(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0009968
(43) 공개일자 2024년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/336 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/336 (2013.01)
C07F 7/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7042296
(22) 출원일자(국제) 2022년05월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/020942
(87) 국제공개번호 WO 2022/244859
국제공개일자 2022년11월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-085697 2021년05월20일 일본(JP)

(71) 출원인
사카모토 야쿠힌고교 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 주오쿠 아와지마치 1-2-6
(72) 발명자
타니하타 유키코
일본, 오사카 5941157, 이즈미-시, 아유미노, 3-1-62, 사카모토 야쿠힌고교 가부시키가이샤 리서치 앤 데벨롭먼트 래보래토리 내
카키쿠라 유카
일본, 오사카 5941157, 이즈미-시, 아유미노, 3-1-62, 사카모토 야쿠힌고교 가부시키가이샤 리서치 앤 데벨롭먼트 래보래토리 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
성낙훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **유리 성분**

(57) 요 약

과제:

유연성을 부여할 수 있는 유리 성분을 제공한다.

해결 수단:

평균 중합도가 1 내지 100인 (폴리) 글리세린 골격을 갖는 화합물이며, 알콕시실릴기를 갖는 (폴리) 글리세린계 알콕시실란을 함유하는 유리 성분이 상기 과제를 해결한다.

(52) CPC특허분류
C08G 65/331 (2013.01)
(72) 발명자
하라다 시오리
일본, 오사카 5941157, 이즈미-시, 아유미노, 3-1-62, 사카모토 야쿠힌고교 가부시키가이샤 리서치 앤 데벨롭먼트 래보래토리 내
몬다 시즈키
일본, 오사카 5941157, 이즈미-시, 아유미노, 3-1-62, 사카모토 야쿠힌고교 가부시키가이샤 리서치 앤 데벨롭먼트 래보래토리 내
마츠카와 키미히로
일본, 오사카 5840073, 돈다바야시-시, 테라이케다이, 5-9-21

명 세 서

청구범위

청구항 1

평균 중합도가 1~100인 (폴리) 글리세린 골격을 갖는 화합물이며, 알콕시실릴기를 갖는 (폴리) 글리세린 알콕시실란을 함유하는 유리 성분.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (폴리)글리세린알콕시실란은

(폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체와

반응성 관능기를 가진 알콕시실란을 반응시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 유리 성분.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 (폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체는 하기 식 (1)의 구조로 표시되는 것을 특징으로 하는 유리 성분:

[식 1]

$$R_1-(AO)_p-O-(CH_2-\underset{\displaystyle O-(AO)_q-R_1}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O)_n-(AO)_r-R_1 \quad \cdots \quad (1)$$

(n, p, q, r은 각각 반복 단위의 수를 나타내고, n은 1~100의 정수, p, q, r은 각각 0~50의 정수이다. AO는 탄소수 1~4의 알킬렌옥사이드를 나타낸다. R1은 동일 또는 서로 다른 관능기이며, 수소, 티올기, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 반응성 관능기 또는 이를 포함하는 치환기임).

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 반응성 관능기를 갖는 알콕시실란은

비닐기, 이소시아네이트기, 티올기, (메타)아크릴로일기, 에폭시기, 수산기, 아미노기, 하이드로실릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 반응성 관능기를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 성분.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 유리 성분을 경화하여 형성된 유리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플렉서블 유리나 코팅막 등에 사용되는 유리 성분에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 PC, 휴대전화로 대표되는 전자기기나 디스플레이 기기가 급속한 진보를 이루고 있다. 이에 따라 디바이스의 박형화나 경량화뿐만 아니라, 특히 플렉서블화가 요구되고 있다. 이들 디바이스에서는 기판 상에 다양한 전자 소자, 예를 들어 박막트랜지스터, 투명 전극 등이 구비된다. 여기서, 기판을 구성하는 유리 성분에 유연하고

경량인 재료를 이용함으로써, 디바이스 자체의 박형화나 경량화, 플렉서블화를 도모하는 것이 기대된다.

