(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0016291
(43) 공개일자 2024년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 133/10 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *C09D 163/00* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C09D 7/65 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 133/10 (2013.01)
C08K 5/17 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7041915
(22) 출원일자(국제) 2022년05월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021819
(87) 국제공개번호 WO 2022/255272
국제공개일자 2022년12월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-092839 2021년06월02일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
구즈타니, 다쿠야
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시키가이샤 내
무라타, 나오키
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 쇼와 덴코 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
장수길, 최인호, 오현식

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **수성 수지 조성물, 도막, 도막의 제조 방법, 수성 수지 조성물 세트**

(57) 요 약

수성 수지 에멀션 (α)와 경화제 (β)와 경화 촉진제 (γ)를 포함하고, 수성 수지 에멀션 (α)는 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)와 수성 매체 (Z)를 포함하고, 공중합체 (X)는 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위와 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위를 포함하고, (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위는 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위를 포함하고, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 한쪽 또는 양쪽이 카르복시기를 포함하고, 경화제 (β)는 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하고, 경화 촉진제 (γ)는 활성 수소를 갖지 않는 제3급 아민을 포함하는, 수성 수지 조성물로 한다.

(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C09D 163/00 (2013.01)
C09D 5/022 (2013.01)
C09D 5/08 (2013.01)
C09D 5/1668 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C09D 7/65 (2018.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

수성 수지 에멀션 (α)와,

경화제 (β)와,

경화 촉진제 (γ)를 포함하고,

상기 수성 수지 에멀션 (α)는 공중합체 (X)와, 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않고 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 폴리에폭시 화합물 (Y)와, 수성 매체 (Z)를 포함하고,

상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율은, 1 내지 40질량%이며,

상기 공중합체 (X)는 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위와, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위를 포함하고,

상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위의 함유율은, 20 내지 98질량%이며,

상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위의 함유율은, 0.1 내지 10질량%이며, 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위는, 알코올 유래의 부분의 탄소 원자수가 2 이하인 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위를 포함하고,

상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위의 함유율은, 15 내지 98질량%이며,

상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 한쪽 또는 양쪽이, 카르복시기를 포함하고,

상기 경화제 (β)는, 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하고,

상기 경화제 (β)에 포함되는 상기 방향족 폴리아민 (F)의 함유량은, 상기 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여, 상기 방향족 폴리아민 (F)에 포함되는 활성 수소가 0.10 당량 이상 1.50 당량 이하이며,

상기 경화 촉진제 (γ)는, 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소를 갖지 않는 제3급 아민을 포함하고,

상기 경화 촉진제 (γ)의 함유량은, 상기 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여 0.0070mol 이상 1.5mol 이하인, 수성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A)는 (메트)아크릴산알킬에스테르를 포함하는, 수성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)는 α,β-불포화 모노카르복실산, α,β-불포화 디카르복실산, 및 카르복시기를 함유하는 비닐 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 포함하는, 수성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)는 비스페놀형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 화합물, 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 테트라글리시딜에테르, 디글리시딜에스테르, 트리글리시딜에스테르 및 테트라글리시딜에스테르로부터 선택되는 적어도 1종인, 수성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체 (X)는 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 및 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위를 포함하는, 수성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체 (X)는 벤젠환 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C) 유래의 구조 단위를 포함하는, 수성 수지 조성물.

청구항 7

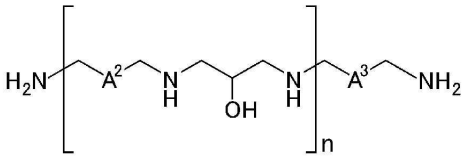
제6항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C)는 방향족 비닐 화합물인, 수성 수지 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 폴리아민 (F)는 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민을 포함하는, 수성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 방향족 폴리아민 (F)는 하기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물을 포함하는, 수성 수지 조성물.



… (1-1)

(식 (1-1) 중, A^2, A^3은 각각 독립적으로 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다. n은 1 내지 12의 정수를 나타낸다.)

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 방향족 폴리아민 (F)는, 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물과, m-크실릴렌디아민을 포함하는, 수성 수지 조성물.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 경화 촉진제 (γ)는 제3급 지방족 아민, 제3급 지환식 아민, 제3급 헤테로 방향족 아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인, 수성 수지 조성물.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수성 수지 에멀션 (α)는 상기 수성 매체 (Z) 중에서, 상기 공중합체 (X)의 구조 단위가 되는 모노머가, 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 존재 하에서 유화 중합된 에멀션인, 수성 수지 조성물.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 카르복시기의 함유율이, 0.10×10^{-4} mol/g 이상인, 수성 수지 조성물.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 에폭시기의 함유율이, 0.50×10^{-4} mol/g 이상인, 수성 수지 조성물.

청구항 15

제1항에 기재된 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 도막.

청구항 16

수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 혼합함으로써, 제1항에 기재된 수성 수지 조성물을 조제하는 혼합 공정과,

상기 수성 수지 조성물을, 피도장면에 도포하는 도포 공정을 포함하는, 도막의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 도포 공정을, 상기 혼합 공정의 종료 후 1시간 이내에 완료하는, 도막의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 기재된 수성 수지 조성물의 구성 성분이 제1액과 제2액으로 나누어 보존되고,

상기 제1액이 상기 수성 수지 에멀션 (α)를 포함하고,

상기 제2액이 상기 경화제 (β)와 상기 경화 촉진제 (γ)를 포함하는, 수성 수지 조성물 세트.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 수성 수지 조성물, 도막 및 그 제조 방법, 수성 수지 조성물 세트에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2021년 6월 2일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2021-092839호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로 금속 제품의 표면에는, 표면 처리가 행해지고 있다. 특히 옥외에서 사용되는 금속 제품 및 수분에 대한 폭로가 상정되는 금속 제품에 있어서는, 녹의 발생을 방지하기 위해 표면 도장이 행해지는 경우가 많다.

[0004] 종래, 금속 제품의 표면 도장에는, 유기 용제를 함유하는 도료가 사용되고 있었다. 그러나, 유기 용제를 함유하는 도료를 금속 제품의 표면에 도포하는 경우, 작업자 및 주변 환경에 대한 휘발성 유기 화합물(VOC) 대책이 필요해진다. 그 때문에, 금속 제품의 표면 도장에 사용되는 도료에 있어서, 유기 용제를 포함하는 도료 대신에 수계 도료를 사용하는 움직임이 활발해지고 있다.

[0005] 특허문헌 1에는, 중합체 입자가 수성 매체 중에 분산되어 이루어지는 에멀션 조성물 및 골재를 함유하는, 두꺼운 도포용 도료 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 1에 기재된 중합체 입자는, 탄소수 4 내지 14의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트 단량체가 중합하여 이루어지는 구성 단위, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체가 중합하여 이루어지는 구성 단위, 및 다른 단량체가 중합하여 이루어지는 구성 단위를, 1 분자 중에 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 화합물 및 염기성 촉매의 존재 하에서 유화 중합하여 제조된 것이다.

[0006] 특허문헌 2에는, 옥시란기를 갖는 열경화성 화합물을 흡수한, 열가소성 폴리머 입자의 수성 분산물을 포함하는 조성물이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 폴리머 입자가, 응집에 대하여 라텍스를 안정화하기에 충분한 농도의 항응집성 관능기를 갖는 것이 기재되어 있다.

[0007] 특허문헌 3에는, 아크릴레이트 수지의 유화물에 에폭시 에멀션을 혼합함으로써, 에폭시 화합물을 흡수한 아크릴레이트 수지(아크릴/에폭시 라텍스)를 형성시키는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-89092호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-65914호 공보

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2017/112018호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 금속 제품의 표면 도장에 사용되는 수성 수지 조성물에 있어서는, 그것을 경화시켜 이루어지는 도막의 초기 내수성 및 금속 재료에 대한 습열 밀착성에 대해서, 더 한층의 개선의 여지가 남겨져 있다. 특히 철탑, 교량, 선박, 항만 시설 등의 옥외에서 사용되는 금속 제품의 방식 도장에 사용되는 수성 수지 조성물에 있어서는, 이하에 나타내는 이유에 의해, 그것을 경화시켜 이루어지는 도막의 초기 내수성을 향상시킬 것이 요구되고 있다.

[0010] 즉, 수성 수지 조성물을 포함하는 도료를 사용하여 형성한 도막은, 도막 중에 포함되는 수지의 경화 반응이 진행됨으로써 내수성을 발현한다. 이 때문에, 수성 수지 조성물을 포함하는 도료를 금속 제품에 도포하여 도막을 형성한 후, 충분히 경화되기 전까지의 동안에, 강우 등에 의한 수분이, 미경화의 도막을 통해 금속 표면에 도달하여, 녹이 발생할 우려가 있었다. 이로부터, 상기 용도에 사용되는 수성 수지 조성물에 있어서는, 상온 단시간의 양생으로 경화되고, 보다 우수한 초기 내수성을 발현하는 도막을 형성할 수 있을 것이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 상온 단시간의 양생으로 경화되어 초기 내수성이 우수한 도막을 형성할 수 있고, 또한 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막이 얻어지는 수성 수지 조성물 및 수성 수지 조성물 세트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은, 본 발명의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막 및 도막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명 구성은 이하의 [1] 내지 [18]과 같다.

[0014] 본 발명은 이하의 제1 양태 조성물을 제공한다.

[0015] [1] 수성 수지 에멀션 (α)와,

[0016] 경화제 (β)와,

[0017] 경화 촉진제 (γ)를 포함하고,

[0018] 상기 수성 수지 에멀션 (α)는 공중합체 (X)와, 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않고 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 폴리에폭시 화합물 (Y)와, 수성 매체 (Z)를 포함하고,

[0019] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율은, 1 내지 40질량%이며,

[0020] 상기 공중합체 (X)는 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위와, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위를 포함하고,

[0021] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위의 함유율은, 20 내지 98질량%이며,

[0022] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위의 함유율은, 0.1 내지 10질량%이며, 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위는, 알코올 유래의 부분의 탄소 원자수가 2 이하인 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위를 포함하고,

[0023] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 상기 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위의 함유율은, 15 내지 98질량%이며,

[0024] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 한쪽 또는 양쪽이, 카르복시기를 포함하고,

[0025] 상기 경화제 (β)는, 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하고,

[0026] 상기 경화제 (β)에 포함되는 상기 방향족 폴리아민 (F)의 함유량은, 상기 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여, 상기 방향족 폴리아민 (F)에 포함되는 활성 수소가 0.10 당량 이상 1.50 당량 이하이며,

[0027] 상기 경화 촉진제 (γ)는, 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소를 갖지 않는 제3급 아민을 포함하고,

[0028] 상기 경화 촉진제 (γ)의 함유량은, 상기 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여 0.0070mol 이상 1.5mol 이하인, 수성 수지 조성물.

[0029] 본 발명의 제1 양태는 이하의 특징을 갖는 것이 바람직하다. 이하의 특징은 2개 이상을 조합하는 것도 바람직하다.

[0030] [2] 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A)는 (메트)아크릴산알킬에스테르를 포함하는, [1]에 기재된 수성 수지 조성물.

[0031] [3] 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)는 α,β-불포화 모노카르복실산, α,β-불포화 디카르복실산, 및 카르복시기를 함유하는 비닐 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 수성 수지 조성물.

[0032] [4] 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)는 비스페놀형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 화합물, 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 테트라글리시딜에테르, 디글리시딜에스테르, 트리글리시딜에스테르 및 테트라글리시딜에스테르로부터 선택되는 적어도 1종인, [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

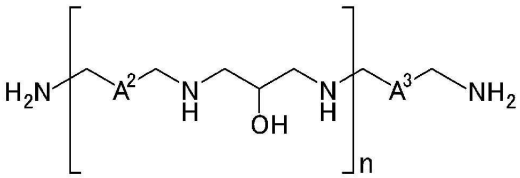
[0033] [5] 상기 공중합체 (X)는 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 및 상기 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위를 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0034] [6] 상기 공중합체 (X)는 벤젠환 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C) 유래의 구조 단위를 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0035] [7] 상기 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C)는 방향족 비닐 화합물인, [6]에 기재된 수성 수지 조성물.

[0036] [8] 상기 방향족 폴리아민 (F)는 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민을 포함하는, [1] 내지 [7] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0037] [9] 상기 방향족 폴리아민 (F)는 하기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물을 포함하는, [1] 내지 [8] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0038] 

… (1-1)

[0039] (식 (1-1) 중, A^2, A^3은 각각 독립적으로 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다. n은 1 내지 12의 정수를 나타낸다.)

[0040] [10] 상기 방향족 폴리아민 (F)는, 상기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물과, m-크실릴렌디아민을 포함하는, [9]에 기재된 수성 수지 조성물.

[0041] [11] 상기 경화 촉진제 (γ)는 제3급 지방족 아민, 제3급 지환식 아민, 제3급 헤테로 방향족 아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인, [1] 내지 [10] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0042] [12] 상기 수성 수지 에멀션 (α)는 상기 수성 매체 (Z) 중에서, 상기 공중합체 (X)의 구조 단위가 되는 모노머가, 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 존재 하에서 유화 중합된 에멀션인, [1] 내지 [11] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0043] [13] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 카르복시기의 함유율이, 0.10×10^{-4}mol/g 이상인, [1] 내지 [12] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0044] [14] 상기 공중합체 (X)와 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 에폭시기의 함유율이, 0.50×10^{-4} mol/g 이상인, [1] 내지 [13] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물.

[0045] 본 발명의 제2 양태는 이하에 설명하는 도막을 제공한다.

[0046] [15] [1] 내지 [14] 중 어느 한 항에 기재된 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는, 도막.

[0047] 본 발명의 제3 양태는 이하에 설명하는 제조 방법을 제공한다.

