



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0121603
(43) 공개일자 2023년08월18일

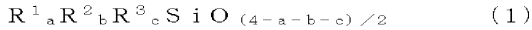
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/50 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7019864
(22) 출원일자(국제) 2021년12월02일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년06월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/044209
(87) 국제공개번호 WO 2022/130993
국제공개일자 2022년06월23일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-208936 2020년12월17일 일본(JP)
- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코
- (72) 발명자
츠치다, 카즈히로
일본, 군마 3790224, 안나카-시, 마즈이다-마치, 히토미, 1-10, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤, 실리콘 전자 재료 연구센터내
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 5 항

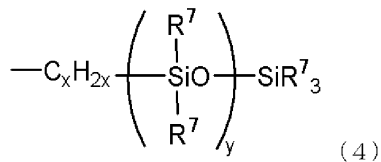
(54) 발명의 명칭 **경화형 코팅 조성물, 및 물품**

(57) 요약

본 발명은, (A)일반식(1)의 오가노폴리실록산



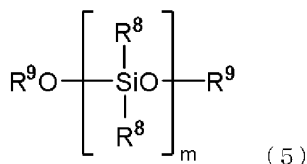
[R¹은 알킬기 등, R²는, 하이드록시기, 알콕시기 등, R³은 일반식(4)의 실리콘 화합물 잔기이며,



(R⁷은 알킬기 등, x는 1≤x≤5의 정수, y는 0≤y≤500의 정수이다)

a는 1.0≤a≤2.5, b는 0.001≤b≤1.5, c는 0≤c≤1.5의 수이다.]

(B)일반식(5)의 폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체



[R⁸은 알킬기 등, R⁹는 수소원자, 메틸기 또는 에틸기, m은 4≤m≤50의 정수이다.]

(C)축합경화촉매를 포함하는 것인 경화형 코팅 조성물이다. 이에 따라, 경도와 내굴곡성을 양립하고, 나아가 도공표면의 마찰이 적은 외관 그리고 손에 닿는 느낌이 좋은 안전성이 우수한 경화물을 부여하는 오가노폴리실록산을 함유하는 코팅용 조성물이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08G 77/50 (2013.01)

C08K 5/0025 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C09D 5/00 (2019.08)

C09D 7/63 (2018.01)

명세서

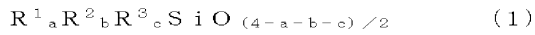
청구범위

청구항 1

하기 (A)~(C)성분;

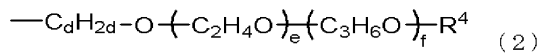
(A)하기 일반식(1)로 표시되는 오가노폴리실록산

[화학식 1]



[식 중, R¹은 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 탄소수 3~10의 불소치환알킬기 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기기이며,

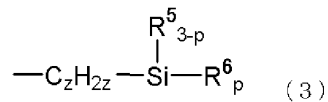
[화학식 2]



(식 중, R⁴는 탄소수 1~30의 알킬기 혹은 탄소수 1~30의 아실기이며, d는 0 ≤ d ≤ 15, e는 0 ≤ e ≤ 50, f는 0 ≤ f ≤ 50의 정수이다.)

R²는, 하이드록시기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 하기 일반식(3)으로부터 선택되는 기이며,

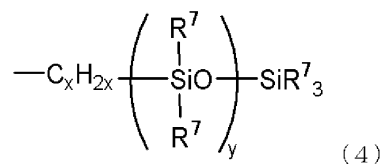
[화학식 3]



(식 중, R⁵는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기, 또는 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R⁶은 탄소수 1~6의 알콕시기이며, z는 2~8의 정수 및 p는 1~3의 정수이다.)

R³은 하기 일반식(4)로 표시되는 실리콘 화합물 잔기이며,

[화학식 4]

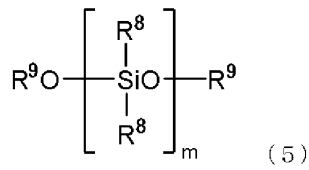


(식 중, R⁷은 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, x는 1 ≤ x ≤ 5의 정수이며, y는 0 ≤ y ≤ 500의 정수이다.)

상기 R¹~R⁷이 분자 중에 복수개 포함되는 경우에는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, a는 1.0 ≤ a ≤ 2.5, b는 0.001 ≤ b ≤ 1.5, 및 c는 0 ≤ c ≤ 1.5의 수이다.]

(B)하기 일반식(5)로 표시되는 폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체

[화학식 5]



[식 중, R⁸은 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이며, R⁹는 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이며, m은 4 ≤ m ≤ 50의 정수이다.]

(C)축합경화촉매

를 포함하는 것을 특징으로 하는 경화형 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (A)성분의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 측정에 의한 중량평균분자량이 폴리스티렌 환산값으로 300~100,000인 것을 특징으로 하는 경화형 코팅 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 (C)성분이 산촉매, 아민 화합물 및 그의 염, 아미노알킬기치환 알콕시실란, 그리고 알루미늄계, 티탄계 및 주석계의 유기금속촉매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 경화형 코팅 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(D)유기용매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 경화형 코팅 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 경화형 코팅 조성물의 경화피막을 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 오가노폴리실록산을 함유하는 경화형 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 수지는, 발수성, 내열성, 내후성, 내한성, 전기절연성, 내약품성, 및 신체에 대한 안전성 등의 성질이 우수한 점에서, 현재, 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 특히, SiO_{4/2}단위(Q단위)나 RSiO_{3/2}단위(T단위)(R은, 알킬기, 페닐기 등의 유기기)를 주성분으로 하는 3차원 가교 구조를 갖는 오가노폴리실록산은, 실리콘 레진이나 실리콘알콕시 올리고머라고 불리고, 그 경화성을 이용하여 도료, 코팅제용도나, 바인더용도 등에 널리 사용되고 있다.

[0004] 그 중에서도, 알콕시실릴기를 가교기로 하는 액상의 실리콘알콕시 올리고머는, 가연성이고 인체에 유해한 유기 용제를 포함하지 않는 무용제형 도료의 주제로서 이용되고 있다(비특허문헌 1).

[0005] 또한, 이 알콕시실릴기는, 공기 중의 습기에 의해 상온에서 가수분해 그리고 탈수축합가교반응이 진행되므로,

알콕시실릴기를 함유하는 실리콘알콕시 올리고머는, 경화축매를 배합함으로써, 상온에서 그 알콕시실릴기가 반응하여 실록산 네트워크를 형성가능하다. 이러한 폴리실록산 경화막은 내열성이나 내후성이 우수한 점에서, 옥외건조물에서 전자부품까지, 폭넓은 분야에서 사용되고 있다.

