족 환식 구조를 갖는 우레탄 수지(a1)와 조합하여 사용하는 것이, 본 발명의 효과를 나타내는 데에 필수적이다. 따라서, 상기 비닐 중합체(a2)와 우레탄 수지(a1) 중 어느 한쪽만을 사용한 코어·셸형 수지 입자 등을 함유하는 코팅제에서는, 내수성이나 내약품성, 내식성, 내용제성이 뛰어난 도막을 형성할 수 없는 경우가 있다.
- [0077] 상기 염기성 질소 원자 함유기로서는, 예를 들면 1급 아미노기나 2급 아미노기나 3급 아미노기를 들 수 있고, 그 중에서도, 3급 아미노기인 것이, 우레탄 수지(a1)가 갖는 카르복시기나 카르복실레이트기와, 화합물(B)이 갖는 에폭시기와의 반응 촉진 효과를 높여, 내수성이나 내약품성, 내식성, 내용제성이 뛰어난 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻는 데에 바람직하다.
- [0078] 상기 염기성 질소 원자 함유기의 함유량은, 얻어지는 도막의 뛰어난 내용제성이나 내수성이나 내약품성, 및 수지 입자(A)의 양호한 수분산 안정성을 유지하는 데에, 비닐 중합체(a2)의 전량에 대해 10~700mmol/kg인 것이 바람직하고, 특히 30~300mmol/kg인 것이 바람직하다.
- [0079] 또한, 코어·셸형 수지 입자(A) 전체에 대한 염기성 질소 원자 함유기의 함유량은, 얻어지는 도막의 뛰어난 내용제성이나 내수성이나 내약품성, 및 수지 입자(A)의 양호한 수분산 안정성을 유지하는 데에, 코어·셸형 수지 입자(A)의 전량에 대해 3~600mmol/kg의 범위인 것이 바람직하고, 특히 10~250mmol/kg인 것이 보다 바람직하고, 50~150mmol/kg인 것이 특히 바람직하다.
- [0080] 또한, 상기 비닐 중합체(a2)는, (메타)아크릴산에스테르 공중합체인 것이, 보다 한층 뛰어난 내용제성, 내수성 및 내약품성을 갖는 도막을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0081] 상기 비닐 중합체(a2)는, 본 발명의 코팅제의 조막성을 저하시키지 않을 정도의 규소 원자 함유기를 갖고 있어도 좋지만, 실질적으로는 갖지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 비닐 중합체(a2)는, 상기 일반식(1)으로 나타내는 바와 같은 가수 분해성 실릴기나 실라놀기를 실질적으로 갖지 않는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 비닐 중합체(a2)의 중량평균 분자량은, 도막의 내용제성, 내수성이나 내약품성을 향상하는 관점에서, 100000~2000000의 범위인 것이 바람직하다.
- [0083] 다음으로, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)의 제조 방법에 대해 설명한다.

- [0084] 상기 코어·셸형 수지 입자(A)는, 예를 들면, 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 얻어진 우레탄 수지(a1)를 수분산화함으로써 우레탄 수지(a1)의 수분산체를 제조하는 공정(W), 및 상기 수분산체 중에서 비닐 단량체를 중합하여 비닐 중합체(a2)를 제조하는 공정(X)에 의해 얻을 수 있다.
- [0085] 구체적으로는, 비닐 단량체의 존재 하에 카르복시기 함유 폴리올과 지방족 환식 구조 함유 폴리올을 포함하는 폴리올과, 폴리이소시아네이트를 반응시켜 우레탄 수지(a1')를 얻고, 이어서, 상기 우레탄 수지(a1')가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를, 염기성 화합물을 사용하여 중화하고, 이어서, 그 중화물을 수계 매체 중에 분산함으로써 우레탄 수지(a1)의 수분산체를 제조하는 (공정(X)).
- [0086] 이어서, 상기 수분산체 중에 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 첨가하여, 상기 우레탄 수지(a1) 입자의 존재 하에서 상기 비닐 단량체를 중합하여 비닐 중합체(a2)를 얻음으로써, 코어·셸형의 수지 입자(A)를 얻을 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 비닐 중합체(a2)로서 친수성을 갖지 않는 것을 사용하는 경우에는, 상기 수지 입자(A)는, 상기 우레탄 수지(a1)와 상기 비닐 중합체(a2)를 별도로 제조하고, 그들을 수계 매체와 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0088] 상기 수지 입자(A)를 제조할 때, 우레탄 수지(a1)가 고점도이기 때문에 작업성이 뛰어나지 않은 경우에는, 메틸 에틸케톤이나 N-메틸피롤리돈 등의 통상의 유기 용제나, 반응성 희석제를 사용할 수 있다. 특히, 상기 반응성 희석제로서, 비닐 중합체(a2)의 제조에 사용 가능한 비닐 단량체 등을 사용하는 것이, 우레탄 수지(a1)의 저점도화와, 얻어지는 도막의 내용제성의 향상과, 탈용제 공정의 생략에 의한 코팅제의 생산 효율의 향상을 도모하는 데에 바람직하다.
- [0089] 처음으로, 상기 우레탄 수지(a1)의 수분산체를 제조하는 공정(W)에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0090] 상기 우레탄 수지(a1)의 수분산체는, 구체적으로는 무용제 하 혹은 유기 용제의 존재 하 혹은 비닐 단량체의 존재 하에서, 카르복시기 함유 폴리올(a1-1)과, 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)을 포함하는 폴리올과, 폴리이소시아네이트를 반응시킴으로써 카르복시기 및 상기 특정량의 지방족 환식 구조 함유 우레탄 수지(a1')를 제조하고, 이어서, 상기 카르복시기의 일부 또는 전부를, 유기계 염기성 화합물을 사용하여 중화한 것을 수계 매체와 혼합하여 수분산화함으로써 제조할 수 있다.
- [0091] 상기 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응은, 예를 들면, 상기 폴리올이 갖는 수산기에 대한, 상기 폴리이소시아네이트가 갖는 이소시아네이트기의 당량 비율이, 1.05~3의 범위에서 행하는 것이 바람직하고, 1.1~2의 범위에서 행하는 것이 보다 바람직하다.
- [0092] 상기 우레탄 수지(a1)의 제조에 사용 가능한 폴리올로서는, 예를 들면 카르복시기 함유 폴리올(a1-1)과, 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)과, 필요에 따라 그 밖의 폴리올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 상기 카르복시기 함유 폴리올(a1-1)로서는, 예를 들면 2,2'-디메틸올프로피온산, 2,2'-디메틸올부탄산, 2,2'-디메틸올부티르산, 2,2'-디메틸올발레르산 등을 사용할 수 있다. 카르복시기 함유 폴리올(a1-1)로서는, 상기한 저분자량의 카르복시기 함유 폴리올과 각종 폴리카르복시산을 반응시켜 얻어지는 카르복시기 함유 폴리에스테르 폴리올 등을 사용할 수 있다.
- [0094] 상기 폴리카르복시산으로서, 예를 들면 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디카르복시산, 말레산, 푸마르산, 1,3-시클로펜탄디카르복시산, 1,4-시클로헥산디카르복시산, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 1,4-나프탈렌디카르복시산, 2,5-나프탈렌디카르복시산, 2,6-나프탈렌디카르복시산, 나프탈산, 비페닐디카르복시산, 1,2-비스(페녹시)에탄-p,p'-디카르복시산, 및 이들의 무수물 또는 에스테르 형성성 유도체 등을 사용할 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)로서는, 예를 들면, 시클로부탄디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 시클로헵탄디올, 시클로옥탄디올, 시클로헥산디메탄올, 히드록시프로필시클로헥산올, 트리시클로 [5,2,1,0,2,6] 데칸-디메탄올, 비시클로 [4,3,0] -노난디올, 디시클로헥산디올, 트리시클로 [5,3,1,1] 도데칸디올, 비시클로 [4,3,0] 노난디메탄올, 트리시클로 [5,3,1,1] 도데칸-디에탄올, 히드록시프로필트리시클로 [5,3,1,1] 도데칸올, 스피로 [3,4] 옥탄디올, 부틸시클로헥산디올, 1,1'-비시클로헥실리덴디올, 시클로헥산트리올, 수소 첨가 비스페놀A, 1,3-아다만탄디올 등의 비교적 저분자량의 것을, 1종 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0096] 또한, 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)로서는, 상기한 바와 같은 저분자량의 지방족 환식 구조 함유 폴리올과 각종 폴리카르복시산을 반응시켜 얻어지는 지방족 환식 구조 함유 폴리에스테르폴리올이나, 상기 저분자량

지방족 환식 구조 함유 폴리올과 포스겐 등을 반응시켜 얻어지는 지방족 환식 구조 함유 폴리카보네이트폴리올을 사용할 수 있다.