[0048] [16] 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 혼합함으로써, [1] 내지 [14] 중 어느 것에 기재된 수성 수지 조성물을 조제하는 혼합 공정과,

[0049] 상기 수성 수지 조성물을, 피도장면에 도포하는 도포 공정을 포함하는, 도막의 제조 방법.

[0050] 본 발명의 제3 양태의 제조 방법은 이하의 특징을 갖는 것이 바람직하다.

[0051] [17] 상기 도포 공정을, 상기 혼합 공정의 종료 후 1시간 이내에 완료하는, [16]에 기재된 도막의 제조 방법.

[0052] 본 발명의 제4 양태는 이하에 설명하는 수성 수지 조성물 세트를 제공한다.

[0053] [18] [1] 내지 [14] 중 어느 한 항에 기재된 수성 수지 조성물의 구성 성분이 제1액과 제2액으로 나누어 보존되고,

[0054] 상기 제1액이 상기 수성 수지 에멀션 (α)를 포함하고,

[0055] 상기 제2액이 상기 경화제 (β)와 상기 경화 촉진제 (γ)를 포함하는, 수성 수지 조성물 세트.

발명의 효과

[0056] 본 발명에 따르면, 상온 단시간의 양생으로 경화되어 초기 내수성이 우수한 도막을 형성할 수 있고, 또한 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막이 얻어지는 수성 수지 조성물 및 수성 수지 조성물 세트를 제공할 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명에 따르면, 본 발명의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하고, 초기 내수성 그리고 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막을 제공할 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명에 따르면, 본 발명의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막을 형성하는 도막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 본 발명의 수성 수지 조성물, 도막, 도막의 제조 방법, 수성 수지 조성물 세트의 바람직한 예에 대하여 상세하게 설명한다.

[0060] 또한, 본 발명은 이하에 기재하는 실시 형태에만 한정되는 것은 아니다. 본 발명은, 예를 들어 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서, 수, 종류, 위치, 양, 비율, 재료, 구성 등에 대해서 부가, 생략, 치환, 변경 등이 가능하다.

[0061] 여기서, 본 명세서에 있어서 사용하는 하기 어구에 대하여 설명한다.

[0062] 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 또한, 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다.

[0063] 「에틸렌성 불포화 결합」이란, 방향환을 형성하는 탄소 원자를 제외한, 탄소 원자간의 이중 결합을 의미한다.

[0064] 「중량 평균 분자량」은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)에 의해 측정되는 표준 폴리스티렌 환산값으로 한다.

[0065] 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 사용한 중합체에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물에서 유래하는 구조 단위란, 그 화합물 중의 에틸렌성 불포화 결합 이외의 부분의 화학 구조와, 상기 중합체 중에 있어서의, 상기 구조 단위의 에틸렌성 불포화 결합에 대응하는 부분 이외의 부분의 화학 구조가, 동일한 단위를 의미해도 된다. 상기 화합물의 에틸렌성 불포화 결합은, 중합체를 형성할 때, 단결합으로 변화되어도 된다. 예를 들어, 메틸메타크릴레이트의 중합체에 있어서, 메틸메타크릴레이트 유래의 구조 단위는, $-CH_2-$

$C(CH_3)(COOCH_3)$-에 의해 표시된다.

[0066] 또한, 이온성의 관능기를 가지며, 또한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물의 중합체인 경우, 예를 들어 후술하는 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)에서 유래하는 구조 단위 (b)와 같이, 카르복시기와 같은 이온성의 관능기를 갖는 구조 단위에 대해서는, 상기 관능기의 일부가 이온 교환되어 있어도, 또는 이온 교환되어 있지 않아도, 동일한 이온성 화합물에서 유래하는 구조 단위로 하여도 된다. 예를 들어, $-CH_2-C(CH_3)(COONa)$-로 표시되는 구조 단위도, 메타크릴산 유래의 구조 단위로 생각해도 된다.

[0067] 또한, 독립된 복수의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물에 대해서는, 상기 화합물의 중합체 구조 단위로서, 구조 단위 내부에 1개 이상의 에틸렌성 불포화 결합이 남아있어도 된다. 독립된 복수의 에틸렌성 불포화 결합이란, 서로 공액 디엔을 형성하지 않은 복수의 에틸렌성 불포화 결합을 의미해도 된다. 예를 들어, 디비닐벤젠의 중합체인 경우, 디비닐벤젠 유래의 구조 단위는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않는 구조(디비닐벤젠의 2개의 에틸렌성 불포화 결합에 대응하는 부분이 양쪽 모두 중합체의 쇄에 도입된 형태)여도 되고, 1개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 구조(한쪽의 에틸렌성 불포화 결합에 대응하는 부분만이 중합체의 쇄에 도입된 형태)여도 된다.

[0068] 「경화」란, 원료에 포함되는 분자끼리가 화학 반응에 의해 결합하여, 그물눈 구조의 고분자를 형성하는 것을 의미한다.

[0069] 「도막」이란, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물에 포함되는 수지 성분을 경화시켜 형성된 경화물을 포함하고, 수성 수지 조성물을 피도장면에 도포하여, 매체를 건조시키는 방법 등에 의해 얻어진 피도장면과 일체화되어 있는 것이다.

[0070] 「피막」이란, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물에 포함되는 수지 성분을 경화시켜 형성된 경화물을 포함하고, 기재 상에서 경화시킨 후, 기재로부터 박리된 것이다.

[0071] <수성 수지 조성물>

[0072] 본 실시 형태의 수성 수지 조성물은, 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 포함한다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물은, 후술하는 바와 같이, 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 혼합함으로써 제조된다.

[0073] [1-1. 수성 수지 에멀션 (α)]

[0074] 수성 수지 에멀션 (α)는 공중합체 (X)와, 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않고 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 폴리에폭시 화합물 (Y)와, 수성 매체 (Z)를 포함한다. 수성 수지 에멀션 (α)는 수성 매체 (Z) 중에서, 공중합체 (X)의 구조 단위가 되는 모노머를, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 존재 하에서 유화 중합하여 이루어지는 에멀션이다. 수성 수지 에멀션 (α)는 후술하는 경화제 (β) 및 경화 촉진제 (γ)와 혼합하여 경화시킴으로써, 높은 강도를 갖고, 신장률이 큰 경화물을 형성한다.

[0075] <1-1-1. 공중합체 (X)>

[0076] 공중합체 (X)는 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a) 및 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)를 갖는다. (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)는 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위 (a1)을 포함한다.

[0077] 공중합체 (X)는 구조 단위 (a) 및 구조 단위 (b)를 포함하는 것(공중합체 (X1)로 함)이어도 된다. 공중합체 (X)는 구조 단위 (a)와, 구조 단위 (b)와, 또한 벤젠환 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C) 유래의 구조 단위 (c)를 갖는 것(공중합체 (X2)로 함)이어도 된다. 공중합체 (X2)는 구조 단위 (a) 내지 (c)만을 포함하는 것이어도 된다. 공중합체 (X)는 구조 단위 (a) 내지 (c) 이외의 구조 단위 (d)(다른 단량체 (D) 유래의 구조 단위로 함)를 갖고 있어도 된다.

[0078] 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 공중합체 (X)의 양은, 임의로 선택할 수 있지만, 수성 수지 에멀션 (α)의 총량에 대하여 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 25질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 공중합체 (X)의 양은, 임의로 선택할 수 있지만, 수성 수지 에멀션 (α)의 총량에 대하여 60질량% 이하인 것이 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 단 이들 예에만 한정되지 않는다.

[0079] 공중합체 (X)와 후술하는 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 공중합체 (X)의 함유율은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 65질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공중합체 (X)와 후술하는 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 공중합체 (X)의 함유율은, 99질량% 이하인 것이 바람직하고, 94질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 88질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0080] [(메트)아크릴산에스테르 (A)]

[0081] (메트)아크릴산에스테르 (A)로서는, (메트)아크릴산알킬에스테르를 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산알킬에스테르를 포함하는 것이 보다 바람직하다. (메트)아크릴산알킬에스테르의 예로서는, 탄소수 1 내지 18의 직쇄상, 분지쇄상 또는 환상의, 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르인 것이 보다 바람직하다. 구체적인 예로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 및 이소보로닐(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종만 사용되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용되어도 된다.

[0082] (메트)아크릴산에스테르 (A)의 예에는, 후술하는 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1)의 예도 포함될 수 있다.

[0083] 카르복시기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르는, (메트)아크릴산에스테르 (A)에는 포함되지 않고, 후술하는 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)에 포함된다.

[0084] (메트)아크릴산에스테르 (A)로서는, 친수성이 낮은 화합물이 포함되는 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 방청성이 향상되기 때문이다. 마찬가지의 이유로부터, (메트)아크릴산에스테르 (A)로서, 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르를 포함해도 된다.

[0085] 상기 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산글리시딜, (메트)아크릴산β-메틸글리시딜, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트 글리시딜에테르, 3,4-에폭시시클로헥실메틸(메트)아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실에틸(메트)아크릴레이트 및 3,4-에폭시시클로헥실프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0086] 구조 단위 (a)는 이들 화합물의, 1종만에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것이어도 되고, 2종 이상에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 이들 화합물 중에서도, 구조 단위 (a)는 (메트)아크릴산글리시딜에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다.

[0087] 또한, (메트)아크릴산에스테르 (A)는 (메트)아크릴산알킬에스테르 및 에폭시기를 갖는 화합물 중 어느 것도 아닌, (메트)아크릴산에스테르여도 된다. 이러한 (메트)아크릴산에스테르로서는, 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다.

[0088] 상기 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르의 예로서는, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 3-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메트)아크릴레이트, 8-히드록시옥틸(메트)아크릴레이트, 12-히드록시라우릴(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜의 모노(메트)아크릴산에스테르, 및 폴리프로필렌글리콜의 모노(메트)아크릴산에스테르 등의 폴리알킬렌글리콜의 모노(메트)아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 히드록시기를 갖는 (메트)아크릴산에스테르는 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0089] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율은, 20질량% 이상이다. 후술하는 수성 수지 에멀션 (α)의 제조 방법에 있어서, 공중합체 (X)의 모노머와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 분산성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율은, 35질량% 이상인 것이 바람직하고, 45질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 본 실시 형태에 있어서, 공중합체에 포함되는 화합물 유래의 구조 단위의 함유율은, 공중합체의 원료로서 사용한 상기 화합물의 질량에 기초하여 산출한 값을 의미해도 된다. 구체적으로는, 예를 들어 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율이란, 상기 합계량에 대한, 공중합체 (X)의 제조에 사용한 (메트)아크릴산에스테르 (A)의 질량의 비율(질량%)을 의미해도 된다.

[0091] 공중합체 (X)가 구조 단위 (a) 및 구조 단위 (b)를 포함하는 것인 경우, 즉 공중합체 (X1)인 경우, 공중합체

(X1)이 되는 모노머와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 분산성의 향상의 관점에서, 이하의 비율인 것이 바람직하다. 즉, 공중합체 (X1)과 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율은, 50질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0092] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율은, 98질량% 이하이다. 98질량%를 초과하면, 수성 수지 에멀션 (α)의 분산성이 저하되는 경향이 있기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율은, 92질량% 이하인 것이 바람직하고, 87질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0093] 공중합체 (X)가 구조 단위 (a), 구조 단위 (b) 및 구조 단위 (c)를 갖는 경우, 즉, 공중합체 (X)가 공중합체 (X2)인 경우, 수성 수지 에멀션 (α)의 분산성이 저하되는 경향이 있기 때문에, 이하의 비율인 것이 바람직하다. 공중합체 (X2)에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)의 함유율은, 75질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 65질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0094] [친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1)]

[0095] 상기 (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위는, 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위를 포함한다.

[0096] 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1)은 (메트)아크릴로일옥시기(CH_2=CR-COO-, R은 수소 또는 메틸기를 나타낸다.)를 갖고, 알코올 유래의 부분, 즉 (메트)아크릴로일옥시기 이외의 부분에 있어서의 탄소 원자수가 2 이하인, (메트)아크릴산에스테르이다. 아크릴로일옥시기 이외의 부분의 상기 탄소 원자수는, 예를 들어 1 또는 2이면 된다.

[0097] 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1)로서는, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산-2-히드록시에틸 등을 들 수 있다. 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1)은, 알코올 유래의 부분의 탄소 원자수가 2 이하인 (메트)아크릴산알킬에스테르인 것이 바람직하고, 메틸메타크릴레이트인 것이 보다 바람직하다.

[0098] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위 (a1)의 함유율은, 15질량% 이상이다. 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위 (a1)의 함유율이 15질량% 미만이면, 수성 수지 에멀션 (α)와, 방향족 폴리아민을 포함하는 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 혼합함으로써, 급속하게 겔화가 진행되기 때문이다.

[0099] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위 (a1)의 함유율은, 15질량% 이상이며, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 내수성 및 방청성이 보다 향상되기 때문이다. 구조 단위 (a1)의 함유율은 45질량% 이상 또는 50질량% 이상이어도 된다.

[0100] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 친수성 (메트)아크릴산에스테르 (A1) 유래의 구조 단위 (a1)의 함유율의 상한은, (메트)아크릴산에스테르 (A) 유래의 구조 단위 (a)에 기재된 함유율의 상한과 마찬가지이다. 즉, 상기 상한은 98질량% 이하이며, 92질량% 이하인 것이 바람직하고, 87질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0101] 단, 후술하는 폴리에폭시 화합물 (Y)가 비스페놀형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 화합물, 페놀노볼락형 에폭시 화합물 등의 소수성의 화합물인 경우, 구조 단위 (a)에서 차지하는 구조 단위 (a1)의 비율은, 90질량% 이하인 것이 바람직하고, 80질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 친화성을 향상시키기 때문이다.

