

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <i>C08L 83/04</i> (2006.01)	(45) 공고일자 2006년09월29일 (11) 등록번호 10-0630433 (24) 등록일자 2006년09월25일
(21) 출원번호 10-1999-7000901 (22) 출원일자 1999년02월02일 번역문 제출일자 1999년02월02일 (86) 국제출원번호 PCT/JP1998/002419 국제출원일자 1998년06월02일	(65) 공개번호 10-2000-0068039 (43) 공개일자 2000년11월25일 (87) 국제공개번호 WO 1998/55548 국제공개일자 1998년12월10일
(81) 지정국 국내특허 : 독일, 대한민국, 미국,	
(30) 우선권주장 97-143841 98-14706	1997년06월02일 일본(JP) 1998년01월28일 일본(JP)
(73) 특허권자 다이닛쁜 잉크 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드 일본국 도쿄도 이타바시구 사카시타 3쵸메 35반 58고	
(72) 발명자 구도신이치 일본국오사카후이즈미오츠시죠난쵸4-17-107	
	기노시타히로시 일본국오사카후도요나카시 데라우치1-4-28-102
	오오카마사타카 일본국나라켄나라시도미가오카6-11-4
(74) 대리인 한양특허법인	
심사관 : 홍성란	

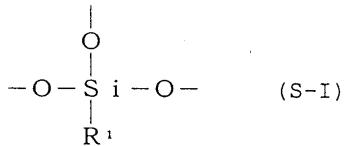
---

**(54) 수성 수지의 제조방법, 수성 경화성 수지 조성물, 수성 도료 및 그 도막형성방법**

---

**요약**

총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자, 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기와 가수분해성기 또는 히드록시기 1개가 함께 결합된 규소 원자 및 트리오가노실록시기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1개 이상의 규소 원자를 갖는 폴리실록산 세그먼트(A)와, 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기로 된 그룹 중에서 선택된 1 종 이상의 친수성기를 갖는 중합체 세그먼트(B)로 구성되는 복합 수지(C)와, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 가지며, 하기 구조식(S-I )



(상기식에서, R<sup>1</sup>은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)으로 나타낸 구조를 필수 구조 단위로 갖는 폴리실록산(D)을 혼합하고, 필요에 따라 그 일부분을 축합시켜, 생성된 혼합물 또는 일부분이 축합된 생성물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시켜서 얻은 수성 수지는 우수한 보존 안정성과 우수한 실온 경화성을 갖는다. 상기 수성 수지를 필수성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물은 내산성우성, 옥외 노출시의 광택 보유성 등의 내구성이 우수하고, 옥외 노출시의 내오염성이 우수한 경화물을 제공한다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 신규하고 유용한 수성 수지의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 얻어진 수성 수지를 필수성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물, 상기 수성 경화성 수지 조성물을 필수성분으로 함유하는 수성 도료, 및 상기 수성 도료를 사용한 도막 형성방법에 관한 것이다.

구체적으로는, 본 발명은 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기로 구성된 그룹 중에서 선택된 1 종 이상의 친수성기를 갖는 특정 중합체 세그먼트 및 규소 원자를 갖는 특정 폴리실록산 세그먼트로 구성된 복합 수지와 특정 폴리실록산을 혼합하는 단계, 필요에 따라 복합 수지와 폴리실록산의 일부분 이상을 축합시키는 단계, 생성된 혼합물 또는 일부분 이상이 축합된 생성물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법 및 상기 제조방법에 의해 얻어진 수성 수지를 필수성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

더욱 구체적으로는, 광택 보유성 및 내산성우성(acid rain resistance)으로 대표되는 내구성, 내용매성, 내약품성 및 내수성 등의 각종 특성이 우수하고, 옥외 노출시의 내오염성이 매우 우수한 경화물로 형성될 수 있으며, 실온 경화성 및 보존 안정성이 우수한 폴리실록산 함유률이 높은 수성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 얻어진 수성 수지를 필수성분으로 함유하고, 특히 경화성이 우수한 수성 경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상술한 내구성 등의 각종 특성이 우수하고 옥외 노출시의 내오염성이 매우 우수한 도막이 형성될 수 있는 신규하고 실용성이 높은 도막 형성방법에 관한 것이다.

이러한 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물은 건축 외장용, 건재용, 차량용 및 고중량 저항용 도료, 섬유처리제, 접착제, 및 시일링제 등의 각종 용도에 유효하게 이용될 수 있다.

또한, 본 발명의 도막 형성방법은 각종 구조물, 건재, 자동차 등의 각종 피도물의 톱 도료의 형성방법으로서 유용하다.

### 배경기술

도료용 수성 경화성 수지 조성물로는 수성 수지와, 에폭시 수지, 이소시아네이트 수지 및 아미노 수지 등의 각종 경화제 중 하나로 된 수성 경화성 수지 조성물이 지금까지 광범위하게 사용되어 왔다. 상술한 수성 수지는 염기성기 또는 산기 와, 히드록시기 등의 작용기를 갖는 비닐계 중합체를 산성 화합물 또는 염기성 화합물로 중화시킨 후에, 생성된 중화 비닐계 중합체를 수성 매체 중에 분산 또는 용해시킴으로써 얻어질 수 있다(일本国 특개평 4-359075호, 특개평 6-1948호, PCT 특허공개서의 일본국 특허공개 제8-510000호, 유럽특허공개 제EP661320-A1호).

그러나, 지금까지 사용되어온 수성 수지를 베이스 수지 성분으로 하는 수성 경화성 조성물로부터 얻어진 경화 도막은 노출시의 광택 보유성 및 내산성우성 등의 내구성이나 옥외 노출시의 내오염성이 불충분하기 때문에, 고도의 내구성이나 옥외 노출시의 고도의 내오염성이 요구되는 용도에는 종래의 수성 수지를 이용하는 일이 거의 없다는 문제가 있다.

한편, 상술한 바와 같은 수성 비닐계 중합체로부터 얻어진 도막의 옥외 노출시의 광택 보유성을 개량하기 위해서는, 폴리실록산으로 비닐계 중합체를 변성하는 것이 검토되고 있지만, 현재로는 보존 안정성과 실온 경화성이 우수한 폴리실록산 함유률이 높은 변성 수지가 얻어지지 않았다.

그리하여, 본 발명자들은 상술한 종래기술에 존재하는 여러가지 문제점을 해소하기 위해 연구조사를 개시하였다.

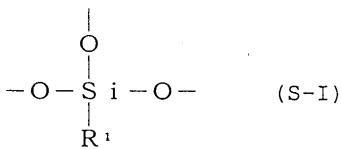
따라서, 본 발명의 목적은 우수한 보존 안정성과 우수한 실온 경화성을 가지며, 옥외 노출시의 광택 보유성 및 내산성우성 등의 내구성이 우수하고 옥외 노출시의 내오염성이 매우 우수한 경화물을 제조할 수 있는 신규하고 유용한 수성 수지의 제조방법을 제공하는데 있다. 본 발명의 또 하나의 목적은 상기 제조방법에 의해 얻어진 신규하고 유용한 수성 수지를 함유하고, 실온 경화성이 우수하며, 매우 우수한 내구성을 갖는 경화 도막을 부여할 수 있는 신규하고 유용한 수성 경화성 수지 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 수성 경화성 수지 조성물을 함유하는 도료를 사용하는 도막 형성방법을 제공하는데 있다.

### 발명의 상세한 설명

상기 목적을 달성하기 위해 연구조사한 결과, 본 발명자들은 가수분해성기 또는 히드록시기와 특정 유기기가 함께 결합된 규소 원자를 갖는 특정 폴리실록산세그먼트와, 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기로 된 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 친수성기를 갖는 특정 중합체 세그먼트로 구성된 특정 복합 수지와, 특정 필수 구조 단위를 갖는 특정 폴리실록산을 혼합하고, 필요에 따라 복합 수지와 폴리실록산의 일부분 이상을 축합시켜, 혼합물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시킴으로써 얻어진 수성 수지가 보존 안정성 및 실온 경화성이 우수하다는 것을 알아내어, 상기 수성 수지의 제조방법을 확립함과 동시에, 상기 수성 수지를 필수성분으로서 함유하는 수성 경화성 수지 조성물에 의해 내산성우성, 옥외 노출시의 광택 보유성(이하, 내후성이라 한다) 등의 내구성이 우수하고, 옥외 노출시의 내오염성이 우수한 경화물을 제조할 수 있음을 알아내어, 본 발명에 의해 상기 목적이 성공적으로 달성될 수 있음을 확신하게 되었으며, 그리하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 기본적으로는 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자, 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기와 가수분해성기 또는 히드록시기 1개가 함께 결합된 규소 원자 및 트리오가노실록시기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1개 이상의 규소 원자를 갖는 폴리실록산 세그먼트(A)와, 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기로 된 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 친수성기를 갖는 중합체 세그먼트(B)로 구성되는 복합 수지(C)와, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 가지며, 하기 구조식(S-I)



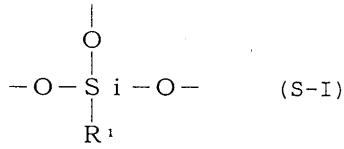
(상기식에서, R<sup>1</sup>은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)으로 나타낸 구조를 필수 구조 단위로 갖는 폴리실록산(D)을 혼합하고, 필요에 따라 그 일부분을 축합시켜, 생성된 혼합물 또는 일부분이 축합된 생성물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시키는 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법, 상기 수성 수지를 필수성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물, 및 상기 수성 수지와 수성 수지에 포함된 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물(E)을 함유하는 수성 경화성 수지 조성물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상술한 각종 수성 경화성 수지 조성물을 필수성분으로서 함유하는 수성 도료를 제공한다. 본 발명은 상기 수성 도료를 기재 또는 미리 프라이머 도료가 도장된 기재에 도장한 다음에 수성 도료를 경화시키는 것을 특징으로 하는 도막 형성방법을 제공한다.

본 발명은 하기에서 더욱 상세히 설명될 것이다.

본 발명의 수성 수지(W)는 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자, 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기와 가수분해성기 또는 히드록시기 1개가 함께 결합된 규소 원자

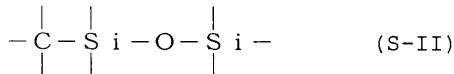
및 트리오가노실록시기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1개 이상의 규소 원자를 갖는 폴리실록산 세그먼트(A)와, 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기로 된 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 친수성기를 갖는 중합체 세그먼트(B)로 구성되는 복합 수지(C)와, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 가지며, 하기 구조식(S-I)



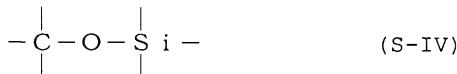
(상기식에서,  $\text{R}^1$ 은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)으로 나타낸 구조를 필수 구조 단위로 갖는 폴리실록산(D)을 단지 혼합하여 얻은 혼합물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시켜서 얻어질 수 있고, 또한 상기 복합 수지(C)와 폴리실록산(D)의 일부분을 화학결합시켜서 얻은 소위 축합물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시킴으로써 얻어질 수 있다.

수성 수지(W)의 제조시에 전구체로서 사용되는 상술한 복합 수지(C)는 상기 폴리실록산 세그먼트(A)가 상기 중합체 세그먼트(B)의 측쇄 및/또는 말단에 화학적으로 결합된 그라프트 구조 및/또는 블록 구조를 갖는 수지를 지칭한다.

복합 수지(C)에 있어서, 폴리실록산 세그먼트(A) 및 중합체 세그먼트(B)는 하기 구조식(S-II) 또는 하기 구조식(S-IV)으로 나타낸 것과 같은 양식으로 결합될 수 있지만, 고도의 내구성을 달성하기 위해서는, 구조식(S-II)으로 나타낸 결합양식을 사용하는 것이 바람직하다.



(상기식에서, 탄소 원자는 중합체 세그먼트(B)의 일부분을 구성하고, 2개의 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트(A) 또는 폴리실록산 세그먼트(A)의 일부분을 구성한다.)



(상기식에서, 탄소 원자는 중합체 세그먼트(B)의 일부분을 구성하고, 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트(A)의 일부분을 구성한다.)

수성 수지(W)의 제조에 있어서, 폴리실록산(D)에서 유도된 폴리실록산 세그먼트와 폴리실록산 세그먼트(A)의 합계량은 고형분이 5~95 중량%, 바람직하게는 15~90 중량%, 더욱 바람직하게는 30~80 중량%으로 설정되는 것이 적절하다.

폴리실록산(D)에서 유도된 폴리실록산 세그먼트와 폴리실록산 세그먼트(A)의 합계량이 95 중량% 이상으로 설정되면, 특히 폴리실록산 성분이 지나치게 많아 수성 수지(W)로 형성된 도막의 내알칼리성이 저하되거나, 크래킹이 발생되기가 용이하기 때문에 적절하지 않다. 한편, 폴리실록산(D)에서 유도된 폴리실록산 세그먼트와 폴리실록산 세그먼트(A)의 합계량이 5 중량% 미만으로 설정되면, 특히 폴리실록산 성분이 지나치게 적어져서 수성 수지(W)로 형성된 도막의 내후성이나 옥외 노출시의 내오염성이 저하되기 때문에 적절하지 않다.

수성 수지(W)의 제조에 있어서, 폴리실록산 세그먼트(A)에 함유된 규소 원자의 몰 수가 폴리실록산(D)에서 유도된 폴리실록산 세그먼트와 폴리실록산 세그먼트(A)에 함유된 규소 원자의 전체 몰 수의 0.1~80%, 바람직하게는 0.2~75%, 더욱 바람직하게는 0.2~70%의 범위내에 있는 것이 적합하다.

복합 수지(C)를 구성하는 중합체 세그먼트(B)의 대표적인 예로는 아크릴계 중합체, 플루오로올레핀계 중합체 등의 각종 비닐계 중합체를 기제로 하는 세그먼트와, 비닐에스테르계 중합체, 방향족 비닐계 중합체 및 폴리올레핀계 중합체와 폴리에스테르 수지, 알키 수지 및 폴리우레탄계 중합체 등의 비닐계 중합체 이외의 중합체를 기제로 하는 세그먼트를 들 수 있다.

이들 중, 비닐계 중합체 세그먼트 또는 폴리우레탄계 중합체 세그먼트가 특히 바람직하다. 비닐계 중합체 세그먼트 중에서, 아크릴계 중합체 세그먼트가 특히 바람직하다.

중합체 세그먼트(B)는 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1 종 이상의 친수성기를 갖는다.

이러한 친수성기 중에서 음이온성기로는 공지된 각종 기를 도입할 수 있지만, 염기성 화합물로 중화된 산기가 특히 바람직하다. 이러한 중화된 산기의 대표적인 예로는 각각 중화된 형태의 카복시기, 인산기, 산성 인산 에스테르기, 아인산기, 술폰산기 및 술핀산기를 들 수 있다. 상술한 중화된 산기 중에서, 중화된 카복시기가 특히 바람직하다.

산기를 중화하는데 사용될 수 있는 염기성 화합물의 대표적인 예로는 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 2-아미노에탄올 및 2-디메틸아미노에탄올 등의 각종 유기 아민류; 암모니아, 수산화리튬, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 등의 각종 무기 염기성 화합물; 및 테트라메틸암모늄히드록사이드, 테트라-n-부틸암모늄히드록사이드 및 트리메틸벤질암모늄히드록사이드 등의 각종 사차 암모늄히드록사이드가 있다.

상기 각종 염기성 화합물 중에서, 유기 아민류 및 암모니아가 특히 바람직하다.

중합체 세그먼트(B) 중에 도입되는 양이온성기로는 공지된 각종 기가 사용될 수 있지만, 산성 화합물로 중화된 염기성기가 특히 바람직하다.

이러한 중화된 염기성기의 대표적인 예로는 각각 중화된 형태의 일차 아미노기, 이차 아미노기, 삼차 아미노기 및 암모늄히드록사이드가 있다. 상기 중화된 염기성기 중에서, 중화된 삼차 아미노기가 가장 바람직하다.

염기성을 중화하는데 사용되는 산성 화합물의 대표적인 예로는 포름산, 아세트산, 프로피온산 및 락트산 등의 각종 카복실산류; 인산모노메틸에스테르 및 인산디메틸에스테르 등의 각종 인산의 모노에스테르 또는 디에스테르류; 메탄술폰산, 벤젠술폰산 및 도데실벤젠술폰산 등의 각종 유기 술폰산류; 및 염산, 황산, 질산 및 인산 등의 각종 무기산류가 있다. 이들 산성 화합물 중에서, 카복실산이 특히 바람직하다.

중합체 세그먼트(B) 중에 함유되는 비이온성기로서 폴리에테르 쇄를 갖는 세그먼트가 도입될 수 있다. 이러한 폴리에테르 쇄의 대표적인 예로는 폴리옥시에틸렌 쇄, 폴리옥시프로필렌 쇄 및 폴리부틸렌 쇄 등의 각종 폴리옥시알킬렌 쇄; 폴리(옥시에틸렌-옥시프로필렌) 쇄 등의 상기 옥시알킬렌 부분이 랜덤하게 공중합된 쇄; 및 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 쇄 등의 상이한 폴리옥시알킬렌 쇄가 볼록 형상으로 결합된 쇄가 있다.

이와 같은 각종 폴리옥시알킬렌 쇄 중에서, 옥시에틸렌 단위 및/또는 옥시프로필렌 단위를 필수 반복 단위로서 포함하는 쇄가 특히 바람직하다.

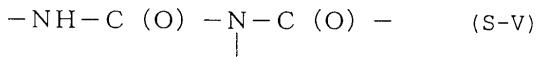
중합체 세그먼트(B)에 도입되는 친수성기로는 음이온성기, 양이온성기 및 비이온성기가 각각 독립적으로 도입될 수 있다. 음이온성기 또는 양이온성기와 비이온성기가 병용될 수 있다. 또한, 음이온성기 및 양이온성기는 본 발명의 제조방법에 의해 얻어진 수성 수지(W)의 보존 안정성을 저하시키지 않는 비율로 병용될 수 있다.

중합체 세그먼트(B) 중에 상술한 음이온성기 또는 양이온성기를 친수성기로서 도입하는 경우에는, 중합체 세그먼트(B) 1000 그램 당 음이온성기 또는 양이온성기의 몰 수로 나타낸 도입량으로서, 약 0.1~10 몰, 바람직하게는 0.2~5 몰, 가장 바람직하게는 0.3~3 몰의 범위내가 적절하다.

중합체 세그먼트(B) 중에 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄가 친수성기로서 도입되는 경우에는, 중합체 세그먼트(B) 1000 그램 당 폴리에테르 쇄의 그램수로 나타낸 도입량으로서, 약 10~990 그램, 바람직하게는 20~900 그램, 가장 바람직하게는 40~800 그램의 범위내가 적절하다.

또한, 중합체 세그먼트(B) 중에 음이온성기 또는 양이온성기와, 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄가 친수성기로서 함께 도입되는 경우에는, 도입되는 각각의 양은 상술한 바와 같은 각각의 기가 단독으로 도입되는 경우와 동일한 범위내로 도입되는 것이 바람직하다.

4 종류, 즉 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기 이외의 작용기가 중합체 세그먼트(B)에 도입될 수 있다. 이러한 작용기의 대표적인 예로는 탄소 원자에 결합된 히드록시기, 블록된 히드록시기, 사이클로카보네이트기, 에폭시기, 일차 아미드기, 이차 아미드기, 카바메이트기 및 하기 구조식(S-V)



으로 나타낸 작용기를 들 수 있다.