[0006] 나아가 실리콘알콕시 올리고머는, 상기 서술한 바와 같이 실온에서도 경화반응이 진행되는데 가열함으로써 반응촉진이 가능하며, 용도에 따라서는 적당히 가열경화공정도 도입되어 도공적응성이 우수한 기술이라고 할 수 있다.

[0007] 그러나, 이러한 실리콘 레진이나 실리콘알콕시 올리고머는, 그 3차원 가교구조에 의해, 경화성이 좋고, 표면경도가 높다는 장점을 갖는 한편, 그 가교밀도의 높이 때문에 가요성이나 내굴곡성이 부족하고, 성막 후에 경시(經時)로, 혹은 외부응력이 가해졌을 때 등에 도막에 크랙이 발생하는 것과 같은 과제를 안고 있다.

[0008] 이 가요성이나 내굴곡성을 개량하기 위해, 실리콘 레진이나 실리콘알콕시 올리고머의 합성시에, 디오가노실록산($R_2SiO_{2/2}$)단위(D단위)를 편입하는 방법이 일반적으로 채용되고 있다. 그러나 이 경우, 구조 중에 D단위는 랜덤으로 편입되므로, 가요성을 부여하기 위해서는 많은 D단위를 첨가할 필요가 있고, 실리콘 레진의 장점인 우수한 경화성이나 표면경도가 저하된다는 문제점이 있다.

[0009] 또한, 분자말단을 TEOS($Si(OCH_2CH_3)_4$)로 봉쇄한 실리콘오일을 첨가하는 방법도 제안되어 있는데(비특허문헌 1), 실리콘 레진이나 실리콘알콕시 올리고머에 대한 상용성이 나쁘고, 도막의 백탁이나 튼(ハジキ)의 원인으로 되어 있었다.

[0010] 직쇄상 실리콘에 실에틸렌(シルーチレン)구조에 의해 알콕시실릴기를 도입하는 기술은 하이드로실릴화반응을 이용함으로써 가능하며 공지의 것으로 되어 있다(특허문헌 1, 2). 특허문헌 1에는, 하이드로실릴기를 함유하고, D단위의 연쇄구조로 이루어지는 측쇄메틸/페닐형의 실리콘오일 화합물과, 측쇄에 올레핀과 알콕시실릴기의 양방을 갖는 실리콘알콕시 올리고머 화합물을 하이드로실릴화반응시켜 얻어지는, 1분자 중에 알콕시실릴기를 갖는 실리콘알콕시 올리고머구조와, 측쇄메틸/페닐형의 실리콘오일구조유래의 구조의 양방을 함유하는 오가노폴리실록산 화합물이 개시되어 있다.

[0011] 이 특허문헌 1의 오가노폴리실록산 화합물은, 비교적 장쇄이고 고분자량의 측쇄메틸/페닐형의 실리콘오일구조를 갖고 있으므로, 내크랙성 부여제로서 첨가하는 경우에는 효과를 발휘하지만, 이 경우도, 그 단독으로 경화시킨 경우에는 경도가 불충분하여, 도료, 코팅제용도에의 단독사용은 곤란하였다. 특허문헌 2는 모발처리제와 같은 직쇄상 실리콘에 의한 감촉향상을 목표로 하는 점에 중점을 둔 기술이며 가요성이 있는 코팅재료로서의 응용에 대해서는 언급되어 있지 않다.

[0012] 특허문헌 3에는 분지상 오가노폴리실록산의 측쇄에 장쇄알킬기, 옥시알킬렌기, 트리알콕시실릴기 등이 변성된 실리콘을 화장료의 분체표면처리제에 이용하는 것이 개시되어 있다. 그러나, 코팅성분으로서의 사용은 기재도 시사도 되어 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H6-271650호 공보
- (특허문헌 0002) 국제공개 W02004/091562호
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2001-72891호 공보

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) Polymeric Materials Science and Engineering, 1998, Vol. 79, 192

발명의 내용

해결하려는 과제

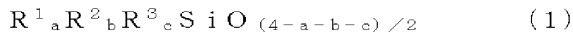
[0015] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 경도와 내굴곡성을 양립하고, 나아가 도공표면의 마찰이 적은 외관 그리고 손에 닿는 느낌이 좋은 안전성이 우수한 경화물을 부여하는 오가노폴리실록산을 함유하는 코팅용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 과제를 달성하기 위해, 본 발명에서는, 하기(A)~(C)성분;

[0017] (A)하기 일반식(1)로 표시되는 오가노폴리실록산

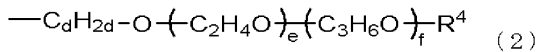
[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] [식 중, R¹은 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 탄소수 3~10의 불소치환알킬기 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기기이며,

[0021] [화학식 2]

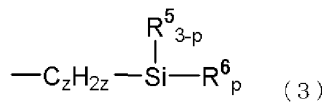


[0022]

[0023] (식 중, R⁴는 탄소수 1~30의 알킬기 혹은 탄소수 1~30의 아실기이며, d는 0≤d≤15, e는 0≤e≤50, f는 0≤f≤50의 정수이다.)

[0024] R²는, 하이드록시기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 하기 일반식(3)으로부터 선택되는 기이며,

[0025] [화학식 3]

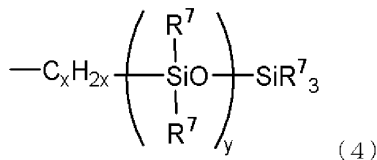


[0026]

[0027] (식 중, R⁵는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기, 또는 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R⁶은 탄소수 1~6의 알콕시기이며, z는 2~8의 정수 및 p는 1~3의 정수이다.)

[0028] R³은 하기 일반식(4)로 표시되는 실리콘 화합물 잔기이며,

[0029] [화학식 4]



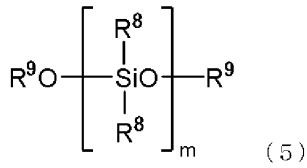
[0030]

[0031] (식 중, R⁷은 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, x는 1≤x≤5의 정수이며, y는 0≤y≤500의 정수이다.)

[0032] 상기 R¹-R⁷이 분자 중에 복수개 포함되는 경우에는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, a는 1.0≤a≤2.5, b는 0.001≤b≤1.5, 및 c는 0≤c≤1.5의 수이다.]

[0033] (B)하기 일반식(5)로 표시되는 폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체

[0034] [화학식 5]



[0035]

[0036] [식 중, R⁸은 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이며, R⁹는 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이며, m은 4≤m≤50의 정수이다.]

[0037] (C)축합경화촉매

[0038] 를 포함하는 것인 경화형 코팅 조성물을 제공한다.