[0003] 일반적으로 무기 재료는 치수 안정성은 높지만 무겁고 유연성이 낮다. 한편, 유기 재료는, 가볍고 가공성이 좋은 등의 특징을 가지지만, 강도 부족이 우려된다. 따라서, 예를 들면, 무기 재료와 유기 재료의 특성을 모두 가지는 유무기 하이브리드 재료가 알려져 있다(특허 문헌 1 참조).

[0004] 또한, 유기 폴리실라잔, 알킬실리케이트 축합물, 유기 용제를 함유함으로써, 일정 이상의 막 두께라도 유연성을 유지할 수 있는 코팅막이 알려져 있다(특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) WO2019/139167

(특허문헌 0002) JP2021-014514

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데 글리세린은 환경과 안전을 배려한 바이오매스 원료로 주목받고 있으며, 화장품, 식품, 의약품뿐만 아니라 공업 용도로도 널리 사용될 것으로 기대되고 있다. 본 건 출원인은 오랫동안 글리세린의 연구개발을 진행하고 있으며, 폴리글리세린계 화합물을 이용하여 기판용 유리 성분을 개발하기에 이르렀다. 본 발명은 플렉시블 유리나 코팅막 등에 사용할 때 우수한 유연성을 갖는 유리 성분을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 평균 중합도가 1 내지 100인 (폴리)글리세린 골격을 갖는 화합물이며, 알콕시실릴기를 갖는 (폴리)글리세린계 알콕시실란을 함유하는 유리 성분이다.

발명의 효과

[0008] 상기 유리 성분을 경화시켜 얻어진 경화물은, 절곡에 대하여 균열이나 크랙이 없고, 유연성이 우수하였다. 따라서, 본 발명의 유리 성분은 플렉시블 유리, 코팅 재료에 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 이하, 실시 형태에 기초하여 본 발명을 설명한다. 여기서, 본 발명의 범위는 이하의 실시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 변경된 형태도 포함된다. 또한, 범위를 나타내는 「~」는 상한과 하한을 포함한다.

[0010] 본 발명은 평균 중합도가 1 내지 100인 (폴리)글리세린 골격을 갖는 화합물이며, 알콕시실릴기를 갖는 (폴리)글리세린계 알콕시실란을 함유하는 유리 성분이다. 바람직하게는, 본 발명은 상기 (폴리)글리세린 골격의 말단에 복수의 알콕시실릴기를 갖는 (폴리)글리세린계 알콕시실란을 함유하는 유리 성분이다. 또한, (폴리)글리세린이란, 글리세린 또는 폴리글리세린을 나타낸다.

[0011] 본 발명에 관한 (폴리) 글리세린의 평균 중합도는 1 내지 100이고, 바람직한 하한은 2 이상, 보다 바람직하게 4 이상이며, 바람직한 상한은 70 이하, 보다 바람직하게 20 이하, 가장 바람직하게 15 이하이다. 여기서, 평균 중합도는 말단 분석법에 의한 수산기값으로부터, 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)으로부터 산출된다. 식 (3) 중의 수산기값은 (폴리)글리세린에 포함되는 수산기값의 크고 작은 지표가 되는 수치이며, 1g의 (폴리)글리세린에 포함되는 유리 수산기를 아세틸화하기 위해 필요한 아세트산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램 수를 말한다. 수산화칼륨의 밀리그램 수는 사단법인 일본유화학회 편집, 「일본유화학회 제정, 기준 유지 분석 시험법, 2013년도판」에 준하여 산출된다.

[0012] 분자량 = 74n + 18 ... (2)

[0013] 수산기값 = 56110(n+2)/분자량 · · · (3)

[0014] 본 발명과 관련된 (폴리)글리세린계 알콕시실란은, (폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체와, 알콕시실릴기를 갖는 화합물을 반응시켜 이루어지는 반응 생성물인 것이 바람직하다.

[0015] (폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체는, 하기 식 (1)의 구조로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0016] [식 1]

$$R_1-(AO)_p-O-(CH_2-CH(-O-(AO)_q-R_1)-CH_2-O)_n-(AO)_r-R_1 \quad \cdots (1)$$

[0017]

[0018] (n, p, q, r은 각각 반복 단위의 수를 나타내고, n은 1~100의 정수, p, q, r은 각각 0~50의 정수이다. AO는 탄소수 1~4의 알킬렌옥사이드를 나타내고, R1은 동일 또는 서로 다른 관능기이며, 수소, 티올기, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 아릴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나의 반응성 관능기 또는 이를 포함하는 치환기이다.)