상기 각종 작용기 중에서, 탄소 원자에 결합된 히드록시기가 특히 바람직하다.

본 발명의 제조방법에 사용되는 복합 수지(C)를 구성하는 폴리실록산 세그먼트(A)는 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자, 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기와 가수분해성기 또는 히드록시기 1개가 함께 결합된 규소 원자 및 트리오가노실록시기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1개 이상의 규소 원자를 가지며, 직쇄형 구조, 측쇄형 구조 및 환상 구조 중에서 선택된 구조를 가질 수 있다.

폴리실록산 세그먼트(A)에 함유되는 가수분해성기 또는 히드록시기가 결합된 규소 원자 상에 총 탄소수가 3개 이상 있는 유기기 또는 트리오가노실록시기 등의 별크한 치환체를 도입하거나, 또는 상기 규소 원자 상에 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기를 도입함으로써, 상기 유기기를 갖는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 또는 히드록시기의 반응성을 입체효과에 의해 저하시킨다. 이와 같은 반응성의 저하에 의해, 수성 수지(W)의 제조시의 현저한 점도 증가나 겔화가 방지될 수 있고, 얻어진 수성 수지에 우수한 보존 안정성이 부여될 수 있다.

폴리실록산 세그먼트(A) 중에 함유되는, 규소 원자에 결합된 총 탄소수가 3개 이상인 유기기의 대표적인 예로는 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 치환체가 결합된 메틸기, 1개 이상의 탄소 원자를 갖는 치환체가 결합된 에틸기, 탄소수가 3개 이상인 알킬기, 치환체가 결합된 탄소수가 3개 이상인 알킬기, 사이클로알킬기, 치환체가 결합된 사이클로알킬기, 사이클로알킬기가 치환된 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기, 아랄킬기 및 치환체가 결합된 아랄킬기를 들 수 있다.

총 탄소수가 3개 이상인 유기기의 탄소수에 대한 상한은 실용성면에서 약 18개 정도이다.

총 탄소수가 3개 이상인 유기기의 구체적인 예로는 사이클로펜틸메틸기 및 사이클로헥실메틸기 등의 사이클로알킬기가 치환된 메틸기; 2-메톡시에틸기 및 2-에톡시에틸기 등의 알콕시기가 치환된 에틸기; 2-사이클로펜틸에틸기, 2-사이클로헥실에틸기 및  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸기 등의 사이클로알킬기가 치환된 에틸기; n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-옥틸기, n-도데실기 및 n-옥타데실기 등의 총 탄소수가 3개 이상인 알킬기; 3-글리시독시프로필기, 3-우레이도프로필기, 3-아크릴옥시프로필기 및 3-메타아크릴로일옥시프로필기 등의 치환 프로필기; 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 및 사이클로옥틸기 등의 사이클로알킬기; 폐닐기, 4-메틸페닐기 및 1-나프틸기 등의 아릴기 또는 치환 아릴기; 및 벤질기 및 2-페닐에틸기 등의 아랄킬기를 들 수 있다.

상술한 각종 유기기 중에서, 탄소수가 3~18인 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴기가 특히 바람직하다.

따라서, 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로서 특히 바람직한 예로는 탄소수가 3~18인 알킬기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자; 사이클로알킬기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자; 및 아릴기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자를 들 수 있다.

탄소수가 3~18인 알킬기 중에서, 이소부틸기가 특히 바람직하다. 상기 사이클로알킬기 중에서, 사이클로헥실기가 특히 바람직하며, 상기 아릴기 중에서, 폐닐기가 특히 바람직하다.

상술한 폴리실록산 세그먼트(A) 중에 도입되는, 규소 원자에 결합된 트리오가노실록시기의 예로는 트리메틸실록시기, 트리에틸실록시기, 사이클로헥실디메틸실록시기, 디메틸페닐실록시기 및 tert-부틸디메틸실록시기 등을 들 수 있다. 각종 트리오가노실록시기 중에서, 가격 등의 실용성면에서 트리메틸실록시기가 특히 바람직하다.

폴리실록산 세그먼트(A) 중에 함유되는, 규소 원자에 결합된 가수분해성기로는 제거반응으로 용이하게 가수분해되어 규소 원자에 결합된 히드록시기를 생성하는 기로서 지칭된다. 이러한 가수분해성기의 대표적인 예로는 알콕시기, 치환 알콕시기, 페녹시기, 아실옥시기, 할로겐 원자, 이소프로페닐옥시기, 이미녹시기 및 수소 원자를 들 수 있다.

상기 가수분해성기 중에서, 알콕시기가 특히 바람직하다. 알콕시기의 대표적인 예로는 메톡시기, 에톡시기, n-프로록시기 및 n-부톡시기가 있다. 이들 중에서, 메톡시기 및 에톡시기가 특히 바람직하다.

다음은 상술한 수성 수지(W)의 제조시에 전구체로서 사용되는 복합 수지(C)의 제조방법을 설명하고자 한다.

상술한 특히 바람직한 것으로서, 폴리실록산 세그먼트(A)와 중합체 세그먼트(B)가 구조식(S-II)로 나타낸 결합양식에 의해 결합되어 있는 복합 수지(C)의 제조방법에 대하여 설명할 것이다.

복합 수지(C)의 제조방법의 대표적인 예로는 하기 (a)~(f)에 기재되어 있다.

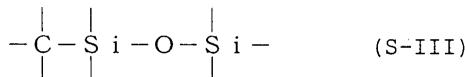
(a) 복합 수지(C)를 구성하는 중합체 세그먼트(B)를 형성하는 전구체로서, 산기, 염기성기 및 비이온성기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 기와 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 중합체와, 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자, 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기와 가수분해성기 또는 히드록시기 1개가 함께 결합된 규소 원자 및 트리오가노실록시기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1개 이상의 규소 원자를 갖는 폴리실록산(a-1)을 반응시킴으로써, 상기 폴리실록산(a-1) 및 상기 중합체 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 또는 규소 원자에 결합된 히드록시기의 축합반응에 의해, 구조식(S-II)의 결합을 형성하도록 축합시킨다. 이렇게 하여 얻어진 축합물이 산기 및/또는 염기성을 함유하는 경우에는, 축합물은 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 중화된다.

(b) 복합 수지(C)를 구성하는 중합체 세그먼트(B)를 형성하는 전구체로서, 중화된 산기, 중화된 염기성기 및 비이온성기로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1종 이상의 친수성기와, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 중합체와, 상기 폴리실록산(a-1)을 반응시킴으로써, 상기 폴리실록산(a-1) 및 상기 중합체 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 또는 규소 원자에 결합된 히드록시기의 축합반응에 의해, 구조식(S-II)의 결합을 형성하도록 축합시킨다.

(c) 상술한 (a) 방법에 있어서, 폴리실록산(a-1)을 사용하는 대신에, 3개의 유기기와 1개의 가수분해성기가 결합된 실란화합물(트리오가노실란 화합물)을 사용한다.

(d) 상술한 (b) 방법에 있어서, 폴리실록산(a-1)을 사용하는 대신에, 3개의 유기기와 1개의 가수분해성기가 결합된 실란화합물(트리오가노실란 화합물)을 사용한다.

(e) 산기를 갖는 비닐계 단량체, 염기성을 갖는 비닐계 단량체 및 비이온성기를 갖는 비닐계 단량체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 비닐계 단량체와, 상술한 폴리실록산 세그먼트(A)와 라디칼 중합성 이중 결합을 갖고, 상기 이중 결합과 상기 폴리실록산 세그먼트(A)가 하기 구조식(S-III)



(상기식에서, 탄소 원자는 이중 결합을 형성하는 한 탄소 원자이거나, 또는 이중 결합을 형성하는 탄소 원자에 결합된 치환기를 구성하는 탄소 원자이고, 2개의 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트의 일부분 이상을 구성한다.)으로 나타낸 결합양식으로 결합되어 있는 폴리실록산을 필수성분으로 함유하는 비닐계 중합체를 공중합시킨다. 이렇게 하여 얻어진 공중합체가 산기 및/또는 염기성을 함유하는 경우에는, 공중합체는 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 중화된다.

(f) 중화된 산기를 갖는 비닐계 단량체, 중화된 염기성을 갖는 비닐계 단량체 및 비이온성을 갖는 비닐계 단량체로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 1종 이상의 비닐계 단량체와, 상술한 (e) 방법에서 사용되는 라디칼 중합성 이중 결합을 갖는 특정 폴리실록산을 필수성분으로 함유하는 비닐계 중합체를 공중합시킨다.

상기 방법(e) 또는 (f)에 따른 복합 수지(C)의 제조시에 사용되는 폴리실록산으로는 각종 폴리실록산 중에서 선택될 수 있다. 그러나, 가수분해성기 및/또는 히드록시기가 결합된 1개 이상의 규소 원자를 갖는 디오가노폴리실록산 세그먼트와 라디칼 중합성 이중 결합을 갖고, 또한 디오가노폴리실록산 세그먼트와 이중 결합이 상기 구조식(S-III)으로 나타낸 결합양식으로 결합되어 있는 폴리실록산(a-2)을 사용하는 것이 실용성면에서 특히 바람직하다.

복합 수지(C) 중에서, 음이온성기 또는 양이온성기를 친수성기로서 갖는 복합 수지(C)를 상술한 방법(a)으로 제조한 경우의 더욱 구체적인 방법의 대표적인 예로는 하기 방법(1), (2) 및 (3)이 있다.

(1) 폴리실록산(a-1)과, 산기 및/또는 염기성기와 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 중합체(b-1)를 상술한 (a-1) 및 (b-1)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리의 반응에 의해 축합시킨 후에, 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

(2) 상기 중합체(b-1)의 존재하에 폴리실록산(a-1)을 제조하는 과정에서, 예, 상기 중합체(b-1) 및 폴리실록산(a-1)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리의 반응에 의해 축합시킨 후에, 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

(3) 폴리실록산(a-1)의 존재하에 중합체(b-1)를 제조하는 과정에서, 상술한 (a-1) 및 (b-1)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리의 반응에 의해 축합시킨 후에, 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

복합 수지(C) 중에서, 음이온성기 또는 양이온성기를 친수성기로서 갖는 복합 수지(C)를 상술한 방법(e)으로 제조한 경우의 더욱 구체적인 방법의 대표적인 예로는 하기 방법(4)이 있다.

(4) 폴리실록산(a-2)과, 산기를 갖는 비닐계 단량체 및/또는 염기성기를 갖는 비닐계 단량체를 필수성분으로 함유하는 비닐계 단량체를 라디칼 중합시켜, 공중합체(b-2)를 조제하여, 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

또한, 복합 수지(C) 중에서, 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄만을 친수성기로서 갖는 복합 수지(C)를 상술한 방법(a)으로 제조하는 경우의 더욱 더 구체적인 방법으로는 하기 방법(5), (6) 및 (7)이 있다.

(5) 폴리실록산(a-1)과, 폴리에테르 쇄 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 중합체(b-3)를 상술한 (a-1) 및 (b-3)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리의 반응에 의해 축합시키는 방법.

(6) 상기 중합체(b-3)의 존재하에 폴리실록산(a-1)을 제조하는 과정에서, 상기 중합체(b-3) 및 폴리실록산(a-1)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리를 축합시키는 방법.

(7) 폴리실록산(a-1)의 존재하에 중합체(b-3)를 제조하는 과정에서, 상술한 (a-1) 및 (b-3)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리를 축합시키는 방법.

복합 수지(C) 중에서, 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄만을 친수성기로서 갖는 복합 수지(C)를 상술한 방법(e)으로 제조한 경우의 더욱 더 구체적인 방법의 예로는 하기 방법(8)이 있다.

(8) 폴리실록산(a-2)과, 폴리에테르 쇄를 갖는 비닐계 단량체를 필수성분으로 함유하는 비닐계 단량체를 라디칼 중합시키는 방법.

비이온성기로서의 폴리에테르 쇄와, 음이온성기 및/또는 양이온성기를 친수성기로서 갖는 복합 수지(C)를 상술한 방법(a)으로 제조하는 경우에는, 상술한 방법 (1), (2) 및 (3)과 유사한 하기 방법(9), (10) 및(11) 등으로 제조될 수 있다.

(9) 폴리실록산(a-1)과, 폴리에테르 쇄, 산기 및/또는 염기성기, 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 중합체(b-4)를 상술한 (a-1) 및 (b-4)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리의 반응에 의해 축합시킨 후에, 생성된 축합물을 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

(10) 상기 중합체(b-4)의 존재하에 폴리실록산(a-1)을 제조하는 과정에서, 상기 중합체(b-4) 및 폴리실록산(a-1)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리를 축합시킨 후에, 생성된 축합물을 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

(11) 폴리실록산(a-1)의 존재하에 중합체(b-4)를 제조하는 과정에서, 상술한 (a-1) 및 (b-4)에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리를 축합시킨 후에, 생성된 축합물을 염기성 화합물 또는 산성 화합물에 의해 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

복합 수지(C) 중에서, 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄와, 음이온성기 및/또는 양이온성기를 친수성기로서 갖는 복합 수지(C)를 상술한 방법(e)으로 제조하는 경우에는, 예를 들면 방법(4)와 (8)을 조합한 하기 방법(12)에 의해 제조될 수 있다.

(12) 폴리실록산(a-2)과, 폴리에테르 쇄를 갖는 비닐계 단량체와, 산기를 갖는 비닐계 단량체 및/또는 염기성기를 갖는 비닐계 단량체를 필수성분으로 함유하는 비닐계 단량체를 라디칼 중합시켜 공중합체를 제조한 후에, 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화 또는 완전 중화시키는 방법.

상기 중합체(b-1), (b-2) 또는 (b-4), 또는 방법(12)으로 제조된 공중합체에 도입되는 산기의 구체적인 예로는 상술한 각종 산기류 이외에도 카복실산 무수기, 인산 무수기, 술폰산 무수기, 및 카복실산과 술폰산의 혼합산 무수기 등의 산 무수기가 있다. 기타 구체적인 예로는 실릴에스테르기, tert-부틸에스테르기 및 1-알콕시에틸에스테르기 등과 같은, 산기로 용이하게 변환되는 에스테르기로서 블록된 형의 각각 카복시기, 인산기, 산성 인산 에스테르기, 아인산기 및 술폰산기 등의 블록된 산기를 들 수 있다.

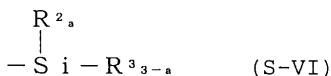
상기 각종 산기 중에서, 카복시기, 블록된 카복시기 또는 카복실산 무수기가 특히 바람직하다.

상기 중합체(b-1), (b-2) 또는 (b-4), 또는 방법(12)으로 제조된 공중합체에 도입되는 염기성기의 구체적인 예로는 일차 아미노기, 이차 아미노기, 삼차 아미노기, 및 사차 암모늄히드록사이드를 들 수 있다. 상기 각종 염기성기 중에서, 삼차 아미노기가 특히 바람직하다.

상기 중합체(b-3) 또는 (b-4), 또는 방법(8) 또는 (12)으로 제조된 공중합체에 도입되는 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄의 구체적인 예로는 각종 상술한 것들이 있다. 그러나, 이들 중, 옥시에틸렌 단위 및/또는 옥시프로필렌 단위를 반복 단위로서 함유하는 폴리에테르 쇄가 친수성면에서 특히 바람직하다.

폴리에테르 쇄는 그 말단 부분에 히드록시기 및 카복시기 등의 반응성 작용기를 가질 수 있고, 또는 메톡시기 및 에톡시기 등의 알콕시로 쇄 단말을 블록하여 반응성 작용기를 갖지 않을 수 있다.

상술한 복합 수지(C)의 제조방법에 있어서, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 중합체는 중합체 세그먼트(B)를 형성하는 전구체로서 사용된다. 상기 가수분해성기 및 히드록시기는 가수분해되는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 생성하는 각종 가수분해성기 또는 히드록시기가 결합된 실릴기로서 중합체에 도입되는 것이 바람직하다. 상기 실릴기는 일반식(S-VI)



(상기식에서,  $\text{R}^2$ 는 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기 등의 1가 유기기를 나타내고,  $\text{R}^3$ 는 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 폐녹시기, 이소프로페닐옥시기 및 이미녹시기 등의 가수분해성기 또는 히드록시기를 나타내며,  $a$ 는 0, 1 또는 2의 정수이다.)로 나타낸다. 실릴기로는 1개 이상의  $\text{R}^3$ 가 가수분해성기인 소위 가수분해성 실릴기가 특히 바람직하다. 실릴기는 탄소 원자와 함께 공유 결합을 형성하여 중합체에 결합되는 것이 바람직하다.

상기 중합체 (b-1), (b-2), (b-3) 또는 (b-4), 또는 방법(8) 또는 (12)으로 제조된 공중합체에는 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기로 된 상기 4 종류 이외의 작용기를 도입할 수 있다. 상기 작용기의 대표적인 예로는 상술한 중합체 세그먼트(B)에 도입되는 상술한 각종 작용기가 있다. 이들 중에서, 탄소 원자에 결합된 히드록시기가 특히 바람직하다.

다음은 복합 수지(C)를 제조하기 위한 상기 방법 (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10) 및 (11)에 대하여 상세히 설명될 것이다.

중합체 세그먼트(B)의 전구체로서 제조되는 상술한 바와 같은 각종 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)가 있다. 이들 중, 비닐계 중합체 또는 폴리우레탄계 중합체가 특히 바람직하다. 비닐계 중합체 중에서, 아크릴계 중합체가 특히 바람직하다.

상기 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 비닐계 중합체를 제조하기 위해서는 공지된 각종 방법이 이용될 수 있다. 대표적인 제조방법의 예로는 하기 방법(i), (ii) 및 (iii)을 들 수 있다.

(i) 가수분해성 실릴기를 갖는 비닐계 단량체(m-1)와, 친수성을 부여하기 위한 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)를 공중합시키거나, 또는 상기 양쪽(두 종류)의 비닐계 단량체와, 이 단량체와 공중합가능한 기타 단량체류(m-3)를 공중합시키는 방법.

(ii) 가수분해성 실릴기를 갖는 연쇄이동제 및/또는 가수분해성기를 갖는 라디칼 중합개시제의 존재하에, 상기 비닐계 단량체(m-2)를 공중합시키거나, 또는 단량체(m-2)와 이 단량체와 공중합가능한 기타 단량체(m-3)를 공중합시키는 방법.

(iii) 가수분해성 실릴기를 갖는 연쇄이동제 및/또는 가수분해성기를 갖는 라디칼 중합개시제의 존재하에, 상기 비닐계 단량체(m-1)와, 상기 비닐계 단량체(m-2)를 공중합시키거나, 또는 가수분해성 실릴기를 갖는 연쇄이동제 및/또는 가수분해성기를 갖는 라디칼 중합개시제의 존재하에, 상기 단량체(m-1)와 단량체(m-2)와 이들 단량체와 공중합가능한 기타 단량체(m-3)를 공중합시키는 방법.

본 명세서에서, 상기 친수성을 부여하기 위한 극성기는 산기, 염기성기 및 비이온성기로서의 폴리에테르 쇄 등의 수성 수지를 제조하기 위해 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 기를 지칭한다.