[0039] 이러한 것이면, 경도와 내굴곡성을 양립하고, 나아가 도공표면의 마찰이 적은 외관 그리고 손에 닿는 느낌이 좋은 안전성이 우수한 경화물을 부여하는 오가노폴리실록산을 함유하는 코팅용 조성물로 할 수 있다.

[0040] 또한, 상기 (A)성분의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 측정에 의한 중량평균분자량이 폴리스티렌 환산값으로 300~100,000인 것이 바람직하다.

[0041] 이러한 (A)성분이면, 조성물이 끈적이지 않고, 또한 이 조성물로부터 형성된 도포막은 표면활성(表面滑り性), 활수성(滑水性)이 충분한 것이 된다.

[0042] 또한, 상기 (C)성분이 산촉매, 아민 화합물 및 그의 염, 아미노알킬기치환 알콕시실란, 그리고 알루미늄계, 티탄계 및 주석계의 유기금속촉매로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.

[0043] 본 발명의 경화형 코팅 조성물에는, 이러한 축합경화촉매를 이용할 수 있다.

[0044] 또한 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 추가로 (D)유기용매를 포함하는 것이 바람직하다.

[0045] 유기용매를 포함하는 것으로 함으로써, 점도를 조정하여 작업성을 좋게 하거나, 조성물의 보존안정성을 확보하거나 할 수 있다.

[0046] 또한 본 발명에서는, 상기의 경화형 코팅 조성물의 경화피막을 갖는 것인 물품을 제공한다.

[0047] 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 물품을 피복하는 용도로 호적하게 이용할 수 있다.

발명의 효과

[0048] 본 발명의 오가노폴리실록산을 함유하는 경화형 코팅 조성물은 피막구성성분으로서 직쇄상 실리콘을 필수구조로 하고, 더 나아가 가수분해축합성을 갖는 알콕시실릴기 또는 실라놀기를 포함하므로 실록산축합가교에 의한 경화 피막형성능을 갖는다. 또한, 본 발명에서 이용하는 오가노폴리실록산은, 그 구조 중에 갖는 실리콘분지쇄에 의해 다른 실리콘성분과의 상용성이 우수한 점에서, 본 발명의 경화형 코팅 조성물에는, 양말단 관능형 실리콘을 임의로 도입가능하며, 이에 의해 피막경도, 가요성의 밸런스조정이 용이해진다. 나아가 본 발명에서는, 직쇄상 실리콘구조는 표면장력이 낮은 것에서 유래하는 손에 닿는 느낌의 향상이나 발수성, 수활락성(水滑落性)의 향상에도 기여한다. 따라서 본 발명에서는, 경도와 내굴곡성을 양립하고, 나아가 도공표면의 마찰이 적은 외관 그리고 손에 닿는 느낌이 좋은 안전성이 우수한 경화물을 부여하는 오가노폴리실록산을 함유하는 코팅용 조성물을 제공할 수 있다.

[0049] 이러한 특성을 갖는 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 복수회에 걸쳐 굴곡시키는 것과 같은 기체에 내구성과 일정한 경도를 갖게 하거나, 도막표면의 발수성이나 손에 닿는 느낌의 감축을 요구하거나 하는 용도로 호적하게 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 상기 서술한 바와 같이, 경도와 내굴곡성을 양립하고, 나아가 도공표면의 마찰이 적은 외관 그리고 손에 닿는 느낌이 좋은 안전성이 우수한 경화물을 부여하는 오가노폴리실록산을 함유하는 코팅용 조성물의 개발이 요구되

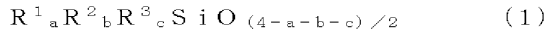
고 있었다.

[0051] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의검토한 결과, 직쇄상 실리콘 주쇄에 실에틸렌구조기를 개재하여 알콕시실릴기가 도입된 오가노폴리실록산과 직쇄상 실리콘의 양말단이 디메틸실라놀기 또는 디메틸알콕시기인 오가노폴리실록산을 필수구성성분으로 한 가수분해축합 경화피막이 원하는 특성을 부여하는 것을 발견하여, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0052] 즉, 본 발명은, 하기 (A)~(C)성분;

[0053] (A)하기 일반식(1)로 표시되는 오가노폴리실록산

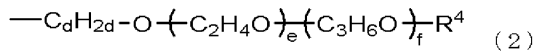
[0054] [화학식 6]



[0055]

[0056] [식 중, R^1 은 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 탄소수 3~10의 불소치환알킬기 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기기이며,

[0057] [화학식 7]

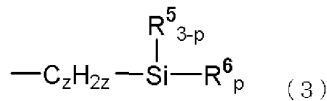


[0058]

[0059] (식 중, R^4 는 탄소수 1~30의 알킬기 혹은 탄소수 1~30의 아실기이며, d 는 $0 \leq d \leq 15$, e 는 $0 \leq e \leq 50$, f 는 $0 \leq f \leq 50$ 의 정수이다.)

[0060] R^2 는, 하이드록시기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 하기 일반식(3)으로부터 선택되는 기이며,

[0061] [화학식 8]

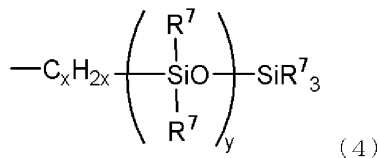


[0062]

[0063] (식 중, R^5 는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기, 또는 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R^6 은 탄소수 1~6의 알콕시기이며, z 는 2~8의 정수 및 p 는 1~3의 정수이다.)

[0064] R^3 은 하기 일반식(4)로 표시되는 실리콘 화합물 잔기이며,

[0065] [화학식 9]



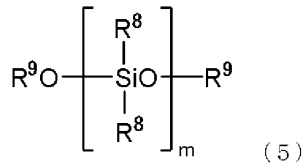
[0066]

[0067] (식 중, R^7 은 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, x 는 $1 \leq x \leq 5$ 의 정수이며, y 는 $0 \leq y \leq 500$ 의 정수이다.)

[0068] 상기 R^1 - R^7 이 분자 중에 복수개 포함되는 경우에는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, a 는 $1.0 \leq a \leq 2.5$, b 는 $0.001 \leq b \leq 1.5$, 및 c 는 $0 \leq c \leq 1.5$ 의 수이다.]

[0069] (B)하기 일반식(5)로 표시되는 폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체

[0070] [화학식 10]



[0071]

[0072] [식 중, R⁸은 독립적으로 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R⁹는 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이며, m은 4 ≤ m ≤ 50의 정수이다.]

[0073] (C)축합경화촉매

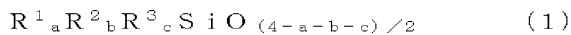
[0074] 를 포함하는 것인 경화형 코팅 조성물이다.