- [0097] 상기 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)로서는, 폴리아소시아네이트와의 반응성과, 얻어지는 도막의 내수성이나 내약품성이나 내식성을 한층 향상하는 관점에서, 시클로헥산디메탄올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0098] 또한, 도막의 뛰어난 내수성이나 내약품성이나 내식성을 유지하고, 도막의 유연성을 더 높이는 관점에서, 상기 지방족 환식 구조 함유 폴리올(a1-2)로서는, 상기 비교적 저분자량의 폴리올과, 그 비교적 저분자량의 폴리올 및 상기 폴리카르복시산을 반응시켜 얻어지는 지방족 환식 구조 함유 폴리에스테르폴리올을 병용하는 것이 바람직하다. 상기 비교적 저분자량의 폴리올과 상기 지방족 환식 구조 함유 폴리에스테르폴리올과의 혼합 비율은, 몰비로 저분자량 폴리올/지방족 환식 구조 함유 폴리에스테르폴리올비가 1/0.2~1/3인 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 우레탄 수지(a1)의 제조에 사용할 수 있는 폴리올로서는, 상기한 것 이외에, 필요에 따라 카르복시기나 지방족 환식 구조를 갖지 않는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 1,8-옥탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜(분자량 300~6000), 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 비스히드록시에톡시벤젠, 비스페놀A, 하이드로퀴논 및 그들의 알킬렌옥사이드 부가체 등의 비교적 저분자량의 폴리올이나, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리아세탈폴리올, 폴리아크릴레이트폴리올, 폴리에스테르아미드폴리올, 폴리티오에테르폴리올, 폴리부타디엔 등의 폴리올레핀폴리올 등의 고분자량 폴리올을 사용해도 좋다.
- [0100] 상기 폴리에스테르폴리올로서는, 예를 들면 저분자량의 폴리올과 폴리카르복시산을 에스테르화 반응하여 얻어지는 것이나, ε-카프로락톤 등의 환상 에스테르 화합물을 개환 중합 반응하여 얻어지는 폴리에스테르나, 이들의 공중합 폴리에스테르 등을 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 폴리에테르폴리올로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜이나 디에틸렌글리콜 등의 활성 수소 원자를 2개 이상 갖는 화합물의 1종 또는 2종 이상을 개시제로 하여, 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드 등의 알킬렌옥사이드를 부가 중합시킨 것을 사용할 수 있다.
- [0102] 또한, 상기 폴리카보네이트폴리올로서는, 1,4-부탄디올이나 1,5-펜탄디올 등의 글리콜과, 디메틸카보네이트나 포스겐 등을 반응하여 얻어진 것을 사용할 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 우레탄 수지(a1)를 제조할 때에 사용하는 폴리아소시아네이트로서는, 예를 들면 페닐렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 나프탈렌다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트나, 핵사메틸렌다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 크실릴렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트 등의 지방족 또는 지방족 환식 구조 함유 다이소시아네이트 등을 단독으로 사용 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 지방족 환식 구조 함유 폴리아소시아네이트(a1-3)를 사용하는 것이, 우레탄 수지(a1) 중의 지방족 환식 구조의 양을 한층 증가시켜, 내수성이나 내약품성이나 내식성이 한층 뛰어난 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻는 데에 바람직하다.
- [0104] 상기 지방족 환식 구조 함유 폴리아소시아네이트(a1-3)로서는, 구체적으로는, 이소포론다이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 시클로헥산다이소시아네이트, 메틸시클로헥산다이소시아네이트, 디시클로헥실디메틸메탄다이소시아네이트, 2,2'-디메틸디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 비스(4-이소시아나토-n-부틸리덴)펜타에리트릴, 다이머산다이소시아네이트, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-이소시아나토메틸-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-이소시아나토메틸-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-3-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비시클로 [2,1,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-5-(2-이소시아나토에틸)-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 2-이소시아나토메틸-2-(3-이소시아나토프로필)-6-(2-이소시아나토에틸)-비시클로 [2,2,1] -헵탄, 노르보르넨다이소시아네이트 등을 단독으로 사용 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.
- [0105] 이들 중에서도 특히, 본 발명의 코팅제에 의해 형성되는 도막의 내수성이나 내약품성이나 내식성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 이소포론다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 노르보르넨다이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0106] 상기 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응은, 통상 50~150℃의 온도 범위에서 제조할 수 있다.
- [0107] 상기 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 얻어진 우레탄 수지(a1')를 수계 매체 중에 분산하기 위해서는, 우레탄 수지(a1')가 갖는 카르복시기를, 염기성 화합물을 사용하여 중화한 우레탄 수지(a1)와, 수계 매체를 혼합하는 방법이 바람직하다.
- [0108] 상기 중화에 사용 가능한 염기성 화합물로서는, 예를 들면 암모니아, 트리에틸아민, 모르폴린 등의 아민이나, 모노에탄올아민, 디에틸에탄올아민 등의 알칸올아민 등을 사용할 수 있다.
- [0109] 이들 중에서도 특히, 유기계 염기성 화합물로서 트리에틸아민을 사용하는 것이, 내수성, 내용제성이 뛰어난 도막이 얻어지므로 바람직하다.
- [0110] 상기 카르복시기의 중화에는, 수산화나트륨이나 수산화칼륨 등의 무기계의 염기성 화합물을 사용하는 경우가 있지만, 본 발명에서는, 상기 유기계 염기성 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 무기계의 염기성 화합물은, 우레탄 수지(a1)가 갖는 카르복시거나 카르복실레이트기와, 후술하는 화합물(B)이 갖는 에폭시기와의 반응을 저해하여, 형성되는 도막의 내수성이나 내용제성 등을 약간 저하시키는 경향이 있다.
- [0111] 상기 염기성 화합물의 사용량은, 얻어지는 코어·셸형 수지 입자(A)의 수분산 안정성을 향상하는 관점에서, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)가 갖는 카르복시기의 전량에 대해 [염기성 화합물/카르복시기]=0.5~3.0(몰비)이 되는 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 0.9~2.0(몰비)이 되는 범위에서 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 상기 우레탄 수지(a1)와 수계 매체를 혼합할 때에는, 필요에 따라 호모지나이저 등의 기계를 사용해도 좋다.
- [0113] 상기 우레탄 수지(a1)를 제조할 때에는, 여러가지 기계적 특성이나 열 특성 등의 물성을 갖는 폴리우레탄 수지의 설계를 행하는 목적으로, 필요에 따라 폴리아민 등의 쇠신장제를 사용해도 좋다.
- [0114] 이러한 폴리아민으로서, 예를 들면, 에틸렌디아민, 1,2-프로판디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민, 4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 3,3'-디메틸-4,4'-디시클로헥실메탄디아민, 1,4-시클로헥산디아민 등의 디아민류; N-히드록시메틸아미노에틸아민, N-히드록시에틸아미노에틸아민, N-히드록시프로필아미노프로필아민, N-에틸아미노에틸아민, N-메틸아미노프로필아민 등의 1개의 1급 아미노기와 1개의 2급 아미노기를 함유하는 디아민류; 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민 등의 폴리아민류; 히드라진, N,N'-디메틸히드라진, 1,6-헥사메틸렌비스히드라진 등의 히드라진류; 숙신산디히드라지드, 아디프산디히드라지드, 글루타르산디히드라지드, 세바스산디히드라지드, 이소프탈산디히드라지드 등의 디히드라지드류; β-세미카르바지드프로피온산히드라지드, 3-세미카르바지드-프로필-카르바진산에스테르, 카르바지드-3-세미카르바지드메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 등의 세미카르바지드류를 사용할 수 있다.
- [0115] 상기 폴리아민은, 폴리아민이 갖는 아미노기와, 우레탄 수지(a1)가 갖는 이소시아네이트기의 당량비가, 1.9 이하(당량비)가 되는 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 0.3~1.0(당량비)의 범위에서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 쇠신장제를 상기한 범위에서 사용함으로써, 얻어지는 코팅제가 형성하는 도막의 내용제성이나 역학적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0116] 상기 쇠신장 반응은, 상기 방법에서 우레탄 수지(a1)를 수성화한 후, 우레탄 수지(a1)의 수분산체와 쇠신장제를 혼합함으로써 행하는 것이 바람직하다.
- [0117] 또한, 상기 우레탄 수지(a1)를 제조할 때에는, 필요에 따라 반응성 희석제를 사용할 수 있다. 상기 반응성 희석제로서는, 비닐 중합체(a2)의 제조에 사용할 수 있는 비닐 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0118] 상기 반응성 희석제로서 비닐 단량체를 사용하여 우레탄 수지(a1)를 제조하는 방법으로서, 상기 비닐 단량체의 존재 하에서 상기 폴리올과 폴리이소시아네이트를 반응시켜 우레탄 수지(a1')를 제조하고, 이어서 그 우레탄 수지(a1')와 상기 비닐 단량체와의 혼합물을 수계 매체 중에 분산시킨다.
- [0119] 이어서, 수계 매체 중에 분산한 우레탄 수지(a1) 입자의 내부에서, 상기 비닐 단량체를 중합함으로써, 우레탄 수지(a1)를 셸층에 갖고, 비닐 중합체(a2)를 코어층에 갖는 코어·셸형의 수지 입자(A)를 제조할 수 있다.
- [0120] 이 경우, 상기 반응성 희석제의 비닐 단량체로서는, 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 함유하지 않는 쪽이 바람직하다. 우레탄 수지(a1)를 제조할 때에 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체가 존재하면, 우레탄 수지(a1)에 도입하는 카르복시기가 우레탄 수지(a1) 중에 편입되기 어려워져, 우레탄 수지(a1)의 물에의 분산성이 약간 저하하는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.