[0102] [에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)]

[0103] 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)는 에틸렌성 불포화 결합 및 카르복시기를 갖는 화합물이다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)는 α,β-불포화 모노카르복실산, α,β-불포화 디카르복실산, α,β-불포화 디카르복실산의 모노알킬에스테르 및 카르복시기를 함유하는 비닐 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, α,β-불포화 모노카르복실산, α,β-불포화 디카르복실산, 및 카르복시기를 함유하는 비닐 화합물로 이루어지는 군 중 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하다. α,β-불포화 모노 또는 디카르복실산으로서는, 예를

들어 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 시트라콘산, 이타콘산, 말레산, 무수말레산, 푸마르산 등을 들 수 있다. 카르복시기를 함유하는 비닐 화합물로서는, 예를 들어 프탈산모노히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 옥살산모노히드록시프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0104] 구조 단위 (b)는 이들 화합물의, 1종만에서 유래하는 구성 단위여도 되고, 2종 이상에서 유래하는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 이들 화합물 중에서도, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)로서는, (메트)아크릴로일기 및 카르복시기를 갖는 화합물을 포함하는 것, 또는 (메트)아크릴로일기 및 카르복시기를 갖는 화합물만을 포함하는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)로서는, (메트)아크릴산을 포함하는 것 또는 (메트)아크릴산만을 포함하는 것도, 바람직하다. 구조 단위 (b)는, (메트)아크릴로일기 및 카르복시기를 갖는 화합물에서 유래하는 구조 단위만을 포함하는 것이 바람직하고, 또한 (메트)아크릴산에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것도 바람직하다.

[0105] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)의 함유율은, 0.1질량% 이상이다. 수성 수지 에멀션 (α)의 분산성을 향상시키기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)의 함유율은, 0.3질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 구조 단위 (b)의 함유율은 0.8질량% 이상 혹은 1.0질량% 이상이어도 된다.

[0106] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)의 함유율은, 10질량% 이하이다. 고온 환경 하에서 공중합체 (X)가 겔상이 되는 것을 억제하여, 수성 수지 에멀션 (α)의 고온 안정성을 향상시키기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)의 함유율은, 7질량% 이하인 것이 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 구조 단위 (b)의 함유율은 4질량% 이하 혹은 3질량% 이하여도 된다.

[0107] 또한, 공중합체 (X)의 총량에 대한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)의 함유율은, 0.2질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.8질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공중합체 (X)의 총량에 대한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 유래의 구조 단위 (b)의 함유율은, 12질량% 이하인 것이 바람직하고, 8질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0108] [에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C)]

[0109] 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C)는 (메트)아크릴산에스테르 (A) 및 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 중 어느 것에도 해당하지 않고, 또한 벤젠환 및 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이다. 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C)는 방향족 비닐 화합물인 것이 바람직하다.

[0110] 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C)로서의 방향족 비닐 화합물로서는, 예를 들어 스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 4-tert-부틸스티렌, tert-부톡시스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐톨루엔, 비닐나프탈렌, 모노클로로스티렌, 디클로로스티렌, 모노브로모스티렌, 디브로모스티렌, 트리브로모스티렌, 플루오로스티렌, 스티렌술폰산 및 그의 염, α-메틸스티렌술폰산 및 그의 염, p-히드록시스티렌, m-히드록시스티렌, o-히드록시스티렌, p-이소프로페닐페놀, m-이소프로페닐페놀 및 o-이소프로페닐페놀 등을 들 수 있다. 구조 단위 (c)는 이들 화합물의, 1종만에서 유래하는 것이어도 되고, 2종 이상에서 유래하는 구조 단위를 포함해도 된다. 이들 중에서도, 구조 단위 (c)는 탄화수소에서 유래하는 구조 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 스티렌에서 유래하는 구조 단위인 것이 특히 바람직하다.

[0111] 공중합체 (X)가 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C) 유래의 구조 단위 (c)를 포함하는 경우, 즉 공중합체 (X)가 공중합체 (X2)인 경우, 공중합체 (X2)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 구조 단위 (c)의 함유율은, 5질량% 이상인 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 내수성을 향상시키기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X2)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 구조 단위 (c)의 함유율은, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 더욱 보다 바람직하다. 구조 단위 (c)의 함유율은 18질량% 이상, 20질량% 이상 혹은 23질량% 이상이어도 된다.

[0112] 공중합체 (X)가 공중합체 (X2)인 경우, 공중합체 (X2)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 구조 단위 (c)의 함유율은, 50질량% 이하인 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도

막의 내후성이 향상되기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X2)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 구조 단위 (c)의 함유율은, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 35질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 구조 단위 (c)의 함유율은 33질량% 이하, 30질량% 이하 혹은 28질량% 이하여도 된다.

[0113] 공중합체 (X2)의 총량에 대한, 구조 단위 (c)의 함유율은, 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 25질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공중합체 (X2)의 총량에 대한, 구조 단위 (c)의 함유율은, 55질량% 이하인 것이 바람직하고, 45질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 35질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0114] [다른 단량체 (D)]

[0115] 다른 단량체 (D)는, (메트)아크릴산에스테르 (A), 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B) 및 에틸렌성 불포화 방향족 화합물 (C) 중 어느 것에도 해당하지 않고, 또한 공중합체 (X)의 합성에 사용되는 화합물과 공중합이 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이다.

[0116] 다른 단량체 (D)로서는, 예를 들어 공액 디엔 화합물, 말레이미드 화합물, 비닐에테르 화합물, 알릴에테르 화합물, 불포화 디카르복실산의 디알킬에스테르, 시아노기를 갖는 비닐 화합물 등을 들 수 있다.

[0117] 상기 공액 디엔 화합물로서는, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌(2-메틸-1,3-부타디엔), 2,3-디메틸-1,3부타디엔, 클로로프렌(2-클로로-1,3-부타디엔) 등을 들 수 있다. 이들 공액 디엔 화합물은 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0118] 상기 말레이미드 화합물로서는, 예를 들어 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-이소프로필말레이미드, N-부틸말레이미드, N-도데실 말레이미드, N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(4-메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디에틸페닐)말레이미드, N-(2-메톡시페닐)말레이미드, N-벤질 말레이미드, N-(4-히드록시페닐)말레이미드, N-나프틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다. 이들 말레이미드계 화합물은 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0119] 상기 비닐에테르 화합물로서는, 예를 들어 메틸비닐에테르 혹은 에틸비닐에테르 등의 알킬비닐에테르, 일부의 수소 원자가 수산기로 치환된 수산기 함유 알킬비닐에테르 등을 들 수 있다.

[0120] 상기 알릴에테르 화합물로서는, 예를 들어 알릴메틸에테르 혹은 알릴에틸에테르 등의 알릴알킬에테르, 일부의 수소 원자가 수산기로 치환된 수산기 함유 알릴알킬에테르, 알릴글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0121] 상기 불포화 디카르복실산의 디알킬에스테르로서는, 예를 들어 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 무수말레산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 무수테트라히드로프탈산 등의 불포화 디카르복실산의 디알킬에스테르를 들 수 있다. 이들 불포화 디카르복실산의 디알킬에스테르는 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0122] 상기 시아노기를 갖는 비닐 화합물로서는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α-에틸아크릴로니트릴, α-이소프로필아크릴로니트릴, α-클로로아크릴로니트릴 및 α-플루오로아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들 시아노기 함유 비닐 단량체는 1종만 사용해도 되고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

[0123] <1-1-2. 폴리에폭시 화합물 (Y)>

[0124] 폴리에폭시 화합물 (Y)는 에틸렌성 불포화 결합을 갖지 않고, 또한 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이다.

[0125] 폴리에폭시 화합물 (Y)는 비스페놀형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 화합물, 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 테트라글리시딜에테르, 디글리시딜에스테르, 트리글리시딜에스테르 및 테트라글리시딜에스테르로부터 선택되는, 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0126] 1 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물의 예로서, 비스페놀 A의 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 A의 디글리시딜에테르, 비스페놀 F의 디글리시딜에테르, 수소 첨가 비스페놀 F의 디글리시딜에테르, 글리세린 폴리글리시딜에테르, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 프탈산의 디글리시딜에스테르, 1,4-시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르, 1,3-시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르 및 헥사히드로프탈산의 디글리시딜에스테르 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중 1종류를 포함하는 것이어도 되고, 2종 이상 포함하는 것이어도 된다.

[0127] 상기 폴리에폭시 화합물 (Y)는 비스페놀형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀형 에폭시 화합물인 것이 보다 바람직하고, 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 화합물인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 내수성 및 방청성이 보다 향상되기 때문이다.

[0128] 폴리에폭시 화합물 (Y)의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1000 이하이며, 보다 바람직하게는 800 이하이며, 더욱 바람직하게는 500 이하이다. 폴리에폭시 화합물 (Y)의 공중합체 (X)에 대한 상용성이 향상되고, 분산성 및 저장 안정성이 우수한 수성 수지 에멀션 (α)로 할 수 있다. 폴리에폭시 화합물 (Y)의 중량 평균 분자량의 하한값은 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어 200 또는 300이어도 되지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0129] 폴리에폭시 화합물 (Y)의 에폭시 당량(에폭시기 1mol당 폴리에폭시 화합물 (Y)의 질량)은 500g/mol 이하인 것이 바람직하고, 350g/mol 이하인 것이 보다 바람직하고, 250g/mol 이하인 것이 더욱 바람직하고, 200g/mol 이하인 것이 특히 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 피막의 강도가 높아지기 때문이다.

[0130] 상기 에폭시 당량의 하한값은 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어 70g/mol 이상이어도 되고, 120g/mol 이상이어도 되지만, 이들 예에 한정되지 않는다.

[0131] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율은, 1질량% 이상이다. 수성 수지 조성물을 경화시킴으로써, 우수한 방청성을 갖는 도막이 얻어지기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율은, 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 8질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 필요에 따라서, 12질량% 이상 혹은 20질량% 이상이어도 된다.

[0132] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율은, 40질량% 이하이다. 분산성이 높은 수성 수지 에멀션 (α)가 얻어지기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율은, 35질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0133] 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)의 양은, 수성 수지 에멀션 (α)의 총량에 대하여 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 3질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 4질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)의 양은, 수성 수지 에멀션 (α)의 총량에 대하여 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 20질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0134] <1-1-3. 수성 매체 (Z)>

[0135] 수성 매체 (Z)로서는, 임의로 선택할 수 있고, 물을 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 공중합체 (X) 및 폴리에폭시 화합물 (Y)의 분산성이 손상되지 않는 한, 예를 들어 물에 수용성의 용매를 첨가한 것을, 수성 매체 (Z)로서 사용해도 된다. 물에 첨가하는 친수성(수용성)의 용매로서는, 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어 메탄올, 에탄올 및 N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0136] 수성 수지 에멀션 (α) 중의 수성 매체 (Z)의 양은, 필요에 따라서 선택할 수 있지만, 수성 수지 에멀션 (α) 중의 불휘발분 농도가, 20질량% 이상이 되는 양인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 수성 수지 에멀션 (α) 중의 수성 매체 (Z)의 양은, 필요에 따라서 선택할 수 있지만, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 70질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 수성 수지 에멀션 (α) 중의 불휘발분 농도는 50 내지 70질량%나, 55 내지 65질량%여도 된다.

[0137] <1-1-4. 수성 수지 에멀션 (α)의 제조 방법>

[0138] 본 실시 형태에 관한 수성 수지 에멀션 (α)의 제조 방법은, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 존재 하, (메트)아크릴산 에스테르 (A)와, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)를 포함하는 모노머(즉, 공중합체 (X)을 구성하기 위한 모노머)를, 수성 매체 (Z) 중에서 유화 중합하는 방법에 의해 행할 수 있다.

[0139] 수성 수지 에멀션 (α)의 제조에 사용하는 원료 전체에서 차지하는, 각 원료의 함유율은, 수성 수지 에멀션 (α)에서 차지하는, 원료에서 유래하는 구조 단위 또는 원료에 대응하는 화합물의 함유율과 동일하다.

[0140] 본 실시 형태의 수성 수지 에멀션 (α)의 제조 방법에 있어서의 유화 중합의 방법으로서는, 모노머를 포함하는 각 성분을 일괄하여 투입하는 방법, 각 성분을 연속 공급하면서 중합하는 방법 등을 사용할 수 있다. 중합 반응 중은 교반하는 것이 바람직하다.

[0141] 유화 중합은, 임의로 선택되는 온도, 예를 들어 30 내지 90℃의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 40 내지 80℃의 온도에서 행하는 것이 보다 바람직하고, 40 내지 70℃의 온도에서 행하는 것이 더욱 바람직하다. 모노머에 포함되는 카르복시기가, 폴리에폭시 화합물 (Y)에 포함되는 에폭시기와 반응하는 것을 억제하기 위함이다.

[0142] 유화 중합에는, 유화제를 사용해도 된다. 사용하는 유화제는, 임의로 선택할 수 있고, 예를 들어 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬페놀에테르, 폴리옥시알킬렌지방산에스테르, 폴리옥시알킬렌소르비탄지방산에스테르 등의 비이온성 계면 활성제, 알킬황산에스테르염, 알킬벤젠술폰산염, 알킬술포숙신산염, 알킬디페닐에테르디술폰산염, 폴리옥시알킬렌알킬황산염, 폴리옥시알킬렌알킬인산에스테르 등의 음이온성 계면 활성제를 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 유화제로서 바람직한 것은, 알킬벤젠술폰산염이며, 도데실벤젠술폰산나트륨을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0143] 유화 중합에 있어서는, 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제로서 사용되는 과산화물로서, 예를 들어 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염, 과산화수소 등을 들 수 있다. 또한, 과산화물과 환원제의 병용에 의한 산화 환원계 개시제를 사용할 수도 있다. 환원제로서는, 나트륨 술폭실레이트포름알데히드, 아스코르브산, 아황산염, 타르타르산 또는 그의 염 등을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라서 알코올, 머캅탄류를 연쇄 이동제로서 사용해도 된다.