[0019] AO로는, 예를 들면, 에틸렌 옥사이드(EO), 프로필렌 옥사이드(PO), 부틸렌 옥사이드(BO)를 들 수 있으며, 바람직하게 에틸렌 옥사이드(EO)이다. 식(1) 기재의 p, q, r은 모두 폴리글리세린의 수산기 1개에 대한 알킬렌 옥사이드의 평균 부가수를 나타내고, 각각 0 내지 50이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 20이다. 또한 p, q, r의 합(p+q+r)은 1~130인 것이 바람직하고 5~120인 것이 보다 바람직하다.

[0020] (폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체로서 구체적으로는, (폴리)글리세린, (폴리)글리세린알킬렌옥사이드 부가물, (폴리)글리세린(알킬렌옥사이드)티오글리콜산에스테르, (폴리)글리세린(알킬렌옥사이드)) 3-메르캅토프로피온산에스테르, (폴리)글리세린(알킬렌옥사이드)(메타)아크릴레이트, (폴리)글리세린(알킬렌옥사이드)(폴리)글리시딜에테르, (폴리)글리세린(알킬렌옥사이드)(폴리)알릴에테르 등이 언급된다.

[0021] 알콕시실릴기를 갖는 화합물은, 예를 들어 비닐기, 아릴기, 이소시아네이트기, 티올기, (메트)아크릴로일기, 에폭시기, 수산기, 아미노기, 하이드로실릴기 등을 가지고 있는 알콕시실란이며, 구체적으로 트리메톡시실란, 트리에톡시실란, 비닐트리메톡실란, 비닐트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디 에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-하이드록시프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0022] 본 발명과 관련된 (폴리)글리세린계 알콕시실란은 (폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체에 포함되는 반응성 관능기와, 알콕시실란에 포함되는 반응성 관능기를 반응시켜 이루어지는 것이 바람직하다. 구체적으로, 예를 들어, (폴리)글리세린, (폴리)글리세린알킬렌옥사이드 부가물 또는 티올기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체와, 비닐기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아미노기 중 어느 하나를 포함하는 알콕시실란과의 반응 생성물, 또는 (메타)아크릴로일기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체 또는 아릴기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체와 비닐기, 아릴기, 티올기, (메트)아크릴로일기, 하이드로실릴기 중 어느 하나를 갖는 알콕시실란과의 반응 생성물, 또는 에폭시기를 갖는 (폴리)글리세린 유도체와, 티올기, 수산기, 하이드로시릴기 중 어느 하나를 포함하는 알콕시실란의 반응 생성물을 들 수 있다. 또한, 이들의 얻어진 반응 생성물에 있어서, (폴리)글리세린 또는 (폴리)글리세린 유도체의 반응성 관능기 중 20~100%의 반응성 관능기가 반응하여 결합되는 것이 바람직하며, 50~100%의 반응성 관능기가 반응하여 결합되는 것이 더욱 바람직하다.

[0023] 본 발명의 유리 성분은 평균 중합도가 1~100인 (폴리) 글리세린 골격을 갖는 화합물이며, 알콕시실릴기를 갖는 (폴리) 글리세린계 알콕시실란을 함유하는 것이다. 본 발명의 유리 성분은 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 유·무기 화합물을 함유하는 것도 포함한다.

[0024] 본 발명의 유리 성분은, 각종 기재에 도포하여 경화시킴으로써, 경화 도막의 제작에 사용될 수 있다. 도막의 경화 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 졸-겔 반응에 의한 경화가 바람직하다.

[0025] 본 발명의 유리 성분을 졸-겔 반응으로 경화시키는 경우, 금속 알콕사이드의 가수분해에 필요한 물을 첨가한다. 또한, 금속 알콕사이드의 가수분해와 중축합반응을 촉진시키기 위해 촉매를 이용하는 것이 바람직하며, 그 촉매로는 종래 졸-겔법에서 사용되는 산촉매 및 알칼리 촉매를 들 수 있다. 산촉매로는 염산, 질산, 황산, 포름산,

유기산, 광산발생제 등을 들 수 있다. 또한 알칼리 촉매로는 금속 수산화물이나 암모니아 등 무기 염기 화합물, 아민류, 포스핀류 등 유기 염기 화합물, 광염기 발생제 등을 들 수 있다.