- [0121] 따라서, 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 함유하지 않는 비닐 단량체의 존재 하에서 우레탄 수지(a1)를 제조하고, 그 우레탄 수지(a1)를 염기성 화합물을 사용하여 중화하고, 수계 매체 중에 분산함으로써 그 우레탄 수지(a1)와 비닐 단량체의 수분산체를 얻고, 이어서 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 첨가하여, 후술하는 중합 개시제를 사용하여, 그 우레탄 수지(a1) 입자의 존재 하에서, 반응성 희석제로 사용한 상기 염기성 질소 원자 함유기를 함유하지 않는 비닐 단량체와, 반응 도중에 첨가한 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 중합시킴으로써 비닐 중합체(a2)를 코어층에 갖는 코어·셸형의 수지 입자(A)를 제조하는 방법이, 비닐 단량체 중합시의 안정성(입자의 응집 등이 일어나기 어렵다)이나, 얻어진 수지 입자(A)의 분산 안정성을 향상시키는 데에 바람직하다.
- [0122] 다음으로, 상기 공정(W)에서 얻어진 수분산체 중에서 비닐 단량체를 중합하여 비닐 중합체(a2)를 제조하는 공정(X)에 대해 설명한다.
- [0123] 본 발명에서 사용하는 코어·셸형 수지 입자(A)의 코어층을 구성하는 비닐 중합체(a2)로서는, 염기성 질소 원자 함유기를 갖는 비닐 단량체를 함유하는 각종 비닐 단량체를, 중합 개시제의 존재 하에서 중합한 것을 사용할 수 있다.
- [0124] 상기 염기성 질소 원자 함유기를 함유하는 비닐 단량체로서는, 우레탄 수지(a1)가 갖는 카르복시기나 카르복실레이트기와, 화합물(B)의 에폭시기의 반응을 촉진할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N-[2-(메타)아크틸로일옥시에틸]피페리딘, N-[2-(메타)아크틸로일옥시에틸]피롤리딘, N-[2-(메타)아크틸로일옥시에틸]모르폴린, 4-[N,N-디메틸아미노]스티렌, 4-[N,N-디에틸아미노]스티렌, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘 등의 3급 아미노기 함유 비닐 단량체; N-메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N-t-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 등의 2급 아미노기 함유 비닐 단량체; 아미노메틸아크릴레이트, 아미노에틸아크릴레이트, 아미노프로필(메타)아크릴레이트, 아미노-n-부틸(메타)아크릴레이트, 부틸비닐벤질아민, 비닐페닐아민, p-아미노스티렌 등의 1급 아미노기 함유 비닐 단량체 등을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0125] 그 중에서도, 3급 아미노기 함유 비닐 단량체를 사용하는 것이, 우레탄 수지(a1)가 갖는 카르복시기와, 화합물(B)이 갖는 에폭시기와 반응 촉진 효과가 높아져, 내수성이나 내약품성, 내식성, 내용제성이 뛰어난 도막을 형성 가능한 코팅제를 얻는 데에 바람직하다.
- [0126] 상기 3급 아미노기 함유 비닐 단량체로서는, 제3급 아미노기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르 단량체를 사용하는 것이, 후술하는 그 밖의 비닐 단량체로서 (메타)아크릴산에스테르를 사용하는 경우에, 공중합하기 쉽고, 또한 얻어지는 도막의 내용제성을 한층 향상할 수 있으므로 바람직하다.
- [0127] 상기 제3급 아미노기를 함유하는 (메타)아크릴산에스테르 단량체로서는, 예를 들면 N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트의 아크릴레이트 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 상기 염기성 질소 원자 함유기를 함유하는 비닐 단량체는, 비닐 중합체(a2)의 제조에 사용하는 비닐 단량체의 전량에 대해, 0.1~10질량%의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0129] 또한, 상기 비닐 중합체(a2)의 제조에는, 상기 염기성 질소 원자 함유기를 함유하는 비닐 단량체 외에, 상기 염기성 질소 원자 함유기를 갖지 않는 그 밖의 비닐 단량체를 병용함으로써, 비닐 중합체(a2) 중의 염기성 질소 원자 함유기의 양을 적절히 조정할 수 있다.
- [0130] 상기 그 밖의 비닐 단량체로서는, 예를 들면 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, i-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산에스테르류; 2,2,2-트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-헥타플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로시클로헥실(메타)아크릴레이트 등의 불소 함유 비닐 단량체; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 버사틱산비닐(vinyl versatate) 등의 비닐에스테르류; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류; (메타)아크릴로니트릴 등의 불포화 카르복시산의 니트릴류; 스티렌, α-메틸스티렌, 디비닐스티렌 등의 방향족환을 갖는 비

닐 화합물; 이소프렌, 클로로프렌, 부타디엔, 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴, N-비닐피롤리돈 등, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 중합성 단량체; 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 중합성 단량체; (메타)아크릴아미드, N-모노알킬(메타)아크릴아미드, N,N-디알킬(메타)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 중합성 단량체; N-메틸올(메타)아크릴아미드, N-이소프로폭시메틸(메타)아크릴아미드, N-부톡시메틸(메타)아크릴아미드, N-이소부톡시메틸(메타)아크릴아미드 등의 메틸올아미드기 및 그 알콕시화물 함유 중합성 단량체; 2-아지리디닐에틸(메타)아크릴레이트 등의 아지리디닐기 함유 중합성 단량체; (메타)아크릴로일이소시아나토, (메타)아크릴로일이소시아나토에틸의 페놀 부가물 등의 이소시아나토기 및/또는 블록화이소시아나토기 함유 중합성 단량체; 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-옥사졸리디닐에틸(메타)아크릴레이트 등의 옥사졸린기 함유 중합성 단량체; 디시클로펜데닐(메타)아크릴레이트 등의 시클로펜데닐기 함유 중합성 단량체; 아크롤레인, 디아세톤(메타)아크릴아미드 등의 카르보닐기 함유 중합성 단량체; 아세토아세톡시에틸(메타)아크릴레이트 등의 아세토아세틸기 함유 중합성 단량체 등을 들 수 있고, 이들의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0131] 그 중에서도, 상기 그 밖의 비닐 단량체로서는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, i-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산에스테르 단량체를 사용하는 것이 바람직하고, 그들을 비닐 중합체(a2)의 제조에 사용하는 비닐 단량체 전량에 대해 70~100질량%의 범위에서 사용하는 것이, 얻어지는 도막의 내용제성, 내수성, 내약품성 등이 뛰어나므로 바람직하다.

[0132] 또한, 상기 비닐 중합체(a2)의 중합은, 상기 우레탄 수지(a1)의 수분산체 중에 비닐 단량체 및 중합 개시제를 각각 별도로, 또는 그들의 혼합물을, 일괄 또는 분할하여 공급하여, 수계 매체 중에 분산한 우레탄 수지(a1) 입자 내에서 상기 비닐 단량체를 중합하는 방법을 들 수 있다.

[0133] 이 때, 상기 비닐 단량체는, 우레탄 수지(a1)의 수분산체 중에, 계면활성제를 사용하지 않고 단독으로 공급할 필요가 있다. 이에 의해, 비닐 단량체는, 수계 매체 중에서 안정적으로 존재할 수 없고, 이미 존재하는 우레탄 수지(a1) 입자의 내부에서 중합한다. 그 결과, 우레탄 수지(a1)를 셀층에 갖고, 비닐 중합체(a2)를 코어층에 갖는 코어·셀층의 수지 입자(A)를 제조할 수 있다.

[0134] 상기 비닐 중합체(a2)를 제조할 때에 사용 가능한 중합 개시제로서는, 예를 들면 과황산염류, 유기 과산화물류, 과산화수소 등의 라디칼 중합 개시제나, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)2 염산염 등의 아조 개시제를 사용할 수 있다. 또한, 상기 라디칼 중합 개시제는, 후술하는 환원제와 병용하여 레독스 중합 개시제로서 사용해도 좋다.

[0135] 상기 중합 개시제의 대표적인 것인 과황산염류로서는, 예를 들면, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등을 들 수 있고, 유기 과산화물류로서, 구체적으로는, 예를 들면, 과산화벤조일, 라우로일퍼옥사이드, 데카노일퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드 등의 디알킬퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 퍼옥시에스테르류, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 파라멘탄하이드로퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드류 등을 사용할 수 있다.

[0136] 또한, 상기 환원제로서는, 예를 들면, 아스코르브산 및 그 염, 에리토르브산(erythorbic acid) 및 그 염, 타르타르산 및 그 염, 시트르산 및 그 염, 포름알데히드설폭실레이트의 금속염, 티오황산나트륨, 중아황산나트륨, 염화제2철 등을 사용할 수 있다.

[0137] 중합 개시제의 사용량은, 중합이 원활하게 진행되는 양을 사용하면 좋지만, 얻어지는 도막의 뛰어난 내수성을 유지하는 관점에서, 적은 쪽이 바람직하고, 비닐 중합체(a2)의 제조에 사용하는 비닐 단량체의 전량에 대해, 0.01~0.5질량%로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 중합 개시제를 상기 환원제와 병용하는 경우에는, 그들의 합계량의 사용량도 상기한 범위 내인 것이 바람직하다.

[0138] 다음으로, 본 발명에서 사용하는 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기와, 에폭시기를 갖는 화합물(B)에 대해 설명한다.

[0139] 상기 화합물(B)은, 상기 코어·셀층 수지 입자(A)가 갖는 카르복시기와 반응하여, 내용제성이 뛰어난 가교 도막을 형성하는 데에 극히 중요한 구성 성분이다. 또한, 금속 기재용 코팅제로서 사용하는 경우에는, 화합물(B)의 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기가, 기재의 금속과의 밀착성을 향상시키고, 그 결과, 내식성이 뛰어난 도막을

형성한다.