[0144] 본 실시 형태의 수성 수지 에멀션 (α)의 제조 방법에 의하면, 생성된 공중합체 (X)의 입자 중에 폴리에폭시 화합물 (Y)가 균일하게 분산된 수성 수지 에멀션 (α)가 얻어진다고 생각된다.

[0145] 여기서, 「균일하게 분산되어 있다」란, 반드시 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)가 상용되어 있을 필요는 없고, 공중합체 (X) 입자의 중심측 및 표면측 중 어느 것에 있어서도, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 도메인이 치우치지 않고 존재하고 있으면 된다.

[0146] <1-1-5. 수성 수지 에멀션 (α)의 특성>

[0147] [수성 수지 에멀션 (α)의 pH]

[0148] 수성 수지 에멀션 (α)의 pH는 2 내지 10인 것이 바람직하고, 5 내지 9인 것이 보다 바람직하다. pH가 이 범위이면, 수성 수지 에멀션 (α)의 기계적 안정성, 화학적 안정성을 향상시킬 수 있다. pH는, 유리 전극을 표준 전극으로 한 수소 이온 농도 지시계에 의한 pH 미터를 사용하여, 액온 25℃에서 측정한 값이다. 예를 들어, 유화 중합 중 또는 유화 중합 종료 후에, 수성 수지 에멀션 (α)에 염기성 물질을 가함으로써, pH를 조정할 수 있다. pH의 조정에 사용되는 염기성 물질의 예로서는, 암모니아, 트리에틸아민, 에탄올아민, 가성 소다 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0149] [수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 농도]

[0150] 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 농도는 10 내지 65질량%인 것이 바람직하고, 15 내지 60질량%인 것이 보다 바람직하고, 20 내지 55질량%인 것이 보다 바람직하다. 상기 불휘발분 농도는 30 내지 50질량%, 혹은 35 내지 45질량%여도 된다. 수성 수지 에멀션 (α)에 있어서의 불휘발분 농도는, 후술하는 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β) 및 경화 촉진제 (γ) 등의 혼합 공정, 혹은 수성 수지 조성물의 도공 공정에서의 작업성을 고려하여, 적절히 결정할 수 있다. 수성 수지 에멀션 (α)에 있어서의 불휘발분 농도는, 수성 매체 (Z)의 첨가량을 조정함으로써, 적절히 조절 가능하다.

[0151] 또한, 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 농도는, 이하에 나타내는 방법에 의해 구하였다. 직경 5cm의 알루미늄 접시에, 수성 수지 에멀션 (α)를 1g 칭량하여, 대기압, 건조기 내에서 공기를 순환시키면서 105℃에서 1시간 건조시킨 후, 얻어지는 잔분의 질량을 측정하였다. 측정된 잔분의 질량, 건조 전의 수성 수지 에멀션 (α)의 질량에 대한 비율(질량%)을, 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 농도로서 구하였다.

[0152] [수성 수지 에멀션 (α)의 점도]

[0153] 본 실시 형태에 있어서 수성 수지 에멀션 (α)의 점도는, 23℃에서 측정된다. 수성 수지 에멀션 (α)의 점도의 측정은, B형 점도계를 사용하여 행해지고, 회전수 60rpm에서, 수성 수지 에멀션의 점도에 따른 로터를 선택하여 측정된 값이다. 예를 들어, 수성 수지 에멀션 (α)의 점도가 수mPa·s 내지 수백mPa·s 정도인 경우에는, 로터

No.1을 사용하여 측정한다. 점도는, 예를 들어 0.1 내지 300mPa·s여도 되고, 1 내지 100mPa·s여도 되고, 3 내지 50mPa·s여도 되고, 5 내지 25mPa·s여도 된다.

[0154] [공중합체 (X)의 유리 전이점]

[0155] 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는, 공중합체 (X)의 합성에 사용한 각 모노머의 호모 폴리머의 유리 전이점에 기초하여 산출된다. 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg의 구체적인 산출 방법은, 원료로서 사용하는 단량체 M_i(i=1, 2, 3...,)의 호모 폴리머의 유리 전이점 Tg_i와, 전체 단량체 중의 단량체 i의 질량 분율 X_i(ΣX_i(전체 단량체)=1)로부터, 하기 식 (1)에 의해 산출된다. 식 (1)에 있어서, Tg 및 Tg_i는 모두 절대 온도(K)의 값으로 계산한다.

[0156] $1/Tg=\Sigma(X_i/Tg_i)\cdots(1)$

[0157] Tg의 산출에 사용하는 호모 폴리머의 유리 전이점으로서는, 공지 자료에 기재된 값을 사용하는 것으로 한다. 구체적으로는, 「Polymer Handbook」(제3판, John Wiley&Sons, Inc., 1989년)에 수치가 예시되어 있다. 상기 Polymer Handbook에 복수 종류의 값이 기재되어 있는 모노머에 대해서는, 가장 높은 값을 채용한다.

[0158] 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는 -30℃(243K) 이상인 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 피막의 강도가 향상되기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는 -10℃(263K) 이상인 것이 보다 바람직하고, 0℃(273K) 이상인 것이 더욱 바람직하다. 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는 5℃ 이상 혹은 10℃ 이상이어도 된다. 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는 100℃(373K) 이하인 것이 바람직하고, 80℃(353K) 이하인 것이 보다 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 기재에 대한 밀착성이 향상되기 때문이다. 이 관점에서, 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는 60℃(333K) 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50℃(323K) 이하인 것이 특히 바람직하다. 이러한 범위의 경우, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 유연성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는 40℃ 이하 혹은 30℃ 이하여도 된다.

[0159] [수성 수지 에멀션 (α) 중의 에폭시기의 함유율]

[0160] 수성 수지 에멀션 (α) 중의 에폭시기의 함유율은, 수성 수지 에멀션 (α) 1g 중에 포함되는 에폭시기의 몰수의 비율이다. 수성 수지 에멀션 (α) 1g당 포함되는 에폭시기의 양 N_1[mol/g]을 구하는 방법은, 후술하는 실시예에 있어서 설명하는 바와 같다.

[0161] [공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 에폭시기의 함유율]

[0162] 본 실시 형태에 있어서의 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)에는, 에폭시기가 포함된다. 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 에폭시기의 함유율은, 0.50×10^{-4}mol/g 이상인 것이 바람직하고, 1.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 4.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 더욱 바람직하고, 6.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 내수성, 방청성, 기재에 대한 밀착력을 높일 수 있기 때문이다.

[0163] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 에폭시기의 함유율은, 50×10^{-4}mol/g 이하인 것이 바람직하고, 30×10^{-4}mol/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 20×10^{-4}mol/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 에폭시기의 함유율은, 15×10^{-4}mol/g 이하 혹은 10×10^{-4}mol/g 이하여도 된다.

[0164] [수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율]

[0165] 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율은, 0.50×10^{-4}mol/g 이상인 것이 바람직하고, 3.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 5.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 내수성, 방청성, 기재에 대한 밀착력을 높일 수 있기 때문이다. 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율은, 1.0×10^{-4}mol/g 이상 혹은 6.0×10^{-4}mol/g 이상이어도

된다.

[0166] 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율은, 50×10^{-4}mol/g 이하인 것이 바람직하고, 30×10^{-4}mol/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 20×10^{-4}mol/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율은, 15×10^{-4}mol/g 이하 혹은 10×10^{-4}mol/g 이하여도 된다.

[0167] 수성 수지 에멀션 중(α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율 R_{EP}[mol/g]는, 다음과 같이 구해진 값이다. 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 농도를 C_S[질량%], 수성 수지 에멀션 (α) 1g당 포함되는 에폭시기의 양을 N_1[mol/g]이라 하면, 에폭시기의 함유율 R_{EP}는 식 (2)와 같이 표시된다. N_1을 구하는 방법은, 실시예에 있어서 후술하는 바와 같다.

[0168] $R_{EP}[mol/g]=N_1/(C_S/100)\cdots(2)$

[0169] [수성 수지 에멀션 (α) 중의 카르복시기의 함유율]

[0170] 수성 수지 에멀션 (α) 중의 카르복시기의 함유율은, 수성 수지 에멀션 (α) 1g 중에 포함되는 카르복시기의 몰수의 비율이다. 수성 수지 에멀션 (α) 1g당 포함되는 카르복시기의 몰수를 구하는 방법은, 후술하는 실시예에 있어서 설명하는 바와 같다.

[0171] [공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 카르복시기의 함유율]

[0172] 본 실시 형태에 있어서는, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 한쪽 또는 양쪽이, 카르복시기를 포함하고 있고, 공중합체 (X)가 카르복시기를 포함하는 것이 바람직하다. 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 카르복시기의 함유율은 0.10×10^{-4}mol/g 이상인 것이 바람직하고, 0.50×10^{-4}mol/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 중합 중 및 중합 후의 수성 수지 에멀션 (α)의 보관 시에, 공중합체 (X)의 응집을 억제할 수 있기 때문이다.

[0173] 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량 중에 있어서의 카르복시기의 함유율은, 10×10^{-4}mol/g 이하인 것이 바람직하고, 5.0×10^{-4}mol/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 3.0×10^{-4}mol/g 이하여도 되고, 2.5×10^{-4}mol/g 이하 혹은 2.0×10^{-4}mol/g 이하여도 된다.

[0174] [수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 카르복시기의 함유율]

[0175] 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 카르복시기의 함유율은, 0.10×10^{-4}mol/g 이상인 것이 바람직하고, 0.50×10^{-4}mol/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.0×10^{-4}mol/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 중합 중 및 중합 후의 수성 수지 에멀션 (α)의 보관 시에, 공중합체 (X)의 응집을 억제할 수 있기 때문이다.

[0176] 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 카르복시기의 함유율은, 10×10^{-4}mol/g 이하인 것이 바람직하고, 5.0×10^{-4}mol/g 이하인 것이 보다 바람직하다. 3.0×10^{-4}mol/g 이하여도 되고, 2.5×10^{-4}mol/g 이하 혹은 2.0×10^{-4}mol/g 이하여도 된다.

[0177] 여기서 상기 카르복시기란, -COOH뿐만 아니라, 수소 이온 이외의 양이온과 -COO-가 결합된 구조도 포함한다. 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 카르복시기의 함유량이란, 하기 식으로 나타내는 바와 같이, 원료 중의 카르복시기의 함유량으로부터, 원료 중의 카르복시기와 반응하는 관능기의, 중합 전후에서의 감소량을 뺀 값으로부터 구해진다. 상기 원료란, 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분을 가리킨다. 또한, 카르복시기와 반응하는 관능기란, 본 발명에 있어서는 에폭시기이며, 히드록시기는 카르복시기와 반응하는 관능기라고는 생각하지 않는다.

[0178] 이하, 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 카르복시기의 함유율 R_{CX}[mol/g]를 구하는 방법을, 상세하게 설명한다. 원료(개시제, 용매, 기타 첨가제 등도 포함함) 중의 카르복시기의 총량을 N_3[mol/g]이라 하고, 원료(개시제, 용매, 기타 첨가제 등도 포함함) 중의 에폭시기의 총량을 N_2[mol/g]라 하고, 수성 수지 에멀션 (α) 1g당

포함되는 에폭시기의 양을 N_1[mol/g]이라 하자. 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 농도를 C_S[질량%]라 하자. 이 때, 카르복시기의 함유율 R_{CX}는 식 (3)과 같이 표시된다. N_1 및 N_2을 구하는 방법은, 실시예에 있어서 후술한다. N_2는 계산에 의해 얻을 수 있다.

[0179] $$R_{CX}[mol/g]=\{N_3-(N_2-N_1)\}/(C_S/100)\cdots(3)$$

[0180] [1-2. 경화제 (β)]

[0181] 경화제 (β)는, 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함한다. 여기서, 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소란, 방향족 폴리아민 (F)가 갖는 아미노기가, 에폭시기에 대하여 친핵 공격하여 결합을 형성한 후에, 질소 원자로부터 탈리될 수 있는 수소 원자를 의미한다.

[0182] 방향족 폴리아민 (F)가 갖는 아미노기는, 비치환된 아미노기(-NH_2(치환기 없음), 1개만 치환기를 갖는 아미노기(-NHR(R은 치환기임))로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 것인 것이 바람직하다.

[0183] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)는 1 분자 중에 벤젠환과 2개 이상의 아미노기를 갖는다. 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)는, 아미노기를 1종류만 갖는 화합물이어도 되고, 2종류 이상 갖는 화합물이어도 된다.

[0184] 경화제 (β)는, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다.

[0185] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서는, 예를 들어 m-크실릴렌디아민(이하, 「MXDA」라고 기재하는 경우가 있다.), 디아미노디페닐메탄, m-페닐렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 이들의 변성물 등을 들 수 있다. 상기 변성물은, MXDA의 아미노기에, 원자 또는 원자단이 결합하는 부가 반응에 의해 얻어진 화합물인 것이 바람직하다.

[0186] 본 실시 형태에 있어서는, 경화제 (β)가 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하기 때문에, 상온 단시간의 양생으로 경화되고, 우수한 초기 내수성 및 금속 재료에 대한 습열 밀착성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 수성 수지 조성물이 된다. 따라서, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물은, 철 등의 금속 제품의 방식 도장에 적합하게 사용할 수 있다.

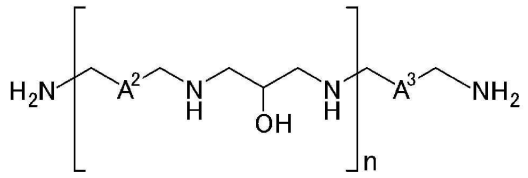
[0187] 이러한 효과를 발휘하는 이유는 분명치는 않지만, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 경화제 (β)는, 수성 수지 에멀션 (α)의 입자 내에 용이하게 침입할 수 있다. 이것에 의해, 경화제 (β)에 의한 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)에 대한 경화 촉진 기능이 현저해져, 수성 수지 조성물이 단시간에 경화되는 것에 의한 것으로 고찰된다.