[0026] 본 발명의 유리 성분을 사용한 도막을 제작하기 위한 도포 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 캐스트 코트법, 스핀 코트법, 블레이드 코트법, 딥 코트법, 롤 코트법, 바 코트법, 다이 코트법 등을 들 수 있다.

[0027] 도막의 막 두께는 용도에 따라 0.1~100㎛까지 적절히 변경 가능하다. 일반적으로 무기 성분의 비율이 많은 졸-겔막은 1㎛ 이상의 후막 성형이 균열이 생기기 쉬우므로 어려울 것으로 생각된다. 그러나, 본 발명의 유리 성분은, (폴리)글리세린계 알콕시실란이 유연한 골격 구조를 가지므로, 30㎛ 이상의 후막 성형을 가능하게 한다.

[0028] 본 발명을 경화시킬 때, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 다른 첨가제를 첨가해도 된다. 이와 같은 첨가제로는 자외선 흡수제, 착색제, 안료, 산화 방지제, 황변 방지제, 블루잉제, 소포제, 증점제, 침강 방지제, 대전방지제, 계면활성제, 접착 촉진제, 적외선 흡수제, 광안정화제 등을 들 수 있다.

[0029] 또한 유기 용매를 혼합해도 좋다. 예를 들어 알코올류로는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소부탄올, 이소프로필알코올, 프로판놀, t-부탄올, sec-부탄올, 벤질알코올 및 케톤류로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 사이클로헥사논, 디아세톤 알코올, 에스테르계로는 아세트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 아세트산 sec-부틸, 아세트산메톡시부틸, 아세트산아밀, 아세트산프로필, 아세트산이소프로필, 락트산에틸, 락트산메틸, 락트산부틸, 에테르류로는 이소프로필에테르, 메틸셀로솔브(Methyl cellosolve), 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 글리콜류로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리콜에스테르계로는 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 메톡시프로필아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 에틸카르비톨아세테이트, 글리콜에테르계로는 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 부틸디글리콜, 메틸트리글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGM), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노 부틸에테르, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올, 디에틸렌글리콜모노헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 방향족 족 탄화수소계로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌을 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0030] 특히 가교 밀도를 높이기 위해, 예를 들어 TMOS, TEOS 등의 실리케이트 모노머, 메틸 실리케이트, 에틸 실리케이트 등의 실리케이트 올리고머, 폴리실세스퀴옥산 등을 배합할 수 있다.

[0031] 본 발명의 유리 성분을 도포하기 위한 기재로는 예를 들어 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 아크릴 등 플라스틱, 금속, 석암 등을 들 수 있다.

[0032] 본 발명의 유리 성분에 의해 제조되는 도막은, 예를 들면 자동차의 윈드쉴드, 램프 커버, 카메라 렌즈, 고글 등의 코팅에 이용된다. 또한, 상기 도막은 내굴곡성을 갖기 때문에 터치패널 디스플레이, 전자 페이퍼, 유기EL 조명, 태양 전지용 기판 유리, 플렉시블 디바이스의 부재 등에 이용될 수 있다.

[0033] 실시예

[0034] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 어떠한 한정을 받지 않는다.

[0035] [합성예 1]

[0036] 온도계, 교반기, 딘 스타크 장치를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린(평균 중합도 4의 폴리글리세린)의 EO60몰 부가물 764g, 3-메르캅토프로피온산 163g, 톨루엔 900g, p-톨루엔술폰산 45g을 주입해 교반하면서 톨루엔 환류 분위기까지 승온하고 약 6시간에 걸쳐 탈수축합반응을 실시하였다. 반응 종료 후 탄산수소나트륨을 이용하여 중화하고, 아세트산에틸:톨루엔=50:50에서 추출하였다. 추출 후 용매의 유기층을 감압 증류 제거함으로써, 테트라글리세린 EO60 몰 부가물인 3-메르캅토프로피온산 에스테르 367g을 얻었다. 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린EO60몰 부가물인 3-메르캅토프로피온산 에스테르 319g과 비닐트리메톡시실란 81g을 주입하고 UV광을 조사하면서 45분 교반하여 알콕시실란 화합물 A1을 400g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0037] [합성예 2]