중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조하기 위해서는, 상기 각종 방법(i)~(iii)에 사용되는 극성기를 갖는 비닐계 단량체로서, 산기를 갖는 비닐계 단량체 및/또는 염기성기를 갖는 비닐계 단량체; 폴리에테르 쇄를 갖는 비닐계 단량체; 또는 산기를 갖는 비닐계 단량체 및/또는 염기성기를 갖는 비닐계 단량체와, 폴리에테르 쇄를 갖는 비닐계 단량체 양쪽을 사용할 수 있다.

상기 각종 비닐계 중합체(b-1), (b-3) 및 (b-4) 중에서, 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기의 4 종류 이외의 작용기를 갖는 것을 제조하기 위해서는, 예를 들면 방법(i)~(iii) 중 하나에, 공중합되는 비닐계 단량체로서 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기 이외의 작용기를 갖는 비닐계 단량체(m-4)도 사용될 수 있다.

상기 각종 중합체(b-1), (b-3) 및 (b-4)의 제조시에 사용되는 가수분해성 실릴기를 함유하는 비닐계 단량체(m-1)는 상술한 일반식(S-VI)으로 나타낸 가수분해성 실릴기를 갖는 단량체이다. 이러한 단량체의 특히 대표적인 예로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 알릴트리메톡시실란, 2-트리메톡시실릴에틸비닐에테르, 3-트리메톡시실릴프로필비닐에테르, 3-(메틸디메톡시실릴)프로필비닐에테르, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일프로필트리에톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란 및 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디클로로실란을 들 수 있다.

상기 각종 중합체(b-1), (b-3) 및 (b-4)의 제조시에 사용되는 가수분해성 실릴기를 갖는 연쇄이동제는 상술한 가수분해성기와, 머캅토기, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자 등의 유리 라디칼에 의해 활성화될 수 있는 기 또는 원자를 갖는 화합물이다.

연쇄이동제의 특히 대표적인 예로는 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디클로로실란, 3-브로모프로필메톡시실란, 및 3-브로모프로필에톡시실란이 있다.

중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 가수분해성 실릴기를 갖는 상기 라디칼 중합개시제는 분자 중에 상술한 바와 같은 가수분해성 실릴기를 갖는 화합물로서, 이의 특히 대표적인 예로는 2,2'-아조비스-(2-메틸-4-트리메톡시실릴부티로니트릴), 2,2'-아조비스-(2-메틸-4-디메톡시메틸실릴부티로니트릴), 또는 2,2'-아조비스-(2-메틸-4-디에톡시메틸실릴부티로니트릴) 등의 각종 아조계 화합물; tert-부틸페옥시-2,2-디메틸-3-트리메톡시실릴프로파노에이트, tert-부틸페옥시-2,2-디메틸-3-트리에톡시실릴프로파노에이트, 및 tert-부틸페옥시-4-에틸-5-트리메톡시실릴헥사노에이트 등의 각종 과산화물을 들 수 있다.

중합체(b-1) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)의 하나로서 산기를 갖는 비닐계 단량체 중에서, 유리 카복시기를 갖는 비닐계 단량체의 특히 대표적인 예로는 (메타)아크릴산, 2-카복시에틸(메타)아크릴레이트, 크로톤산, 이타콘산, 말레인산 및 푸마르산 등의 각종 불포화 카복실산류; 모노메틸이타코네이트, 모노-n-부틸이타코네이트, 모노메틸말레이트, 모노-n-부틸말레이트, 모노메틸푸마레이트, 및 모노-n-부틸푸마레이트 등의 포화 디카복실산류 및 포화 1가 알콜류의 각종 모노에스테르류(하프에스테르류); 모노비닐아디페이트 및 모노비닐숙시네이트 등의 각종 포화 디카복실산 모노비닐에스테르류; 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 프탈산 무수물 및 트리멜리트산 무수물 등의 각종 포화 폴리카복실산 무수물류와, 탄소 원자에 결합된 히드록시기를 함유하는 비닐계 단량체의 부가 반응 생성물; 및 상술한 카복시기를 갖는 단량체류와 락톤류의 부가 반응에 의해 얻어진 각종 단량체류를 들 수 있다.

중합체(b-1) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)의 하나로서 산기를 갖는 비닐계 단량체 중에서, 블록 카복시기를 갖는 단량체의 특히 대표적인 예로는 트리메틸실릴(메타)아크릴레이트, 디메틸-tert-부틸실릴(메타)아크릴레이트 및 트리메틸실릴크로토네이트 등의 일본국 특개소 62-254876호의 공보에 개시된 바와 같은 각종 실릴에스테르기 함유 비닐계 단량체류;

1-에톡시에틸메타아크릴레이트, 2-메톡시-2-(메타)아크릴로일옥시프로판 및 2-(메타)아크릴로일옥시테트라히드로푸란 등의 특개평 5-222134호의 공보에 개시되어 있는 각종 헤미아세탈에스테르기 또는 헤미케탈에스테르기 함유 단량체류; 및 tert-부틸(메타)아크릴레이트 및 tert-부틸크로토네이트 등의 각종 tert-부틸에스테르 함유 단량체류를 들 수 있다.

중합체(b-1) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)의 하나로서 산기를 갖는 비닐계 단량체 중에서, 카복실산 무수기 함유 단량체로서 특히 대표적인 예로는 말레인산 무수물 및 이타콘산 무수물 등의 각종 불포화 폴리카복실산무수물류; 아크릴산 무수물 및 메타아크릴산 무수물 등의 각종 불포화 모노카복실산 무수물류; 및 아크릴산 및 메타아크릴산 등의 각종 불포화 카복실산과, 아세트산, 프로파온산 및 벤조산 등의 각종 포화 카복실산의 혼합 산 무수물이 있다.

중합체(b-1) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)의 하나로서 염기성을 갖는 비닐계 단량체 중에서, 삼차 아미노기를 갖는 비닐계 단량체로서 특히 대표적인 예로는 2-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 2-디-n-프로필아미노에틸(메타)아크릴레이트, 3-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 4-디메틸아미노부틸(메타)아크릴레이트 및 N-[2-(메타)아크릴로일옥시]에틸모르폴린 등의 각종 삼차 아미노기 함유 (메타)아크릴산에스테르류; 비닐피리딘, N-비닐카바졸 및 N-비닐퀴놀린 등의 각종 삼차 아미노기 함유 방향족 비닐계 단량체; N-(2-디메틸아미노에틸)에틸(메타)아크릴아미드, N-(2-디에틸아미노)에틸(메타)아크릴아미드 및 N-(2-디-n-프로필아미노)에틸(메타)아크릴아미드 등의 각종 삼차 아미노기 함유 (메타)아크릴아미드류; N-(2-디메틸아미노)에틸크로تون아미드 및 N-(4-디메틸아미노)부틸크로تون아미드 등의 각종 삼차 아미노기 함유 크로تون아미드류; 및 2-디메틸아미노에틸비닐에테르, 2-디에틸아미노에틸비닐에테르 및 4-디메틸아미노부틸비닐에테르 등의 각종 삼차 아미노기 함유 비닐 에테르를 들 수 있다.

중합체(b-3) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)의 하나로서 폴리에테르 쇄를 갖는 비닐계 단량체로는, 각각 각종 폴리에테르 쇄를 갖는 (메타)아크릴산에스테르계, 크로톤산에스테르계, 이타콘산에스테르계, 푸마르산에스테르계, 비닐에테르계 등의 각종 단량체를 들 수 있다.

폴리에테르 쇄 함유 비닐계 단량체의 특히 대표적인 예로는 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(프로필렌글리콜), 폴리(프로필렌글리콜), 또는 옥시에틸렌 단위 및 옥시프로필렌 단위를 갖는 폴리에테르디올 등의 각종 폴리에테르디올의 모노(메타)아크릴산에스테르; 모노메톡시화 폴리(에틸렌글리콜), 모노메톡시화 폴리(프로필렌글리콜), 또는 옥시에틸렌 단위 및 옥시프로필렌 단위를 갖는 모노메톡시화 폴리에스테르디올 등의 각종 모노알콕시화 폴리에테르디올의 (메타)아크릴산에스테르가 있다.

단량체 중에 함유되는 폴리에테르 쇄 자체의 평균 분자량은 수용성 또는 수분자성의 관점에서 바람직하게는 약 200~약 10,000, 더욱 바람직하게는 400~8,000, 가장 바람직하게는 600~6,000이다.

비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)에는 상술한 4 종류의 작용기, 즉 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 규소 원자에 결합된 히드록시기 이외의 작용기로서, 탄소 원자에 결합된 수산기, 블록 히드록시기, 사이클로카보네이트기, 에폭시기 및 일차 아미드기, 이차 아미드기, 카바메이트기 및 구조식(S-V)으로 나타낸 작용기 등의 각종 작용기를 도입할 수 있다.

상술한 (i)~(iii)의 각종 방법에 의해 작용기를 도입하는 때에, 각종 작용기를 갖는 비닐계 단량체가 사용된다. 이들 중에서, 탄소 원자에 결합된 히드록시기 함유 비닐계 단량체로서 특히 대표적인 예로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트 및 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트류; 2-히드록시에틸비닐에테르 및 4-히드록시부틸비닐에테르 등의 히드록시기 함유 비닐에테르류; 2-히드록시에틸알릴에테르 및 4-히드록시부틸알릴에테르 등의 히드록시기 함유 알릴에테르류; 상술한 각종 히드록시기 함유 단량체류와 ε-카프로락톤으로 대표되는 각종 락톤류의 부가물을 들 수 있다.

상술한 (i)~(iii)의 방법에 의해, 비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조할 때에 사용되는 공중합가능한 기타 비닐계 단량체(m-3)의 특히 대표적인 예로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 및 라우릴(메타)아크릴레이트 등의 C<sub>1</sub>~C<sub>22</sub> 일차 또는 이차 알킬알콜과(메타)아크릴산의 각종 에스테르류; 벤질(메타)아크릴레이트 및 2-페닐에틸(메타)아크릴레이트 등의 각종 아랄킬(메타)아크릴레이트류; 사이클로헥실(메타)아크릴레이트 및 이소보닐(메타)아크릴레이트 등의 각종 사이클로알킬(메타)아크릴레이트류; 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트 및 4-메톡시부틸(메타)아크릴레이트 등의 각종 ω-알콕시알킬(메타)아크릴레이트류; 스티렌, p-tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌 및 비닐톨루엔 등의 각종 방향족 비닐계 단량체류; 비닐아세테이트, 비닐프로파이드, 비닐피발레이트, 비닐버세이트(versate) 및 비닐벤조에이트 등의 각종 카복실산비닐에스테르류; 메틸크로토네이트 및 에틸크로토네이트 등의 각종 크로톤산알킬에스테르류; 디메틸말레이트, 디-n-부틸말레이트, 디메틸푸마레이트, 디-n-부틸푸마레이트, 디메틸이타코네이트 및 디-n-부틸이타코네이트 등의 각종 불포화 이염기산디알킬에스테르류; (메타)아크릴로니트릴 및 크로토노니트릴 등의 각종 시아노기 함유 단량체류; 비닐플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 등의 각종 플루오로올레핀류; 비닐클로라이드 및 비닐리덴클로라이드 등의 각종 염소화 올레핀류; 에틸렌 및 프로필렌 등의 각종 α-올레핀류; 에틸비닐에테르, n-부틸비닐에테르 및 n-헥실비닐에테르 등의 각종 알킬비닐에테르류; 사이클로펜틸비닐에테르, 사이클로헥실비닐에테르 및 4-메틸사이클로헥실비닐에테르 등의 각종 사이클로알킬비닐에테르류; 및 N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N-(메타)아크릴로일모르폴린, N-(메타)아크릴로일피롤리돈 및 N-비닐피롤리돈 등의 각종 삼차 아미드기 함유 단량체류가 있다.

상술한 각종 단량체를 사용하여, 목적으로 하는 비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조하기 위해서는, 용액 중합법, 비수분산 중합법 또는 괴상 중합법 등의 공지된 통상적인 중합법을 적용할 수 있다. 이들 방법 중에서, 유기 용매 중에서 행해지는 용액 라디칼 중합법이 가장 편리하고 바람직하다.

용액 라디칼 중합법을 적용할 때에 사용되는 중합개시제로는 각종 공지된 통상적인 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 화합물의 특히 대표적인 예로는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴) 등의 각종 아조 화합물; tert-부틸퍼옥시피발레이트, tert-부틸퍼옥시벤조에이트, tert-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥사이드 및 디이소프로필퍼옥시카보네이트 등의 각종 과산화물류를 들 수 있다.

용액 라디칼 중합법을 적용할 때에 사용되는 유기 용매로는 공지된 통상적인 유기 용매를 사용할 수 있다. 또한, 이들 용매는 단독으로 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용될 수 있다.

이들 중에서, 특히 대표적인 예로는 n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 사이클로헥산 및 사이클로펜탄 등의 지방족계 또는 지환족계 탄화수소류; 톨루엔, 크실렌 및 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, n-아밀아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 및 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 각종 에스테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노-

n-프로필에테르 등의 각종 알콜류; 에세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸 n-아밀케톤 및 사이클로헥사논 등의 각종 케톤류; 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 및 디옥산 등의 에테르류; 및 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드 및 에틸렌카보네이트 등의 기타 용매를 들 수 있다.

비닐계 중합체(b-1) 또는 (b-4)를 제조할 때에, 산기 함유 단량체 또는 염기성기 함유 단량체가 다량 사용되면, 중합시에 겔화가 일어나기 때문에 주의해야 한다.

이러한 겔화를 방지하기 위해서는, 에틸오르토아세테이트, 에틸오르토-n-부티레이트, 에틸오르토포르메이트, 에틸오르 토프로피오네이트 및 메틸오르토포르메이트 등의 가수분해성 에테르 화합물을 상술한 용매와 함께 사용할 수 있다.

상술한 단량체, 중합개시제 및 유기 용매를 사용하여, 공지된 통상적인 용액 라디칼 중합법을 적용함으로써, 목적으로 하는 각종 비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조할 수 있다.

비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 가수분해성 실릴기의 양은 중합체의 고형분의 1,000 그램당 가수 분해성 실릴기의 몰 수로서, 약 0.005~약 3 몰, 바람직하게는 0.01~2 몰, 더욱 바람직하게는 0.05~1 몰의 범위내가 적절하다.

약 0.005 몰 미만인 경우에는, 본 발명의 수성 경화성 조성물로부터 얻어진 경화물의 내구성, 특히 다른 특성이 저하되는 한편, 약 3몰을 초과하여 지나치게 많은 경우에는, 복합 수지(C)의 제조시에 반응용액의 점도가 상승되어, 결국 겔화와 같은 좋지 않은 상황이 일어나므로 이 경우도 바람직하지 않다.

따라서, 상술한 바람직한 양의 가수분해성 실릴기가 도입되기 위해서는, 가수분해성 실릴기 함유 단량체, 가수분해성 실릴기 함유 연쇄이동제 및 가수분해성 실릴기 함유 중합개시제의 사용량이 적절히 선택하는 것이 필요하다.

비닐계 중합체(b-1) 및 (b-4) 중에 도입되는 산기 또는 염기성기의 양은 중합체의 고형분의 1,000 그램당 산기 또는 염기 성기의 몰 수로서, 약 0.1~약 10 몰, 바람직하게는 0.2~5 몰, 가장 바람직하게는 0.3~3 몰의 범위내가 적절하다.

따라서, 상술한 바람직한 양의 산기 또는 염기성기가 도입되기 위해서는, 산기 함유 비닐계 단량체 또는 염기성기 함유 비닐계 단량체의 사용량을 적절히 선택하는 것이 필요하다.

비닐계 중합체(b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 폴리에테르 쇄의 양은 중합체의 고형분의 1,000 그램당 폴리에테르 쇄의 그램수로서, 약 10~약 990 그램, 바람직하게는 20~900 그램, 가장 바람직하게는 40~800 그램의 범위내가 적절하다.

따라서, 상술한 바람직한 양의 폴리에테르 쇄가 도입되기 위해서는, 폴리에테르 쇄 함유 비닐계 단량체의 사용량을 적절히 선택하는 것이 필요하다.

비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 탄소 원자에 결합되는 하드록시기의 양은 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 고형분의 1,000 그램당 작용기의 몰 수로서, 약 0.1~약 5 몰, 바람직하게는 0.2~3 몰, 가장 바람직하게는 0.3~2 몰의 범위내가 적절하다.

비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 적절한 수평균분자량은 약 500~약 200,000, 바람직하게는 1,000~50,000, 더욱 바람직하게는 1,500~20,000의 범위내가 적절하다.

비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 수평균분자량이 약 500 미만인 경우에는, 경화성 및 경화물의 기계적 강도가 저하되는 한편, 약 200,000를 초과하는 것으로 수평균분자량이 지나치게 높은 경우에는, 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물의 비휘발성 성분이 현저하게 감소되어, 도장 작업성이 어렵게 되거나 경화 도막의 외관이 저하되기 때문에, 이 경우도 바람직하지 않다.

비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)로서, 비닐계 중합체 세그먼트가 그라프트화된 폴리에스테르 수지 및 알키드 수지 등의 수지가 사용될 수 있다. 상기 그라프트된 수지는 폴리에스테르 수지 및 알키드 수지로 나타낸 비닐계 중합체 이외의 중합성 불포화 이중결합 함유 중합체의 존재하에, 상술한 방법(i)~(iii) 중의 하나에 의해 중합을 행함으로써 제조된다.

중합체(b-1) 중에서 폴리우레탄계 중합체를 제조하기 위해서는, 각종 디하드록시 화합물 및 각종 디이소시아네이트 화합물 이외에도, 가수분해성 실릴기를 도입하기 위한 원료 성분으로서 가수분해성 실릴기를 갖는 디아민 화합물 또는 가수분

해성 실릴기를 갖는 모노아민 화합물(이하, 가수분해성 실릴기 함유 아민 화합물이라 한다.)를 사용하여, 일본국 특개소 51-90391호의 공보, 특개소 55-73729호의 공보 및 특개소 60-255817호의 공보에 기술되어 있는 방법을 적용할 수 있다. 또한, 공지된 각종 원료 성분이 사용되고, 즉 디메틸올프로피온산 및 디메틸올부탄온산(이하, 산기·히드록시기 함유 화합물이라 한다.) 등의 산기 및 히드록시기를 함유하는 화합물이 산기를 도입하기 위한 원료 성분으로서 사용되고, N-메틸디에탄올아민 및 N,N-디메틸에탄올아민 등의 염기성기 및 히드록시기를 갖는 화합물(이하, 염기성기·히드록시기 함유 화합물이라 한다.)이 염기성기를 도입하기 위한 원료 성분으로서 사용된다.

중합체(b-3) 중에서 폴리우레탄계 중합체를 제조하기 위해서는, 각종 디히드록시 화합물 및 각종 디이소시아네이트 화합물 이외에도, 가수분해성 실릴기를 도입하기 위한 원료 성분으로서 가수분해성 실릴기 함유 아민 화합물을 사용한다. 또한, 폴리에테르 쇄를 도입하기 위한 원료 성분으로서 메톡시폴리에틸렌글리콜 및 메톡시폴리프로필렌글리콜 등의 화합물의 한 말단에 1개의 활성수소 함유기를 갖는 폴리에테르 화합물 등의 공지의 통상적인 원료 성분이 사용된다.