[0188] 일반적으로, 분자량이 동일 정도인 방향족 화합물과 지방족 화합물을 비교하면, 방향족 화합물쪽이, 소수성이 높다. 경화제 (β)에 포함되는 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)는, 수성 수지 에멀션 (α)보다도 소수성이 높다고 추정된다. 이 때문에, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)는, 수성 수지 조성물 중의 수층에 머물기 어려워, 수성 수지 에멀션 (α)의 입자 내부로 분배되기 쉽다고 고찰된다. 이것에 의해, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)는, 예를 들어 분자량이 동일 정도인 지방족 폴리아민과 비교하여, 수성 수지 에멀션 (α)의 입자 내부에 침입하기 쉬워, 수성 수지 에멀션 (α)가 갖는 에폭시기에 접근하기 쉽다. 그 결과, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 본 실시 형태의 수성 수지 조성물은, 분자량이 동일 정도인 지방족 폴리아민을 포함하는 경우와 비교하여, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)의 경화가 촉진되기 쉬워, 수성 수지 조성물의 경화 속도가 빨라지는 것으로 고찰된다.

[0189] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서는, 수성 수지 조성물의 경화 반응이 보다 진행되기 쉬운 것이 된다는 관점에서, 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 것이 바람직하고, 1 분자 중에 3개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이 효과를 발휘하는 이유는 분명치는 않지만, 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)는 1 분자 중에 1개만 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)와 비교하여, 한층 더 소수성이 높다. 이 때문에, 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)는, 수성 수지 에멀션 (α)의 입자 내부에, 한층 더 침입하기 쉽고, 1 분자 중에 1개만 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)와 비교하여, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)가 갖는 에폭시기에 보다 접근하기 쉽다. 이것에 의해, 경화제 (β)에 의한 폴리에폭시 화합물 (Y)의 경화 촉진 기능이 보다 효과적으로 얻어지고, 수성 수지 조성물의 경화 속도가 빨라지는 것으로 추정된다.

[0190] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서는, 수용성 및 입수 용이성의 관점에서, 1 분자 중에 13개 이하의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 것이 바람직하고, 10개 이하의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

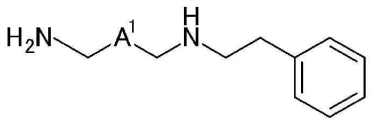
[0191] 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서는, 예를 들어 하기 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물, 하기 일반식 (1-2)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



… (1-1)

[0192]

[0193] (식 (1-1) 중, A^2, A^3은 각각 독립적으로 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다. n은 1 내지 12의 정수를 나타낸다.)



… (1-2)

[0194]

[0195] (식 (1-2) 중, A^1은 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다.)

[0196] 식 (1-1) 중의 A^2, A^3 및 식 (1-2) 중의 A^1은, 모두 1,2-페닐렌기, 1,3-페닐렌기 또는 1,4-페닐렌기를 나타낸다. 식 (1-1) 중의 A^2, A^3 및 식 (1-2) 중의 A^1은, 모두 수성 수지 조성물의 경화 반응이 보다 진행되기 쉬운 것으로 되기 때문에, 1,3-페닐렌기인 것이 바람직하다.

[0197] 식 (1-1)로 표시되는 화합물에 있어서, 반복 단위에 포함되는 A^2(괄호 내에 기재된 A^2)와, 반복 단위에 포함되지 않는 A^3(괄호 밖에 기재된 A^3)은, 동일해도 되고, 달라도 된다. 또한, 식 (1-1)로 표시되는 화합물에 있어서, n이 2 내지 12인 경우, 반복 단위에 포함되는 A^2는, 모두 동일해도 되고, 다른 것이 포함되어 있어도 된다. 식 (1-1)로 표시되는 화합물은, 용이하게 제조할 수 있기 위해서, 화합물 중에 포함되는 A^2, A^3이 모두 동일한 것이 바람직하다.

[0198] 식 (1-1) 중, 괄호 내에 기재된 반복 단위의 수인 n은, 1 내지 12의 정수를 나타낸다. 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서는, 식 (1-1) 중의 반복 단위의 수(n의 수)가 다른 복수종의 화합물을 사용해도 된다. 식 (1-1) 중의 n의 수는, 수성 수지 조성물의 경화 반응이 보다 진행되기 쉬운 것으로 된다는 관점에서, 2 이상인 것이 바람직하다. 또한, 식 (1-1) 중의 n의 수는, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)의 수용성 및 입수 용이성이 양호하기 때문에, 9 이하인 것이 바람직하다.

[0199] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서, 보다 우수한 초기 내수성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 수성 수지 조성물이 되는 관점에서, 일반식 (1-1) 중의 n의 수가 1인 화합물의 함유량은, 10질량% 내지 35질량%인 것이 바람직하고, 15질량% 내지 30질량%인 것이 보다 바람직하고, 18질량% 내지 25질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0200] 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물은, 일반식 (1-2)로 표시되는 화합물과 비교하여, 소수성이 높다. 이 때문에, 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물은, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)가 갖는 에폭시기에, 보다 접근하기 쉽다. 따라서, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)가, 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물을 포함하는 경우, 보다 우수한 초기 내수성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 수성 수지 조성물이 된다.

[0201] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)는, 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물과, MXDA를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 이 경우, 보다 우수한 초기 내수성을 갖는 도막을 형성할 수 있는 수성 수지 조성물이 된다. 그것은, 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물의 소수성이 높은 것에 기인하는 효과와, MXDA의 입체 장애가 작은 것에 기인하는 효과의 상승 효과에 의한 것으로 추정된다. 즉, 상기 상승 효과에 의해, 상기 활성 수소를 갖는 방향

족 폴리아민 (F)가, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기에, 한층 더 접근하기 쉬워져, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 폴리에폭시 화합물 (Y)의 경화가 보다 촉진되고, 수성 수지 조성물의 경화 속도가 빨라지는 것으로 추정된다. 또한, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)가, 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물과, MXDA를 포함하는 경우, 상기 상승 효과에 의해, 수성 수지 조성물의 경화가 촉진되기 때문에, 보다 높은 피막 항복 강도를 갖는 경화물을 형성할 수 있다.

[0202] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)가, 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물과, MXDA를 포함하는 경우, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F) 중의 MXDA의 함유량은, 10질량% 내지 40질량%인 것이 바람직하고, 20질량% 내지 30질량%인 것이 보다 바람직하고, 24질량% 내지 28질량%인 것이 더욱 바람직하다. 또한 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F) 중의 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물은, 60질량% 내지 90질량%인 것이 바람직하고, 70질량% 내지 80질량%인 것이 보다 바람직하고, 72질량% 내지 76질량%인 것이 더욱 바람직하다. 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물과, MXDA를 포함하는 것에 의한 상승 효과가 보다 현저해지기 때문이다.

[0203] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서, 일반식 (1-1) 중의 n의 수가 1인 화합물의 함유량은, 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)의 총량에 대하여, 10질량% 내지 35질량%인 것이 바람직하고, 15질량% 내지 30질량%인 것이 보다 바람직하고, 18질량% 내지 25질량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0204] 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)로서는, 시판되는 것을 사용해도 된다. 1 분자 중에 2개 이상의 벤젠환을 갖는 방향족 폴리아민 (F)를 포함하는 시판품으로서는, 예를 들어 Gaskamine328(상품명, 미쯔비시 가스 가가꾸 가부시키가이샤); Gaskamine240(상품명, 미쯔비시 가스 가가꾸 가부시키가이샤) 등을 들 수 있다. Gaskamine328 및 Gaskamine240은, 모두 MXDA의 변성물과, MXDA를 포함하는 혼합물이다. Gaskamine328은 MXDA의 변성물로서 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물을 포함한다. Gaskamine240은 MXDA의 변성물로서 일반식 (1-2)로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0205] 보다 상세하게는 Gaskamine328은, 에피클로로히드린과 MXDA의 반응물을 포함하는 방향족 폴리아민인 식 (1-1)로 표시되는 화합물과, MXDA를 포함한다. 구체적으로는 Gaskamine328은 식 (1-1)로 표시되는 화합물(식 (1-1) 중의 A^2 및 A^3은 모두 1,3-페닐렌기이다. n은 1 내지 12이다.)을 73.3질량% 포함한다. Gaskamine328에 포함되는 식 (1-1)로 표시되는 화합물 중의 n이 1인 화합물의 함유량은 20.9질량%이다. 또한, Gaskamine328은 MXDA를 26.7질량% 포함한다.

[0206] Gaskamine240은, 스티렌과 MXDA의 반응물을 포함하는 방향족 폴리아민인 식 (1-2)로 표시되는 화합물과, MXDA를 포함한다. 구체적으로는 Gaskamine240은, 식 (1-2)로 나타내지는 화합물(식 (1-2) 중, A^1은 1,3-페닐렌기이다.)을 99질량% 이상 포함한다. 또한, Gaskamine240은 MXDA를 1질량% 미만 포함한다.

[0207] 또한, 수성 수지 조성물 중에 포함되는 경화제 (β)의 각 성분 및 각 성분의 함유량은, 가스 크로마토그래피(GC) 분석, 겔 여과 크로마토그래피(GPC) 분석 등의 크로마토그래프 분석을 사용하여 확인할 수 있다.

[0208] 경화제 (β)에 포함되는 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)의 함유량은, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여, 방향족 폴리아민 (F)에 포함되는 활성 수소가 0.10 당량 이상이며, 0.20 당량 이상인 것이 바람직하고, 0.30 당량 이상인 것이 더욱 바람직하다. 경화 후의 수성 수지 조성물의 가교 밀도가 증가함으로써 초기 내수성 및 피막 항복 강도가 향상됨과 함께, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기의 반응률이 높아짐으로써 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 향상되기 때문이다.

[0209] 경화제 (β)에 포함되는 상기 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)의 함유량은, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여, 방향족 폴리아민 (F)에 포함되는 활성 수소가 1.50 당량 이하이며, 1.3 당량 이하인 것이 바람직하고, 1.2 당량 이하인 것이 보다 바람직하다. 수성 수지 조성물의 과잉의 경화 수축을 억제할 수 있어, 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 경화물을 형성할 수 있기 때문이다.

[0210] [1-3. 경화 촉진제 (γ)]

[0211] 경화 촉진제 (γ)는 수성 수지 조성물의 경화를 촉진시키고, 피막 항복 강도가 높은 피막을 형성하는 기능을 갖는다. 경화 촉진제 (γ)는 에폭시기에 대한 반응성을 갖는 활성 수소를 갖지 않는 제3급 아민을 포함한다. 본 실시 형태에 있어서의 제3급 아민은, $NR^1R^2R^3$(식 중, $R^1R^2R^3$은 치환기이며, 각각 달라도 되고, 2개 이상 동일한 것이 포함되어 있어도 된다. $R^1R^2R^3$은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)으로 나타내지는 화합물이다.

[0212] 경화 촉진제 (γ)는 제3급 지방족 아민, 제3급 지환식 아민, 제3급 헤테로 방향족 아민, 제3급 아민($NR^1R^2R^3$)의 질소 원자에 직접 결합되지 않은 페닐기를 갖는 제3급 방향족 아민으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 것이 바람직하다. 경화 촉진제 (γ)의 친핵성을 높여, 효율적으로 경화 반응을 진행시키기 때문이다.

[0213] 제3급 지방족 아민으로서는, 예를 들어 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리-n-부틸아민, 트리-sec-부틸아민, 트리-n-헥실아민 등을 들 수 있다.

[0214] 제3급 지환식 아민으로서는, 예를 들어 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데카-7-엔 등을 들 수 있다.

[0215] 제3급 헤테로 방향족 아민으로서는, 이미다졸 골격을 갖는 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등을 들 수 있다.

[0216] 제3급 아민($NR^1R^2R^3$)의 질소 원자에 직접 결합되지 않은 페닐기를 갖는 제3급 방향족 아민으로서는, 디메틸벤질아민, 디에틸벤질아민, 트리벤질아민, 2,4,6-트리스디메틸아미노메틸페놀, 2-페닐이미다졸 등을 들 수 있다.

[0217] 이들 경화 촉진제 (γ) 중에서도 특히 하기 (i) 및/또는 (ii)의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0218] (i) 에폭시기에 대한 활성 수소를 갖지 않고, 아미노기의 3개의 치환기에 의해, 2개의 질소 원자끼리가 결합된 포화 환 구조를 갖는 제3급 지환식 아민.

[0219] (ii) 에폭시기에 대한 활성 수소를 갖지 않고, 2개 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로 방향환 구조를 갖는 제3급 헤테로 방향족 아민.

[0220] (i) 제3급 지환식 아민으로서는, 예를 들어 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄(DABCO)을 들 수 있다. (ii) 제3급 헤테로 방향족 아민으로서는, 예를 들어 이미다졸을 들 수 있다.

[0221] 경화 촉진제 (γ)는 1종 또는 2종 이상 조합하여 사용해도 된다.

[0222] 경화 촉진제 (γ)의 함유량은, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여 0.0070mol 이상이며, 0.070mol 이상인 것이 바람직하고, 0.18mol 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.30mol 이상인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 피막이, 높은 피막 항복 강도를 갖는 것으로 되기 때문이다.

[0223] 경화 촉진제 (γ)의 함유량은, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대하여, 1.5mol 이하이며, 1.0mol 이하인 것이 바람직하고, 0.70mol 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.44mol 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.40mol 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.38mol 이하인 것이 특히 바람직하다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물이, 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막으로 되기 때문이다. 또한, 경화 촉진제 (γ)의 함유량이 1.5mol 이하이면, 수성 수지 조성물의 단시간에 겔화를 억제할 수 있음과 함께, 방청성이 양호한 경화물이 얻어진다.