[0038] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO60몰 부가물 425g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 210g, 디라우르산디부틸주석 0.13g을 주입해 40℃에서 4시간 동안 교반해 알콕시실란 화합물(A

2)을 635g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0039] [합성예 3]

[0040] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 디글리세린의 EO40몰 부가물 66g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 34g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 12시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A3)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0041] [합성예 4]

[0042] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 데카글리세린의 EO120몰 부가물 66g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 34g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 40℃에서 4시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A4)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0043] [합성예 5]

[0044] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO6몰 부가물 28g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 72g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 11시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A5)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0045] [합성예 6]

[0046] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO7몰 부가물 29g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 71g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 6시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A6)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0047] [합성예 7]

[0048] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO8몰 부가물 31g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 69g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 5시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A7)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0049] [합성예 8]

[0050] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO12몰 부가물 37g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 63g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 5시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A8)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0051] [합성예 9]

[0052] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO12몰 부가물 44g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 56g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 2시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A9)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기 중 75%를 반응시켰다.

[0053] [합성예 10]

[0054] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO12몰 부가물 54g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 46g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 2시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A10)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기 중 50%를 반응시켰다.

[0055] [합성예 11]

[0056] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO60몰 부가물 73g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 27g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 12시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A11)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기 중 75%를 반응시켰다.

[0057] [합성예 12]

[0058] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO60몰 부가물 80g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 20g, 디라우르산디부틸주석 0.01g을 주입하고 60℃에서 6시간 동안 교반하여 알콕시실란 화합물(A12)을 100g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기 중 50%를 반응시켰다.

[0059] [합성예 13]

[0060] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO12몰 부가물 10g, 50% 수산화토륨 수용액 16.7g, 브롬화 테트라부틸암모늄 2.24g을 투입하고, 40℃에서 교반했다. 거기에 브롬화 아릴 25.3g을 떨어뜨려 40℃에서 가열하면서 22시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 톨루엔으로 추출하고, 용매를 감압 증류 제거함으로써 테트라글리세린의 EO12몰 부가물인 아릴에테르를 합성하였다. 이어서 테트라글리세린의 EO12몰 부가물의 아릴에테르 10.0g, 트리에톡시실란 6.22g을 주입하고, Karstedt`s 촉매 존재 하에 실온에서 교반함으로써, 알콕시실란 화합물(A13)을 16g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0061] [합성예 14]

[0062] 온도계, 교반기를 갖춘 반응 용기에 테트라글리세린의 EO12몰 부가물 아크릴레이트 4.5g, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란(TCI제) 5.5g, 디에틸아민 0.05g을 주입해 40℃에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후에 톨루엔을 10mL 첨가하여 톨루엔과 디에틸아민을 감압 증류 제거함으로써, 알콕시실란 화합물(A14)을 10g 얻었다.

[0063] [합성예 15]

[0064] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 EO12몰 부가물인 아릴에테르 56.6g, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란(TCI제) 73.3g을 주입하고 자외선(파장 365nm)을 조사하면서 실온에서 1.5시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A15)을 130g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0065] [합성예 16]

[0066] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 디글리세린의 EO8몰 부가물 50.0g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 85.7g, 디라우르산디부틸주석 0.013g을 주입하고 60℃에서 15시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A16)을 131g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0067] [합성예 17]

[0068] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 트리글리세린의 EO10몰 부가물 13.8g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 25.8g, 디라우르산디부틸주석 0.004g을 주입하고 60℃에서 18시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A17)을 40g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0069] [합성예 18]

[0070] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 데카글리세린의 EO24몰 부가물 50.0g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 82.0g, 디라우르산디부틸주석 0.013g을 주입하고 60℃에서 15시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A18)을 132g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0071] [합성예 19]

[0072] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 글리세린의 EO3몰 부가물 9.6g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 30.7g, 디라우르산디부틸주석 0.004g을 주입하고 60℃에서 18시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A19)을 40g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0073] [합성예 20]