중합체(b-4)의 폴리우레탄계 중합체를 제조하기 위해서는, 각종 디히드록시 화합물 및 각종 디이소시아네이트 화합물 이외에도 공지된 통상적인 각종 원료 성분을 사용하여 공지된 통상적인 방법을 적용할 수 있다. 이러한 원료 성분의 예로는 상술한 가수분해성 실릴기 함유 아민 화합물, 상술한 화합물의 한 말단에 1개의 활성수소 함유기를 갖는 폴리에테르 화합물, 및 상술한 산기·히드록시기 함유 화합물 또는 상술한 염기성기·히드록시기 함유 화합물을 들 수 있다.

중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에서, 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기로 된 4 종류 이외의 작용기로서 탄소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 폴리우레탄계 중합체를 제조하기 위해서는, 예를 들면 상술한 제조방법에서 히드록시기가 과잉으로 되게 원료 성분의 사용비율을 설정하거나, 또는 미리 카복시기가 도입되는 폴리우레탄 수지에 모노에폭시 화합물을 반응시키는 방법을 적용할 수 있다.

상술한 방법으로 제조되는 폴리우레탄계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 가수분해성 실릴기의 양은 중합체의 고형분의 1,000 그램당 가수분해성기의 몰 수로서, 약 0.005~약 3 몰, 바람직하게는 0.01~2 몰, 가장 바람직하게는 0.05~1 몰의 범위내가 적절하다.

약 0.005 몰 미만인 경우에는, 폴리우레탄계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)의 축합반응이 진행되지 않고, 얻어진 경화물의 내구성, 특히 기타 특성이 저하되는 한편, 약 3몰을 초과하여 지나치게 많은 경우에는, 상술한 복합수지의 생성반응시에 반응용액의 점도가 상승되어, 결국 겔화와 같은 좋지 않은 상황이 일어나므로 이 경우도 바람직하지 않다.

폴리우레탄계 중합체(b-1) 또는 (b-4) 중에 도입되는 산기 또는 염기성기의 양은 중합체의 고형분의 1,000 그램당 산기 또는 염기성기의 몰 수로서, 약 0.1~약 10 몰, 바람직하게는 0.2~5 몲, 가장 바람직하게는 0.3~3 몲의 범위내가 적절하다.

폴리우레탄계 중합체(b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 폴리에테르 쇄의 양은 중합체의 고형분의 1,000 그램당 폴리에테르 쇄의 그램수로서, 약 10~약 990 그램, 바람직하게는 20~900 그램, 가장 바람직하게는 40~800 그램의 범위내가 적절하다.

폴리우레탄계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에 도입되는 탄소 원자에 결합되는 히드록시기의 양은 폴리우레탄계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 고형분의 1,000 그램당 작용기의 몰 수로서, 약 0.1~약 5 몲, 바람직하게는 0.2~3 몲, 가장 바람직하게는 0.3~2 몲의 범위내가 적절하다.

폴리우레탄계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 적절한 수평균분자량은 약 500~약 100,000, 바람직하게는 1,000~50,000, 더욱 바람직하게는 1,500~30,000의 범위내가 적절하다.

폴리우레탄계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 수평균분자량이 약 500 미만인 경우에는, 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물의 경화성, 특히 기타 특성 및 경화물의 기계적 강도가 저하되는 한편, 약 100,000를 초과하는 것으로 수평균분자량이 지나치게 높은 경우에는, 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물의 비휘발성 성분이 현저하게 감소되어, 도장 작업성이 어렵게 되거나 경화 도막의 외관이 저하되기 때문에, 이 경우도 바람직하지 않다.

다음은 상술한 방법 (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10) 또는 (11)에 의한 복합 수지(C)의 또 하나의 구성성분인 폴리실록산(a-1)에 대하여 하기에서 상세히 설명될 것이다.

폴리실록산(a-1)은 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자, 메틸기 및 에틸기로 된 2개의 기와 가수분해성기 또는 히드록시기 1개가 함께 결합된 규소 원자 및 트리오가노실록시기 중 1개 이상과 가수분해성기 및/또는 히드록시기 중 1개 이상이 함께 결합된 규소 원자로 이루어진 그룹 중에서 선택된 1개 이상의 규소 원자를 갖고 있다.

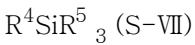
폴리실록산(a-1)에 함유된 상기 각종 규소 원자에 대해서는 폴리실록산 세그먼트(A)에 관한 기재내용 중에서 상세히 설명될 것이다.

폴리실록산(a-1)의 대표적인 예로는 하기 실란 화합물(s-1) 또는 실란 화합물의 혼합물(s-2)을 가수분해 축합하여 제조되는 실란 화합물(s-1) 또는 실란 화합물의 혼합물(s-2)의 가수분해 축합물, 또는 이들 실란 화합물을 부분 가수분해 축합하여 제조된 이들 실란 화합물의 부분 가수분해 축합물을 들 수 있다.

(s-1): 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 1개와 가수분해성기 3개를 갖는 삼작용성 실란 화합물 및 2개의 유기기와 2개의 가수분해성기를 갖는 이작용성 실란 화합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1 종 이상의 실란 화합물.

(s-2): 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 1개와 가수분해성기 3개를 갖는 삼작용성 실란 화합물과 2개의 유기기와 2개의 가수분해성기를 갖는 이작용성 실란 화합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 1 종 이상의 실란 화합물과, 3개의 유기기와 1개의 히드록시기를 갖는 일작용성 실란 화합물의 혼합물.

총 탄소수가 3개 이상인 유기기 1개와 가수분해성기 3개를 갖는 삼작용성 실란 화합물로는 공지된 각종 통상적인 화합물이 사용되며, 이들 중에서 특히 대표적인 예로는 하기 일반식(S-VII)



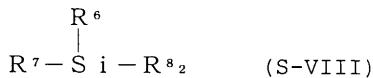
(상기식에서, R<sup>4</sup>는 총 탄소수가 3개 이상인 유기기를 나타내고, R<sup>5</sup>는 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 페녹시기, 이미녹시기 및 이소프로페닐옥시기 등의 가수분해성기를 나타낸다.)로 나타낸 실란 화합물이다.

여기에서, 일반식(S-VII)에서 총 탄소수가 3개 이상인 유기기 R<sup>4</sup>는 폴리실록산 세그먼트(A)에 관한 기재내용에 설명된 여러가지 것들 중의 하나이다.

일반식(S-VII)으로 나타낸 규소 화합물의 대표적인 예로는 n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, i-프로필트리메톡시실란, i-프로필트리에톡시실란, n-부틸트리메톡시실란, n-부틸트리에톡시실란, i-부틸트리메톡시실란, i-부틸트리에톡시실란, tert-부틸트리메톡시실란, tert-부틸트리에톡시실란, n-펜틸트리메톡시실란, n-펜틸트리에톡시실란, n-헥실트리메톡시실란, n-헥실트리에톡시실란, n-옥틸트리메톡시실란, n-옥틸트리에톡시실란, n-헥사데실트리메톡시실란 및 n-옥타데실트리메톡시실란 등의 C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub> 알킬트리알콕시실란류; 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-우레이도프로필트리메톡시실란 및 β-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 치환 알킬트리알콕시실란류; 사이클로펜틸트리메톡시실란, 사이클로헥실트리메톡시실란 및 사이클로헥실트리에톡시실란 등의 사이클로알킬트리알콕시실란류; 페닐트리메톡시실란 및 페닐트리에톡시실란 등의 페닐트리알콕시실란류; n-프로필트리클로로실란, n-부틸트리클로로실란, i-부틸트리클로로실란, n-헥실트리클로로실란, 사이클로헥실트리클로로실란, 사이클로헥실메틸트리클로로실란 및 페닐트리클로로실란 등의 각종 모노오가노트리클로로실란류; n-프로필트리아세톡시실란, i-부틸트리아세톡시실란, n-헥실트리아세톡시실란, 사이클로헥실트리아세톡시실란 및 페닐트리아세톡시실란 등의 각종 모노오가노트리아세톡시실란류를 들 수 있다.

상기 각종 삼작용성 실란 화합물 중에서, 유기기로서 C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub> 알킬기, 사이클로알킬기 또는 아릴기를 갖는 화합물이 폴리실록산(a-1)의 제조시에 주성분으로서 사용되는 것이 바람직하며, 이들 화합물 중에서, 유기기로서 i-부틸기, 사이클로헥실기 또는 페닐기를 갖는 삼작용성 실란이 특히 바람직하다.

상기 폴리실록산(a-1)의 제조시에 사용되는 2개의 유기기와 2개의 가수분해성기를 갖는 이작용성 실란 화합물로는 공지된 각종 통상적인 화합물이 사용되며, 이들 중에서 특히 대표적인 예로는 하기 일반식(S-VIII)

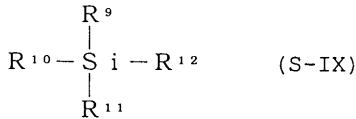


(상기식에서,  $R^6$  또는  $R^7$ 은 알킬기, 사이클로알킬기, 사이클로알킬기가 치환된 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기 등의 유기기를 나타내고,  $R^8$ 은 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 폐녹시기, 이미녹시기 및 이소프로페닐옥시기 등의 가수분해성기를 나타낸다.)로 나타낸 실란 화합물이다.

상기 일반식(S-VIII)으로 나타낸 규소 화합물의 대표적인 예로는 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디-i-부틸디메톡시실란, 디사이클로헥실디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 메틸-i-부틸디메톡시실란, 메틸사이클로헥실디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 비닐메틸디메톡시실란 및 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란 등의 각종 디오가노디알콕시실란류; 디메틸디클로로실란, 디에틸디클로로실란, 디-i-부틸디클로로실란, 디사이클로헥실디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 메틸에틸디클로로실란, 메틸-i-부틸디클로로실란, 메틸사이클로헥실디클로로실란, 메틸-i-부틸디클로로실란, 메틸사이클로헥실디클로로실란 및 메틸페닐디클로로실란 등의 각종 디오가노디클로로실란류; 디메틸디아세톡시실란, 디에틸디아세톡시실란, 디-i-부틸디아세톡시실란, 디사이클로디아세톡시실란, 디페닐디아세톡시실란, 메틸에틸디아세톡시실란, 메틸-i-부틸디아세톡시실란, 메틸사이클로헥실디아세톡시실란 및 메틸페닐디아세톡시실란 등의 각종 디오가노디아세톡시실란류를 들 수 있다.

상기 이작용성 실란 화합물 중에서도, 실용성면에서 디메틸디알콕시실란, 디메틸디클로로실란, 메틸페닐디알콕시실란, 디페닐디알콕시실란 또는 디페닐디클로로실란이 특히 바람직하다.

상기 폴리실록산(a-1)의 제조시에 사용되는 3개의 유기기와 1개의 가수분해성기를 갖는 일작용성 실란 화합물로는 공지된 각종 통상적인 화합물이 사용되며, 이를 중에서 특히 대표적인 예로는 하기 일반식(S-IX)



(상기식에서,  $R^9$ ,  $R^{10}$  또는  $R^{11}$ 은 알킬기, 사이클로알킬기, 사이클로알킬기가 치환된 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기 등의 유기기를 나타내고,  $R^{12}$ 는 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 폐녹시기, 이미녹시 및 이소프로페닐옥시기 등의 가수분해성기를 나타낸다.)로 나타낸 실란 화합물이다.

상기 일반식(S-IX)으로 나타낸 규소 화합물의 특히 대표적인 예로는 트리메틸메톡시실란, 트리에틸메톡시실란, 디메틸-iso-부틸메톡시실란, 디메틸-tert-부틸메톡시실란, 디메틸사이클로헥실메톡시실란 및 디메틸페닐메톡시실란 등의 각종 트리오가노모노알콕시실란류; 트리메틸클로로실란, 트리에틸클로로실란, 디메틸-iso-부틸클로로실란, 디메틸사이클로헥실클로로실란 및 디메틸페닐클로로실란 등의 각종 트리오가노모노클로로실란류; 트리메틸아세톡시실란, 트리에틸아세톡시실란, 디메틸-iso-부틸아세톡시실란, 디메틸사이클로헥실아세톡시실란 및 디메틸페닐아세톡시실란 등의 각종 트리오가노모노아세톡시실란류를 들 수 있다.

상기 일작용성 실란 화합물 중에서도, 폴리실록산(a-1)의 제조시에 사용되는 화합물로서 실용성면에서 트리메틸모노알콕시실란 또는 트리메틸클로로실란이 특히 바람직하다.

상술한 각종 실란 화합물로부터 폴리실록산(a-1)을 제조할 때에 사용되는 실란 화합물로는 상기 일반식(S-VII)으로 나타낸 모노오가노실란 화합물 및/또는 상기 일반식(S-VIII)으로 나타낸 디오가노실란 화합물을 주성분으로 하는 실란 화합물, 또는 상기 일반식(S-VII)으로 나타낸 모노오가노실란 화합물 및 상기 일반식(S-VIII)으로 나타낸 디오가노실란 화합물 중에서 선택된 1 종 이상의 실란 화합물과 상기 일반식(S-IX)로 나타낸 트리오가노실란 화합물의 혼합물을 주성분으로 하는 실란 화합물을 사용할 수 있다.

상기 각종 실란 화합물 중에서, 폴리실록산(a-1)의 제조용으로 가장 바람직한 것은 모노오가노트리알콕시실란류, 디오가노디알콕시실란류 및 트리오가노모노알콕시실란류이다.

폴리실록산(a-1)의 제조시에 사용되는 것으로서, 상술한 각종 실란 화합물 이외에도, 폴리실록산(D)의 제조시에 사용될 수 있는 화합물로서 후술되는 것으로서, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시시란 및 에틸트리에톡시실란 등의 메틸기 또는 에틸기 1개와 가수분해성기 3개를 갖는 삼작용성 실란이 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 양, 예를 들면 20 몰% 미만의 비율로 사용될 수 있다.

상술한 각종 규소 화합물을 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합을 행함으로써, 폴리실록산(a-1)으로서 사용되는 가수분해 축합물 또는 부분 가수분해 축합물을 얻을 수 있다. 이 과정에서, 촉매를 사요하거나 사용하지 않아도 되지만, 상기 축합반응이 용이하게 진행되도록 하기 위해서는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

여기에서, 촉매를 사용하는 경우에는, 공지된 각종 통상적인 촉매를 사용할 수 있으며, 촉매를 단독으로 또는 2개 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

이러한 촉매의 특히 대표적인 예로는 염산, 황산 및 인산 등의 무기산류; p-톨루엔솔폰산, 모노이소프로필포스페이트 및 아세트산 등의 유기산류; 수산화나트륨 및 수산화칼륨 등의 무기염기류; 테트라이소프로필티타네이트 및 테트라부틸티타네이트 등의 티타네이트에스테르류; 디부틸주석디라우레이트 및 주석옥토에이트 등의 주석 카복실산염류; 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데센-7(DBU), 1,5-디아자비사이클로[4.3.0]노넨-5(DBN), 1,4-디아자비사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO), 트리-n-부틸아민, 디메틸벤질아민, 모노에탄올아민, 이미다졸 및 1-메틸이미다졸 등의 각종 염기성 질소 원자 함유 화합물류; 및 반대 음이온으로서 클로라이드, 브로마이드, 카복실레이트 또는 히드록사이드를 갖는 테트라메틸암모늄염, 테트라부틸암모늄염 및 디라우릴디메틸암모늄염 등의 사차 암모늄염류를 들 수 있다.

촉매의 적절한 사용량은 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합되는 실란 화합물의 중량에 대하여, 약 0.000001~약 10 중량%, 바람직하게는 0.000005~5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.00001~1 중량%의 범위내이다.

가수분해 반응 또는 부분 가수분해 반응시에 사용되는 물의 적정 사용량은 실란 화합물의 규소 원자에 결합된 가수분해성기 1 몰에 대하여, 약 0.05 몰 이상, 바람직하게는 0.1 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 몰 이상이다.

약 0.05 몰 미만인 경우에는, 가수분해의 속도가 현저하게 낮아지고, 규소 원자에 결합되는 가수분해성기의 1 몰에 사용되는 물의 양이 과잉량, 예를 들면 5 몰 또는 10 몰을 사용해도 전혀 지장이 없다.

상기 반응에 있어서, 적절한 반응온도는 약 0~약 150°C, 바람직하게는 20°C ~100°C이다.

상기 반응의 부생성물인 알콜 또는 물이 후속으로 행해지는 중합체(b-1)~(b-4)와 폴리실록산(a-1)의 축합반응을 저해하거나, 또는 얻어진 수성 수지의 보존 안정성을 저하시킨다면, 중류 등의 공지된 각종 통상적인 수단에 의해 반응계로부터 제거될 수 있다. 이러한 문제가 없다면, 알콜 또는 물이 반응계내에 존재하고 있어도 전혀 지장이 없다.

이 반응에 있어서, 유기 용매를 사용하거나 사용하지 않아도 되지만, 교반을 용이하게 행하기 위해서는, 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

유기 용매를 사용하는 경우에는, 공지된 각종 통상적인 용매를 사용할 수 있고, 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

이러한 경우에 사용되는 유기 용매로는 비닐계 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 화합물로서 상술한 각종 화합물을 사용할 수 있다.

다음은 본 발명의 수성 수지(W)의 전구체인 복합 수지(C)를 제조하는 각종 방법 중에서, 방법 (1), (5) 및 (9)에 대하여 상세히 기술될 것이다.

이들 방법에 있어서, 복합 수지(C)는 미리 제조된 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)을 축합반응시켜서 제조된다.

여기에서, 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)을 축합반응을 원활하게 진행시키기 위해, 촉매를 첨가할 수 있다. 이러한 촉매로는, 폴리실록산(a-1)의 제조시에 사용될 수 있는 각종 촉매를 사용할 수 있다.

방법 (1), (5) 또는 (9)에 의해 복합 수지를 생성하는데 사용되는 촉매의 적정량은 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)의 전체 중량에 대하여, 약 0.0001~약 10 중량%, 바람직하게는 0.0005~3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.0005~1 중량%의 범위내이다.

폴리실록산(a-1)의 제조과정에 사용되는 촉매가 폴리실록산(a-1) 중에 잔류하고 있는 경우에는, 촉매를 더 첨가하지 않고도 축합반응을 촉진시킬 수 있다.

이들 방법에 있어서, 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)의 축합반응을 원활하게 진행시키기 위해서는, 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)에 포함된 가수분해성 실릴기의 가수분해반응과, 경우에 따라서는 폴리실록산(a-1) 중에 포함되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기의 가수분해반응을 원활하게 진행시키는 것이 바람직하며, 따라서, 물의 존재하에 축합반응을 행하는 것이 특히 바람직하다.

폴리실록산(a-1)을 제조하는 과정에서 사용되는 물이 (a-1) 중에 잔류하고 있는 경우에는, 물을 더 첨가하지 않고도 축합반응이 행해질 수 있다.

상기 축합반응을 행하는데 사용되는 물의 적정량은 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)에 결합된 가수분해성 실릴기 중에 포함된 가수분해성기와, 폴리실록산 (a-1) 중에 존재하는 규소 원자에 결합된 가수분해성기의 전체량 1 몰에 대하여, 약 0.05 몰 이상, 바람직하게는 0.1 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 몰 이상이다.

약 0.05 몰 미만인 경우에는, 가수분해의 속도가 현저하게 낮아지기 때문에, 바람직하지 않다.