[0075] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0076] [(A)오가노폴리실록산]

[0077] 본 발명에 따른 (A)성분인 오가노폴리실록산은, 하기 일반식(1)로 표시된다.

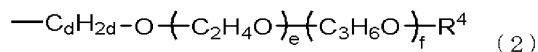
[0078] [화학식 11]



[0079]

[0080] 여기서, 일반식(1)에 있어서, R¹은 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 탄소수 3~10의 불소치환알킬기 및 하기 일반식(2)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군 으로부터 선택되는 유기기이며, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 불소치환알킬기, 또는 하기 일반식(2)로 표시되는 유기기가 바람직하다.

[0081] [화학식 12]



[0082]

[0083] 여기서, 일반식(2)에 있어서, R⁴는 탄소수 1~30의 알킬기 혹은 탄소수 1~30의 아실기이며, 탄소수 7~30의 알킬기가 바람직하고, d는 0 ≤ d ≤ 15이며, 2 ≤ d ≤ 10이 바람직하고, e는 0 ≤ e ≤ 50, f는 0 ≤ f ≤ 50의 정수이며, 단, d, e, 및 f는 동시에 0이 되지 않는 것이 바람직하다.

[0084] 상기 R¹의 예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기, 트리플루오로프로필기, 헵타데카플루오로데실기 등의 불소치환알킬기로 표시되는 유기기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 페닐기, 및 트리플루오로프로필기이다.

[0085] 상기 알킬기는, 1종 단독으로도 2종 이상을 병용해도 되고, 2종 이상을 병용하는 경우는, 탄소수 1~4의 단쇄알킬기와 탄소수 8 이상의 장쇄알킬기를 병용하는 것이 바람직하다.

[0086] 또한, R¹로서 일반식(2)로 표시되는 유기기도 바람직하고, 그의 예로는 알킬렌알킬에테르기, 올레오일알코올, 세틸알코올, 올레일알코올, 스테아릴알코올 등의 고급알코올 잔기, 그들의 폴리옥시알킬렌 부가물, 고급알코올알케닐에테르 잔기 및 그들의 폴리옥시알킬렌 부가물; 올레산, 스테아르산, 베헨산 등의 지방산 잔기 또는 그들의

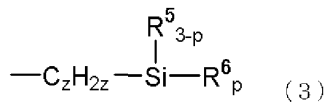
폴리옥시알킬렌 부가물 혹은 지방산알케닐에테르 부가물 및 그들의 폴리옥시알킬렌 부가물을 들 수 있다.

[0087] 즉, $d=1$ 일 때, 일반식(2)는 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_f\text{R}^4$ 이며, 나아가, $e=0$, $f=0$ 이면, 일반식(2)는 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^4$ 가 된다. 여기서, R^4 가 탄소수 1~10의 알킬기이면, 알킬렌알킬에테르기가 포함된다. 또한, $d=0$ 일 때, 일반식(2)는, $-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_f\text{R}^4$ 이며, 나아가, $e=0$, $f=0$ 이면, 일반식(2)는 $-\text{O}-\text{R}^4$ 가 된다. 여기서, R^4 가 탄소수 7~30의 알킬기이면 세틸알코올, 올레일알코올, 스테아릴알코올 등의 고급알코올 잔기가 포함되고, 또는 R^4 가 탄소수 1~30의 아실기이면, 지방산 잔기가 포함된다.

[0088] d 가 3 이상일 때, $-\text{C}_d\text{H}_{2d}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_f\text{R}^4$ ($d \geq 3$)이며, 상기 고급알코올 혹은 지방산의 알케닐에테르 혹은 알케닐에스테르 잔기, 및 그들의 알킬렌옥사이드 부가물 잔기가 포함된다. 이들 기는, 예를 들어, 오가노하이드로겐폴리실록산의 하이드로실릴기와 고급알코올의 탈수소반응에 의해, 또는, 하이드로실릴기와 상기 알케닐에테르 혹은 에스테르와의 부가반응에 의해 오가노폴리실록산에 도입할 수 있다.

[0089] R^2 는, 하이드록시기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 또는 하기 일반식(3)으로부터 선택되는 기이다.

[0090] [화학식 13]



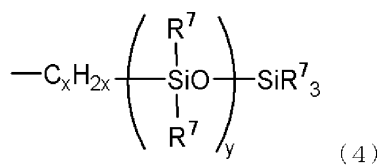
[0091]

[0092] 여기서, 일반식(3)에 있어서, R^5 는 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 5~6의 시클로알킬기, 또는 페닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, R^6 은 탄소수 1~6의 알콕시기이며, z 는 2~8의 정수 및 p 는 1~3의 정수이며, 바람직하게는 2 또는 3이다.

[0093] 일반식(3) 중의 $-\text{SiR}^5_{3-p}\text{R}^6_p$ 의 부분의 구체예로는, 디메틸메톡시실릴기, 디메톡시메틸실릴기, 트리메톡시실릴기, 디메틸에톡시실릴기, 디에톡시메틸실릴기, 트리에톡시실릴기, 보다 바람직하게는, 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기이다. 일반식(3)으로 표시되는 기는, 예를 들어, 이 실릴기에 비닐기가 결합한 비닐실란을 하이드로실릴기에 부가반응시킴으로써 오가노하이드로폴리실록산골격에 도입할 수 있다.

[0094] R^3 은 하기 일반식(4)로 표시되는 실리콘 화합물 잔기이다.

[0095] [화학식 14]



[0096]

[0097] 여기서, 일반식(4)에 있어서, R^7 은 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수 5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이며, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, x 는 $1 \leq x \leq 5$ 의 정수이며, 2 또는 3이 바람직하고, 및, y 는 $0 \leq y \leq 500$ 의 정수이며, $3 \leq y \leq 100$ 이 바람직하고, $1 \leq y \leq 15$ 가 보다 바람직하다. y 가 500보다 크면, 주쇄의 하이드로겐 실록산부분과의 반응성이 나빠지는 등의 문제가 일어나는 경우가 있다.

[0098] R^7 의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기, 트리플루오로프로필기, 헵타데카플루오로데실기 등의 불소치환알킬기 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸기, 에틸기, 페닐기 및 트리플루오로프로필기이다.

[0099] $R^1\sim R^7$ 이 분자 중에 복수개 포함되는 경우에는 서로 동일할 수도 상이할 수도 있고, 일반식(1) 중의 a 는 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 이며, $1.2 \leq a \leq 2.3$ 이 바람직하고, b 는 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 이며, $0.05 \leq b \leq 1.0$ 이 바람직하고, 및 c 는 $0 \leq c \leq 1.5$ 의 수이며, $0.001 \leq c \leq 1.5$ 가 바람직하고, $0.05 \leq c \leq 1.0$ 이 보다 바람직하다. b 가 0.001보다 작으면 후술하는 (B)폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체와의 가교반응점이 부족하고, 경화피막형성능이 부족하다. 또한 b 가 1.5보다 크면 (B)성분과의 가교반응점이 과잉이 되어 경화피막이 딱딱하고 깨지기 쉬운 것이 된다. 또한 c 가 1.5보다 크면 (A)성분이 지나치게 부피가 커져 (B)성분과의 반응이 충분히 진행되지 않는 경우가 있다.