[0074] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 디글리세린의 EO60몰 부가물 10.1g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 3.5g, 디라우르산디부틸주석 0.001g을 주입하고 60℃에서 16시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A20)을 13.5g 얻었다. 또한 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0075] [합성예 21]

[0076] 온도계, 교반기를 구비한 반응 용기에 테트라글리세린의 PO60몰 부가물 10.0g, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란(TCI제) 4.1g, 디라우르산디부틸주석 0.002g을 주입하고 60℃에서 18시간 교반하여 알콕시실란 화합물(A21)을 14g 얻었다. 또한, 폴리글리세린 유도체 말단에 있는 수산기의 100%를 반응시켰다.

[0077] <실시예 1>

[0078] 알콕시실란 화합물(A1)을 1.20g, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르를 1.44g, 물 0.33g, 1wt% 질산 수용액 0.12g을 균일하게 교반 혼합하여 코팅액을 얻었다. 그리고 조제한 혼합액을 막두께가 100㎛인 PET 필름(코스모샤인 A4300, 동양방제)에 아플리케이터(250㎛, 코팅테스터공업)를 이용해 도포했다. 도포 후 도막은 실온하에서 1시간 이상 풍건 후 80℃로 설정한 건조기(SPHH-101, Espec제) 내에 30분간 정치하여 경화도막을 얻었다.

[0079] <실시예 2~21>

[0080] 실시예 1에서 사용한 알콕시실란 화합물(A1)을 알콕시실란 화합물(A2)~(A21)로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 코팅액 및 경화도막을 제작하였다.

[0081] <실시예 22>

[0082] 알콕시실란 화합물(A1)을 0.5g, 메틸실리케이트(MS-51, 콜코트제)를 0.5g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르를 1.00g, 물 0.56g, 1 wt% 질산 수용액 0.20g을 균일하게 교반 혼합하여 코팅액을 얻었다. 그리고 조제한 혼합액을 막두께가 100㎛인 PET 필름(코스모샤인 A4300, 동양방제)에 어플리케이터(250㎛, 코팅테스터공업)를 이용하여 도포하였다. 도포 후의 도막은 실온하에서 1시간 이상 풍건 후 80℃로 설정한 건조기(SPHH-101, Espec제) 내에 30분간 정치함으로써 경화 도막을 얻었다.

[0083] <비교예 1>

[0084] 메틸실리케이트(MS-51, 콜코트제)를 1.0g, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르를 0.20g, 물 1.43g, 1wt% 질산 수용액 0.10g을 균일하게 교반 혼합하여 코팅액을 얻었다. 그리고 조제한 혼합액을 막두께가 100㎛인 PET 필름(코스모샤인 A4300, 동양방제)에 어플리케이터(250㎛, 코팅테스터공업)를 이용해 도포하였다. 도포 후의 도막은 실온하에서 1시간 이상 풍건 후 80℃로 설정한 건조기(SPHH-101, Espec제) 내에 30분간 정치함으로써 경화 도막을 얻었다.

[0085] 실시예 1~22 및 비교예 1의 경화도막의 유연성에 대해서 이하의 내굴곡성, 굴곡 내구성에 의해 평가했다.

[0086] (내굴곡성)

[0087] JIS K5600-5-1(원통형 만돌렐법)에 준거해 맨드릴봉을 이용하여 평가하였다. 경화 도막의 코트면을 내측 또는 외측으로 하여 맨드릴봉을 따라 마주보는 면이 평행해질 때까지 구부린 후, 도막 표면을 육안으로 관찰하여 균열이나 크랙이 생긴 맨드릴봉의 외경(mm)을 기록하였다.

[0088] (굴곡 내구성)

[0089] 클램쉘형 굴곡시험기(DMLHP-CS, 유아사 시스템 기기제)에 경화 도막을 테이프로 붙여 고정하고 굴곡 직경이 10mm, 시험 속도가 30rpm인 조건에서 내굽힘 또는 외굽힘 연속 굽힘 시험을 실시하였다. 소정의 회수 절곡 시점에서 도막 표면을 육안으로 관찰하여 균열이나 크랙이 생길 때까지의 절곡 횟수로 평가하였다. 또한 평가에는 막 두께가 10㎛인 도막을 사용하였다.