물의 사용량이 크게 과다하게 설정되어도, 반응 중에 불용성 물질이 석출되는 등의 곤란한 일이 일어나지 않는 한, 지장없이 복합 수지의 생성반응이 행해질 수 있다. 그러나, 폴리실록산(a-1)의 규소 원자에 결합되어 있는 가수분해성기가 존재하는 경우에는, 폴리실록산(a-1) 중에 포함된 가수분해성기 1 몰에 대하여, 물의 적절한 사용량은 약 10 몰 이하, 바람직하게는 5 몰 이하, 더욱 바람직하게는 3.5 몰 이하이다. 폴리실록산(a-1) 중의 규소 원자에 결합되어 있는 가수분해성기가 존재하지 않는 경우에는, 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)에 결합된 가수분해성기 중에 포함된 가수분해성기 1 몰에 대하여, 약 500 몰 이하, 바람직하게는 300 몰 이하, 더욱 바람직하게는 200 몰 이하이다.

상기 방법에 의한 축합반응을 행하기 위한 적절한 반응온도는 0°C~150°C, 바람직하게는 20°C~100°C이다.

방법 (1) 또는 (9)에 의해 얻은 축합반응 생성물 중의 산기를 부분 중화 또는 완전 중화시키기 위해 각종 염기성 화합물이 사용될 수 있다.

염기성 화합물로는 상술한 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 화합물 중에서, 암모니아 및 각종 유기 아민류가 특히 바람직하다.

방법 (1) 또는 (9)에 의해 얻은 축합반응 생성물 중의 염기성기를 부분 중화 또는 완전 중화시키기 위해 각종 산성 화합물이 사용될 수 있다.

산성 화합물로는 상술한 각종 화합물이 사용될 수 있다. 이러한 화합물 중에서, 카복실산이 특히 바람직하다.

염기성 화합물 또는 산성 화합물의 첨가량은 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와, 폴리실록산(a-1)의 축합반응 생성물에 대하여, 적어도 수분산성을 부여할 수 있는 양이다. 축합반응 생성물 중에 포함되는 산기 또는 염기성기의 당량수에 대한 염기성 화합물 또는 산성 화합물의 당량수의 비율, 즉 [염기성 화합물 또는 산성 화합물] / [중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)의 축합반응 생성물 중의 산기 또는 염기성기]로 나타낸 당량비는 약 0.1 이상, 바람직하게는 약 0.1~3, 가장 바람직하게는 0.3~2의 범위내이다.

이러한 중화반응의 반응온도는 약 0°C~150°C가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20°C~100°C이다.

다음은 본 발명의 수성 수지(W)의 전구체인 복합 수지(C)를 제조하는 각종 방법 중에서, 상술한 방법 (2), (6) 및 (10)에 대하여 상세히 설명될 것이다.

방법 (2), (6) 및 (10)은 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 존재하에, 폴리실록산(a-1)의 제조과정에서 폴리실록산(a-1)과 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 축합반응시키는 방법이다.

즉, 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 존재하에, 각각 상술한 일반식(S-VII)의 실란 화합물과 일반식(S-VIII)의 실란 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 실란 화합물을 가수분해시키거나, 또는 상술한 일반식(S-VII)의 실란 화합물과 일반식(S-VIII)의 실란 화합물 중에서 선택된 1종 이상의 실란 화합물과 일반식(S-IX)의 혼합물을 가수분해시킴으로써, 폴리실록산(a-1)과 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 축합물이 제조된다.

방법 (2) 또는 (10)에 있어서, 복합 수지(C)는 상기 축합반응에 의해 얻어진 축합반응 생성물 중에 포함된 산기 또는 염기 성기를 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화하거나 완전 중화시킴으로써 제조된다.

상술한 방법 (2), (6) 또는 (10)에 의한 복합 수지(C)의 제조에 있어서, 실란 화합물의 가수분해 축합을 촉진하기 위한 촉매를 사용하거나 사용하지 않아도 된다. 그러나, 실란 화합물의 가수분해반응을 신속하게 진행시킴과 동시에, 생성된 (a-1)과 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 축합반응을 원활하게 진행시키기 위해, 상술한 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

사용되는 촉매의 적정량은 폴리실록산(a-1)의 원료인 실란 화합물에 대하여, 약 0.000001~약 10 중량%, 바람직하게는 0.000005~5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.0001~1 중량%의 범위내이다.

방법 (2), (6) 또는 (10)에 있어서, 폴리실록산(a-1)의 원료인 실란 화합물의 가수분해반응을 원활하게 진행시키고, 폴리실록산(a-1)과 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 축합반응을 원활하게 진행시키기 위해서는, 통상 물의 존재하에 반응이 행해진다. 이 경우에는, 사용되는 물의 적정량은 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)에 결합된 가수분해성 실릴기 중에 포함된 가수분해성기와, 규소 화합물 중에 존재하는 규소 원자에 결합된 가수분해성기의 전체량 1 몰에 대하여, 약 0.05 몰 이상, 바람직하게는 0.1 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 몰 이상이다.

약 0.05 몰 미만인 경우에는, 가수분해의 속도가 현저하게 낮아지기 때문에, 바람직하지 않다.

물의 사용량이 크게 과다하게 설정되어도, 반응 중에 불용성 물질이 석출되는 등의 곤란한 일이 일어나지 않는 한, 지장없이 축합반응이 행해질 수 있다. 그러나, 상기 가수분해성기의 전체량 1 몰에 대하여, 물의 적절한 사용량은 약 10 몰 이하, 바람직하게는 5 몰 이하, 더욱 바람직하게는 3.5 몰 이하이다.

상기 방법 (2), (6) 또는 (10)에 의한 축합반응을 행하기 위한 적절한 반응온도는 0°C ~ 150°C, 바람직하게는 20°C ~ 100°C 이다.

상기 방법 (2) 또는 (10)에 있어서, 축합물에 함유된 산기 또는 염기성을 중화시키기 위한 염기성 화합물 또는 산성 화합물로는 상술한 방법 (1) 또는 (9)에 사용된 각종 화합물이 사용될 수 있다.

염기성 화합물 또는 산성 화합물의 사용량 등의 중화반응의 반응조건은 상기 방법 (1) 또는 (9)의 경우에서와 일치한다.

방법 (3), (7) 또는 (9)은 상기 폴리실록산(a-1)의 존재하에, 각각 상기 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조하는 과정에서 폴리실록산(a-1)과 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)을 축합반응시키는 방법이다.

이들 방법 중에서, 방법 (3) 또는 (11)은 얻어진 축합반응 생성물 중에 포함된 산기 또는 염기성을 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화 또는 완전 중화시키는 공정을 포함한다.

중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조하는 과정에서 폴리실록산(a-1)과의 축합반응에 있어서, 각각 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4) 중에 포함된 가수분해성기의 가수분해반응을 촉진시킴과 동시에, 폴리실록산(a-1)과 생성된 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 축합반응을 원활하게 진행시키기 위해, 상술한 촉매류를 사용할 수 있다.

방법 (3), (7) 또는 (11)에서, 축합반응에 사용되는 촉매의 적정량은 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)의 전체량에 대하여, 약 0.0001~약 10 중량%, 바람직하게는 0.0005~3 중량%의 범위내이다.

방법 (1), (5) 또는 (9)의 경우에서와 같이, 폴리실록산(a-1)을 제조하는 과정에서 사용되는 촉매가 (a-1) 중에 잔류하는 경우에는, 촉매를 더 첨가하지 않고도 축합반응을 촉진시킬 수 있다.

또한, 방법 (3), (7) 또는 (11)에 있어서, 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)와 폴리실록산(a-1)의 축합반응을 원활하게 진행시키기 위해서는, 상기 방법 (1), (5) 및 (9)의 경우에서와 같이, 반응계에 물을 첨가하는 것이 바람직하다. 사용되는 물의 양은 방법 (1), (5) 또는 (9)의 경우에 따른다.

방법 (3), (5) 또는 (11)에 있어서, 중합체(b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 제조시의 적절한 반응온도는 0°C ~ 150°C, 바람직하게는 20°C ~ 120°C이다.

방법 (3) 및 (11)에 있어서, 얻어진 축합반응 생성물 중에 함유된 산기 또는 염기성기는 부분 중화되거나 완전 중화되며, 사용되는 염기성 화합물 또는 산성 화합물의 종류, 그 사용량 및 중화반응의 반응조건은 상기 방법 (1) 또는 (9)에 준한다.

방법 (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10) 또는 (11)에 의해 복합 수지(C)를 제조하는 경우에는, 사용되는 폴리실록산(a-1)에 대한 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 비율은 폴리실록산(a-1)이 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)에 결합되어 생성된 폴리실록산 세그먼트(A)에 대한 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)에서 유도된 중합체 세그먼트(B)의 비율이 상술한 바람직한 범위내에 있도록 설정되는 것이 필요하다.

또한, 방법 (3), (7) 또는 (11)에 있어서, 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)를 제조하기 위한 조건, 또는 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 원하는 특성은 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 제조방법에 기재된 조건 또는 특성에 준한다.

또한, 방법 (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10) 또는 (11)의 방법에 의한 복합 수지(C)의 제조과정에서, 유기 용매를 사용하거나 사용하지 않아도 된다. 그러나, 교반을 용이하게 하기 위해서는, 비닐계 중합체 (b-1), (b-3) 또는 (b-4)의 제조시에 사용되는 상술한 유기 용매류를 사용하는 것이 바람직하다.

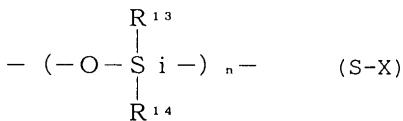
방법 (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10) 또는 (11)에 의한 복합 수지(C)를 제조하기 위한 각 성분의 전체 농도는 상기 반응에 의해 생성되는 복합 수지(C)의 농도가 5~95 중량%, 바람직하게는 10~90 중량%, 더욱 바람직하게는 20~80 중량%의 범위내로 되도록 설정되는 것이 바람직하다. 상기 농도의 조정은 상술한 각종 유기 용매류를 사용하여 행해질 수 있다.

복합 수지(C)는 상술한 방법으로 제조될 수 있지만, 복합 수지 중에 포함되는 물 및 유기 용매는 제거되지 않아도 되거나, 필요에 따라 제거될 수도 있다.

복합 수지(C)를 제조하는 방법 중에서 상술한 방법 (4), (8) 및 (12)에 대하여 더욱 상세히 기술될 것이다.

방법 (4), (8) 또는 (12)으로 복합 수지(C)를 제조하기 위해서는, 라디칼 중합성 이중결합과 디오가노폴리실록산 세그먼트를 갖는 폴리실록산(a-2)과, 극성기를 갖는 비닐계 단량체(m-2)를 공중합시키거나, 또는 필요에 따라 이들 단량체와 공중합가능한 단량체류(m-3)를 상술한 방법으로 라디칼 중합시켜서 공중합체를 제조하고, 얻어진 중합체가 산기 또는 염기성기를 갖는 경우에는 상기 극성기를 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 중화시킨다.

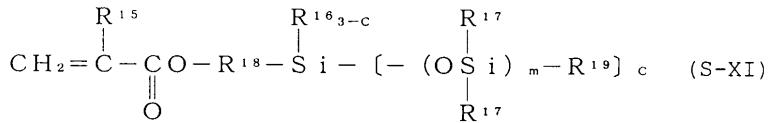
상기 방법 (4), (8) 또는 (9)에서 사용되는, 라디칼 중합성 이중결합과 디오가노폴리실록산 세그먼트를 갖는 폴리실록산(a-2)의 대표적인 예로는 가수분해성기 및/또는 히드록시기가 결합된 규소 원자를 그 말단에 갖고 있으며, 하기 구조식(S-X)



(상기식에서, R<sup>13</sup> 또는 R<sup>14</sup>는 알킬기, 사이클로알킬기, 사이클로알킬기가 치환된 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기 등의 1가 유기기를 나타내고, n은 1 이상의 정수이다.)으로 나타낸 실록산 세그먼트와, 라디칼 중합성 이중결합이 상기 구조식(S-III)으로 나타낸 결합방식으로 결합되어 있는 각종 (메타)아크릴산에스테르계, 크로톤산에스테르계, 푸마르산에스테르계 또는 비닐에스테르계 화합물을 들 수 있다.

폴리실록산(a-2) 중에서, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 디알킬폴리실록산 세그먼트를 갖는 것이 실용성면에서 특히 바람직하다.

이러한 화합물 중에서, (메타)아크릴산에스테르계 단량체의 대표적인 예로는 하기 일반식(S-X I)으로 나타낸 것을 들 수 있다.

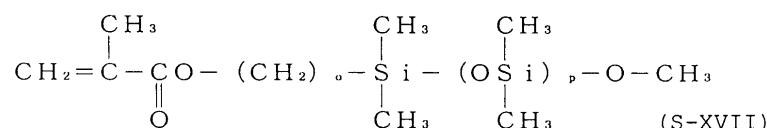
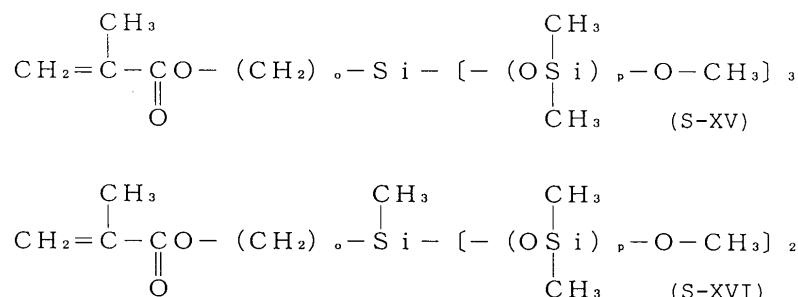
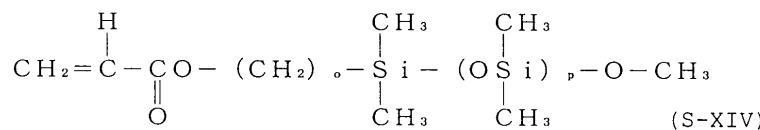
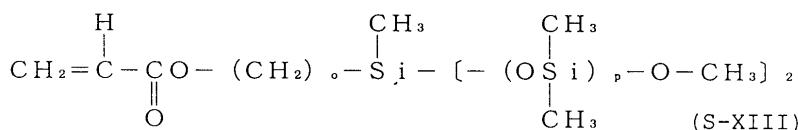
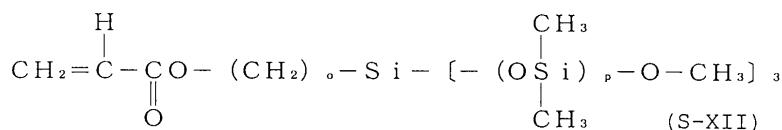


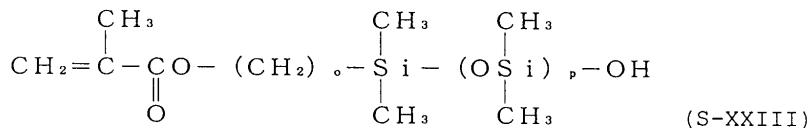
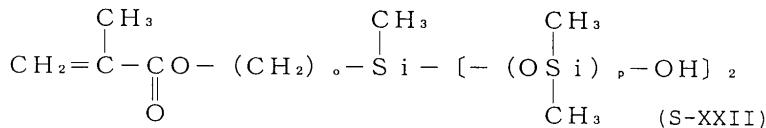
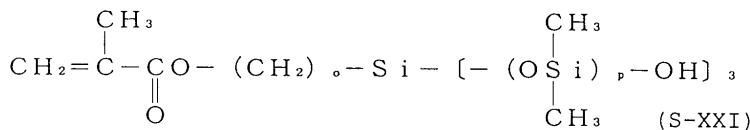
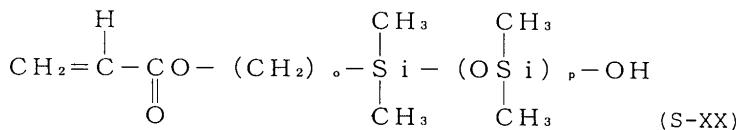
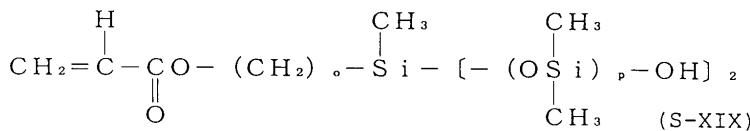
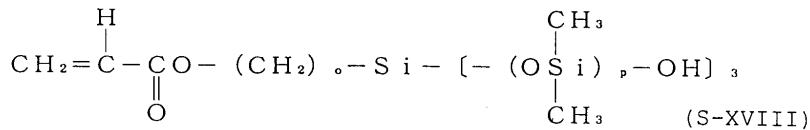
(상기식에서, R<sup>15</sup>는 메틸기 또는 수소 원자를 나타내고, R<sup>16</sup> 및 R<sup>17</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 알킬기를 나타내며, R<sup>18</sup>은 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> 알킬렌기를 나타내고, R<sup>19</sup>는 수소 원자, 할로겐 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 페녹시기, 이미녹시기 및 이소프로페닐옥시기 등의 가수분해성기 또는 히드록시기를 나타내며, m은 1 이상의 정수를 나타내고, c는 1, 2 또는 3인 정수를 나타낸다.).

상기 (메타)아크릴산에스테르 단량체에 있어서, 상기 일반식 중의 m을 1~30, 바람직하게는 1~20, 더욱 바람직하게는 1~10의 범위내로 설정하는 것이 바람직하다.

m이 30을 초과하여 지나치게 큰 경우에는, 본 발명의 방법에 따라 얻어진 수성 수지(W)의 경화성이 저하되거나, 본 발명의 조성물에서 얻어진 경화물의 기계적 강도 또는 옥외 노출시의 내오염성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

상술한 (메타)아크릴산에스테르계 단량체 중에서, 특히 대표적인 구체예로는 하기 구조식(S-X II)~(S-X X III)를 들 수 있다.





(상기 구조식(S-X II)~(S-X X III)에서, o는 1~8의 정수이고, p는 1~10의 정수이다.).

상술한 각종 폴리실록산(a-2)을 사용하여 방법 (4), (8) 또는 (12)에 의해 공중합체를 제조하기 위해서는, 폴리실록산(a-2)을 상술한 단량체(m-2)와, 필요에 따라 단량체(m-3)를 공중합시킨다.

방법 (8)로 얻어진 공중합체는 그 자체가 복합 수지(C)로서 사용될 수 있다. 이와 반대로, 방법(4)으로 제조된 공중합체(b-2) 또는 방법(12)으로 제조된 공중합체는 공중합체에 함유된 산기 또는 염기성기를 상술한 방법으로 중화함으로써 복합 수지(C)로 변환된다.

상기 방법(b)으로 복합 수지(C)를 제조하기 위해서는, 예를 들면 상술한 방법 (1) 또는 (9)에 의해 제조된 중합체(b-1) 또는 (b-4)에 함유되는 산기 또는 염기성기를 미리 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 중화시킨 후에, 폴리실록산(a-1)과 축합시킬 수 있다.

상기 방법(c)으로 복합 수지(C)를 제조하기 위해서는, 상술한 방법 (1), (2), (3), (5), (6), (7), (9), (10) 또는 (11)에 의해 제조되나, 폴리실록산(a-1) 대신에 상기 일반식(S-IX)으로 나타낸 트리오가노실록산 화합물을 사용하여, 동일한 반응조건을 적용한다.