- [0140] 한편, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)의 가교제로서, 화합물(B) 대신에, 예를 들면 소르비톨폴리글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨테트라글리시딜에테르 등의 다관능성 에폭시 화합물 등을 사용해도, 내수성, 내용제성, 내식성 등이 뛰어난 도막을 형성할 수 없는 경우가 있다.
- [0141] 이와 같이, 본 발명의 과제를 해결하기 위해서는, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)와 함께, 특정한 가교제로서 화합물(B)을 조합하여 사용하는 것이 중요하다.
- [0142] 상기 화합물(B)은, 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기, 또는 그들의 쌍방을 갖는 것이다. 상기 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기는, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)가 갖는 관능기와 반응하여 가교 구조를 형성한다.
- [0143] 또한, 가수 분해성 실릴기 및 실라놀기는, 상기 코어·셸형 수지 입자(A)와, 도공 기재를 연결짓는 실란 커플링제로서도 작용하기 때문에, 금속 기재나 플라스틱 기재에 대한 밀착성을 현저하게 향상시키는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 코팅제를 금속 기재에 도포한 경우에는, 매우 뛰어난 내식성을 갖는 도막을 형성할 수 있다.
- [0144] 상기 가수 분해성 실릴기로서는, 예를 들면 상기 우레탄 수지(a1)가 갖는 임의의 관능기로서 예시한 가수 분해성 실릴기와 같은 것을 사용할 수 있다.
- [0145] 그 중에서도, 알콕시실릴기를 사용하는 것이, 가교성이 높고, 내용제성이 향상하기 때문에 바람직하다. 특히 알콕시실릴기로서는, 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기가, 가교성이 뛰어나고 내용제성이 향상하기 때문에 바람직하다.
- [0146] 또한, 상기 화합물(B)이 갖는 에폭시기는, 상기 수지 입자(A)가 갖는 카르복시기와 반응한다. 이에 의해, 매우 뛰어난 내용제성을 갖는 가교 도막을 형성하는 것이 가능하게 된다.
- [0147] 상기 화합물(B)로서는, 예를 들면 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디에톡시실란 혹은 γ -글리시독시프로필트리아소프로페닐옥시실란 등의 에폭시실란 화합물을 사용할 수 있다.
- [0148] 또한, γ -이소시아네이트프로필트리아소프로페닐옥시실란 혹은 γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등의 이소시아네이트실란과 글리시돌과의 부가물이나, γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노실란과 디에폭시 화합물과의 부가물이나, 에폭시실란을 부분 가수 분해 축합시켜 얻어지는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0149] 그 중에서도, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 도막의 가교 밀도가 향상하여 내용제성이 양호하게 되기 때문에 바람직하다.
- [0150] 상기 화합물(B)은, 내용제성이 뛰어난 도막을 형성하고, 또한 저장 안정성이 뛰어난 본 발명의 코팅제를 얻는 데에, 코어·셸형 수지 입자(A)가 갖는 카르복시기나 카르복실레이트기 1몰에 대해, 0.3~3.0몰의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0151] 본 발명의 코팅제에는, 필요에 따라 각종 첨가물을 병용할 수 있다. 그 중에서도, 내용제성이 뛰어난 가교 도막을 형성하는 관점에서, 경화 촉매를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0152] 상기 경화 촉매로서는, 예를 들면, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산칼륨, 나트륨메틸레이트, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 옥틸산주석, 옥틸산납, 옥틸산코발트, 옥틸산아연, 옥틸산칼슘, 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 디-n-부틸주석디아세테이트, 디-n-부틸주석디옥도에이트, 디-n-부틸주석디라우레이트, 디-n-부틸주석말레에이트, p-톨루엔설폰산, 트리클로르아세트산, 인산, 모노알킬인산, 디알킬인산, 모노알킬아인산, 디알킬아인산 등을 사용할 수 있다.
- [0153] 또한, 본 발명에서 사용하는 수계 매체로서는, 물만을 사용해도 좋고, 물과 수용성 용제의 혼합 용액을 사용해도 좋다. 수용성 용제로서는, 예를 들면, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 에틸카르비톨, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 알코올류, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈 등의 극성 용제를 들 수 있고, 이들의 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용할 수 있다.
- [0154] 상기 수용성 용제의 사용량은, 본 발명의 수성 수지 조성물의 인화의 위험성, 및 안전 위생을 고려하여 극력 적

게 하는 것이 바람직하다. 따라서, 수계 매체로서는, 물 단독으로 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0155] 본 발명의 코팅제는, 제조시의 급격한 점도 상승을 억제하고, 또한, 수성 수지 조성물의 생산성이나, 그 도공의 용이성이나 건조성 등을 향상하는 관점에서, 20~70질량%의 불휘발분인 것이 바람직하고, 25~60질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0156] 또한, 본 발명의 코팅제는, 필요에 따라 유화제, 분산 안정제나 레벨링제를 함유하고 있어도 좋지만, 가교 도막의 내수성의 저하를 억제하는 관점에서, 되도록 함유하지 않는 것이 바람직하고, 상기 수성 수지 조성물의 고형분에 대해 0.5질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0157] 이와 같이, 본 발명의 코팅제는, 각종 기재의 표면 보호나, 각종 기재에의 의장성 부여를 목적으로 사용할 수 있다.
- [0158] 상기 기재로서는, 예를 들면 각종 플라스틱이나 그 필름, 금속, 유리, 종이, 목재 등을 들 수 있다. 특히 각종 플라스틱 기재에 본 발명의 코팅제를 사용한 경우, 비교적 저온의 건조 공정에서도 뛰어난 내용제성, 내수성을 갖는 도막을 형성할 수 있고, 또한 그 도막의 플라스틱 기재로부터의 박리를 방지할 수 있다.
- [0159] 플라스틱 기재로서는, 일반적으로, 휴대전화, 가전 제품, 자동차 내,외장재, OA 기기 등의 플라스틱 성형품에 채용되고 있는 소재로서, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지), 폴리카보네이트 수지(PC 수지), ABS/PC 수지, 폴리스티렌 수지(PS 수지), 폴리메틸메타크릴레이트 수지(PMMA 수지), 아크릴 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에틸렌 수지 등을 들 수 있고, 플라스틱 필름 기재로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, TAC(트리아세틸셀룰로오스) 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리염화비닐 필름 등을 사용할 수 있다.
- [0160] 또한, 본 발명의 코팅제는, 금속 재료 자체의 부식을 억제할 수 있는 치밀하게 조막한 가교 도막을 형성할 수 있기 때문에, 금속 기재용 코팅제에 호적하게 사용할 수 있다.
- [0161] 금속 기재로서는, 예를 들면, 자동차, 가전, 건재 등의 용도에 사용되는 아연 도금 강판, 알루미늄-아연 합금 강판 등의 도금 강판이나, 알루미늄판, 알루미늄 합금판, 전자 강판, 구리판, 스테인리스 강판 등을 사용할 수 있다.
- [0162] 본 발명의 코팅제는, 그 가교 도막이 5 μ m 정도의 막두께이어도, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔 등의 유기 용제에 대해 극히 뛰어난 내용제성을 발현하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명의 코팅제는, 1 μ m 정도의 막두께이어도, 내산성이나 내알칼리성 등을 포함하는 내약품성이 뛰어난 도막을 형성할 수 있다.
- [0163] 본 발명의 코팅제는, 기재 위에 도공하고, 건조, 경화함으로써 도막을 형성할 수 있다.
- [0164] 코팅제의 도공 방법으로서, 예를 들면 스프레이법, 커튼 코터법, 플로우 코터법, 롤 코터법, 브러쉬 도포법, 침지법 등을 들 수 있다.
- [0165] 상기 건조는, 상온 하에서 자연 건조이어도 좋지만, 가열 건조시킬 수도 있다. 가열 건조는, 통상, 40~250 $^{\circ}$ C에서, 1~600초 정도의 시간으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0166] 또, 기재가 플라스틱 기재 등과 같이 열에 의해 변형하기 쉬운 것인 경우에는, 도막의 건조 온도를 대략 80 $^{\circ}$ C 이하로 조정하는 것이 바람직하다. 여기서, 종래의 코팅제를 80 $^{\circ}$ C 이하의 저온에서 건조하여 얻어진 도막은, 충분한 내용제성을 갖지 않는 경우가 있다. 그것에 대해, 본 발명의 코팅제이면, 80 $^{\circ}$ C 이하의 저온에서, 수초 정도의 단시간 건조한 경우이어도, 도막의 가교 반응이 건조 후에 저온(상온)에서 진행하기 때문에, 뛰어난 내용제성, 내수성이나 내약품성을 나타내는 가교 도막을 형성할 수 있다.
- [0167] [실시예]
- [0168] 이하, 실시예와 비교예에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [0169] 각종 평가 방법에 대해 이하에 서술한다.
- [0170] [코어·셀형 수지 입자와 테트라히드로푸란의 혼합액의 광투과율의 측정]
- [0171] 코팅제 중의 수지 입자(A)의 가교 밀도를 검토하는 지표로서, 코어·셀형 수지 입자와 테트라히드로푸란과의 혼합액의 광투과율을 측정했다.