[0224] [1-4. 기타 성분]

[0225] 본 실시 형태에 관한 수성 수지 조성물은 안료를 포함해도 된다. 안료로서는, 예를 들어 산화티타늄, 탈크, 황산바륨, 카본 블랙, 벵갈라, 탄산칼슘, 산화규소, 탈크, 마이카, 카올린, 클레이, 페라이트, 규사 등을 들 수 있다. 안료는 1종류의 화합물만 포함해도 되고, 2종류 이상의 화합물을 포함해도 된다. 안료는, 수성 수지 조성물 중에 0.1 내지 50질량% 포함되는 것이 바람직하고, 1 내지 40질량% 포함되는 것이 보다 바람직하다. 도막의 은폐성을 향상시키기 때문이다.

[0226] 수성 수지 조성물은 충전제, 유기질 또는 무기질의 중공 벌룬, 분산제(예를 들어, 아미노알코올, 폴리카르복실레이트 등), 계면 활성제, 커플링제(예를 들어, 실란 커플링제 등), 탈포제, 방부제(예를 들어, 살생물제, 살곰팡이제, 살진균제, 살조제 및 이들의 조합 등), 유동제, 레벨링제, 중화제(예를 들어, 수산화물, 아민, 암모니아, 탄산염 등) 등의 첨가제를 포함해도 된다.

[0227] 커플링제로서는, 실란 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로서는, 에폭시실란 화합물을 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥시)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0228] 실란 커플링제의 첨가량은, 수성 수지 에멀션 100질량부에 대하여 0.1 내지 5질량부인 것이 바람직하고, 0.3 내지 3질량부인 것이 보다 바람직하다. 경화 후의 수성 수지 조성물의 방청성 및 금속 재료에 대한 밀착성이 향상되기 때문이다.

[0229] <수성 수지 조성물의 제조 방법>

[0230] 본 실시 형태의 수성 수지 조성물은, 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)와, 필요에 따라서 함유되는 기타 성분을 혼합하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물에 포함되는 각 성분을 혼합하는 방법으로서는, 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[0231] 본 실시 형태의 수성 수지 조성물은, 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 포함한다. 이 때문에, 상온 단시간의 양생으로 경화되고, 초기 내수성 그리고 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막이 얻어지게 된다.

[0232] <도막>

[0233] 본 실시 형태의 도막은 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함한다.

[0234] 본 실시 형태의 도막은, 필요에 따라서 본 발명의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 하층에 마련된 하도층, 및/또는 상층에 마련된 상도층 등을 포함하는 도막과, 적층하여 마련되어 있어도 된다.

[0235] <도막의 제조 방법>

[0236] 이어서, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막의 제조 방법에 대해서, 상세하게 설명한다.

[0237] 본 실시 형태의 도막 제조 방법에서는, 먼저 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)와, 필요에 따라서 함유되는 기타 성분을 혼합한다. 이것에 의해, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물을 조제한다(혼합 공정). 이어서, 혼합 공정에 의해 얻어진 수성 수지 조성물을, 피도장면에 도포한다(도포 공정).

[0238] 혼합 공정에서는, 수성 수지 에멀션 (α)와 경화제 (β)와 경화 촉진제 (γ)와 필요에 따라서 함유되는 기타 성분을, 공지된 방법에 의해 혼합하여 교반한다. 이것에 의해, 각 성분이 분산된 수성 수지 조성물이 얻어진다. 혼합 공정에서의 교반은, 예를 들어 로보믹스(프라이믹스 가부시키가이샤제) 등에 의해 행할 수 있다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물에 포함되는 각 성분을 충분히 분산시키기 위해서, 혼합 공정에서의 교반은, 5분 이상 행하는 것이 바람직하다. 또한, 수성 수지 조성물에 포함되는 수지 성분이 경화되는 것을 억제하기 위해서, 교반 시간은 1시간 이내로 하는 것이 바람직하다.

[0239] 도포 공정에서는, 수성 수지 조성물을 피도물의 피도장면에 도포한다. 피도장면을 형성하고 있는 재료로서는, 예를 들어 철 등의 금속 재료를 들 수 있다. 피도장면에는, 프라이머, 하도 등의 표면 처리가 미리 실시되어 있어도 된다.

[0240] 수성 수지 조성물을 도포하는 방법으로서는, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 솔, 롤러 등을 사용하는 방법을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 또한, 도포 공정이 완료되기 전에, 수성 수지 조성물에 포함되는 수지 성분이 경화되는 것을 억제하기 위해서, 도포 공정은, 혼합 공정의 종료 후 1시간 이내에 완료하는 것이 바람직하고, 30분 이내에 완료하는 것이 보다 바람직하다.

[0241] 본 실시 형태의 도막 제조 방법에서는, 도포 공정 후, 피도장면에 도포함으로써 얻어진 도막을 경화시키는 경화 공정을 행하는 것이 바람직하다.

[0242] 경화 공정에서는, 수성 수지 조성물이 도포된 피도물의 피도장면을, 건조시키고 양생함으로써, 수성 수지 조성물에 포함되는 수지 성분을 경화시킨다. 양생하는 시간은 양생하는 분위기의 온도에 따라서 다르다. 예를 들어, 상온(20℃)에서는 5시간 이상인 것이 바람직하고, 40℃에서는 1시간 이상인 것이 바람직하고, 60℃에서는 5분 이상인 것이 바람직하다.

[0243] 본 실시 형태의 도막은 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함한다. 이 때문에, 초기 내수성 그리고 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호하다.

[0244] 또한, 본 실시 형태의 도막 제조 방법에서는, 수성 수지 에멀션 (α)와, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 혼합함으로써 수성 수지 조성물을 조제하고, 이것을 피도장면에 도포한다. 따라서, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 본 실시 형태의 도막을 형성할 수 있다.

[0245] <수성 수지 조성물 세트>

[0246] 이어서, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트에 대해서, 상세하게 설명한다.

[0247] 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트는, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물의 구성 성분이 제1액과 제2액으로 나누어 보존되는 것이다. 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트에 있어서의 제1액은, 수성 수지 에멀션 (α)를 포함한다. 제2액은 경화제 (β)와 경화 촉진제 (γ)를 포함한다.

[0248] 본 실시 형태의 도막은, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트를 사용하여 제조해도 된다. 즉, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트에 있어서의 제1액과 제2액을 혼합함으로써, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물을 조제한다(혼합 공정). 그 후, 상술한 도막의 제조 방법과 마찬가지로 하여, 수성 수지 조성물을 피도장면에 도포한다(도포 공정).

[0249] 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트는, 수성 수지 에멀션 (α)를 포함하는 제1액과, 경화제 (β)와, 경화 촉진제 (γ)를 포함하는 제2액으로 나누어 보존된다. 이 때문에, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트는, 보존 중에 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 수지 성분이 경화제 (β)와 반응하여 경화되는 경우가 없어 보존 안정성이 우수하다. 또한 상기 제1액과 상기 제2액은, 각각 별도의 용기 등에 보관되어 있어도 된다. 상기 용기의 형이나 소재는 임의로 선택할 수 있다. 상기 제1액을 포함하는 용기와, 상기 제2액을 포함하는 용기는, 서로 이격되어 있어도 되고, 혹은 서로 접촉되어 있어도 된다.

[0250] 또한, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물 세트를 사용함으로써, 본 실시 형태의 수성 수지 조성물을 사용한 경우와 마찬가지로, 초기 내수성 그리고 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막이 얻어진다.

[0251] <적용 분야>

[0252] 본 발명의 수성 수지 조성물은 여러 분야에 있어서 유용하다. 본 발명의 수성 수지 조성물은, 특히 철탑, 교량, 선박, 항만 시설 등의 옥외에서 사용되는 금속 제품의 표면에 도포되는 방식 도료로서의 용도에 적합하다.

[0253] 본 발명의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막이 형성되는 물품, 즉 본 발명의 수성 수지 조성물의 피도물이 되는 적용 대상물은, 임의로 선택할 수 있다. 적용 대상물로서는, 구체적으로는, 예를 들어 철탑, 교량, 선박, 항만 시설 등의 옥외에서 사용되는 금속 제품, 각종 가정 용품, 냉장고 등의 가전 제품, 유원지·공원 등에 설치되는 놀이 도구, 스포츠 용품, 건축물(인테리어, 익스테리어 등), 수송 기계·공작 기계를 포함하는 각종 공업 용품 및 그 부품, 자동차의 보디 및 섀시, 철도 차량의 차체 및 바닥 하부 기기, 선박, 해상 컨테이너, 항공기 등을 들 수 있다.

[0254] **실시예**

[0255] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 또한, 하기 실시예가 본 발명의 모두를 제한하는 것은 아니고, 본 기재의 내용을 일탈하지 않는 범위에서 실시한 것은, 모두 본 발명의 기술 범위에 포함된다.

[0256] <1. 수성 수지 에멀션 (α)의 합성>

[0257] (수성 수지 에멀션 (α-1))

[0258] 냉각관, 온도계, 교반기, 적하 깔때기를 갖는 세퍼러블 플라스크에, 이온 교환수 158부를 투입하고, 60℃로 승온시켰다. 세퍼러블 플라스크의 내용물에 질소 가스를 취입하여, 탈산소하였다. 여기에 표 1에 나타내는 양(질량부)의 메틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메타크릴산, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨, 및 이온 교환수 356 질량부를 포함하는 유화물을, 3시간에 걸쳐 적하하였다. 유화물과 동시에, 산화제로서 과황산칼륨 1.2질량부를 이온 교환수 41질량부에 용해시킨 것과, 환원제로서 아황산수소나트륨 0.4질량부를 이온 교환수 21질량부에 용해시킨 것을, 3.3시간에 걸쳐 60℃에서 적하하여 중합하였다. 적하 종료 후, 1.5시간 숙성시켰다. 그 후, 냉각시키고, 염기성 물질로서의 암모니아수 0.8질량부를 첨가하여, 수성 수지 에멀션 (α-1)을 얻었다.

[0259] 수성 수지 에멀션 (α-1)의 합성에 사용한 각 재료의 사용량(질량부)을, 표 1에 나타낸다. 표 1에 나타내는 「이온 교환수」의 수치는, 합성된 수성 수지 에멀션 (α-1) 중에 포함되는 이온 교환수의 함유량을 나타낸다. 또한, 표 1 중에 있어서의 공중합체 (X) 및 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율에 있어서의 괄호 내의 수치는, 공중합체 (X)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량(100%)에 대한 각 재료의 비율(질량%)을 나타낸다.

표 1

수성 수지 에멀션 (α)			α-1	α-2	α-3	α-4	α-5	α-6
공중합체(X)의 함유율 [질량부] () 내의 수치는 (X)와 (Y)의 합계량(100%)에 대한 비율 (질량%)	(메트) 아크릴산 에스테르(A)	메틸메타크릴레이트	190 (48.1)	157 (39.7)	90 (22.8)	190 (48.1)	190 (48.1)	103 (26.1)
		2-에틸헥실 아크릴레이트	141 (35.7)	116 (29.4)	141 (35.7)	141 (35.7)	141 (35.7)	55 (13.9)
	에틸렌성 불포화 카르복실산(B)	메타크릴산	5 (1.3)	4 (1.0)	5 (1.3)	5 (1.3)	5 (1.3)	4 (1.0)
	에틸렌성 불포화 방향족 화합물(C)	스티렌			100 (25.3)			
폴리에폭시 화합물(Y)의 함유율 [질량부] () 내의 수치는 (X)와 (Y)의 합계량(100%)에 대한 비율 (질량%)		수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시	59 (14.9)	118 (29.9)	59 (14.9)			233 (59.0)
		비스페놀 A형 에폭시				59 (14.9)		
		1,6-헥산디올 디글리시딜에테르					59 (14.9)	
수성 매체(Z)[질량부]		이온 교환수	576	576	576	576	576	576
유화제[질량부]		도데실벤젠 술폰산나트륨	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
산화제[질량부]		과황산칼륨	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
환원제[질량부]		아황산수소나트륨	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
염기성 물질[질량부]		암모니아수(25질량%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

[0260]

[0261] 표 1에 나타내는 폴리에폭시 화합물 (Y)로서는, 하기의 것을 사용하였다.

[0262] 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시(에폭시 당량 215g/mol; 교에이 가가쿠 가부시키가이샤제; 에폴라이트 4000)

[0263] 비스페놀 A형 에폭시(에폭시 당량 190g/mol; 미쓰비시 케미컬 가부시키가이샤제; JER828)

[0264] 1,6-헥산디올디글리시딜에테르(에폭시 당량 160g/mol; 교에이 가가쿠 가부시키가이샤제; 에폴라이트 1600)

[0265] (수성 수지 에멀션 (α-2) 내지 (α-6))

[0266] 표 1에 나타내는 각 재료를 표 1에 나타내는 사용량(질량부)로 사용한 것 이외에는, 수성 수지 에멀션 (α-1)과 마찬가지로 하여, 수성 수지 에멀션 (α-2) 내지 (α-6)을 합성하였다. 또한, 수성 수지 에멀션 (α-2) 내지 (α-6)에 있어서도, 표 1에 나타내는 「이온 교환수」의 수치는, 합성된 수성 수지 에멀션 (α-1)과 마찬가지로, 합성된 수성 수지 에멀션 (α-2) 내지 (α-6) 중에 포함되는 이온 교환수의 함유량을 나타낸다.

[0267] <2. 수성 수지 에멀션 (α)의 평가>

[0268] 수성 수지 에멀션 (α-1) 내지 (α-6)에 대해서, 각각 이하의 항목의 평가를 행하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율이 과잉인 수성 수지 에멀션 (α-6)에 대해서는, 합성 중에 응집되었기 때문에, 평가하지 않았다. 이하의 설명에 있어서, 수성 수지 에멀션 (α-1) 내지 (α-6)을 총칭하는 경우, 수성 수지 에멀션 (α)라고 기재하는 경우가 있다.