상기 방법(d)으로 복합 수지(C)를 제조하기 위해서는, 상술한 방법(b)으로 제조하나, 폴리실록산(a-1) 대신에 상기 일반식(S-IX)으로 나타낸 트리오가노실록산 화합물을 사용한다.

상기 방법(c) 또는 (d)에서 사용되는 상기 일반식(S-IX)으로 나타낸 특히 바람직한 트리오가노실록산 화합물로는 트리알킬모노알콕시실란 등의 트리오가노모노알콕시실란이 있다.

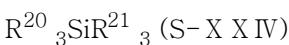
다음은 수성 수지(W)의 제조시에 사용되는 구성성분의 하나인 폴리실록산(D)에 대하여 기술될 것이다.

수성 수지(W)의 제조시에 사용되는 폴리실록산(D)은 규소 원자에 결합된 히드록시기 및/또는 규소 원자에 결합된 가수분해성 실릴기를 가지며, 상술한 바와 같이, 구조식(S-I)으로 나타낸 구조를 필수 구조 단위로서 갖는 측쇄형 또는 환상 구조를 갖는다.

본 발명의 방법에 의해 얻어진 수성 수지(W)의 실온 경화성 면에서, 폴리실록산(D)을 구성하는 전체 규소 원자에 대한 상기 구조식(S-I)으로 유도되는 규소 원자의 비율이 약 40 몰% 이상, 바람직하게는 약 50 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상으로 되도록 설정된 폴리실록산을 사용하는 것이 바람직하다.

폴리실록산(D)의 예로는 메틸기 또는 에틸기 1개와 가수분해성기 3개를 갖는 삼작용성 실란 화합물을 필수성분으로 함유하는 실란 화합물을 가수분해 축합하여 얻은 상기 실란 화합물의 가수분해 축합물 및 상기 실란 화합물을 부분 가수분해 축합하여 얻은 실란 화합물의 부분 가수분해 축합물을 들 수 있다.

메틸기 또는 에틸기 1개와 가수분해성기 3개를 갖는 삼작용성 실란 화합물로는 공지된 통상적인 것을 사용할 수 있지만, 특히 대표적인 예로는 하기 일반식 (S-X X IV)



(상기식에서, R<sup>20</sup>은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R<sup>21</sup>은 수소 원자, 알콕시기, 치환 알콕시기, 아실옥시기, 폐녹시기, 이미녹시기 또는 이소프로페닐옥시기 등의 가수분해성기를 나타낸다.)으로 나타낸 실란 화합물이다.

상기 일반식으로 나타낸 삼작용성 실란 화합물 중에서 특히 대표적인 예로는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란 및 메틸트리-n-부톡시실란 등의 메틸트리알콕시실란류; 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란 및 에틸트리-n-부톡시실란 등의 에틸트리알콕시실란류; 및 메틸트리클로로실란, 에틸트리클로로실란, 메틸트리아세톡시실란 및 에틸트리아세톡시실란을 들 수 있다.

폴리실록산(D)의 제조시에, 메틸기 또는 에틸기 1개와 가수분해성기 3개가 함께 결합된 삼작용성 실란 화합물 이외에도, 상술한 폴리실록산(a-1)의 제조시에 사용되는, 일반식(S-VII)으로 나타낸 삼작용성 실란 화합물, 일반식(S-VIII)으로 나타낸 이작용성 실란 화합물, 일반식(S-IX)으로 나타낸 일작용성 실란 화합물 또는 테트라메톡시실란 및 테트라에톡시실란 등의 사작용성 실란 화합물을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법으로 제조된 수성 수지(W)의 우수한 보존 안정성과 우수한 실온 경화성을 유지하기 위해서는, 이들 화합물의 사용량을 본 발명의 특성을 손상시키지 않는 범위내로 한정시켜야 한다.

상기 각종 실란 화합물로 제조되는 폴리실록산(D)의 바람직한 예로는 일반식(S-X X IV)으로 나타낸 삼작용성 실란 화합물을 40 몰% 이상, 바람직하게는 50 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70 몰% 이상을 함유하는 실란 화합물을 가수분해 축합시켜서 얻은 가수분해 축합물 및 상기 실란 화합물을 부분 가수분해 축합시켜서 얻은 실란 화합물의 부분 가수분해 축합물이 있다.

일반식(S-X X IV)으로 나타낸 삼작용성 실란 화합물 중에서, 폴리실록산(D)의 제조시에 사용되는 특히 바람직한 예로는 메틸트리알콕시실란, 에틸트리알콕시실란 등이 있고, 특히 더욱 바람직한 것은 메틸트리메톡시실란 및 메틸트리에톡시실란이 있다.

일반식(S-X X IV)으로 나타낸 삼작용성 실란 화합물 이외의 실란 화합물을 추가로 사용하여 폴리실록산(D)을 제조하는 경우에는, 추가로 사용된 실란 화합물의 전체량은 폴리실록산(D)을 형성하는 전체 규소 원자에 대한 일반식(S-VII)으로 나타낸 삼작용성 실란 화합물, 일반식(S-VIII)으로 나타낸 이작용성 실란 화합물, 일반식(S-IX)으로 나타낸 일작용성 실란 화합물 및 사작용성 실란 화합물에서 유도되는 규소 원자 전체량의 비율로서 40 몰% 미만이다.

상기 각종 실란 화합물을 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합하여, 폴리실록산(D)을 제조할 수 있다. 이 경우에는, 상기 폴리실록산(a-1)의 제조방법에 준하여 제조될 수 있다.

상기 폴리실록산(D)과 상기 복합 수지(C)를 혼합하고, 필요에 따라 생성된 혼합물이 물에 용해되거나 분산될 수 있는 범위내로 (D)와 (C)의 일부분을 축합시킨 후, 수성 매체에 분산 또는 용해시켜 수성 수지(W)를 얻는다.

이 경우의 폴리실록산(D)과 복합 수지(C)의 사용비율은 얻어지는 수성 수지(W)의 고형분에 대한 폴리실록산(D)에서 유도되는 폴리실록산 세그먼트와 폴리실록산 세그먼트(A)의 전체량의 비율이 상기 바람직한 범위내에 있도록 하는 것이 바람직하다.

수성 매체의 분산 또는 용해화 공정을 원활하게 진행시켜 보존 안정성이 우수한 수성 수지를 얻기 위해서는, 폴리실록산(D)과 복합 수지(C)의 혼합물 또는 축합물을 알콜류, 케톤류 또는 글리콜에 테르류 등의 친수성 용매류 또는 이러한 용매류와 물의 혼합물의 존재하에 행하는 것이 바람직하다.

(D)와 (C)의 축합은 (D) 및 (C)에 함유되는 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및/또는 규소 원자에 결합된 히드록시기 끼리의 실록산 결합을 형성하는 반응에 의해 달성된다.

복합 수지(C)와 폴리실록산(D)의 축합반응은 필요에 따라 축매의 존재하에 20~130°C, 바람직하게는 40~100°C에서 1~10 시간 행해진다.

상기 축합반응을 행해지는 경우에는, 축합 정도가 지나치게 높으면, 축합시에 겔화가 일어나거나 축합 생성물의 용액 점도가 과다하게 높아지기 때문에, 축합 생성물을 물에 용해하거나 분산시키는 것이 곤란하게 된다. 따라서, 축합 반응은 축합 생성물을 물에 용해시키거나 분산시킬 수 있는 정도의 반응률로 행해져야 한다.

따라서, 축합 반응에 의해 얻어진 생성물은 삼성분, 즉 복합 수지(C)와, 폴리실록산(D)과, (C)와 (D)의 축합물의 혼합물이다.

수성 수지(W)는 복합 수지(C)와 폴리실록산(D)의 혼합물, 또는 (C)와 (D) 이외에도 (C)와 (D)의 축합물을 함유하는 혼합물을 수성 매체 중에 분산시키거나 용해시켜서 제조된다.

수성 수지의 제조에 공지된 각종 통상적인 방법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 상기 혼합물 용액을 물 또는 수용성 유기 용매의 혼합물에 가하거나, 상기 혼합물 용액에 물 또는 물과 수용성 유기 용매의 혼합물에 가하여 혼합물 용액을 수성 매체 중에 분산시키거나 용해시켜서 목적으로 하는 수성 수지(W)를 제조할 수 있다.

이렇게 하여 제조된 수성 수지(W)에 포함된 유기 용매를 필요에 따라 가열 및/또는 감압하여 부분적으로 또는 완전히 제거 시킴으로써 유기 용매 함유율이 낮거나 또는 유기 용매를 함유하지 않는 수성 수지(W)를 제조할 수 있다.

복합 수지(C)와 폴리실록산(C)이 단순한 (C)와 (D)의 혼합물 형태이어도, 혼합물을 수성 매체 중에 분산 또는 용해시키는 과정에서, 또는 혼합물을 분산 또는 용해시킨 후의 용매 제거 공정에서 이들 중 일부분 이상이 반응하여 축합물을 형성한다.

상기와 같이 제조된 수성 수지(W)에 포함된 작용기로는 복합 수지(C)와 폴리실록산(D)에서 유도되는 규소 원자에 결합된 히드록시기, 어떤 경우에는 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 들 수 있다. 또한 염기성 화합물에 의해 중화된 산기 또는 산성 화합물에 의해 중화된 염기성기, 어떤 경우에는 유리 산기 및 유리 염기성기가 있다.

수성 수지(W)의 전구체인 복합 수지(C)의 제조시에 사용되는 중합체 (b-1) ~ (b-4) 등에 4개의 작용기, 즉 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기 이외의 작용기로서, 탄소 원자에 결합된 히드록시기 등의 작용기가 도입되는 경우에는, 상기 작용기 이외에도 탄소 원자에 결합된 히드록시기 등의 작용기가 수성 수지(W)에 함유된다.

음이온성기를 갖는 수성 수지(W)를 제조하기 위해 음이온성기의 전 작용기로서, 블록된 산기 또는 산무수기를 도입하는 경우에는, 수성 수지(W)를 제조하는 과정에서 상기 전구 작용기의 일부분 이상이 음이온성기로서의 중화된 산기로 변환시켜야 한다.

이러한 블록된 산기 또는 산무수기 중 일부분 이상은 복합 수지(C)의 합성단계, 또는 블록된 산기 또는 산무수기가 부분 중화되거나 완전 중화된 복합 수지(C)를 물에 분산시키거나 용해시키는 단계에서 가수분해, 열분해 또는 가알콜 분해에 의해 유리 산기로 변환될 수 있다.

이렇게 하여 제조된 수성 수지(W)로부터 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물을 제조하기 위한 하나의 방법은 (W) 자체가 자기 경화성을 갖고 있기 때문에, (W)를 필수성분으로 함유하는 자기 경화성 조성물을 제조하는 것이다. 다른 방법은 수성 수지(W)와, 수성 수지(W)에 함유되는 상기 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물(E)을 배합하여, 각각의 (W)에 포함되는 작용기와 화합물(E)에 포함되는 작용기의 가교반응을 이용하는 수성 경화성 수지 조성물을 제조하는 것이다.

후자의 방법에 따른 경화성 수지 조성물의 제조시에 사용되는 화합물(E)은 상술한 수성 수지(W) 중에 함유되는 상기 각종 작용기와 반응하는 작용기를 1 종 이상 갖는 공지된 통상적인 화합물이다.

이러한 작용기의 특히 대표적인 예로는 이소시아네이트기, 블록된 이소시아네이트기, 에폭시기, 사이클로카보네이트기, 옥사졸린기, 아지리딘기, 카보디이미드기, 규소 원자에 결합된 히드록시기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기, N-히드록시메틸아미노기, N-알콕시메틸아미노기, N-히드록시메틸카복실산아미드기 및 N-알콕시메틸카복실산아미드기를 들 수 있다.

화합물(E) 중에 포함되는 작용기는 수성 수지(W) 중에 포함된 작용기의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다. 이의 조합으로서 특히 대표적인 예로는 규소 원자에 결합된 히드록시기-규소 원자에 결합된 히드록시기; 규소 원자에 결합된 히드록시기-규소 원자에 결합된 가수분해성기; 규소 원자에 결합된 가수분해성기-규소 원자에 결합된 가수분해성기; 카복시기-에폭시기; 카복시기-사이클로카보네이트기; 카복시기-아지리디닐기; 카복시기-카보디이미드기; 삼차 아미노기-에폭시기; 카복시기-N-히드록시메틸아미노기; 카복시기-N-알콕시메틸아미노기; 규소 원자에 결합된 히드록시기-이소시아네이트기; 탄소 원자에 결합된 히드록시기-블록된 이소시아네이트기; 카복시기-옥사졸린기; N-히드록시메틸아미노기-탄소 원자에 결합된 히드록시기; N-알콕시메틸아미노기-탄소 원자에 결합된 히드록시기; N-히드록시메틸카복실산아미드기-탄소 원자에 결합된 히드록시기; 및 N-알콕시메틸카복실산아미드기 - 탄소 원자에 결합된 히드록시기를 들 수 있다.

화합물(E)은 수성 수지(W) 중에 포함된 작용기에 따라, 상기 각종 작용기 중 2 종 이상을 가질 수 있다. 비교적 분자량이 작은 화합물 이외에도, 화합물9E)로서 각종 수지가 사용될 수 있다. 이러한 수지의 특히 대표적인 예로는 아크릴 수지 및 플루오로 수지 등의 각종 비닐계 중합체, 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 폴리우레탄 수지 및 에폭시 수지가 있다. 특히 상기 작용기 중 2 종 이상을 갖는 화합물을 사용하는 경우에는 화합물(E)로서 비닐계 중합체를 사용하는 것이 간편하다.

화합물(E)의 특히 대표적인 예로는 규소 원자에 결합된 히드록시기 및/또는 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물; 에폭시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물; 폴리이소시아네이트 화합물; 블록 폴리이소시아네이트 화합물; 폴리에폭시 화합물; 폴리아지리딘 화합물; 폴리카보디이미드 화합물; 폴리옥사졸린 화합물; 아미노 수지를 들 수 있다. 이들 각종 화합물은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

규소 원자에 결합된 히드록시기 및/또는 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 상기 규소 화합물 중에서 특히 대표적인 예로는 한 분자내에 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 2개 이상 갖는 실란 화합물; 이러한 실란 화합물의 가수분해물 또는 가수분해 축합물; 이러한 실란 화합물의 1 종의 부분 가수분해 축합에 의해 얻어진 부분 가수분해 축합물; 및 이러한 실란 화합물의 2 종 이상의 부분 가수분해 축합에 의해 얻어진 부분 공가수분해 축합물을 들 수 있다.

이들 중에서도, 실란 화합물의 특히 대표적인 예로는 테트라메톡시실란 및 테트라에톡시실란, 이의 부분 가수분해 축합물, 및 상기 각종 실란 화합물을 들 수 있다.

한 분자내에 에폭시기와 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 상기 화합물의 특히 대표적인 예로는 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란 및  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 화합물; 상기 에폭시기를 갖는 실란 화합물의 부분 가수분해 축합에 의해 얻어진 부분 가수분해 축합물; 에폭시기를 갖는 실란 화합물의 2 종 이상의 부분 가수분해 축합에 의해 얻어진 부분 공가수분해 축합물; "EGM-202"(Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 제의 규소 원자에 결합된 메톡시기 및 3-글리시독시프로필기를 갖는 환상 폴리실록산의 상품명); "KP-392"(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제의 3-글리시독시프로필트리메톡시실란의 부분 가수분해 축합물의 상품명); 에폭시기 함유 비닐 단량체와 상술한 각종 가수분해성 실릴기 함유 비닐계 단량체로 제조된 각종 공중합체; 및 상기 비닐계 단량체와 공중합 가능한 (메타)아크릴계, 비닐에스테르계, 비닐에테르계, 방향족 비닐계, 또는 플루오로올레핀계 비닐 단량체류와 공중합하여 얻은, 에폭시기 및 가수분해성기를 갖는 비닐계 공중합체류를 들 수 있다.

상기 폴리이소시아네이트 화합물의 특히 대표적인 예로는 톨릴렌디이소시아네이트 및 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 등의 각종 방향족 디이소시아네이트류; m-크실릴렌디이소시아네이트 및 a,a,a',a'-테트라메틸-m-크실릴렌디이소시

아네이트 등의 각종 아랄킬디이소시아네이트류; 헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 1,3-비스이소시아네이토메틸사이클로헥산, 2-메틸-1,3-디이소시아네이토사이클로헥산, 2-메틸-1,5-디이소시아네이토사이클로헥산 및 이소포론디이소시아네이트 등의 각종 지방족 또는 지환족 디이소시아네이트류; 상술한 각종 폴리이소시아네이트류를 폴리올과 부가반응시켜서 얻은 이소시아네이트기를 갖는 각종 프리폴리머류, 또는 상술한 폴리이소시아네이트류의 환화 삼량화(cyclotrimerization)에 의해 얻은 이소시아누레이트 환을 갖는 각종 프리폴리머류; 상술한 각종 폴리이소시아네이트류와 물과 반응시켜서 얻은 비우렛 구조를 갖는 각종 폴리이소시아네이트류; 2-이소시아네이토에틸(메타)아크릴레이트, 3-이소프로페닐- $\alpha,\alpha$ -디메틸벤질이소시아네이트 및 (메타)아크릴로일이소시아네이트 등의 이소시아네이트기를 갖는 비닐 단량체의 각종 단독 중합체; 및 상술한 이소시아네이트기 함유 비닐 단량체를, 이 단량체와 공중합가능한 (메타)아크릴계, 비닐에스테르계, 방향족, 비닐계 또는 플루오로올레핀계 비닐 단량체류 등과 공중합하여 얻은 이소시아네이트기를 함유하는 각종 비닐계 공중합체류를 들 수 있다.

이러한 폴리이소시아네이트 중에서, 특히 내후성면에서 지방족, 아랄킬계 또는 지환족 디이소시아네이트 화합물, 이의 각종 디이소시아네이트 화합물로부터 유도되는 프리폴리머류 또는 이소시아네이트기를 갖는 비닐계 중합체 등을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

상기 블록 폴리이소시아네이트의 특히 대표적인 예로는 상술한 각종 폴리이소시아네이트 화합물을, 후술하는 각종 블록제로 블록화하여 얻은 각종 블록 폴리이소시아네이트 화합물; 및 이소시아네이트기를 환화 삼량화시켜 얻은 우렛디온(uretdione) 구조를 갖는 각종 화합물과 같은 열에 의해 이소시아네이트기를 재생하는 화합물이 있다.

블록 폴리이소시아네이트 화합물의 제조시에 사용되는 블록제의 특히 대표적인 예로는 메탄올, 에탄올 및 락테이트에스테르 등의 각종 알콜류; 폐놀 및 살리실레이트에스테르 등의 폐놀성 히드록시기 함유 화합물류;  $\epsilon$ -카프로락탐 및 2-피롤리돈 등의 각종 아미드류; 아세톤옥심 및 메틸에틸케톡심 등의 각종 옥심류; 및 메틸아세토아세테이트, 에틸아세토아세테이트 및 아세틸아세톤 등의 각종 활성 메틸렌 화합물류가 있다.