- [0172] 구체적으로는, 불휘발분을 30질량%로 조정한 코어·셸형 수지 입자의 수분산체와 테트라히드로푸란을 혼합하여, 24시간 교반함으로써, 불휘발분이 4질량%인 혼합액을 25질량부 제작했다.
- [0173] 얻어진 혼합액의 광투과율을, 시마즈세이사쿠쇼가부시킴이샤제의 흡광 광도계 UV-1200을 사용하고, 파장 : 640nm, 석영 셀 길이(광이 투과하는 길이) : 50mm의 조건에서 측정했다.
- [0174] 상기 광투과율이 70% 이상인 코어·셸형 수지 입자는, 그 입자 내부에서 전혀 가교 구조를 형성하고 있지 않는, 또는, 가교 구조를 형성하고 있어도, 그 정도는 매우 작아, 조막성 등의 특성의 저하를 일으키는 레벨은 아니라고 판단했다.
- [0175] [산가의 측정]
- [0176] 우레탄 수지(a1)를, 유리판 위에 3ml 어플리케이터를 사용하여 도공하고, 상온에서 1시간 건조하여 반건조의 도막을 제작했다. 얻어진 도막을 유리판으로부터 벗기고, 1g을 정칭(精秤)하여 테트라히드로푸란 100g에 용해한 것을 측정 시료로 했다.
- [0177] 측정 방법은, 수산화칼륨 수용액에 의한 중화 적정법으로 행했다. 상기 측정 시료를 용해한 테트라히드로푸란 용액에, 페놀프탈레인을 2방울 첨가하고, 0.1N 수산화칼륨 수용액을 적하하여 용액의 색이 무색에서 옅은 분홍색으로 변화하는 점을 종점으로 하고, 그 때의 수산화칼륨의 소비량을 측정하고, 그 mg수를 구했다.
- [0178] [중량평균 분자량의 측정]
- [0179] 우레탄 수지(a1)의 중량평균 분자량은 겔투과 크로마토그래프(GPC법)에 의해 측정했다.
- [0180] 우레탄 수지(a1)를, 유리판 위에 3ml 어플리케이터로 도공하고, 상온에서 1시간 건조하여 반건조의 도막을 제작했다. 얻어진 도막을 유리판으로부터 벗기고, 0.4g을 테트라히드로푸란 100g에 용해하여 측정 시료로 했다.
- [0181] 측정 장치로서는, 도소(주)제 고속 액체 크로마토그래프 HLC-8220형을 사용했다. 칼럼은, 도소(주)제 칼럼TSK-GEL(HXL-H, G5000HXL, G4000HXL, G3000HXL, G2000HXL)를 조합하여 사용했다.
- [0182] 표준 시료로서 쇼와덴코(주)제 및 도요소타츠(주)제의 표준 폴리스티렌(분자량 : 448만, 425만, 288만, 275만, 185만, 86만, 45만, 41.1만, 35.5만, 19만, 16만, 9.64만, 5만, 3.79만, 1.98만, 1.96만, 5570, 4000, 2980, 2030, 500)을 사용하여 검량선을 작성했다.
- [0183] 용리액, 및 시료 용해액으로서 테트라히드로푸란을 사용하고, 유량 1mL/min, 시료 주입량 500 μ L, 시료 농도 0.4%로서 RI 검출기를 사용하여 중량평균 분자량을 측정했다.
- [0184] [지방족 환식 구조의 함유량]
- [0185] 우레탄 수지(a1)의 지방족 환식 구조의 함유량은, 우레탄 수지(a1)의 제조에 사용한 지방족 환식 구조를 함유하는 원료의 장입량으로부터 산출했다.
- [0186] [평균 입자경의 측정 방법]
- [0187] 코어·셸형 수지 입자(A)의 평균 입자경은, 체적 기준으로서의 50% 메디안경으로서, 동적 광산란법에 의한 닛키소(주)제 마이크로트랙UPA250 입도 분포 측정 장치를 사용하여 측정했다.
- [0188] [내용제성 시험]
- [0189] 실시예 및 비교예에 얻은 코팅제를, 각각 아세톤으로 탈지한 55질량% 알루미늄-아연계 합금 도금 강판에 3ml의 어플리케이터를 사용하여 도공하고, (1)25 $^{\circ}$ C에서 7일간 건조한 도막과, (2)140 $^{\circ}$ C에서 20분간 건조한 도막을 제작했다. 얻어진 도막의 표면의 동일 개소를, 에탄올을 적신 면봉을 사용하여 100회 러빙하고, 도막의 열화의 유무를 관찰했다.
- [0190] 또한, 상기와 같은 방법으로 제작한 도막의 표면을, 메틸에틸케톤을 적신 면봉을 사용하여 100회 러빙하고, 도막의 열화의 유무를 관찰했다.
- [0191] ◎ : 도막의 표면에 전혀 변화가 없음
- [0192] ○ : 도막의 약간의 용해가 보여도, 실용상 문제없는 레벨이었음
- [0193] △ : 도막 전체에 대해 10% 이상 30% 미만의 도막에, 용해 또는 기재로부터의 탈리가 보였음

- [0194] × : 도막 전체에 대해 30% 이상의 도막에 용해 또는 기재로부터의 탈리가 보였음
- [0195] [내약품성(내산성)의 평가]
- [0196] 실시예 및 비교예에 얻은 코팅체를, 아세톤으로 탈지한 55질량% 알루미늄-아연계 합금 도금 강판에, 바 코터를 사용하여 건조 후의 막두께가 약 5 μ m가 되도록 실시예 및 비교예의 코팅체를 도공하고, 분위기 온도 80℃의 건조기에 20초간 넣어 건조하여, 도막을 제작했다. 그 후, 실온에서 3일간 양생하여 시편으로 했다.
- [0197] 1N 염산을 도막 위에 스팟(spot)으로 두고, 180분간 정치 후의 도막의 열화 상태를 관찰했다.
- [0198] ◎ : 도막의 표면에 전혀 변화가 없었음
- [0199] ○ : 도막의 표면에 약간의 황변이 보였지만 실용상 문제없는 레벨이었음
- [0200] △ : 도막의 표면이 현저하게 변색했음
- [0201] × : 도막이 용해하여, 기재가 노출했음
- [0202] [내약품성(내알칼리성)의 평가]
- [0203] 실시예 및 비교예에 얻은 코팅체를, 아세톤으로 탈지한 55질량% 알루미늄-아연계 합금 도금 강판에, 바 코터를 사용하여 건조 후의 막두께가 약 5 μ m가 되도록 실시예 및 비교예의 코팅체를 도공하고, 분위기 온도 80℃의 건조기에 20초간 넣어 건조하여, 도막을 제작했다. 그 후, 실온에서 3일간 양생하여 시편으로 했다.
- [0204] 5질량% 수산화나트륨 수용액을 도막 위에 스팟으로 두고, 20분간 정치 후의 도막의 열화 상태를 관찰했다.
- [0205] ◎ : 도막의 표면에 전혀 변화가 없었음
- [0206] ○ : 도막의 표면의 일부에 약간의 변색이 보였지만 실용상 문제없는 레벨이었음
- [0207] △ : 도막의 표면에 변색이 보였음
- [0208] × : 도막이 용해하여, 기재가 노출했다.
- [0209] [내수성(내온수성)의 평가]
- [0210] 실시예 및 비교예에 얻은 코팅체를, 아세톤으로 탈지한 55질량% 알루미늄-아연계 합금 도금 강판에, 바 코터를 사용하여 건조 후의 막두께가 약 5 μ m가 되도록 실시예 및 비교예의 코팅체를 도공하고, 분위기 온도 80℃의 건조기에 20초간 넣어 건조하여, 도막을 제작했다. 그 후, 실온에서 3일간 양생하여 시험편으로 했다.
- [0211] 50℃의 온수에, 상기 시험편을 침지하고, 300분 후의 도막의 열화 상태를 관찰했다.
- [0212] ◎ : 도막에 전혀 변화가 없었음
- [0213] ○ : 도막 표면의 극히 일부에 약간의 변색이 보였지만 실용상 문제없는 레벨이었음
- [0214] △ : 도막 전체에 부풀음 등이 보였음
- [0215] × : 도막이 박리하여, 기재가 노출했음
- [0216] [플라스틱 기재에 대한 밀착성(1차 밀착성)]
- [0217] 실시예 및 비교예에 얻은 코팅체를, 하기에 나타내는 각각의 플라스틱 기재 위에 3mil의 어플리케이터를 사용하여 도공하고, 60℃에서 30분간 건조 후, 25℃에서 2일간 양생한 도막을 제작했다. 얻어진 도막의 표면에, JIS K-5400에 준하여, 1mm각(角) 100개의 바둑눈의 셀로테이프(등록상표) 박리 시험을 실시했다. 박리하지 않은 바둑눈수를 계측하여 하기 기준으로 평가했다. 또, 사용한 플라스틱 기재는, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(ABS 수지)로 이루어지는 기재, 폴리카보네이트 수지(PC 수지)로 이루어지는 기재, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지와 폴리카보네이트 수지와의 폴리머 얼로이(ABS/PC 수지)로 이루어지는 기재, 폴리메틸메타크릴레이트 수지(PMMA 수지)로 이루어지는 기재, 폴리스티렌 수지(PS 수지)로 이루어지는 기재이다.
- [0218] ◎ : 박리하지 않은 바둑눈수가 90 이상
- [0219] ○ : 박리하지 않은 바둑눈수가 60 이상~90 미만
- [0220] △ : 박리하지 않은 바둑눈수가 40 이상~60 미만