[0269] <2-1. 불휘발분 농도>

[0270] 직경 5㎝의 알루미늄 접시에, 수성 수지 에멀션 (α)를 1g 칭량하여, 대기압, 건조기 내에서 공기를 순환시키면서 105℃에서 1시간 건조시켰다. 건조 후에 얻어진 잔분의 질량을 측정하고, 건조 전의 수성 수지 에멀션 (α)의 질량에 대한, 건조 후의 질량 비율(질량%)을 구하였다.

[0271] <2-2. 에폭시기의 잔존율>

[0272] 수성 수지 에멀션 (α)의 에폭시기의 잔존율은, 합성 후의 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기의 양 N_1[mol/g]의, 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분(원료, 개시제, 용매, 기타 첨가제 등도 포함함)에 포함되는 에폭시기의 총량 N_2[mol/g]에 대한 비율이다.

[0273] 합성 후의 수성 수지 에멀션 (α)의 에폭시기의 양 N_1[mol/g]의 측정은, 이하에 나타내는 방법에 의해 행하였다. 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분(원료)에 포함되는 에폭시기의 총량에 대하여, 과잉의 염화수소를 첨가하여 에폭시기와 반응시켰다. 이어서, 미반응된 염화수소를 수산화칼륨으로 적정함으로써, 남은 염화수소의 양을 확인하였다. 이 때 수성 수지 에멀션 (α) 중에 포함되는 카르복실산을 비롯한 산성 성분과의 반응에 의해, 수산화칼륨이 소비된다. 이 때문에, 미리 염화수소를 사용하지 않은 공측정에 의해 산성 성분의 양을 적정하고, 본 측정의 결과를 보정하였다. 구체적인 측정 수순은 이하의 (i) 내지 (ii)와 같다.

[0274] (i) 공측정(산성 성분량의 확인)

[0275] 수성 수지 에멀션 (α)를 W_1[g](본 실시예 및 비교예에서는 5g)의 양으로, 100mL 삼각 플라스크에 측량하여 취하고, 테트라히드로푸란(THF) 25g을 첨가하여 자기 교반 막대로 교반하여, 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 지시약으로서 0.1질량%의 크레졸 레드 수용액을 0.15mL 첨가하였다. 0.1M의 수산화칼륨/에탄올 용액으로, 상기 용액을 교반하면서 적정하였다. 수산화칼륨/에탄올 용액의 적하 후, 자색이 30초간 지속되는 점을 당량점으로 하였다. 여기서 적정에 사용한 수산화칼륨/에탄올 용액의 양을 V_{KOH1}[mL]이라 하자.

[0276] (ii) 본 측정

[0277] 수성 수지 에멀션 (α)를 W_2[g](본 실시예 및 비교예에서는 5g)의 양으로, 100mL 삼각 플라스크에 측량하여 취하고, THF 25g을 첨가하여 자기 교반 막대로 교반하며 용해시켰다. 이것에 0.2M의 염화수소/디옥산 용액을 첨가하고, 1시간 교반하여 균일한 용액으로 하였다. 여기에서 가해진 염화수소/디옥산 용액의 양을 V_{HCl}[mL](본 실시예 및 비교예에서는 25mL)이라 하자. 이 용액에 지시약으로서 0.1질량%의 크레졸 레드 수용액을 0.15mL 첨가하였다. 0.1M의 수산화칼륨/에탄올 용액으로, 용액을 교반하면서 적정하였다. 수산화칼륨/에탄올 용액의 적하 후, 자색이 30초간 지속되는 점을 당량점으로 하였다. 여기서 적정에 사용한 수산화칼륨/에탄올 용액의 양을 V_{KOH2}[mL]라 하자.

[0278] (i) 및 (ii)에서 얻어진 각각의 수치로부터, 수성 수지 에멀션 (α) 1g당의 에폭시기의 양 N_1[mol/g]을, 이하의 식 (4)에 의해 산출하였다.

[0279] $$N_1=(0.2\times V_{HCl}/1000-0.1\times V_{KOH2}/1000)/W_2+(0.1\times V_{KOH1}/1000)/W_1\cdots(4)$$

[0280] 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분(원료)에 포함되는 에폭시기의 총량 N_2[mol/g]은, 각 성분의 질량 m_i[질량부](i=1, 2, 3, ···)와, 에폭시 당량 EP_i[g/mol]로부터, 이하의 식 (5)에 의해 구해진다. 여기서 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분이란, 표 1에 수성 수지 에멀션 (α)의 원료로서 기재되어 있는 모든 성분을 의미한다.

[0281] $$N_2=\Sigma(m_i/EP_i)/\Sigma m_i\cdots(5)$$

[0282] 또한, 메틸메타크릴레이트, 이온 교환수 등의 에폭시기를 포함하지 않는 화합물에 대해서는, $1/EP_i=0$이 된다.

[0283] 이렇게 구해진 에폭시기의 양으로부터, 수성 수지 에멀션 (α)의 에폭시기의 잔존율은, $100\times N_1/N_2$[mol%]로 표시된다.

[0284] <2-3. 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율, 성분 (X)+(Y) 중의 에폭시기의 함유율>

[0285] 상기 방법으로 구한, 불휘발분 농도 C_S[질량%], 수성 수지 에멀션 (α) 중의 에폭시기 함유량 N_1, 원료 중의 에폭시기의 총량 N_2로부터, 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 에폭시기의 함유율 R_{EP}[mol/g]를, 상기에서 설명한 식 (2)에 기초하여 구하였다.

[0286] $$R_{EP}=N_1/(C_S/100)\cdots(2)$$

[0287] 또한, 상기 방법으로 구한 수성 수지 에멀션 (α) 중의 에폭시기 함유량 N_1과, 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 전성분(원료)의 합계 질량 α[g], 공중합체 (X)에 사용한 원료의 질량 X[g], 폴리에폭시 화합물 (Y)에 사용한 원료의 질량 Y[g]를 사용하여, 이하의 식에 기초하여 성분 (X)+(Y) 중의 에폭시기의 함유율 R_{EP}[mol/g]를 산출하였다.

[0288] (X)+(Y) 중의 $R_{EP}=N_1/\{(X+Y)/\alpha\}$

[0289] <2-4. 불휘발분 중의 카르복시기의 함유율, 성분 (X)+(Y) 중의 카르복시기의 함유율>

[0290] 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분(원료)에 포함되는 카르복시기의 총량 N_3[mol/g]은, 각 성분의 질량 m_i[질량부](i=1, 2, 3, ・・・)와, 카르복시 당량 CX_i[g/mol]로부터, 이하의 식 (6)에 의해 구해진다. 여기서 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분이란, 표 1에 수성 수지 에멀션 (α)의 원료로서 기재되어 있는 모든 성분을 의미한다.

[0291] $N_3=\Sigma(m_i/CX_i)/\Sigma m_i \cdots(6)$

[0292] 여기에서 구한 N_3으로부터, 수성 수지 에멀션 (α)의 불휘발분 중의 카르복시기의 함유율 R_{CX}[mol/g]를, 상기에서 설명한 식 (3)에 기초하여 구하였다.

[0293] $R_{CX}=\{N_3-(N_2-N_1)\}/(C_S/100) \cdots(3)$

[0294] 또한, 상기 방법으로 구한 수성 수지 에멀션 (α) 중의 에폭시기 함유량 N_1, 원료 중의 에폭시기의 총량 N_2, 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 성분(원료)에 포함되는 카르복시기의 총량 N_3과, 수성 수지 에멀션 (α)의 합성에 사용한 전성분(원료)의 합계 질량 α[g], 공중합체 (X)에 사용한 원료의 질량 X[g], 폴리에폭시 화합물 (Y)에 사용한 원료의 질량 Y[g]를 사용하여, 이하의 식에 기초하여 성분 (X)+(Y) 중의 카르복시기의 함유율 R_{CX}[mol/g]를 산출하였다.

[0295] (X)+(Y) 중의 $R_{CX}=\{N_3-(N_2-N_1)\}/\{(X+Y)/\alpha\}$

[0296] <2-5. pH>

[0297] pH 미터(도아 디케이케이 가부시키가이샤제 유리 전극식 수소 이온 농도 지시계 HM-30G)를 사용하여, 23℃에서의 pH를 측정하였다.

[0298] <2-6. 점도>

[0299] 수성 수지 에멀션 (α)의 점도를 이하의 조건 및 장치로 측정하였다.

[0300] 온도: 23℃

[0301] 측정 기기: B형 점도계

[0302] 로터: No.1

[0303] 회전수: 60rpm

[0304] <2-7. 유리 전이점>

[0305] 공중합체 (X)의 유리 전이점 Tg는, 상기 식 (1)에 의해 산출한 값이다.

[0306] <2-8. 분산성>

[0307] 합성 직후의 수성 수지 에멀션 (α)의 상태를 눈으로 보아 관찰하고, 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0308] ○(가능): 응집, 침전, 분리 및 겔화 모두 보이지 않았다.

[0309] ×(불가): 응집, 침전, 분리 및 겔화 중 적어도 어느 것이 보였다.

[0310] <2-9. 고온 안정성>

[0311] 다음과 같이 수성 수지 에멀션 (α)의 고온 안정성을 평가하였다. 먼저, 70ml의 유리병에 수성 수지 에멀션

(α)를 투입하여 마개로 밀봉하고, 60℃에서 7일간 정치하였다. 그 후, 유리병 중의 수성 수지 에멀션 (α)의 상태를 눈으로 보아 관찰하고, 하기 기준에 의해 평가하였다.

[0312] ○(가능): 응집, 증점, 침전, 분리 및 겔화 모두 보이지 않았다.

[0313] ×(불가): 응집, 증점, 침전, 분리 및 겔화 중 적어도 어느 것이 보였다.

표 2

[0314]

수성 수지 에멀션 (α)	α-1	α-2	α-3	α-4	α-5	α-6
에폭시기의 잔존율 [mol%]	100	100	100	100	100	-
수성 수지 에멀션 (α) 중의 에폭시기 함유율 [$\times 10^{-4}$mol/g]	2.8	5.6	2.8	3.2	3.8	-
불휘발분 중의 에폭시기의 함유율 [$\times 10^{-4}$mol/g]	7.0	14	7.0	8.0	9.5	-
불휘발분 중의 카르복시기의 함유율 [$\times 10^{-4}$mol/g]	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	-
성분 (X)+(Y) 중의 에폭시기의 함유율 [$\times 10^{-4}$mol/g]	6.9	14	6.9	7.9	9.3	-
성분 (X)+(Y) 중의 카르복시기의 함유율 [$\times 10^{-4}$mol/g]	1.5	1.2	1.5	1.5	1.5	-
pH	8.2	8.3	8.1	8.2	8.2	-
불휘발분 농도[질량%]	39.8	39.7	39.9	39.8	39.8	-
점도 [mPa·s]	10	12	11	10	12	-
유리 전이점 [℃]	5	5	5	5	5	20
분산성	○	○	○	○	○	×
고온 안정성	○	○	○	○	○	-

[0315] <2-10. 평가 결과>

[0316] 표 2에 나타내는 바와 같이, 수성 수지 에멀션 (α-1) 내지 (α-5)는 모두 분산성 및 고온 안정성이 양호하였다. 이에 비해, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 함유율이 과잉인 수성 수지 에멀션 (α-6)은 분산성이 불충분하였다.

[0317] 이러한 점에서, 공중합체 (X)에 사용한 원료(모노머)와 폴리에폭시 화합물 (Y)의 합계량에 대한, (메트)아크릴산에스테르 (A)의 첨가량이 20 내지 98질량%이며, 에틸렌성 불포화 카르복실산 (B)의 첨가량이 0.1 내지 10질량%이며, 폴리에폭시 화합물 (Y)의 첨가량이 1 내지 40질량%인 수성 수지 에멀션 (α)는, 분산성 및 고온 안정성이 우수한 것을 알았다.

[0318] <3. 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 15(수성 수지 조성물의 제작)>

[0319] 표 3 내지 표 5에 나타내지는 수성 수지 에멀션 (α) 100질량부(불휘발분 40질량%의 것)에, 이온 교환수 60질량부와, 표 3 내지 표 5에 나타내지는 경화제 (β)와 경화 촉진제 (γ)를, 표 3 내지 표 5에 나타내지는 양(질량부)으로 첨가하여 10분간 교반하고, 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 15의 수성 수지 조성물을 제작하였다.

[0320] 표 3 내지 표 5에 있어서, 각 경화제 (β)에 있어서의 「에폭시기에 대한 활성 수소 당량」은, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당량에 대한, 경화제 (β)에 포함되는 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민 (F)에 포함되는 활성 수소의 당량을 나타내는 수치이다.

[0321] 경화 촉진제 (γ)에 있어서의 「에폭시기에 대한 mol수」는, 수성 수지 에멀션 (α)에 포함되는 에폭시기 1 당

량에 대한, 경화 촉진제 (γ)의 mol수를 나타내는 수치이다.

[0322] 표 3에 있어서, 「MXDA의 함유량[질량%]」이란, 경화제 (β)에 포함되는 활성 수소를 갖는 방향족 폴리아민(F) 중의 MXDA의 함유량을 나타내는 수치이다.

[0323] 표 3 내지 표 5에 나타내는, 방향족 폴리아민 (F)로서는, Gaskamine328(미쯔비시 가스 가가꾸 가부시키가이샤) 또는 m-크실릴렌디아민(MXDA)(미쯔비시 가스 가가꾸 가부시키가이샤)을 사용하였다.

[0324] MXDA에 포함되는 활성 수소의 당량은, 34g/mol이다.

[0325] Gaskamine328에 포함되는 활성 수소의 당량은, 55g/mol이다. Gaskamine328은 MXDA의 변성물과, MXDA를 포함하는 혼합물이다. Gaskamine328은 MXDA의 변성물인 일반식 (1-1)로 표시되는 화합물을 73.3질량% 포함한다. Gaskamine328은 MXDA를 26.7질량% 포함한다.