[0090] <판정기준>

[0091] ◎: 1만회 접힌 후 깨짐, 크랙 없음

[0092] ○ : 1천번 접힌 후 깨짐, 크랙 없음, 1만번 접힌 후 깨짐, 크랙 있음

[0093] ×: 1천 번 미만의 절곡 후 깨짐, 크랙 있음

[0094] 실시예 1 내지 실시예 22, 비교예 1의 배합 조성을 표 1에 나타내었다. 또한 내굴곡성 평가 결과를 표 2, 굴곡 내구성의 평가 결과를 표 3에 나타내었다. 또한, 표 3에 나타내는 굴곡 내구성에 대해서는, 일부 실시예를 발췌하여 시험을 실시하였다.

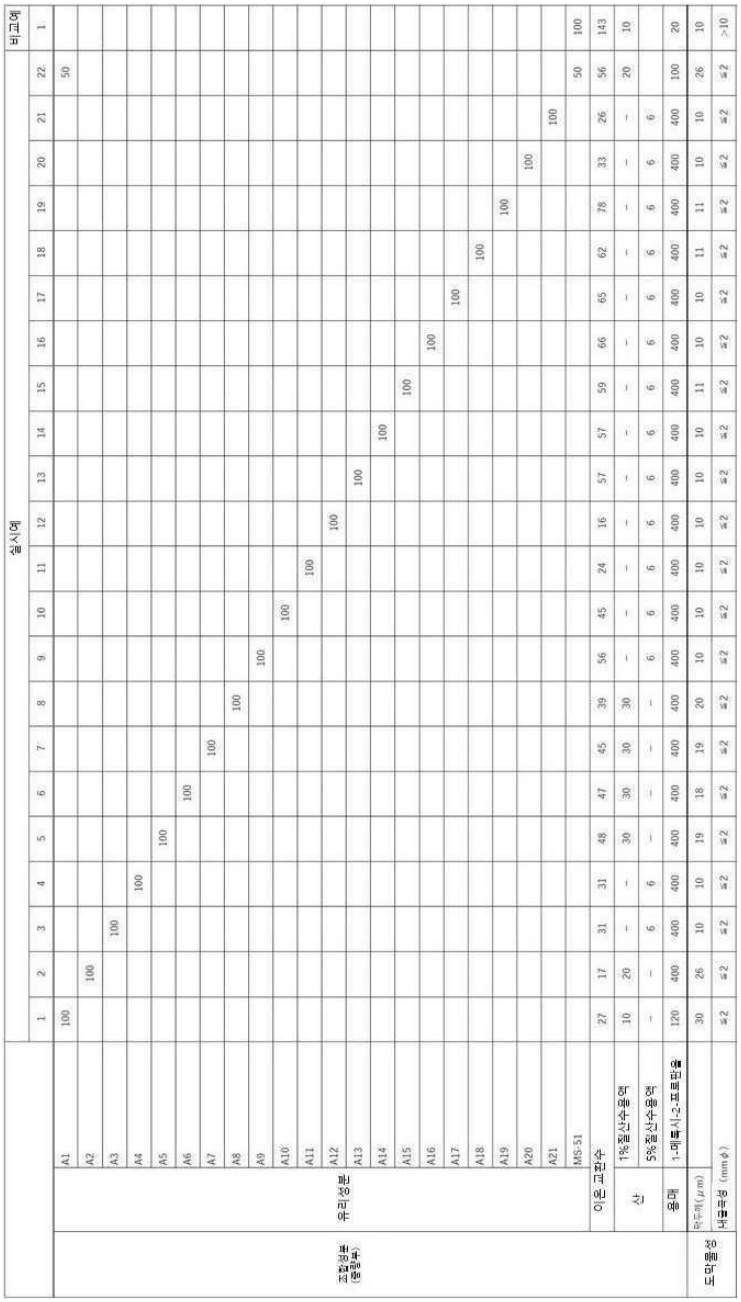
표 1

[0095]