[0100] 일반식(1)로 표시되는 오가노폴리실록산 화합물은, 예를 들어, 하이드로실릴기를 포함하는 오가노폴리실록산과, 고급알코올 혹은 지방산의 알케닐에테르, 알케닐에스테르 혹은 그들의 알킬렌옥사이드 부가물, 또는 고급알코올과, 알케닐 화합물, 예를 들어 비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란 등과, 실리콘말단의 하나에 비닐기, 알케닐기를 갖는 실리콘을 백금촉매 또는 로듐촉매의 존재하에 부가반응 및/또는 탈수소반응 시킴으로써 합성할 수 있다.

[0101] 일반식(1)로 표시되는 오가노폴리실록산 화합물은, 그의 동점도가 $10 \sim 1,000 \text{mm}^2/\text{s}$ 인 것이 바람직하고, 특히 $30 \sim 300 \text{mm}^2/\text{s}$ 인 것이 바람직하다. 또한 그의 중량평균분자량이, $300 \sim 100,000$ 인 것이 바람직하고, 특히 $1,000 \sim 10,000$ 인 것이 바람직하다. 동점도, 및 중량평균분자량의 값이 상기 상한값 이하이면, 오가노폴리실록산 화합물의 점성이 적당한 것이 되어 끈적임 등의 질감이 없어진다. 한편, 상기 하한값 이상이면, 오가노폴리실록산 화합물의 특징인 표면활성, 활수성이 충분히 얻어진다.

[0102] 한편, 본 발명에 있어서 동점도는, JIS Z 8803:2011에 기재된 방법으로 측정된 캐논-펜스케점도계에 의한 25°C 에 있어서의 측정값이며, 중량평균분자량은, 하기에 나타내는 조건으로 측정된 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 분자량 기지의 폴리스티렌을 표준물질로 하여 환산해서 구한 값이다.

[0103] [측정조건]

[0104] 전개용매: 테트라하이드로푸란(THF)

[0105] 유량: $0.6 \text{mL}/\text{min}$

[0106] 검출기: 시차굴절률검출기(RI)

[0107] 칼럼: TSK Guardcolumn SuperH-H

[0108] TSKgel SuperHM-N($6.0 \text{mm I.D.} \times 15 \text{cm} \times 1$)

[0109] TSKgel SuperH2500($6.0 \text{mm I.D.} \times 15 \text{cm} \times 1$)

[0110] (모두 토소사제)

[0111] 칼럼온도: 40°C

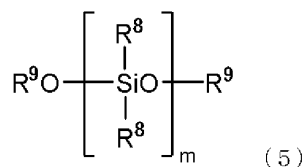
[0112] 시료주입량: $50 \mu\text{L}$ (농도 0.3질량%의 THF용액)

[0113] (A)성분인 오가노폴리실록산은, 공지된 방법으로 합성해도, 시판품을 이용해도 된다. 시판품의 구체예로는, 신에쓰화학공업주식회사의 KF-9908, KF-9909를 들 수 있다.

[0114] [(B)폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체]

[0115] 본 발명에 따른 (B)폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체는 하기 일반식(5)로 표시된다.

[0116] [화학식 15]



[0117]

[0118] 일반식(5)에 있어서 R^8 은 동일 또는 상이할 수도 있는 치환기를 가질 수도 있는 탄소수 1~30의 알킬기, 탄소수

5~10의 시클로알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 탄소수 7~14의 아랄킬기, 및 탄소수 3~10의 불소치환알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 페닐기를 들 수 있다. 치환기로는 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 아미노기, 아미드기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카르복실기, 하이드록실기, 알콕시기, 에폭시기, 니트릴기 등을 들 수 있다.

[0119] R⁹는 동일 또는 상이할 수도 있는 수소원자, 메틸기 또는 에틸기이며, 수소원자의 경우는 실라놀(실란올)이 된다. R⁹가 메틸기 그리고 에틸기인 경우는 알콕시기 상당체이다.

[0120] m은 4 ≤ m ≤ 50의 정수이다. m이 4 미만인 경우는 실리콘쇄길이가 지나치게 짧으므로, 본원에서 필요시되는 실리콘의 특성이 충분히 발휘되지 않는다. 한편으로 50보다도 큰 경우는 이 실리콘이 상기 서술한 (A)폴리실록산과의 상용성이 부족하고, 결과적으로 균일한 표면상태를 부여하는 경화막이 얻어지지 않게 되는 것과 같은 문제가 발생한다.

[0121] (B)성분인 폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체는, 공지의 방법으로 합성해도, 시판품을 이용해도 된다. 시판품의 구체예로는 신에쓰화학공업주식회사의 KF-9701, X-21-3153, X-21-5841, KF-857을 들 수 있다.

[0122] 본 발명의 (A)성분과 (B)성분의 배합비는 원하는 막이 얻어지는 한은 특별히 제한되지 않는데, 일반적으로 (A)/(B)=1/99~99/1(질량비)로 나타낸다. 보다 최적의 배합비는 (A)성분의 분자량, 알콕시실릴함량, (B)성분의 분자량에 따라 상이하므로 일률적으로 나타낼 수는 없지만, 상기 서술한 배합비에 있어서 (A)가 1 이상이면, 피막형성성이 충분해지므로 바람직하다. 또한 (B)가 1 이상이면, (B)성분에서 유래하는 실리콘의 특성이 충분히 얻어지고, 막의 굴곡성이나 도공표면의 원활성과 같은 본 발명의 특징을 만족하는 것이 된다.

[0123] [(C)축합경화촉매]

[0124] 본 발명에 따른 (C)축합경화촉매는, (A)오가노폴리실록산 및 (B)폴리실록산디올 및/또는 그의 알콕시 상당체에 포함되는 알콕시실릴기 그리고 실라놀기와 같은 가수분해성 실릴기가 공기 중의 수분으로 가수분해축합되는 반응을 촉진하고, 이어지는 실라놀끼리의 탈수축합반응을 촉진시키고, 결과적으로 조성물의 경화를 촉진시키는 성분이며, 효율적으로 경화시키기 위해 첨가된다.