- [0221] × : 박리하지 않은 바둑눈수가 40 미만
- [0222] [플라스틱 기재에 대한 밀착성(온수 밀착성)]
- [0223] 상기 1차 밀착성 시험과 같은 도막을 제작하여 시험편으로 하고, 시험편을 50℃의 온수에 5시간 침지시킨 후, 취출하여, 표면의 물을 닦아낸 후, 1차 밀착성과 같은 박리 시험을 실시하여, 하기 기준으로 평가했다.
- [0224] ◎ : 박리하지 않은 바둑눈수가 90 이상
- [0225] ○ : 박리하지 않은 바둑눈수가 60 이상~90 미만
- [0226] △ : 박리하지 않은 바둑눈수가 40 이상~60 미만
- [0227] × : 박리하지 않은 바둑눈수가 40 미만
- [0228] [내식성의 평가]
- [0229] 실시예 및 비교예에 얻은 코팅제를, 아세톤으로 탈지한 55질량% 알루미늄-아연계 합금 도금 강판에, 바 코터를 사용하여 건조 후의 막두께가 약 5 μ m가 되도록 실시예 및 비교예의 코팅제를 도공하고, 분위기 온도 80℃의 건조기에 20초간 넣어 건조하여, 도막을 제작했다. 그 후, 실온에서 3일간 양생하여 시험편으로 했다.
- [0230] 도막 표면을, 기재에 도달하는 깊이까지 커터 나이프로 흠집을 내고(크로스 커트부), 스가시켄키(주)제 염수 분무 시험기로 염수 분무 시험을 실시하여, 240시간 후의 녹슴 발생 면적을 육안에 의해 구하여 평가했다. 평가는, 커터 나이프에 의한 흠집을 내지 않은 평면부와, 크로스 커트부의 주변부로 나눠 행했다.
- [0231] <평면부>
- [0232] ◎ : 녹슴의 발생 및 녹슴에 기인한 도막의 부풀음이나 벗겨짐이 생긴 면적이, 평면부 전체에 대해 5% 미만이었음
- [0233] ○ : 녹슴의 발생 및 녹슴에 기인한 도막의 부풀음이나 벗겨짐이 생긴 면적이, 평면부 전체에 대해 5% 이상 30% 미만이었음
- [0234] △ : 녹슴의 발생 및 녹슴에 기인한 도막의 부풀음이나 벗겨짐이 생긴 면적이, 평면부 전체에 대해 30% 이상 60% 미만이었음
- [0235] × : 녹슴의 발생 및 녹슴에 기인한 도막의 부풀음이나 벗겨짐이 생긴 면적이, 평면부 전체에 대해 60% 이상이었음
- [0236] <크로스 커트부의 주변부>
- [0237] ◎ : 크로스 커트부의 주변부에 녹슴의 발생은 보이지 않고, 녹슴에 기인한 도막의 박리 등도 보이지 않았음
- [0238] ○ : 크로스 커트부의 주변부에 극미량의 녹슴의 발생이 보였지만, 그것에 기인한 도막의 박리나 부풀음은 보이지 않았음
- [0239] △ : 크로스 커트부의 주변부에 넓게 녹슴의 발생이 보이고, 그것에 기인한 도막의 박리나 부풀음이 보였지만, 흐름녹슴은 보이지 않았음
- [0240] × : 크로스 커트부의 주변부에 넓게 녹슴의 발생과, 그것에 기인한 도막의 박리나 부풀음이 보이고, 또한 흐름 녹슴에 의한 도막의 오염 등이 보였음
- [0241] [참고예1]우레탄 수지(a1)-1의 제조
- [0242] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리에스테르폴리올(1,4-시클로헥산디메탄올과 네오펜틸글리콜과 아디프산을 반응시켜 얻어진 폴리에스테르폴리올, 상기 폴리에스테르폴리올 중의 지방족 환식 구조 함유량은 1425mmol/Kg, 수산기 당량은 1000g/당량)을 100질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 17.6질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 21.7질량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 106.2질량부를, 메틸에틸케톤 59질량부와 N-메틸-2-피롤리돈 119질량부와 혼합 용제 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액을 얻었다.
- [0243] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 13질량부 가함으로써, 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 375질량부를 가하여 충분히 교반함으로써, 지방족 환식 구

조와 카르복시기를 갖는 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었다.

- [0244] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 8질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴리우레탄 수지를 쇠신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)-1의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)-1은, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 4452mmol/Kg, 중량평균 분자량이 53,000이었다.
- [0245] [참고예2]우레탄 수지(a1)-2의 제조
- [0246] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리에스테르폴리올(1,4-시클로헥산디메탄올과 네오펜틸글리콜과 아디프산을 반응시켜 얻어진 폴리에스테르폴리올, 상기 폴리에스테르폴리올 중의 지방족 환식 구조 함유량은 1425mmol/Kg, 수산기 당량은 1000g/당량)을 100질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 17.6질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 21.7질량부, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트 106.2질량부를, 메틸에틸케톤 59질량부와 N-메틸-2-피롤리돈 119질량부와와의 혼합 용제 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액을 얻었다.
- [0247] 이어서, 상기 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액에, γ -아미노프로필트리에톡시실란 10질량부를 혼합하여, 상기 우레탄 프리폴리머와 γ -아미노프로필트리에톡시실란을 반응시킴으로써, 지방족 환식 구조와, 카르복시기와, 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기를 갖는 우레탄 수지의 유기 용제 용액을 얻었다.
- [0248] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 13질량부 가함으로써 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 378질량부를 가하여 충분히 교반함으로써 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었다.
- [0249] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 8질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴리우레탄 수지를 쇠신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)-2의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)-2는, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 4340mmol/Kg, 중량평균 분자량이 88,000이었다.
- [0250] [참고예3]우레탄 수지(a1)-3의 제조
- [0251] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리에스테르폴리올(네오펜틸글리콜과 1,6-헥산디올과 아디프산을 반응시켜 얻어진 폴리에스테르폴리올, 수산기 당량 1000g/당량)을 100질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 17.6질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 21.7질량부, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트 106.2질량부를, 메틸에틸케톤 59질량부와 N-메틸-2-피롤리돈 119질량부와와의 혼합 용제 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액을 얻었다.
- [0252] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 13질량부 가함으로써 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 375질량부를 가하여 충분히 교반함으로써, 지방족 환식 구조와, 카르복시기를 갖는 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었다.
- [0253] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 8질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴리우레탄 수지를 쇠신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)-3의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)-3은, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 3877mmol/Kg, 중량평균 분자량이 47,000이었다.
- [0254] [참고예4]우레탄 수지(a1)-4의 제조
- [0255] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리에스테르폴리올(네오펜틸글리콜과 1,6-헥산디올과 아디프산을 반응시켜 얻어진 폴리에스테르폴리올, 수산기 당량 1000g/당량) 100질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 12.6질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 5.5질량부, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트 58.2질량부를, 메틸에틸케톤 41질량부와 N-메틸-2-피롤리돈 83질량부와와의 혼합 용제 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액을 얻었다.
- [0256] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 9.5질량부 가함으로써 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 275질량부를 가하여 충분히 교반함으로써, 지방족 환식 구조와, 카르복시기를 갖는 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었다.
- [0257] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 4.8질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴

리우레탄 수지를 쇠신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)-4의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)-4는, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 2714mmol/Kg, 중량평균 분자량이 51,000이었다.

[0258] [참고예5]비교용 우레탄 수지(a1)'-5의 제조

[0259] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리테트라플루오렌(「PTMG2000」 미쯔비시가가부시기가이샤제, 수산기 당량 1000g/당량) 100질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 13질량부, 네오펜틸글리콜 4.2질량부, 이소포론디아소시아네이트 61.3질량부를, 메틸에틸케톤 59질량부와 메틸피롤리돈 59질량부와 혼합 용제 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액을 얻었다.

[0260] 이어서, 상기 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액에, 3-아미노프로필트리에톡시실란의 10질량부를 혼합하여, 상기 우레탄 프리폴리머와 3-아미노프로필트리에톡시실란을 반응시킴으로써 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기와, 친수성기를 갖는 우레탄 수지의 유기 용제 용액을 얻었다.

[0261] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 13질량부 가함으로써 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 370질량부를 가하여 충분히 교반함으로써 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었다.

[0262] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 12질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴리우레탄 수지를 쇠신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)'-5의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)'-5는, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 1449mmol/Kg, 중량평균 분자량이 97,000이었다.

[0263] [참고예6]비교용 우레탄 수지(a1)'-6의 제조

[0264] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리에스테르폴리올(1,4-시클로헥산디메탄올과 네오펜틸글리콜과 아디프산을 반응시켜 얻어진 폴리에스테르폴리올, 상기 폴리에스테르폴리올 중의 지방족 환식 구조 함유량은 1425mmol/Kg, 수산기 당량은 1000g/당량)을 100질량부, 2,2-디메틸올프로피온산 49.7질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 127.1질량부, 디시클로헥실메탄디아소시아네이트 416.8질량부를, 메틸에틸케톤 59질량부와 N-메틸-2-피롤리돈 433질량부와 혼합 용제 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액을 얻었다.

[0265] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 37.5질량부 가함으로써 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 1083질량부를 가하여 충분히 교반함으로써 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었지만, 응집물을 함유하고 있었다.

[0266] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 34.4질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴리우레탄 수지를 쇠신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)'-6의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)'-6은, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 5984mmol/Kg, 중량평균 분자량이 67000이었다.

[0267] [참고예7]셀룰로스형성용(비교용) 아크릴 중합체(a1)'-7의 제조

[0268] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 200질량부, 아쿠알론KH-10(다이이치고교세이야쿠(주)제; 폴리옥시에틸렌-1-(알킬옥시메틸)알킬황산에스테르암모늄염, 고형분 100질량%) 1.5질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.

[0269] 교반 하, 과황산암모늄 0.5질량부를 첨가하여, 계속해서, 메틸메타크릴레이트 45질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 메타크릴산 15질량부로 이루어지는 단량체 혼합물을 60분간에 걸쳐 적하하고 중합시켰다. 이 사이, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지했다. 상기 단량체 혼합물의 적하 종료 후, 동(同) 온도에서 60분간 유지했다.

[0270] 그 후, 내용물을 30℃까지 냉각하고, 교반 하, 동 온도에서 5질량% 암모니아수 15부를 10분간에 걸쳐 적하했다. 그 후, 고형분 농도가 30.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용 아크릴 중합체(a1)'-6을 얻었다.