	폴리글리세린	AO	AO평균부가몰수 (폴리글리세린의 수산기 당)	폴리글리세린의 수산기수	수산기의 잔존율	알록시실란기수 (분자당)
A1	테트라글리세린	EO	10	6	0%	18
A2	테트라글리세린	EO	10	6	0%	18
A3	디글리세린	EO	10	4	0%	12
A4	데카글리세린	EO	10	12	0%	36
A5	테트라글리세린	EO	1	6	0%	18
A6	테트라글리세린	EO	1.17	6	0%	18
A7	테트라글리세린	EO	1.33	6	0%	18
A8	테트라글리세린	EO	2	6	0%	18
A9	테트라글리세린	EO	2	6	25%	13.5
A10	테트라글리세린	EO	2	6	50%	9
A11	테트라글리세린	EO	10	6	25%	13.5
A12	테트라글리세린	EO	10	6	50%	9
A13	테트라글리세린	EO	2	6	0%	18
A14	테트라글리세린	EO	2	6	0%	18
A15	테트라글리세린	EO	2	6	0%	18
A16	디글리세린	EO	2	4	0%	12
A17	트리글리세린	EO	2	5	0%	15
A18	데카글리세린	EO	2	12	0%	36
A19	글리세린	EO	1	3	0%	9
A20	디글리세린	EO	15	4	0%	12
A21	테트라글리세린	PO	10	6	0%	18

표 2

[0096]



		실시예																					비교예
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	1
프탈레이트 (중합체)		100																					50	
유리성분	A1		100																					
	A2			100																				
	A3				100																			
	A4					100																		
	A5						100																	
	A6							100																
	A7								100															
	A8									100														
	A9										100													
	A10											100												
	A11												100											
	A12													100										
	A13														100									
	A14															100								
	A15																100							
	A16																	100						
	A17																		100					
	A18																			100				
	A19																				100			
	A20																					100		
	A21																						100	
	MS-S1																							100
이온 교환수		27	17	31	31	48	47	45	39	56	45	24	16	57	57	59	66	65	62	78	33	26	56	143
산	1%질산수용액	10	20	–	–	30	30	30	30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20	10
	5%질산수용액	–	–	6	6	–	–	–	–	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
용매	1-메톡시-2-프로판올	120	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	100	20
도막물성	두께(μm)	30	26	10	10	19	18	19	20	10	10	10	10	10	10	11	10	10	11	11	10	10	26	10
	내크랙성 (mmφ)	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2	>10

표 3

		실시예																			비교예
		2	3	4	8	13	14	15	19	21	1
이온 교환수	A2	100									
	A3		100								
	A4			100							
	A8				100						
	A13					100					
	A14						100				
	A15							100			
	A19								100		
	A20										
	A21									100	
	MS-51										100
산	1%젖산수용액	17	31	31	39	57	57	59	78	26	143
	5%젖산수용액	20	–	–	30	–	–	–	–	–	10
용매	1-메톡시-2-프로판올	–	6	6	–	6	6	6	6	6	
		400	400	400	400	400	400	400	400	400	20
도막물성	막두께(㎛)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	굴곡내구성 (ϕ = 10 mm)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	×

[0097]

[0098] 본 발명의 (폴리)글리세린계 알콕시실란으로부터 얻어지는 경화 도막을 이용한 실시예 1 내지 실시예 21은 내굴곡성 시험에서 맨드릴봉의 외경 2㎜에서도 균열이나 크랙이 발생하지 않고, 일반적인 알콕시실란으로부터 얻어지는 경화 도막을 이용한 비교예 1에 비해 내굴곡성이 우수한 것이었다. 또한, 실시예 22와 같이 비교예 1에 나타내는 유연성이 낮은 알콕시실란에 본 발명의 (폴리)글리세린계 알콕시실란을 배합함으로써, 내굴곡성이 대폭 개선되었다. 더욱이, 본 발명의 (폴리)글리세린계 알콕시실란으로부터 얻어지는 경화 도막은 굴곡 내구성에 있어서, 1천회 이상 연속으로 절곡했을 때도 균열이나 크랙이 확인되지 않았다. 이러한 평가 결과에 의해, 본 발명의 (폴리)글리세린계 알콕시실란으로부터 얻어지는 유리 성분을 이용한 경화 도막은 충분한 유연성을 갖는 것이 밝혀졌다.