[0125] (C)성분의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아닌데, 경화속도를 적절한 범위로 조정하여 원하는 물성의 경화피막을 제작함과 함께, 도포시의 작업성을 향상시키는 것, 더 나아가 첨가에 수반되는 경제성 등을 고려하면, (A) 및 (B)성분의 합계량 100질량부에 대하여 0.01~50질량부가 바람직하고, 0.05~10질량부가 보다 바람직하고, 0.1~5질량부가 보다 한층 바람직하다.

[0126] 축합경화촉매로는, 일반적인 습기축합경화형 조성물의 경화에 이용되는 경화촉매이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 그의 구체예로는, 카르복산, 염산, 황산, 인산과 같은 산 화합물; 디부틸주석옥사이드, 디옥틸주석옥사이드 등의 알킬주석 화합물; 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 디부틸주석디옥토에이트, 디옥틸주석디옥토에이트, 디옥틸주석디버사테이트(ジオクチル錫ジバサテート) 등의 알킬주석 에스테르 화합물; 테트라이소프로폭시티탄, 테트라_n-부톡시티탄, 테트라키스(2-에틸헥솔)티탄, 디프로폭시비스(아세틸아세토나토)티탄, 티탄다이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트), 티타늄이소프로폭시옥틸렌글리콜 등의 티탄산에스테르, 및 티탄킬레이트 화합물 그리고 그들의 부분가수분해물; 나프텐산아연, 스테아르산아연, 아연-2-에틸옥토에이트, 철-2-에틸헥소에이트, 코발트-2-에틸헥소에이트, 망간-2-에틸헥소에이트, 나프텐산코발트, 삼수산화알루미늄, 알루미늄알코올레이트, 알루미늄아실레이트, 알루미늄아실레이트의 염, 알루미늄실록시 화합물, 알루미늄킬레이트 화합물 등의 유기금속 화합물; 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리에톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디에톡시실란, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민, 비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]아민, N,N'-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에탄-1,2-디아민, N,N'-비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]에탄-1,2-디아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노알킬기치환 알콕시실란; 핵실아민, 인산도데실아민, 테트라메틸구아니딘 등의 아민 화합물 및 그의 염; 벤질트리에틸암모늄아세테이트 등의 제4급 암모늄염; 아세트산칼륨, 아세트산나트륨, 옥살산리튬 등의 알칼리금속의 저급 지방산염; 디메틸하이드록실아민, 디에틸하이드록실아민 등의 디알킬하이드록실아민; 테트라메틸구아니딜프로필트리메톡시실란, 테트라메틸구아니딜프로필트리에톡시실란, 테트라메틸구아니딜프로필메틸디에톡시실란, 테트라메틸구아니딜프로필트리스(트리메틸실록시)실란 등의 구아니딜기를 함유하는 실란 및 실록산; N,N,N',N',N'',N''-헥사메틸-N'''-[3-(트리메톡시실릴)프로필]-포스포리미트리아미드 등의

포스파젠염기를 함유하는 실란 및 실록산 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

- [0127] 이들 중에서도, 반응성과 환경에 미치는 영향의 적음과 같은 밸런스로부터 인산, 테트라 n -부톡시티탄, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, 비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]아민, N,N'-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에탄-1,2-디아민이 바람직하다.
- [0128] 시판되고 있는 (C)성분의 구체예로는 신에쓰화학공업주식회사의 D-25, D-220, KBM-603, KBE-903, X-12-5263HP 등을 들 수 있다.
- [0129] [(D)유기용매]
- [0130] 나아가 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 점도를 조정하여 작업성을 좋게 할 목적이나 조성물의 보존안정성을 확보할 목적으로 적당히, 유기용매(유기용제)를 첨가하여 이용할 수도 있다. 또한, 점도조정의 관점에서는 예멸전화시키는 것도 하나의 수법이다.
- [0131] 사용가능한 용제의 구체예로는 헥산, 헵탄, 데칸, 이소도데칸과 같은 탄화수소계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸과 같은 에스테르계 용매, 데카메틸시클로펜타실록산, 퍼메틸펜타실록산과 같은 비반응성 휘발성 실리콘용매 등을 들 수 있는데, 본 발명의 경화형 코팅 조성물의 실릴기의 가수분해축합반응에 관여하지 않고, 또한 (A)~(C)성분을 용해시키는 것이면 모두 사용가능하다. 보다 바람직하게는 작업자, 환경에의 부하가 적은 용매가 바람직하고, 이소도데칸, 퍼메틸펜타실록산 등이 보다 바람직하다.
- [0132] [기타 성분]
- [0133] 본 발명의 경화형 코팅 조성물의 점도를 조정하여 작업성을 좋게 할 목적이나, 조성물의 경화성, 얻어지는 도막의 경도, 가요성 등을 조정할 목적으로, 사용목적에 따라, 임의로 알콕시실릴기를 함유하는 실란 화합물, 1분자 중에 알콕시실릴기 및/또는 실라놀기를 갖는 실리콘알콕시 올리고머, 그리고 실리콘 레진으로부터 선택되는 1종 혹은 2종 이상의 화합물을, (A)성분인 오가노폴리실록산과는 별도로 혼합해도 된다.
- [0134] 1분자 중에 알콕시실릴기 및/또는 실라놀기를 갖는 실리콘알콕시 올리고머로는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 시판품으로서 입수가 가능한 것이어도 된다. 그 구체예로는, 신에쓰화학공업(주)제 X-40-9250, X-40-9246, X-40-9225, KR-500, KR-515, KC-89S, KR-401N, X-40-9227, KR-510, KR-9218, KR-400, X-40-2327, KR-401 등을 들 수 있다.
- [0135] 또한, 실리콘 레진으로는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 시판품으로서 입수가 가능한 것이어도 된다. 그의 구체예로는, 신에쓰화학공업(주)제 KR-220L, KR-251, KR-112, KR-300, KR-311, KR-480, KR-216 등을 들 수 있다.
- [0136] 한편, 본 발명의 경화형 코팅 조성물에는, 사용목적에 따라, 접착성 개량제, 무기 및 유기외산화물, 광안정제, 보존안정성 개량제, 가소제, 충전제, 안료 등의 각종 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [0137] <경화형 코팅 조성물>
- [0138] 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 분위기 중의 수분과 접촉함으로써, (A)오가노폴리실록산에 포함되는 알콕시실릴기의 가수분해반응이 진행되고, (B)의 실리콘에 포함되는 실라놀기, 알콕시실릴기와의 가교축합반응이 개시된다. 분위기 중의 수분의 지표로는 10~100%RH의 임의의 습도면 되고, 공기 중의 습기로 충분한데, 일반적으로, 습도가 높을수록 빠르게 가수분해가 진행되므로, 필요에 따라 분위기 중에 수분을 첨가해도 된다.
- [0139] 경화반응온도 및 시간은, 사용하는 기재, 수분농도, 촉매농도, 및 가수분해성기의 종류 등의 인자에 따라 적당히 변경할 수 있다. 통상, 사용하는 기재의 내열온도를 초과하지 않는 범위에서 1분간 내지 1주간 정도이다.
- [0140] 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 상온에서도 양호하게 경화가 진행되므로, 특히, 현장시공 등에서 실온경화가 필수가 되는 경우에도, 수분 내지 수시간으로 도막표면의 끈적임(택)이 없어지고, 작업성이 우수한데, 기재의 내열온도를 초과하지 않는 범위 내에 가열처리를 행해도 상관없다.
- [0141] <물품>
- [0142] 또한, 본 발명에서는, 상기 서술한 경화형 코팅 조성물의 경화피막을 갖는 것인 물품을 제공한다. 본 발명의 물품은, 예를 들어, 본 발명의 경화형 코팅 조성물을, 고체기재의 표면에 도포하고, 경화시켜 피복층(경화피막)을 형성함으로써, 경화물품인 피복고체기재가 얻어진다.
- [0143] 도포방법으로는 특별히 한정되지 않고, 그의 구체예로는, 스프레이코트, 스펀코트, 딥코트, 롤러코트, 브러싱,