- [0271] [실시예1] 코팅제(I)의 제조
- [0272] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예1에서 얻어진 우레탄 수지(a1)-1의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.
- [0273] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에, 교반 하, 코어층을 구성하는 비닐 중합체를 얻고자, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합했다.
- [0274] 적하 종료 후, 동 온도에서 60분간 교반함으로써, 코어·셸형 수지 입자 수분산체를 얻었다.
- [0275] 그 후, 상기 코어·셸형 수지 입자 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 교반 하, Z-6040(도레·다우닝(주)제의 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란) 4질량부를 첨가하여, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과함으로써 본 발명의 코팅제(I)를 얻었다.
- [0276] 또, 상기 코팅제(I)의 제조에 사용한 상기 코어·셸형 수지 입자 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정 한 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정한 바, 93.4%이었다.
- [0277] [실시예2~5]
- [0278] 조성 및 배합 비율을 표 1 및 2에 기재한 것으로 변경하는 이외는, 실시예1과 같은 방법에서 코팅제(II)~(V)를 제조했다.
- [0279] [실시예6]
- [0280] 온도계, 질소 가스 도입관, 교반기를 구비한 질소 치환된 용기 중에서, 폴리에스테르폴리올 100질량부(「1,4-시클로헥산디메탄올과 네오펜틸글리콜과 아디프산을 반응시켜 얻어진 폴리에스테르폴리올」 폴리에스테르폴리올 중의 지방족 환식 구조 함유량 : 1425mmol/Kg, 수산기 당량 1000g/당량), 2,2-디메틸올프로피온산 17.6질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 21.7질량부, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 106.2질량부를, 메틸메타크릴레이트 142.4질량부와 부틸아크릴레이트 98.2질량부와와 단량체 혼합물 중에서 반응시킴으로써, 분자 말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 단량체 혼합 용액을 얻었다.
- [0281] 이어서, 상기 우레탄 프리폴리머의 유기 용제 용액에, γ -아미노프로필트리에톡시실란 10질량부를 혼합하여, 상기 우레탄 프리폴리머와 γ -아미노프로필트리에톡시실란을 반응시킴으로써, 지방족 환식 구조와, 카르복시기와, 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기를 갖는 우레탄 수지의 유기 용제 용액을 얻었다.
- [0282] 이어서, 상기 우레탄 수지의 유기 용제 용액에 트리에틸아민을 13질량부 가함으로써 상기 우레탄 수지가 갖는 카르복시기의 일부 또는 전부를 중화하고, 또한 물 620질량부를 가하여 충분히 교반함으로써, 지방족 환식 구조와, 카르복시기와, 가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기를 갖는 우레탄 수지의 수성 분산액을 얻었다.
- [0283] 이어서, 상기 수성 분산액에, 25질량%의 에틸렌디아민 수용액을 8질량부 가하고, 교반함으로써, 입자상의 폴리우레탄 수지를 쇄신장시키고, 이어서 에이징·탈용제함으로써, 고형분 농도 30질량%의 우레탄 수지(a1)-7의 수성 분산액을 얻었다. 여기서 얻어진 우레탄 수지(a1)-7은, 산가가 30, 장입 원료비로부터 산출한 지방족 환식 구조 함유량이 4301mmol/Kg, 중량평균 분자량이 73,000이었다.
- [0284] 이어서, 상기 우레탄 수지(a1)-7의 수성 분산액에, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트를 4.9질량부 가하고, 교반 혼합하여, 반응 용기에 질소를 불어넣으면서 70℃까지 승온했다.
- [0285] 70℃까지 승온한 반응 용기 내에, 교반 하, 과황산암모늄 수용액(농도 : 2질량%)을 12.5질량부 가하고, 단량체 혼합물의 중합을 개시했다. 과황산암모늄 수용액 첨가 후, 중합에 의한 발열이 있어, 반응 용기 내 온도는 85℃까지 상승했다. 발열이 수습된 후, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 단량체 혼합물의 중합을 완결시킴으로써, 코어·셸형 수지 입자 수분산체를 얻었다.
- [0286] 그 후, 상기 코어·셸형 수지 입자 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 교반 하, Z-6040(도레·다우닝(주)제의 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란) 2질량부를 첨가하여, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 본 발명의 코팅제(VI)를 얻었다.
- [0287] 또, 상기 코팅제(VI)의 제조에 사용한 상기 코어·셸형 수지 입자 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정 한 것

과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정한 바, 92.3%이었다.

[0288] [비교예1]

[0289] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예6에서 얻어진 비교용 아크릴 중합체(a1)'-7의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.

[0290] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에, 교반 하, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하했다.

[0291] 적하 종료 후, 동 온도에서 60분간 교반하여 중합함으로써, 수지 수분산체를 얻었다.

[0292] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 교반 하, Z-6040(도레·다우닝(주)제의 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란) 4질량부를 첨가하여, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(VII)를 얻었다.

[0293] 또, 상기 코팅제(VII)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정된 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정한 바, 91.5%이었다.

[0294] [비교예2]

[0295] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예1에서 얻어진 우레탄 수지(a1)-1의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.

[0296] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에 교반 하, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합했다.

[0297] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반함으로써, 수지 수분산체를 얻었다.

[0298] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(VIII)를 얻었다.

[0299] 또, 상기 코팅제(VIII)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정된 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정한 바, 93.9%이었다.

[0300] [비교예3]

[0301] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예2에서 얻어진 우레탄 수지(a1)-2의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.

[0302] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에 교반 하, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합시켰다.

[0303] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반하여 중합함으로써, 수지 수분산체를 얻었다.

[0304] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 교반 하, 다관능 폴리에폭시 화합물로서 테나콜EX-614B(나가세켄텍(주)제 : 소르비톨폴리글리시딜에테르) 4질량부를 첨가하여, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(IX)를 얻었다.

[0305] 또, 상기 코팅제(IX)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정된 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정한 바, 90.3%이었다.

[0306] [비교예4]

- [0307] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예1에서 얻어진 우레탄 수지(a1)-1의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.
- [0308] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에 교반 하, 메틸메타크릴레이트 60질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합시켰다.
- [0309] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반하여 중합함으로써, 수지 수분산체를 얻었다.
- [0310] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(X)를 얻었다.
- [0311] 또, 상기 코팅제(X)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정된 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정할 바, 93.5%이었다.
- [0312] [비교예5]
- [0313] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예5에서 얻어진 비교용 우레탄 수지(a1)'-5의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.
- [0314] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에 교반 하, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합시켰다.
- [0315] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반하여 중합함으로써, 수지 수분산체를 얻었다.
- [0316] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 교반 하, Z-6040(도레·다우닝(주)제의 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란) 4질량부를 첨가하여, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(XI)를 얻었다.
- [0317] 또, 상기 코팅제(XI)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정된 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정할 바, 94.5%이었다.
- [0318] [비교예6]
- [0319] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예6에서 얻어진 비교용 우레탄 수지(a1)'-6의 수성 분산액 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.
- [0320] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에 교반 하, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합시켰다.
- [0321] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반하여 중합함으로써 수지 수분산체를 얻었지만, 다량의 응집물이 존재하여 있었다.
- [0322] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 교반 하, Z-6040(도레·다우닝(주)제의 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란) 4질량부를 첨가하여, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(XII)를 얻었다.
- [0323] 또, 상기 코팅제(XII)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정된 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정할 바, 93.2%이었다.
- [0324] [비교예7]
- [0325] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 단량체 혼합물 적하용 적하 깔때기, 중합 촉매 적하용 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 140질량부, 참고예2에서 얻어진 우레탄 수지(a1)-2의 수성 분산액 100질량부를

넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다.

- [0326] 80℃까지 승온한 반응 용기 내에 교반 하, 메틸메타크릴레이트 58질량부, n-부틸아크릴레이트 40질량부, Z-6030(도레·다우닝(주)제의 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란) 2질량부로 이루어지는 단량체 혼합물과, 과황산암모늄 수용액(농도 : 0.5질량%) 20질량부를 별도의 적하 깔때기로부터, 반응 용기 내 온도를 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합시켰다.
- [0327] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반하여 중합함으로써, 수지 수분산체를 얻었다.
- [0328] 그 후, 상기 수지 수분산체를 30℃까지 냉각하고, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 100 메시 쇄그물로 여과하여 비교용의 코팅제(XIII)를 얻었다.
- [0329] 또, 상기 코팅제(XIII)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정한 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정할 바, 35.2%이었다.
- [0330] [비교예8]
- [0331] 프리에멀전 혼합용 용기에 탈이온수 30질량부를 넣고, 유화제 노이겐XL-400(다이이치고교세이야쿠(주)제; 폴리옥시에틸렌데실에테르, 고형분 100질량%) 4질량부를 첨가하고 교반하여 용해했다. 그 용기에 n-부틸아크릴레이트 40질량부, 메틸메타크릴레이트 58질량부, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 2질량부의 단량체 성분을 순차 첨가하고, 교반하여 단량체 혼합물의 프리에멀전을 제작했다.
- [0332] 교반기, 환류 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에 탈이온수 100질량부를 넣고, 질소를 불어넣으면서 80℃까지 승온했다. 교반 하, 과황산암모늄 0.3부를 첨가하여, 계속해서 단량체 혼합물의 프리에멀전을 80±2℃로 유지하면서 120분간에 걸쳐 적하하고 중합함으로써, 아크릴 중합체(Y)를 제조했다.
- [0333] 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 동 온도에서 60분간 교반하면서 유지했다. 그 후, 내용물을 30℃까지 냉각하고, 참고예1의 우레탄 수지의 수성 분산액 100질량부와 혼합하여, 수지 수분산체를 얻었다.
- [0334] 그 후, 상기 수지 수분산체에 Z-6040(도레·다우닝(주)제의 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란) 4질량부를 첨가하여, 교반, 혼합 후, 고형분 농도가 35.0질량%가 되도록 탈이온수로 조정하고, 비교용의 코팅제(XIV)를 얻었다.
- [0335] 또, 상기 코팅제(XIV)의 제조에 사용한 상기 수지 수분산체의 불휘발분을 30질량%로 조정한 것과, 테트라히드로푸란과의 혼합물의 광투과율을, 상기한 방법에 따라 측정할 바, 56.8%이었다.
- [0336] 하기 표 1~4에 실시예 및 비교예의 평가를 나타낸다.