상기 폴리에폭시 화합물의 특히 대표적인 예로는 에틸렌글리콜, 헥산디올, 네오펜틸글리콜, 트리메틸오르프로판, 펜타에리드리톨, 소르비톨 및 수소첨가 비스페놀 A 등의 각종 지방족 또는 지환족 폴리올의 폴리글리시딜에테르류; 비스페놀 A, 비스페놀 S 및 비스페놀 F 등의 각종 방향족계 디올의 폴리글리시딜에테르류; 폴리(에틸렌글리콜), 폴리(프로필렌글리콜) 및 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 각종 폴리에테르폴리올의 폴리글리시딜에테르류; 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트의 폴리글리시딜에테르류; 아디프산, 부탄테트라카복실산, 프탈산 및 테레프탈산 등의 각종 지방족 또는 방향족 폴리카복실산의 폴리글리시딜에스테르류; 사이클로옥타디엔 및 비닐사이클로헥센 등의 각종 탄화수소계 디엔류의 비스에폭시드류; 비스(3,4-에폭시사이클로헥실메틸)아디페이트 및 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥실카복실레이트 등의 각종 지환족 폴리에폭시 화합물; "EGM-400"(Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.제의 3-글리시독시프로필기를 갖는 환상 폴리실록산의 상품명); 및 에폭시기 함유 비닐 단량체의 단독 중합체 또는 에폭시기 함유 비닐 단량체를, 이 단량체와 공중합가능한 (메타)아크릴계, 비닐에스테르계, 방향족 비닐계 또는 플루오로올레핀계 비닐 단량체류 등과 공중합시켜 얻은 에폭시기를 함유하는 비닐계 공중합체류를 들 수 있다.

상기 폴리옥사졸린 화합물의 특히 대표적인 예로는 2,2'-p-페닐렌-비스-(1,3-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌-비스-(1,3-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌-비스-(1,3-옥사졸린) 등의 저분자량 폴리(1,3-옥사졸린) 화합물; 및 2-이소프로페닐-1,3-옥사졸린 등의 1,3-옥사졸린기 함유 비닐계 단량체의 단독 중합체, 또는 이것과 공중합가능한 각종 비닐계 단량체와 공중합시켜 얻은 1,3-옥사졸린기를 함유하는 비닐계 중합체를 들 수 있다.

N-히드록시메틸아미노기 또는 N-알콕시메틸아미노기를 함유하는 화합물의 대표적인 예로는 각종 아미노 수지류를 들 수 있다.

이러한 아미노 수지의 대표적인 예로는 멜라민, 벤조구아나민, 아세토구아나민, 우레아 및 글리콜루릴 등의 각종 아미노기 함유 화합물을, 포름알데히드 및 아세트알데히드 등의 각종 알데히드 화합물(또는 알데히드 공급 물질)과 반응시켜 얻은 알킬롤기를 갖는 각종 아미노 수지; 및 알킬롤기를 갖는 아미노 수지를, 메탄올, 에탄올, n-부탄올 및 이소부탄올 등의 각종 저급 알콜과 반응시켜서 얻은 각종 알콕시알킬기 함유 아미노 수지가 있다.

N-히드록시메틸카복실산아미드기를 함유하는 화합물의 대표적인 예로는 N-히드록시메틸(메타)아크릴아미드를, 이것과 공중합가능한 비닐계 단량체와 공중합시켜서 얻은 비닐계 중합체를 들 수 있다.

N-알콕시메틸카복실산아미드기를 갖는 화합물의 대표적인 예로는 N-메톡시메틸(메타)아크릴아미드 및 N-n-부톡시메틸(메타)아크릴아미드 등의 N-알콕시메틸카복실산아미드기를 함유하는 비닐계 단량체류를, 이것과 공중합가능한 비닐계 단량체와 공중합시켜서 얻은 N-알콕시메틸카복실산아미드기를 함유하는 비닐계 중합체가 있다.

화합물(E)을 수성 수지(W)에 배합시킬 때에, 화합물(E)이 그 자체로 수용성, 수분산성 또는 친수성을 지니는 경우에는, 화합물(E)이 수성 수지(W) 중에 균일하게 용해 또는 분산되는 조성물을 얻을 수 있다.

그러나, 화합물(E)이 낮은 친수성을 갖는 경우에는, 화합물(E)을 수성 수지(W)와 혼합하여도, 균일하게 용해되거나 분산되는 조성물을 얻을 수 없다. 이 경우에는, 공지된 각종 통상적인 방법으로 화합물(E) 중에 친수성을 기를 도입함으로써, 화합물(E) 그 자체의 친수성이 향상되고 균일한 조성물이 얻어질 수 있다.

화합물(E)이 중합체인 경우에는, 화합물(E)은 무용매 액상물, 유기 용매 용액, 수용액 또는 수분산체 등의 형태로 사용될 수 있다. 또한, 화합물(E)이 비닐 중합체인 경우에는, 화합물(E)이 에멀젼 중합체로서 사용되는 것도 적합하다.

상기 수성 수지(W)와 화합물(E)로 이루어진 수성 경화성 수지 조성물을 제조하기 위해서는, 상기 화합물(E)이 규소 원자에 결합된 히드록시기 및/또는 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물인 경우에는, 수성 수지(W)의 고형분 100 중량부에 대하여, 화합물(E)의 고형분량이 약 1~약 200 중량부, 바람직하게는 2~150 중량부, 더욱 바람직하게는 3~100 중량부의 범위내로 되도록 배합하는 것이 좋다.

화합물(E)이 폴리이소시아네이트 화합물 또는 블록 폴리이소시아네이트 화합물인 경우에는, 화합물(E)이 수성 수지(W) 중에 포함되는, 이소시아네이트기 또는 블록 이소시아네이트기와 반응하는 작용기 1 당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는, 이소시아네이트기 또는 블록 이소시아네이트기의 양이 약 0.1~약 10 당량, 바람직하게는 0.3~5 당량, 더욱 바람직하게는 0.5~2 당량의 범위내로 되도록 화합물(E)을 배합하는 것이 좋다.

화합물(E)이 한 분자내에 에폭시기와 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물 또는 폴리에폭시 화합물인 경우에는, 수성 수지(W) 중에 포함되는, 에폭시기와 반응하는 작용기 1 당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 에폭시기의 전체량이 약 0.2~약 5.0 당량, 바람직하게는 0.5~3.0 당량, 더욱 바람직하게는 0.7~2 당량의 범위내로 되도록 화합물(E)을 배합하는 것이 좋다.

화합물(E)이 아미노 수지인 경우에는, 수성 수지(W)의 고형분 100 중량부에 대하여, 아미노 수지 고형분량이 약 5~약 200 중량부, 바람직하게는 10~150 중량부, 더욱 바람직하게는 15~100 중량부의 범위내로 되도록 화합물(E)을 배합하는 것이 좋다.

화합물(E)이 폴리옥사졸린 화합물인 경우에는, 수성 수지(W) 중에 포함되는, 옥사졸린기와 반응하는 작용기 1 당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 옥사졸린기의 전체량이 약 0.2~5.0 당량, 바람직하게는 0.5~3.0 당량, 더욱 바람직하게는 0.7~2 당량의 범위내로 되도록 화합물(E)을 배합하는 것이 좋다.

상술한 바와 같이 제조되는 수성 수지(W)를 필수성분으로 함유하는 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물, 또는 수성 수지(W)에 화합물(E)을 배합시켜 얻은 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물은 착색 안료를 포함하지 않는 클리어한 조성물로서 사용되거나, 또는 공지된 통상적인 유기 또는 무기 안료를 함유하는 착색 조성물로서 사용될 수 있다.

상기 안료의 대표적인 예로는 카본 블랙, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 및 퀴나크리돈 레드 등의 각종 유기계 안료; 산화티탄, 산화철, 티타늄 엘로 및 구리 크롬 블랙 등의 금속 산화물계 무기 안료; 및 알루미늄 플레이크 및 진주운모 등의 무기계 플레이크상 안료를 들 수 있다.

본 발명의 수성 경화성 수지 조성물은 경화 촉매, 유동조절제, 염료, 균염제, 레올로지 컨트롤제, 자외선 흡수제, 산화방지제 및 가소제 등의 공지된 각종 통상적인 첨가제류 등을 배합하여 사용될 수 있다.

상기 첨가제류 중에서, 경화 촉매의 특히 대표적인 예로는 상기 복합 수지(C)의 제조시에 사용될 수 있는 촉매로서 상술한 각종 촉매를 사용할 수도 있고, 이러한 화합물 이외에도 테트라메틸포스포늄염, 테트라에틸포스포늄염, 테트라부틸포스포늄염, 트리페닐포스포늄염류 중에서 선택되는 각종 화합물, 및 반대 음이온으로서 플루오라이드 이온, 클로라이드 이온 또는 카복실레이트 이온 등의 각종 음이온을 갖는 화합물도 사용할 수 있다.

수성 수지(W)가 친수성기로서 음이온성기 또는 양이온성기를 갖는 경우에는, 이러한 음이온성기 또는 양이온성기는 규소 원자에 결합된 히드록시기, 즉 실란올기의 축합 촉매로서 작용한다. 따라서, 경화 촉매가 첨가되지 않아도, 실온에서 실란 올기의 축합에 의한 가교가 달성될 수 있다. 또한, 경화성을 향상시키기 위해서는, 상술한 경화 촉매가 첨가되어도 좋다.

수성 수지(W)가 친수성기만을 갖는 경우에는, 실란올기의 축합에 의한 가교는 실온에서 매우 느리다. 따라서, 수지를 실란올기의 축합에 의해 실온에서 가교시키기 위해서는, 상술한 경화 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다.

촉매를 각종 수성 수지(W)를 포함하는 수성 경화성 수지 조성물에 첨가하는 경우에는, 경화 촉매의 첨가량을 수지 고형분 전체량의 100 중량부에 대하여, 0.01~15 중량부, 바람직하게는 0.05~10 중량부, 특히 바람직하게는 0.1~5 중량부의 범위내로 설정하는 것이 적절하다.

이렇게 하여 얻은 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물을 실온에서 1~10일간 건조시키거나, 또는 약 40~250°C의 온도범위에서 약 30초~약 2시간 베이킹함으로써, 매우 유용한 경화물을 얻을 수 있다. 그러나, 최적 경화조건은 수성 경화성 수지 조성물 중에 함유되는 수성 수지(W)의 종류, 성분(E)의 유무, 또는 이 성분(E)을 첨가하는 경우에는 그 종류와 양에 따라 변화된다.

상술한 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물을 필수성분으로서 함유하는 수성 도료를 톱 도료로서 기재에, 또는 미리 프라이머 도료가 도장되어 있는 기재에 도장한 다음, 수성 도료를 경화시킴으로써, 내구성, 옥외 노출시의 내오염성 등의 성능이 우수한 도장물을 얻을 수 있다.

본 발명의 도막 형성방법에 사용되는 기재로는, 공지된 각종 통상적인 것들이 사용될 수 있다. 이를 중에서도 특히 대표적인 것으로는 각종 금속 기재, 무기질 기재, 플라스틱 기재, 종이 및 목질계 기재를 들 수 있다.

각종 기재 중에서, 금속 기재의 대표적인 예로는 철, 니켈, 알루미늄, 크롬, 아연, 주석, 구리 및 납 등의 금속류; 스텐레스강 및 활동 등의 각종 금속 합금류; 및 상수근한 각종 금속류를 도금이나 화학처리 등을 실시한 각종 표면처리 금속류를 들 수 있다.

무기질 기재로는 시멘트계, 규산칼슘 등의 규산염계, 석고계, 석면계 및 세라믹계 등의 재료로 주로 이루어진 것들을 들 수 있다. 이의 구체적인 예로는 현장 시공(습식) 기재로서, 베어 페이스트(bare-faced) 콘크리트, 시멘트 모르타르, 석고 플라스터, 돌러마이트 플라스터 및 범용 플라스터를 들 수 있고, 현장 생산품(건식) 기재로서, 오토클레이브 양생 경량 기포 콘크리트(ALC), 석면 시멘트, 클래스 섬유 강화 규산칼슘, 석고 보드, 타일 등의 각종 점토 소성물 및 클래스 등을 들 수 있다.

각종 플라스틱 기재의 대표적인 예로는 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리우레탄, 폴리에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 각종 열가소성 수지 성형품; 불포화 폴리에스테르 수지, 폐놀 수지, 가교형 폴리우레탄, 가교형 아크릴 수지 및 가교형 포화 폴리에스테르 수지 등의 각종 열경화성 수지 성형품을 들 수 있다.

상술한 각종 기재 중에서 피막으로 피복되고 그 피막이 열화되는 기재도 본 발명의 기재로서 사용할 수 있다.

상기 각종 기재의 형태는 특별히 한정되어 있지 않고, 판상, 구상, 필름상, 시트상, 대형 구조물 및 복잡한 형상으로 된 조립물 또는 성형물 등의 각종 용도에 따라 각종 형태로 사용될 수 있다.

본 발명의 경화성 수지 조성물을 필수성분으로서 함유하는 수성 도료를 톱 도료로서 상기 기재에 직접 도장한 다음, 경화시키는 것을 특징으로 하는 도막 형성방법(이하, 방법(I)이라 한다)은 상기 기재상에 톱 코팅용 수성 도료를 브러시 도장, 롤러 도장, 스프레이 도장, 침지 도장, 플로코터 도장, 롤 코터 도장, 전착 도장 등의 공지된 각종 통상적인 방법으로 도장한 다음, 경화시키는 방법이다.

미경화 톱 도막으로 피복된 기재를 실온에서 1~10일간 방치하여, 약 40~250°C의 온도범위에서 약 30초~2시간 가열함으로써, 내후성 및 내산성우성 등의 내구성 및 옥외 노출시의 내오염성이 우수한 도막으로 피복된 도장물을 얻을 수 있다.

한편, 미리 프라이머 도료가 도장된 기재에, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 필수성분으로 함유하는 수성 도료를 톱 도료로서 도장한 다음, 경화시키는 도막 형성방법(이하, "방법(II)이라 한다)에 있어서, 공지된 각종 통상적인 프라이머 도료를 사용할 수 있다.

프라이머 도료의 종류 중 특히 대표적인 예로는 수성 용액형, 분산형 또는 에멀젼형 도료; 유기 용매계 용액형 또는 분산형 도료; 및 분체 도료 또는 무용매형 액상 도료를 들 수 있다.

상기 각종 도료 중에서, 수성 용액형, 분산형 또는 에멀젼형 도료로서 특히 대표적인 예로는 아크릴 수지계 도료, 폴리에스테르 수지계 도료, 알카드 수지계 도료, 에폭시 수지계 도료, 지방산 변성 에폭시 수지계 도료, 실리콘 수지계 도료, 폴리우레탄 수지계 도료, 플루오로올레핀 수지계 도료 및 아민 변성 에폭시 수지계 도료 등의 각종 타입이 있다.

상기 각종 수성 도료는 경화제나 경화 촉매를 함유하지 않는 비가교형 도료로서 사용될 수 있고, 또는 폴리이소시아네이트, 블록화 폴리이소시아네이트, 폴리에폭시 화합물, 폴리옥사졸린 화합물 및 가수분해성 실릴기와 에폭시기를 갖는 화합물 등의 각종 가교제, 또는 가교제로서 기능하는 화합물이나, 또는 공지된 각종 통상적인 경화 촉매류가 배합된 가교형 도료로서도 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 조성물을 필수성분으로서 함유하는 수성 도료도 프라이머 도료로서의 가교형 수성 도료로서 사용될 수 있다.

프라이머 도료로서 사용되는, 유기 용매계 용액형 또는 분산형 도료로서 특히 대표적인 예로는 염소화 폴리올레핀 수지계 도료, 아크릴 수지계 도료, 규소 함유 아크릴 수지계 도료, 폴리에스테르 수지계 도료, 알카드 수지계 도료, 셀룰로스 폴리머 함유 도료, 에폭시 수지계 도료, 지방산 변성 에폭시 수지계 도료 및 실리콘 수지계 도료 등의 각종 타입이 있다.

상기 각종 유기 용매계 도료는 결화제나 경화 촉매를 함유하지 않는 비가교형 도료로서 사용될 수 있고, 또는 수성 프라이머 도료용으로서 상술한 것 등의 각종 가교제, 가교제로서 기능하는 화합물, 또는 공지된 각종 통상적인 경화 촉매류가 배합된 가교형 도료로서도 사용될 수 있다.

유기 용매계 도료로서, 에너지선 경화형 아크릴 이중결합, 비닐에테르기, 지환족 에폭시기 등을 갖는 수지 또는 화합물을 포함하는 도료도 사용될 수 있다.

프라이머 도료로서 사용되는 분체 도료로서 특히 대표적인 예로는 에폭시 수지계 도료, 폴리에스테르 수지계 도료, 아크릴 수지계 도료 등을 들 수 있다. 이들은 수지 중에 함유되는 반응성 작용기의 종류에 따라 산무수물, 디시안디아민, 다가 카복실산, 블록화 폴리이소시아네이트 및 폴리에폭시 화합물 등의 각종 가교제가 배합된 열경화성 도료로서 사용된다.

프라이머 도료로서 사용되는 무용매 액상 도료로서 특히 대표적인 예로는 라디칼 경화형 불포화 폴리에스테르 수지계 도료, 폴리이소시아네이트 경화형 폴리우레탄 수지계 도료, 에너지선 경화형 아크릴계 이중결합 함유 수지를 포함하는 도료 및 에너지선 경화형 비닐에테르기 및/또는 지환족 에폭시기를 갖는 수지 또는 화합물을 포함하는 도료를 들 수 있다.

상기 각종 프라이머 도료는 안료를 포함하지 않는 클리어 도료이거나, 또는 각종 안료를 포함하는 에나멜 도료, 또는 알루미늄 플레이크 등을 함유하는 금속 도료이다.

따라서, 방법(II)의 예로는 프라이머 도료와 톱 도료의 조합에 따라, (1) 프라이머 클리어 도막과 톱 착색 도막, (2) 프라이머 착색 도막과 톱 클리어 도막 또는 (3) 프라이머 착색 도막과 톱 클리어 도막을 갖는 다층 도막을 경화시키는 방법이다.

다층 도막에 있어서, 프라이머 도료와 톱 도료의 조합은 도장물의 용도에 따라 적절히 선택된다.

방법(II)에 따라, 상술한 각종 기재상에 프라이머 도료를 도장하고, 이어서 톱 도장용 수성 도료를 도장한 후에, 톱 도료를 경화시킴으로써 도막을 형성시킬 수 있다.

프라이머 도료 및 톱 도료를 도장할 때에, 방법(I)으로 도장하는 경우에 적용될 수 있는 것으로서 예시된 각종 도장 방법을 적용할 수 있다.

이때, 도막 건조 공정 또는 경화 공정으로는 프라이머 도료의 종류 및 기재의 종류에 따라 적절히 선택된다. 예를 들면, 도장된 프라이머 도료를 텁 도료를 도장하기 전에 실온에서 방치하거나 가열하거나, 또는 자외선 또는 전자선 등의 소위 에너지선을 조사함으로써, 미리 건조 또는 경화된 프라이머 도막을 형성시켜, 그 위에 텁 도료를 도장하여 경화시킨다.

또는, 프라이머 도료를 도장한 후, 프라이머 도막을 건조 또는 경화시키기 전에 텁 도료를 도장하는 소위 웨트-온-웨트 도장법을 적용하여, 텁 도막 경화시킴과 동시에, 프라이머 도막을 건조시키거나 경화시킬 수 있다.

다층 프라이머 도막을 형성시키기 위해, 한 종류만의 프라이머 도료를 사용하거나, 2 종류 이상의 도료를 사용하여도 좋다.