바코트, 플로우코트 등의 공지의 방법으로부터 적당히 선택하여 이용할 수 있다.

[0144] 고체기재로서도 특별히 한정되지 않고, 그의 구체예로는, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리카보네이트류 및 폴리카보네이트블렌드, 폴리(메타크릴산메틸) 등의 아크릴계 수지, 폴리(에틸렌테레프탈레이트), 폴리(부틸렌테레프탈레이트), 불포화 폴리에스테르 수지 등의 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 폴리염화비닐 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리스티렌과 폴리페닐렌에테르의 블렌드, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 폴리에틸렌 수지 등의 유기 폴리머 기재, 강판 등의 금속기재, 도료도포면, 유리, 세라믹, 콘크리트, 슬레이트판, 텍스타일, 목재, 석재, 기와, (중공)실리카, 티타니아, 지르코니아, 알루미늄나 등의 무기필러, 유리섬유, 유리칼로스(ガラスクロス), 유리테이프, 유리매트, 유리페이퍼 등을 들 수 있다. 기재의 재질 및 형상에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 강판, 우레탄아크릴레이트 수지기재, 유리의 피복에 특히 호적하게 이용할 수 있다.

[0145] <화장료>

[0146] 또한, 본 발명의 경화형 코팅 조성물은, 화장료로서 이용할 수도 있다. 특히, 사람의 모발을 처리하는 용도의 화장료에 호적하게 이용할 수 있다.

[0147] 실시예

[0148] 이하, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0149] 하기에 있어서, 각 생성물의 동점도는, JIS Z 8803:2011에 기재된 방법으로 측정된 캐논-팬스케점도계에 의한 25℃에 있어서의 측정값이며, 분자량은, 토소(주)제 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래프)장치를 사용하고, 용제로서 테트라하이드로푸란(THF), 검출기로서 RI를 이용한 GPC측정에 의해 구한 폴리스티렌환산의 중량평균분자량이다.

[0150] 실리콘평균조성은, 일본전자(주)제 300MHz-NMR측정장치를 이용하여, ¹H-NMR 및 ²⁹Si-NMR에 있어서의 검출스펙트럼의 적분값으로부터 산출하였다.

[0151] 각 생성물 중에 포함되는 실라놀성 수산기의 함유량(질량%, 이하 실라놀량이라 기재)은, 각 생성물에 그리나르시약(메틸마그네슘요오다이드)을 작용시켰을 때의 메탄가스발생량으로부터 정량하였다.

[0152] 본 실시예 및 비교예에 있어서 (A)성분으로는 신에쓰화학공업(주)제 실리콘A-1: 일반식(1)에 있어서 R¹이 메틸기, R²가 트리에톡시실릴에틸기, R³이 디메틸폴리실록시실릴에틸기(일반식(4)에 있어서 y=8[평균값]), a가 1.82, b가 0.06, c가 0.24인 25℃에서의 동점도가 57mm²/s, 중량평균분자량이 4,400, 실리콘A-2: 일반식(1)에 있어서 R¹이 메틸기와 도데실기(메틸기:도데실기=21:2(몰비)), R²가 트리에톡시실릴에틸기, R³이 디메틸폴리실록시실릴에틸기(일반식(4)에 있어서 y=8[평균값]), a가 1.92, b가 0.08, c가 0.17인 25℃에서의 동점도가 48mm²/s, 중량평균분자량이 2,900과 실리콘A-3: 일반식(1)에 있어서 R¹이 메틸기와 일반식(2)로 표시되는 유기기(일반식(2)에 있어서 d가 3, e가 0, f가 3, R⁴가 옥타데실기이며, 메틸기:일반식(2)의 유기기=31:1(몰비)), R²가 트리에톡시실릴에틸기, R³이 디메틸폴리실록시실릴에틸기(일반식(4)에 있어서 y=8[평균값]), a가 1.88, b가 0.06, c가 0.18인 25℃에서의 동점도가 61mm²/s, 중량평균분자량이 4,080을 사용하였다.

[0153] 본 실시예 및 비교예에 있어서 (B)성분으로서 신에쓰화학공업(주)제 실리콘B-1: 일반식(5)에 있어서 R⁸이 메틸기, R⁹가 수소원자, m이 40인 25℃에서의 동점도가 60mm²/s, 실라놀량이 1,500g/mol과 실리콘B-2: 일반식(5)에 있어서 R⁸이 메틸기, R⁹가 수소원자, m이 13인 25℃에서의 동점도가 30mm²/s, 실라놀량이 500g/mol을 사용하였다.

[0154] 본 실시예 및 비교예에 있어서 (C)성분으로서 테트라부톡시티타네이트, 인산의 2-프로판올용액(고형분 24.9%), 및 3-아미노프로필트리에톡시실란(신에쓰화학공업(주)제 KBE-903)을 사용하였다. 또한 (D)성분으로서 이소도데칸을 사용하였다.

[0155] 상기에 나타낸 (A)~(D)를 사용하여 표 1의 배합으로 각종 코팅 조성물을 조제하였다.