[0337] [표 1]

		실시에 1	실시에 2	실시에 3
셀층				
사용한 우레탄 수지(a1)		(a1)-1	(a1)-2	(a1)-3
지방족 환식 구조의 함유량(mmol/Kg)		4452	4340	3877
가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기의 유무		무	유	무
우레탄 수지(a1)의 사용량(질량부)		30	30	50
코어층				
비닐 중합체(a2)의 제조에 사용한 비닐 단량체	MMA (질량부)	58	58	50
	BA (질량부)	40	40	49
	DMAEMA (질량부)	2	2	1
비닐 중합체 중의 염기성 질소 원자 함유기량(mmol/Kg)		127	127	64
[셀층/코어층]의 질량비		23/77	23/77	33/67
수지 입자의 THF 혼합액의 광투과율(%)		93.4	90.5	91.1
사용한 화합물(B)		Z-6040	Z-6040	Z-6043
상기 화합물(B)의 사용량(질량부)		4	4	6
내용제성	에탄올	○	◎	△
25°C, 7일간 건조	메틸에틸케톤	○	◎	○
내용제성	에탄올	○	◎	○
140°C, 20분간 건조	메틸에틸케톤	○	◎	○
내약품성(내산성)	1N염산	◎	◎	◎
내약품성(내알칼리성)	5% 수산화나트륨	◎	◎	○
내수성(내온수성)	50°C 온수	◎	◎	○
플라스틱 기재에 대한 밀착성(1차 밀착성)	ABS 수지제 기재	◎	◎	◎
	ABS/PC 수지제 기재	◎	◎	◎
	PC 수지제 기재	◎	◎	◎
	PMMA 수지제 기재	◎	◎	◎
	PS 수지제 기재	○	○	○
플라스틱 기재에 대한 밀착성(온수 밀착성)	ABS 수지제 기재	◎	◎	◎
	ABS/PC 수지제 기재	◎	◎	◎
	PC 수지제 기재	◎	◎	◎
	PMMA 수지제 기재	◎	◎	◎
	PS 수지제 기재	○	○	○
내식성	평면부	◎	◎	◎
	크로스 컷트부의 주변부	◎	◎	○

[0338]

[0339] [표 2]

		실시에 4	실시에 5	실시에 6	
셀층					
사용한 우레탄 수지(a1)		(a1)-2	(a1)-4	(a1)-7	
지방족 환식 구조의 함유량(mmol/Kg)		4340	2714	4301	
가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기의 유무		유	무	유	
우레탄 수지(a1)의 사용량(질량부)		30	30	245.5	
코어층					
비닐 중합체(a2)의 제조에 사용한 비닐 단량체	MMA (질량부)	58	58	142.4	
	BA (질량부)	40	40	98.2	
	DMAEMA (질량부)	1	2	4.9	
비닐 중합체 중의 염기성 질소 원자 함유기량(mmol/Kg)		64	127	127	
[셀층/코어층]의 질량비		23/77	23/77	50/50	
수지 입자의 THF 혼합액의 광투과율(%)		90.2	91.5	92.3	
사용한 화합물(B)		Z-6043	Z-6040	Z-6040	
상기 화합물(B)의 사용량(질량부)		2	4	2	
내용제성 25°C, 7일간 건조	에탄올	◎	○	◎	
	메틸에틸케톤	○	○	◎	
내용제성 140°C, 20분간 건조	에탄올	◎	○	◎	
	메틸에틸케톤	○	○	◎	
내약품성(내산성)		1 N 염산	◎	○	◎
내약품성(내알칼리성)		5% 수산화나트륨	◎	○	◎
내수성(내온수성)		50°C 온수	◎	○	◎
플라스틱 기재에 대한 밀착성(1차 밀착성)	ABS 수지제 기재	◎	◎	◎	
	ABS/PC 수지제 기재	◎	◎	◎	
	PC 수지제 기재	◎	◎	◎	
	PMMA 수지제 기재	◎	◎	◎	
플라스틱 기재에 대한 밀착성(온수 밀착성)	ABS 수지제 기재	◎	◎	◎	
	ABS/PC 수지제 기재	◎	◎	◎	
	PC 수지제 기재	◎	◎	◎	
	PMMA 수지제 기재	◎	◎	◎	
내식성	평면부	◎	○	◎	
	크로스 컷트부의 주변부	◎	○	◎	

[0340]

[0341] [표 3]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
셀층					
사용한 우레탄 수지(a1)		-	(a1)-1	(a1)-2	(a1)-1
지방족 환식 구조의 함유량(mmol/Kg)		-	4452	4340	4452
가수 분해성 실릴기 또는 실라놀기의 유무		-	무	유	무
우레탄 수지(a1)의 사용량(질량부)		-	30	30	30
그 밖의 셀층					
아크릴 중합체(a1)'-7		30	-	-	-
코어층					
비닐 중합체(a2)의 제조에 사용한 비닐 단량체	MMA (질량부)	58	58	58	60
	BA (질량부)	40	40	40	40
	DMAEMA (질량부)	2	2	2	-
비닐 중합체 중의 염기성 질소 원자 함유기량(mmol/Kg)		127	127	127	-
[셀층/코어층]의 질량비		23/77	23/77	23/77	23/77
수지 입자의 THF 혼합액의 광투과율(%)		91.5	93.9	90.3	93.5
사용한 화합물(B)		Z-6040	-	EX-614B	Z-6040
상기 화합물(B)의 사용량(질량부)		4	-	4	4
내용제성 25°C, 7일간 건조	에탄올	△	×	△	×
	메틸에틸케톤	×	×	×	×
내용제성 140°C, 20분간 건조	에탄올	○	×	△	×
	메틸에틸케톤	△	×	×	×
내약품성(내산성)		1 N 염산	△	○	△
내약품성(내알칼리성)		5% 수산화나트륨	×	○	×
내수성(내온수성)		50°C 온수	×	△	×
플라스틱 기재에 대한 밀착성(1차 밀착성)	ABS 수지제 기재	△	◎	◎	◎
	ABS/PC 수지제 기재	×	◎	◎	◎
	PC 수지제 기재	×	◎	◎	◎
	PMMA 수지제 기재	◎	◎	○	○
플라스틱 기재에 대한 밀착성(온수 밀착성)	ABS 수지제 기재	×	△	×	×
	ABS/PC 수지제 기재	×	△	×	×
	PC 수지제 기재	×	×	×	×
	PMMA 수지제 기재	△	△	×	×
내식성	평면부	×	○	○	△
	크로스 컷트부의 주변부	△	○	○	×

[0342]

[0343] [표 4]

		비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	
셀총						
사용한 우레탄 수지(a1)		(a1)' -5	(a1)' -6	(a1)-2	우레탄수지(a1)-1과 아크릴 중합체(Y)와의 혼합물	
지방족 환식 구조의 함유량(mmol/Kg)		1449	5984	4340		
기수 분해성 실릴기 또는 실라놀기의 유무		유	무	유		
우레탄 수지(a1)의 사용량(질량부)		30	30	30		
그 밖의 셀총						
아크릴 중합체(a1)' -7		-	-	-		
코어층						
비닐 중합체(a2)의 제조에 사용한 비닐 단량체	MMA (질량부)	58	58	58		
	BA (질량부)	40	40	40		
	DMAEMA (질량부)	2	2	-		
	Z-6030 (질량부)	-	-	2		
비닐 중합체 중의 염기성 질소 원자 함유기량(mmol/Kg)		127	127	-		
[셀총/코어층]의 질량비		23/77	23/77	23/77		
수지 입자의 THF 혼합액의 광투과율(%)		94.5	93.2	35.2		56.8
사용한 화합물(B)		Z-6040	Z-6040	-		Z-6040
상기 화합물(B)의 사용량(질량부)		4	4	-		4
내용제성	에탄올	○	×	×		×
25°C, 7일간 건조	메틸에틸케톤	○	×	×	×	
내용제성	에탄올	◎	×	×	×	
140°C, 20분간 건조	메틸에틸케톤	○	△	×	×	
내약품성(내산성)	1N 염산	△	×	△	×	
내약품성(내알칼리성)	5% 수산화나트륨	×	×	○	×	
내수성(내온수성)	50°C 온수	×	×	×	×	
플라스틱 기재에 대한 밀착성(1차 밀착성)	ABS 수지제 기재	◎	×	×	○	
	ABS/PC 수지제 기재	◎	×	×	△	
	PC 수지제 기재	◎	×	×	△	
	PMMA 수지제 기재	×	×	×	×	
	PS 수지제 기재	×	×	×	×	
플라스틱 기재에 대한 밀착성(온수 밀착성)	ABS 수지제 기재	×	×	×	×	
	ABS/PC 수지제 기재	×	×	×	×	
	PC 수지제 기재	×	×	×	×	
	PMMA 수지제 기재	×	×	×	×	
	PS 수지제 기재	×	×	×	×	
내식성	평면부	×	×	△	△	
	크로스 컷부의 주변부	×	×	×	△	

[0344]

[0345] 표 1~4 중의 약호는, 이하에 설명한 대로이다.

[0346] MMA; 메틸메타크릴레이트

[0347] BA; n-부틸아크릴레이트

[0348] DMAEMA; 디메틸아미노에틸메타크릴레이트

[0349] Z-6030; 도레·다우닝(주)제의 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란

[0350] Z-6040; 도레·다우닝(주)제의 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란

[0351] Z-6043; 도레·다우닝(주)제의 2-(3',4'-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란

[0352] EX-614B; 나가세캠텍(주)제의 소르비톨폴리글리시달에테르

[0353] ABS 수지제 기재; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지로 이루어지는 기재

[0354] PC 수지제 기재; 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 기재

[0355] ABS/PC 수지제 기재; 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지와 폴리카보네이트 수지와의 폴리머 알로이로 이루어지는 기재

[0356] PMMA 수지제 기재; 폴리메틸메타크릴레이트 수지로 이루어지는 기재

[0357] PS 수지제 기재; 폴리스티렌 수지로 이루어지는 기재