[0326] 표 3 내지 표 5에 나타내는, 지방족 폴리아민으로서는, EH-8051(상품명; 아데카 하드너 EH-8051, 가부시키가이샤 ADEKA사제) 또는 ED-600(상품명; JEFFAMINE ED-600, 헌츠맨 재팬 가부시키가이샤제)을 사용하였다.

[0327] 아데카 하드너 EH-8051에 포함되는 활성 수소의 당량은, 180g/mol이다.

[0328] JEFFAMINE ED-600에 포함되는 활성 수소의 당량은, 132g/mol이다.

표 3

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10
수성 수지 에멀션 (a)		α-1	α-1	α-1	α-2	α-2	α-3	α-4	α-5	α-1	
[질량부]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
이온 교환수[질량부]		60	60	60	60	60	60	60	60	60	
경화제 (β)	방향족 폴리아민 Gaskamine328[질량부]	0.46	1.08	1.54	0.93	2.16	3.09	1.08	1.22	1.45	
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량	0.30	0.70	1.00	0.30	0.70	1.00	0.70	0.70	0.70	
	방향족 폴리아민 MXDA[질량부]										0.90
	MXDA의 함유량 [질량%]	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	100
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량										0.70
	지방족 폴리아민 EH-8051[질량부]										
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량										
	지방족 폴리아민 ED-600[질량부]										
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량										
경화 촉진제 (γ)	이미다졸 [질량부]	0.23	0.23	0.23	0.46	0.46	0.46	0.23	0.26	0.31	0.31
	에폭시기에 대한 mol수	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
피막 항복 강도[N/mm^2]		16.1	17.0	17.5	17.1	24.8	28.9	14.7	17.7	12.9	16.0
초기 내수성	팽창[면적%]	30	20	15	5	0	0	20	10	30	30
	녹[면적%]	10	10	5	0	0	0	5	5	15	15
습열 밀착성		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

[0329]

표 4

[0330]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
수성 수지 에멀션 (α)		α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1	α-1
[질량부]		100	100	100	100	100	100	100
이온 교환수[질량부]		60	60	60	60	60	60	60
경화제 (β)	방향족 폴리아민 Gaskamine328[질량부]							3.09
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량							2.00
	지방족 폴리아민 EH-8051[질량부]	1.51	3.53	5.05				
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량	0.30	0.70	1.00				
	지방족 폴리아민 ED-600[질량부]				1.11	2.59	3.70	
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량				0.30	0.70	1.00	
경화 촉진제 (γ)	이미다졸 [질량부]	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	에폭시기에 대한 mol수	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
피막 항복 강도 [N/mm^2]		14.5	15.2	15.9	12.9	13.6	14.1	17.9
초기 내수성	팽창[면적%]	80	60	50	95	95	80	20
	녹[면적%]	30	20	20	50	40	30	5
습열 밀착성		0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	84/100

표 5

		비교예8	비교예9	비교예10	비교예11	비교예12	비교예13	비교예14	비교예15
수성 수지 에멀션 (α)		α-2	α-2	α-2	α-2	α-3	α-4	α-5	α-1
[질량부]		100	100	100	100	100	100	100	100
이온 교환수[질량부]		60	60	60	60	60	60	60	60
경화제 (β)	방향족 폴리아민 Gaskamine328[질량부]				3.09				0.46
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량				2.00				0.30
	지방족 폴리아민 EH-8051[질량부]	3.03	7.07	10.10		2.12	2.40	2.85	
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량	0.30	0.70	1.00		0.70	0.70	0.70	
	지방족 폴리아민 ED-600[질량부]								
	에폭시기에 대한 활성 수소 당량								
경화 촉진제 (γ)	이미다졸 [질량부]	0.46	0.46	0.46	0.46	0.23	0.26	0.31	5.13
	에폭시기에 대한 mol수	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	2.00
피막 항복 강도 [N/mm^2]		12.5	20.4	25.4	28.2	12.4	15.4	10.2	17.2
초기 내수성	팽창[면적%]	30	20	10	0	80	30	95.0	40.0
	녹[면적%]	20	10	5	0	20	20	40.0	20.0
습열 밀착성		0/100	0/100	8/100	88/100	0/100	0/100	0/100	80/100

[0331]

[0332] <4. 도막 및 피막의 평가>

[0333] 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 15의 수성 수지 조성물을 각각 사용하여, 이하에 나타내는 방법에 의해 도막 및 피막을 형성하고, 이하의 항목에 대하여 평가하였다. 그 결과를 표 3 내지 표 5 나타낸다. 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 15의 도막 및 피막은, 수성 수지 조성물을 조제하고 나서 1시간 이내에, 수성 수지 조성물을 피도장면에 도포하여(혼합 공정의 종료 후 1시간 이내에 도포 완료) 형성하였다.

[0334] <4-1. 피막 항복 강도의 측정 방법>

[0335] 수성 수지 조성물을, 수평으로 둔 세로 90㎜, 가로 190㎜의 직사각형의 폴리에틸렌 필름을 포함하는 평판 상의 전체에 골고루 퍼지도록, 유연함으로써 도포하였다. 이것을 23℃에서 72시간 건조시킨 후, 50℃에서 24시간 양생함으로써, 두께 약 300㎛의 도막을 제작하였다. 얻어진 도막을 평판으로부터 박리하였다. 도막을 평판으로부터 박리함으로써 얻어진 피막을 폭 10㎜, 길이 30㎜의 직사각형으로 잘라내어, 시험편으로 하였다.

[0336] 이 시험편의 길이 방향을 인장 방향으로 하여 이하의 시험을 행하였다. 시험편의 두께는 가부시키가이샤 미츠토요제 퀵 마이크로(등록 상표) MDQ-MX를 사용하여 측정하였다. 측정은 각 시험편에 대하여 3군데씩 행하고, 3군데의 측정 결과의 평균값을 시험편의 두께 t[㎜]로 하였다. 시험편의 두께는 약 300㎛였다.

[0337] 피막 항복 강도의 시험은 오토그래프 AG-X(시마즈 세이사쿠쇼제)을 사용하여 이하에 나타내는 방법에 의해 행하

였다. 척간 거리를 10㎜로 하고, 시험편의 길이 방향의 양측을 척으로 파지하였다. 온도 23℃, 상대 습도(RH) 50%의 분위기 하에서, 100㎜/min의 속도로 시험편을 인장하였다.

[0338] 척간 거리를 L[㎜], 시험편의 길이의 변화(시험 중의 척간의 거리와, 시험 전의 척간의 거리의 차)를 ΔL[㎜]이라 하면, 변형 S는 100×ΔL/L[%]로 산출된다. 또한, 시험편에 걸린 하중(측정된 하중)을 F[N]로 하고, 시험편의 파단에 이르기까지의 하중의 최댓값을 F_{max}[N]라 하고, 시험 개시부터 최초에 이하의 조건을 만족시킨 점을 항복점 Y(S_y, F_y)라 하자.

[0339] (항복점의 조건)

[0340] 변형 S가 2% 이상($S_y \geq 2\%$)이다.

[0341] 변형 S의 증가에 수반하는 하중 F의 변화량이, 증가로부터 감소로 변한다.

[0342] $F=F_y-0.01F_{max}$가 될 때까지의 동안, $dF/dS<0$이 계속된다.

[0343] $S \leq S_y+0.05\%$에 있어서, $F>F_y$가 되는 점이 존재하지 않는다.

[0344] 항복점 Y에 있어서 시험편에 걸리는 응력 σ_y인 피막 항복 강도는, 이하에 나타내는 식에 의해 산출된다.

[0345] $\sigma_y[N/mm^2]=F_y/(W\times t)$

[0346] (식 중의 W는 시험편의 폭[㎜]이며, t는 시험편의 두께[㎜]이다.)

[0347] <4-2. 초기 내수성>

[0348] 냉간 압연 강판(두께 800㎛)의 표면에 수성 수지 조성물을, 단위 면적당 중량이 50g/m^2가 되도록 솔을 사용하여 도포하고, 23℃에서 1일간(24시간) 건조시켰다. 이것에 의해, 표면에 도막을 갖는 세로 70㎜, 가로 150㎜의 직사각형의 시험편을 형성하였다. 시험편의 도막 두께는 약 100㎛였다.

[0349] 이렇게 제작한 시험편을, 이온 교환수에 침지시켜 밀폐하고, 23℃에서 7일간 보관하였다. 그 후, 시험편을 이온 교환수로부터 취출하였다.

[0350] 취출한 시험편에 대해서, 이하에 나타내는 방법에 의해, 시험 영역 중의 녹이 발생한 면적 「면적%」와, 시험 영역 중의 팽창이 발생한 면적 「면적%」를 측정하였다. 시험 영역은, 시험편의 도막에 있어서의 세로 45㎜, 가로 125㎜의 직사각형의 영역으로 하였다.

[0351] 시험편의 외관을 눈으로 봐서 관찰하고, 보관에 의해 도막 표면이 갈색 또는 흑색 등으로 변색된 영역을 녹이 발생한 영역으로 하였다. 시험 영역 내의 녹이 발생한 각 영역에 대해서, 각각 정규를 사용하여 치수를 측정하고, 시험 영역 내에 있어서의 녹이 발생한 영역의 합계 면적을 산출하였다. 그 결과를 사용하여, 시험 영역의 면적에 대한 녹이 발생한 면적(%)의 비율을 구하였다.

[0352] 시험편의 외관을 눈으로 봐서 관찰함과 함께 지촉에 의해 평가하여, 보관에 의해 도막 표면에 팽창이 발생한 영역의 유무를 조사하였다. 그 결과, 팽창이 발생한 영역은, 모두 평면 형상이 대략 원형이었다. 이 때문에, 팽창이 발생한 각 영역에 대해서, 평면 형상이 진원이라고 간주하여, 팽창이 발생한 영역의 윤곽선간을 연결하는 최대 직선 거리를 정규로 측정하고, 그 결과를 직경으로 하였다. 그리고, 팽창이 발생한 각 영역의 직경을 사용하여, 시험 영역 내에 있어서의 팽창이 발생한 영역의 합계 면적을 산출하고, 시험 영역의 면적에 대한 팽창이 발생한 면적(%)의 비율을 구하였다.

[0353] <4-3. 금속 재료에 대한 도막의 습열 밀착성>

[0354] 냉간 압연 강판(두께 800㎛)의 표면에 수성 수지 조성물을, 단위 면적당 중량이 50g/m^2가 되도록 솔을 사용하여 도포하고, 23℃에서 7일간 건조시켰다. 이것에 의해, 표면에 도막을 갖는 세로 70㎜, 가로 150㎜의 직사각형의 시험편을 형성하였다. 시험 영역은, 시험편의 도막에 있어서의 세로 45㎜, 가로 125㎜의 직사각형의 영역으로 하였다. 시험편의 도막 두께는 약 100㎛였다.

[0355] 이렇게 제작한 시험편을, 40℃, 상대 습도(RH) 98%의 항온조 중에서 3일간 보관하였다. 그 후, JIS K-5400(1990) 「8.5.2항 바둑판 눈 테이프법」에 준하여, 시험편의 시험 영역에 형성되어 있는 도막을

관통하도록, 커터로 1㎜ 간격의 바둑판 눈 절입(100칸)을 형성하고, 셀로판테이프(등록 상표)를 접합시켰다. 접합시키고 나서 1시간 후에, 셀로판테이프(등록 상표)를 박리하여, 도막이 강판으로부터 박리되지 않고 남은 칸의 수를 세었다. 그리고, 박리되지 않고 남은 칸의 수에 의해, 금속 재료에 대한 도막의 습열 밀착성을 평가하였다.

[0356] <4-4. 평가 결과>

[0357] 표 3에 나타내는 바와 같이, 수성 수지 에멀션 (α-1) 내지 (α-5)와, 방향족 폴리아민인 경화제 (β)를 포함하는 실시예 1 내지 10의 수지 조성물의 경화물을 포함하는 피막은, 모두 피막 항복 강도가 10[N/㎟] 이상이며, 피막 항복 강도가 높은 것이었다.

[0358] 또한, 상온 단시간(23℃에서 1일간(24시간))의 양생으로 경화된 실시예 1 내지 10의 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막은, 모두 초기 내수성의 평가에 있어서의 팽창이 발생한 면적이 30% 이하이며, 또한 녹이 발생한 면적이 15% 이하이며, 초기 내수성이 양호하였다.

[0359] 또한, 상온의 양생으로 경화된 실시예 1 내지 10의 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막은, 모두 금속 재료에 대한 습열 밀착성의 결과가 100/100이며, 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호하였다.

[0360] 또한, 표 4 및 표 5에 나타내는 바와 같이, 비교예 1 내지 15의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 피막은, 모두 피막 항복 강도가 10[N/㎟] 이상이며, 피막 항복 강도가 높은 것이었다.

[0361] 그러나, 경화제 (β)로서 지방족 폴리아민을 사용한 비교예 1 내지 6, 8 내지 10, 12 내지 14, 방향족 폴리아민인 경화제 (β)를 1.5 당량 이상 포함하는 비교예 7, 11, 경화 촉진제 (γ)를 에폭시기 1 당량에 대하여 1.5mol 이상 포함하는 비교예 15의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막은, 모두 실시예 1 내지 10의 수성 수지 조성물의 경화물을 포함하는 도막과 비교하여, 금속 재료에 대한 습열 밀착성의 결과가 떨어지는 것이었다.

산업상 이용가능성

[0362] 본 발명에 따르면, 상온 단시간의 양생으로 경화되어 초기 내수성이 우수한 도막을 형성할 수 있고, 또한 금속 재료에 대한 습열 밀착성이 양호한 도막이 얻어지는 수성 수지 조성물 및 수성 수지 조성물 세트를 제공할 수 있다.