[0156] [표 1]

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	비교예 1	비교예 2	
성분(A)	실리콘 A-1	65	65	65	65			65		65	35	65	100
	실리콘 A-2					65							
	실리콘 A-3						65						
성분(B)	실리콘 B-1	35	35	35	35	35				65	35		
	실리콘 B-2						35	35					
성분(C)	TBT	2			2	2	2	2	2	2		2	
	PA/IPA		2										
	KBE-903			2	1								
성분(D)	이소도데칸	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	

[0157]

[0158] TBT: 테트라부틸타타네이트

[0159] PA/IPA: 인산 2-프로판올용액(고형분 24.9%)

[0160] KBE-903: 3-아미노프로필트리에톡시실란

[0161] 나아가, 비교예로서 신에쓰화학공업주식회사의 실온경화형 코팅제KR-400(메틸계 실리콘알콕시 올리고머)을 사용한 것을 비교예 3으로 하였다. 또한 동(同)사의 가요성 부어 그레이드인 X-40-9246(메틸계 실리콘알콕시 올리고머)에 경화촉매로서 테트라부톡시타타네이트를 2% 배합한 것을 비교예 4로 하였다.

[0162] 실시예 및 비교예에서 얻어진 코팅 조성물을, 25℃, 50%RH의 공기하에서 바코터 No.14를 이용하여 두께 2mm의 유리판 또는 두께 0.5mm의 광택강판(磨き鋼板)에 도포하고, 25℃, 50%RH의 공기하에서 1일간 건조·경화시켜, 경화피막을 제작한 경화막에 대하여 하기의 평가를 실시하였다. 그들의 결과를 표 2, 3에 나타낸다.

[0163] [연필경도]

[0164] 두께 2mm의 유리판에 경화피막을 형성한 시험편을, JIS K 5600-5-4:1999에 기재된 연필긋기시험에 준한 방법으로 750g의 하중을 가하여 측정하고, 그 결과를 나타냈다.

[0165] [내굴곡성]

[0166] 두께 0.5mm의 광택강판에 경화피막을 형성한 시험편을, JIS K 5600-5-1:1999에 기재된 방법에 준하여 원통형 맨드렐(타입1)을 이용하여 측정하고, 그 결과를 나타냈다.

[0167] [지축활성]

[0168] 광택강판에 경화피막을 형성한 시험편을 부직포로 닦듯이 만져 표면의 활성을 이하의 기준으로 판정하였다.

[0169] 활성이 있다 A

[0170] 활성이 약간 있다 B

[0171] 활성이 없다 C

[0172] [표 2]

	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	실시에7	실시에8	실시에9
연필경도	2H	2H	2H	2H	1H	3H	2H	3H	3H
내굴곡성(mmφ)	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2
지축활성	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0173]

[0174] [표 3]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
연필경도	경화하지	F	5H	HB
내굴곡성(mmφ)	없고	4	8	6
지축활성	평가불능	A	C	B

[0175]

[0176] 표 2, 3에 나타내는 바와 같이, 실시예에서 얻어진 경화피막은 비교예에서 얻어진 경화피막에 비해, 경도, 내굴곡성 그리고 표면활성을 양립할 수 있는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1에서 제작한 경화피막은 경화가 충분히 진행되지 않고 실용에 충분한 막이 얻어지지 않았다. 비교예 2에서는 (B)성분을 첨가하지 않았으므로, 양호한 내굴곡성이 얻어지지 않았다. 나아가, 비교예 3, 4에서는, 본 발명에 있어서는 기타 성분으로서 이용되는 1분자 중에 알콕시실릴기 및/또는 실라놀기를 갖는 실리콘알콕시 올리고머를 이용하였으므로, 역시 충분한 내굴곡성이나 지축활성을 얻을 수 없었다.

[0177] 다음에, 실시예 1, 4, 5, 7, 및 비교예 1~4를 데카메틸시클로펜타실록산으로 피막형성성분이 10wt%가 되도록 희석하고, 블리치제로 블리치(ブリーチ)처리를 실시한 시험용 모발다발(길이 6cm)에 대하여, 모발다발 1g에 액 1g을 실시하도록 도포처리하였다.

[0178] 충분히 도포한 후, 여분의 액을 손가락으로 짜내고, 이 모발다발을 빗으로 빗으면서 헤어드라이어로 건조시켜, 피막의 경화성을 평가하였다. 다음에, 실온에서 1시간 방랭시킨 후에 이 모발다발을 샴푸, 수세를 1사이클로 하여 연속 20사이클 반복처리를 행하였다. 처리직후 및, 연속 20사이클 처리 후의 각 모발에 대하여, 빗통과성, 유연성, 윤기 등의 특성을 미처리의 통상 모발과 비교하여 관찰하고, 평가하였다.

[0179] 평가는 전문의 패널 5명에 의해 각 특성을 관찰하고, 표 4에 나타내는 기준에 따라 채점하고, 그 산술평균점을 평가점으로 하였다.

[0180] [표 4]

	경화성	빗통과성	유연성	윤기
5 점	좋다		있다	
4 점	약간 좋다		약간 있다	
3 점	보통		보통	
2 점	약간 나쁘다		약간 없다	
1 점	나쁘다		없다	

[0181]

[0182] 얻어진 평균점에 대하여, 하기의 기준에 따라 A~E로 판정하였다.

[0183] 평균점의 판정:

[0184] 얻어진 평균점이 4.5점 이상 A

[0185] 얻어진 평균점이 3.5점 이상 4.5점 미만 B

[0186] 얻어진 평균점이 2.5점 이상 3.5점 미만 C

[0187] 얻어진 평균점이 1.5점 이상 2.5점 미만 D

[0188] 얻어진 평균점이 1.5점 미만 E

[0189] 경화성, 빗통과성, 유연성, 및 윤기의 판정결과를 표 5에 나타낸다.

[0190] [표 5]

		실시예 1	실시예 4	실시예 5	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
경화성		A	A	A	A	E	D	A	A
처리직후	빗통과성	A	A	A	A	B	C	D	C
	유연성	A	A	A	A	C	C	E	C
	윤기	A	A	A	A	B	C	E	D
연속 20사이클 처리 후	빗통과성	A	A	A	A	D	D	D	D
	유연성	A	A	A	A	D	D	E	E
	윤기	A	A	A	A	D	D	E	D

[0191]

[0192] 표 5에 나타내는 바와 같이 실시예 1, 4, 5, 7의 본 발명의 코팅 조성물은 모두 경화성이 좋고(막강도가 높고), 처리 직후부터 양호한 빗통과성(표면윤활성), 유연성, 윤기를 나타냈다. 더 나아가, 연속 20사이클 처리 후에 있어서도 더욱 양호하였다. 한편, 비교예 1, 2에서는 경화성이 불충분하고, 처리 직후에 있어서도 빗통과성, 유연성, 윤기는 불충분하며, 연속 20사이클 처리에 의해 더욱 악화되었다. 비교예 3, 4에서는, 경화성은 충분했지만, 처리 직후에 있어서도 빗통과성, 유연성, 윤기는 불충분하며, 비교예 4에서는 연속 20사이클 처리에 의해 더욱 악화되었다.

[0193] 한편, 본 발명은, 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.