방법(Ⅱ)으로 도막을 형성할 때의 텁 도막 경화조건으로는 상술한 방법(I)으로 도막을 형성시킬 때와 동일한 조건을 적용할 수 있다. 그러나, 프라이머 도막과 텁 도막이 동시에 경화되는 경우에는, 프라이머 도막을 경화시키기에 적합한 조건으로 설정되어야 한다.

상술한 바와 같은 본 발명의 도막 형성법에 의해, 광택 보유성 및 내산성우성 등의 내구성과 옥외 노출시의 내오염성이 특히 우수한 경화 도막으로 피복된 도장물이 제조될 수 있다.

보다 구체적인 도장물의 예로는 기재로서 금속 기재가 사용되는 자동차, 모터사이클, 전차, 자전거, 선박, 비행기 및 기타 수송관련기구류; 기재로서 금속 기재 또는 플라스틱 기재가 사용되는 텔레비전, 라디오, 냉장고, 세탁기, 에어 컨디셔너, 에어 컨디셔너 실외기 및 기타 가전제품류 및 이것에 사용되는 각종 부품류; 각종 무기질계 루핑 타일, 금속제 루핑재, 무기질계 외벽재, 금속제 벽재, 금속제 창틀, 금속제 또는 목제 도어 또는 내벽재 등의 각종 건재류; 도로, 도로 표지, 가드레일, 교량, 탱크, 굴뚝 및 빌딩 등의 각종 옥외 구조물; 및 폴리에스테르 수지 필름, 아크릴 수지 필름 및 플루오로 수지 필름 등의 각종 유기 필름에 텁 도료가 도장된 피복 필름을 들 수 있다. 본 발명의 도막 형성방법은 상기 도장물에 유효하게 이용될 수 있다.

본 발명의 수성 수지가 광택 보유성 등의 내구성 및 옥외 노출시의 내오염성이 특히 우수한 경화물을 부여할 수 있기 때문에, 수성 수지를 필수성분으로 함유하는 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물은 주로 자동차 텁 도장용 도료, 건축 외장용 도료 및 건재료 도료 등의 각종 도료로서 사용될 수 있다. 또한, 접착제용, 잉크용, 섬유 또는 종이 함침제용 또는 표면처리제용 등으로서 광범위한 용도에 이용될 수 있다.

### 실시예

다음에는, 참고예, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 기술할 것이다. 그러나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 하기에서, 모든 부 및 %는 달리 지시되지 않는 한, 중량으로 나타낸 것이다.

#### 참고예 1 (중합체(b-1)의 제조예)

온도계, 환류냉각기, 교반기, 적하 깔때기 및 질소도입관을 갖춘 반응용기에, 이소프로판올(IPA) 470부를 주입한 다음, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, 스티렌(ST) 100부, 메틸메타아크릴레이트(MMA) 300부, n-부틸메타아크릴레이트(BMA) 284부, n-부틸아크릴레이트(BA) 186부, 3-메타아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란(MPTMS) 30부 및 아크릴산(AA) 100부로 이루어진 혼합물과, IPA 350부 및 tert-부틸페옥시-2-에틸헥사노에이트(TBPOEH) 50부로 된 혼합물을 각각 분리하여 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 16 시간동안 교반하여, 비휘발성 함량이 55.9%이고 수평균분자량이 10,000인 카복시기 및 트리메톡시실릴기를 갖는 목적 중합체 용액을 얻는다. 이하, 이것을 (b-1-1)이라 지칭한다.

#### 참고예 2 (상기와 같음)

참고예 1과 동일한 반응용기에, IPA 470부를 주입한 다음, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, ST 100부, MMA 200부, BMA 3144부, BA 186부, AA 150부 및 2-히드록시에틸메타아크릴레이트(HEMA) 50부로 이루어진 혼합물과, IPA 350부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물과, 3-머캅토프로필트리메톡시실란 24부를 각각 분리하여 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 16시간동안 교반하여, 비휘발성 함량이 55.5%이고 수평균분자량이 10,300인 카복시기, 트리메톡시실릴기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 목적 중합체 용액을 얻는다. 이하, 이것을 (b-1-2)이라 지칭한다.

참고예 3 및 4(상기와 같음)

단량체의 종류 및 사용량과, 중합개시제 사용량을 표 1에 나타낸 변경 이외에는, 참고예 1과 동일하게 중합을 행하여, 표 1에 나타낸 특성치를 갖는 각종 목적 중합체(b-1-3) 및 (b-1-4)를 얻는다. 이들 중합체는 표 1에 나타낸 식으로 지칭한다.

[표 1-1-1]

단량체류		참고예 3	참고예 4
		ST	100
	MMA	300	300
	BMA	182	114
	BA	148	163
	DMAEA	240	240
	HEMA		50
	MPTMS	30	30
캐시제	ABMBN	50	50

표 1-1-1의 각주:

각 원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

DMAEMA … 2-디메틸아미노에틸메타아크릴레이트의 약어

ABMBN … 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴)의 약어

[표 1-1-2]

주지의 특성치	비휘발성 함량(%)	참고예 3	참고예 4
		수평균분자량	10300
중합체 약어	b-1-3	b-1-3	b-1-4

참고예 5 및 6 (중합체(b-3) 및 (b-4)의 제조예)

단량체의 종류 및 사용량과, 중합개시제 사용량을 표 1에 나타낸 변경 이외에는, 참고예 1과 동일하게 중합을 행하여, 표 1에 나타낸 특성치를 갖는 각종 목적 중합체(b-3-1) 및 (b-4-1)를 얻는다. 이들 중합체는 표 1에 나타낸 식으로 지칭한다.

[표 1-2-1]

		참고예 5	참고예 6
단량체류	ST	100	100
	MMA	300	300
	EVA	214	134
	BA	86	186
	PEGMA	300	200
	AA		50
	MPTMS		30
개지체류	TBPOEH		50
	TBPOTMS	50	

표 1-2-1의 각주:

각 원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

PEGMA … 수평균분자량이 약 1,000인 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트의 약어

TBPOTMS … tert-부틸페옥시-2,2-디메틸-3-트리메톡시실릴프로파노에이트의 약어

[표 1-2-2]

		참고예 5	참고예 6
주지의 특성치	비휘발성 함량(%)	55.2	55.0
	수평균분자량	11000	10100
중합체 약어		b-3-1	b-4-1

참고예 7~10 (중합체(R-1)~(R-4)의 제조예)

단량체의 종류 및 사용량과, 중합개시제 사용량을 표 1에 나타낸 변경 이외에는, 참고예 1과 동일하게 중합을 행하여, 표 1에 나타낸 특성치를 갖는 각종 목적 중합체(R-1)~(R-4)를 얻는다. 이들 중합체는 표 1에 나타낸 식으로 지칭한다.

[표 1-3-1]

		참고예 7	참고예 8	참고예 9	참고예 10
단량체류	ST	100	100	100	100
	MMA	300	300	300	300
	EVA	364	294	264	214
	BA	186	186	86	221
	AA	50		50	50
	DMAEMA		120		
	PEGMA			200	
	HEMA				115
개지체류	TBPOEH	50		50	50
	ABMBN		50		

[표 1-3-2]

		참고예 7	참고예 8	참고예 9	참고예 10
주지의 특성치	비휘발성 함량(%)	55.0	54.3	55.9	55.3
	수평균분자량	10200	9800	9900	10300
	중합체 약어	R-1	R-2	R-3	R-4

**표 1-3-2의 각주:**

참고예 7에서 얻어진 R-1은 대조용 수지 1을 제조할 때에 사용하기 위한 중합체이다.

참고예 8에서 얻어진 R-2는 대조용 수지 2를 제조할 때에 사용하기 위한 중합체이다.

참고예 9에서 얻어진 R-3은 대조용 수지 3을 제조할 때에 사용하기 위한 중합체이다.

참고예 10에서 얻어진 R-4는 대조용 수지 5를 제조할 때에 사용하기 위한 중합체이다.

**참고예 11 (폴리실록산(D)의 제조예)**

온도계, 환류냉각기 및 적하 깔때기를 갖춘 반응용기에, 메틸트리에톡시실란 (MTES) 985부 및 IPA 350부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, "AP-3"(Daihachi Chemical Industry Co. 제의 이소프로필산포스페이트의 상품명) 0.03부 및 탈이온수 299부로 된 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반하여 감압증류에서 에탄올과 IPA의 일부분을 제거함으로써, 비휘발성 함량이 49.7%인 목적으로 하는 MTES의 완전 가수분해 축합물로서, 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 폴리실록산을 물과 IPA의 혼합물 용액으로서 얻는다. 이하, (D-1)라 지칭한다.

**참고예 12~14 (상기와 같음)**

알콕시실란의 종류 및 사용량과, IPA 사용량과, 탈이온수 사용량과, AP-3 사용량을 표 2에 나타낸 변경 이외에는, 참고예 11과 동일한 방법에 의해, 표 2에 나타낸 특성치를 갖는 각종 목적 폴리실록산(D-2)~(D-4)을 얻는다.

얻어진 폴리실록산(D-2)~(D-4)은 사용되는 알콕시실란의 완전 가수분해 축합물로서, 규소 원자에 결합된 히드록시기를 갖는 폴리실록산을 물과 IPA의 혼합물 용액으로서 얻는다.

**[표 2-1]**

		참고예 12	참고예 13	참고예 14
알콕시실란류	MTES DMIDMS PTMS	1271	1144 86	656 71
	IPA	400	400	350
	탈이온수	386	386	280
	AP-3	0.04	0.04	0.03

**표 2-1의 각주:**

각 원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

DMIDMS … 디메틸디메톡시실란의 약어

PTMS … 페닐트리메톡시실란의 약어

[표 2-2]

수지의 특성치	비휘발성 함량(%)	참고예 12	참고예 13	참고예 14
폴리실록산 약어	D-2	50.1	49.4	50.0

참고예 15 (상기와 같음)

참고예 11과 동일한 반응용기에, 메틸트리메톡시실란(MTMS) 1,826부 및 사이클로헥실트리메톡시실란(CHTMS) 133부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 0.2부 및 탈이온수 280부로 된 혼합물을 약 1 시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반하여, 감압증류에서 메탄올을 제거함으로써, 메톡시기 함유율이 35%이고, 수평균분자량이 1,000인 목적으로 하는 폴리실록산을 얻는다. 이하, (D-5)라 지칭한다.

여기서 얻은 (D-5)은 MTMS 및 CHTMS의 부분 공가수분해 축합물로서, 규소 원자에 결합된 메톡시기를 갖는 폴리실록산이다.

참고예 16 (상기와 같음)

참고예 11과 동일한 반응용기에, MTMS 1,700부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 0.2부 및 탈이온수 248부로 된 혼합물을 약 1 시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반하고, 감압증류에서 메탄올을 제거하여, 메톡시기 함유율이 35%이고, 수평균분자량이 1,000인 목적으로 하는 폴리실록산을 얻는다. 이하, (D-6)이라 지칭한다.

여기서 얻은 (D-6)은 MTMS의 부분 가수분해 축합물로서, 규소 원자에 결합된 메톡시기를 갖는 폴리실록산이다.

참고예 17 (대조용 수지 1의 제조예)

온도계, 환류냉각기 및 적하 깔때기를 갖춘 반응용기에, 중합체(R-1) 1,273부를 주입한 다음, 실온에서 교반하에 트리에틸아민(TEA) 49부 및 탈이온수 1,000부로 된 혼합물을 30분간에 걸쳐서 적하한다. 그 다음에, 감압증류에서 IPA를 제거하여, 비휘발성 함량이 34.5%인 대조용 수성 수지를 얻는다. 이하, 대조용 수지 1이라 지칭한다.

참고예 18 (대조용 수지 2의 제조예)

참고예 17과 동일한 반응용기에, 중합체(R-2) 1,289부를 주입한 다음, 실온에서 교반하에 아세트산 29부 및 탈이온수 1,000부로 된 혼합물을 30분간에 걸쳐서 적하한다. 그 다음에, 감압증류에서 IPA를 제거하여, 비휘발성 함량이 36.1%인 대조용 수성 수지를 얻는다. 이하, 대조용 수지 2라 지칭한다.

참고예 19 (대조용 수지 3의 제조예)

참고예 17과 동일한 반응용기에, 중합체(R-3) 1,252부를 주입한 다음, 실온에서 교반하에 TEA 49부 및 탈이온수 1,000부로 된 혼합물을 30분간에 걸쳐서 적하한다. 그 다음에, 감압증류에서 IPA를 제거하여, 비휘발성 함량이 35.7%인 대조용 수성 수지를 얻는다. 이하, 대조용 수지 3이라 지칭한다.

참고예 20 (대조용 수지 4의 제조예)

참고예 17과 동일한 반응용기에, 중합체(R-4) 1,266부를 주입한 다음, 실온에서 교반하에 TEA 49부 및 탈이온수 1,000부로 된 혼합물을 30분간에 걸쳐서 적하한다. 그 다음에, 감압증류에서 IPA를 제거하여, 비휘발성 함량이 35.3%인 대조용 수성 수지를 얻는다. 이하, 대조용 수지 4라 지칭한다.

### 참고예 21 (대조용 수지 5의 제조예)

참고예 17과 동일한 반응용기에, 중합체(R-4) 1,266부를 주입한 다음, 실온에서 교반하에 티누빈(Tinuvin)-384(Swiss Ciba-Geigi 사제의 자외선 흡수제의 상품명) 7부, 티누빈-123(Swiss Ciba-Geigi 사제의 산화방지제의 상품명) 7부 및 IPA 7부로 된 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 이 혼합물에, TEA 49 부 및 탈이온수 1,000부를 30분간에 걸쳐서 적하한다. 그 다음에, 감압증류에서 IPA를 제거하여, 비휘발성 함량이 35.1%인 대조용 수성 수지를 얻는다. 이하, 대조용 수지 5라 지칭한다.

### 실시예 1 (수성 수지(W)의 제조예)

본 예는 수성 수지(W)를 제조하기 위한 일례를 나타낸다.

온도계, 환류냉각기, 교반기 및 적하 깔때기를 갖춘 반응용기에, PTMS 354부 및 IPA 350부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 2.9부 및 탈이온수 96부로 된 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하하여, 동일한 온도에서 4시간 동안 교반한다.

그 후에, 핵자기 공명 분광법( $^1\text{H-NMR}$ )으로 반응 혼합물을 분석하여, PTMS의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 참고예 1에서 얻은 중합체(b-1-1) 719부를 첨가하여, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반함으로써, PTMS로부터 얻은 폴리실록산과 중합체(b-1-1)의 축합반응을 행한다. 그 후에, 동일한 온도에서 교반하에, TEA 56부를 5분간에 걸쳐서 적하하여 카복시기를 중화시킴으로써, 복합 수지(C-1)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, 중합체(b-1-1) 중에 포함되어 있는 트리메톡시실릴기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

계속해서, 이 복합 수지 1,578부와 참고예 11에서 얻은 폴리실록산(D-1) 777부를 실온에서 교반하에 혼합시킨다. 그 후에, 이것에 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 다음, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 42.2%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-1)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-1)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 젤화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-1)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

### 실시예 2 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, 참고예 2에서 얻은 중합체(b-1-2) 361부 및 IPA 400부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, PTMS 495부와, AP-3 4.0부 및 탈이온수 135부로 된 혼합물을 분리하여 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반한다.

이어서, 동일한 온도에서 교반하에, TEA 42부를 5분간에 걸쳐서 적하하여 카복시기를 중화시켜서, 복합 수지(C-2)를 제조한다. 이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS 및 중합체(b-1-2)에 함유된 트리메톡시실릴기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 상기 복합 수지 1,437부 및 참고예 12에서 얻은 폴리실록산(D-2) 993부를 실온에서 혼합한다. 그 다음에, 이것에 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.5%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-2)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-2)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 젤화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-2)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

### 실시예 3 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PTMS 495부 및 IPA 400부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 4.0부 및 탈이온수 135부로 된 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4시간 동안 교반한다.

그 후에,  $^1\text{H-NMR}$ 로 반응 혼합물을 분석하여, PTMS의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 이것에 참고예 3에서 얻은 중합체(b-1-3) 350부를 첨가하고, 동일한 온도에서 4시간 교반하여, PTMS에서 얻은 폴리실록산과 중합체(b-1-3)의 축합반응을 행한다. 그 다음에, 동일한 온도에서 교반하면서 아세트산 16.2부를 5분간에 걸쳐 적하하여 디메틸아미노기를 중화하여, 복합 수지(C-3)을 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, 중합체(b-1-3) 중에 포함된 트리메톡시실릴기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 복합 수지 1,400부 및 참고예 13에서 얻은 폴리실록산(D-3)을 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 41.7%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-3)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-3)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 젤화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-3)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

### 실시예 4 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, 참고예 4에서 얻은 중합체(b-1-4) 724부, 아세트산 33.4부 및 IPA 350부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, PTMS 354부 및 탈이온수 96부를 분리하여 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4시간 동안 교반한 다음, 복합 수지(C-4)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 반응 혼합물을 분석하여, PTMS 및 중합체(b-1-4)에 포함된 트리메톡시실리기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 이것에 상기 복합 수지 1,557부 및 참고예 14에서 얻은 폴리실록산(D-4) 765부를 교반하면서 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 41.1%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-4)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-4)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 젤화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-4)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

### 실시예 5 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PTMS 354부 및 IPA 380부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 2.9부 및 탈이온수 96부로 된 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4시간 동안 교반한다.

그 후에,  $^1\text{H-NMR}$ 로 반응 혼합물을 분석하여, PTMS의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 이것에 참고예 5에서 얻은 중합체(b-3-1) 532부를 첨가하고, 동일한 온도에서 4시간 교반하여, PTMS에서 얻은 폴리실록산과 중합체(b-3-1)의 축합반응을 행하여, 복합 수지(C-5)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, 중합체(b-3-1) 중에 포함된 트리메톡시실릴기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 복합 수지 1,365부 및 참고예 12에서 얻은 폴리실록산(D-2) 993부를 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 42.5%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-5)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-5)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-5)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 6 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, 참고예 6에서 얻은 중합체(b-4-1) 734부 및 IPA 350부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, PTMS 354부와, AP-3 2.9부와 탈이온수 96부의 혼합물을 분리하여 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 그 후에, 동일한 온도에서 교반하에 TEA 28부를 5분간에 걸쳐서 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-6)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS 및 중합체(b-4-1)에 포함된 트리메톡시실리기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 이것에 상기 복합 수지 1,537부 및 참고예 14에서 얻은 폴리실록산 (D-4) 765부를 교반하면서 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.0%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-6)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-6)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-6)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 7 (상기와 같음)

처음에, 내부가 질소 가스로 치환된 내용량이 3ℓ인 스텐레스강제 오토클레이브에 IPA 920부, 모노-n-부틸말레이트 130부, 비닐아세테이트 110부, 에틸비닐에테르 310부, 비닐트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실란 60부, 및 중합개시제로서의 tert-부틸퍼옥시피발레이트 50부를 주입한다.

이것에, 액화된 클로로트리플루오로에틸렌 400부를 압력하에 첨가한다. 교반하면서, 60°C에서 15시간동안 연속반응시켜서, 비휘발성 함량이 51.2%이고 수평균분자량이 9,900인 카복시기 및 트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실릴기를 함유하는 목적으로 하는 플루오로올레핀계 공중합체 용액을 얻는다. 이하, 이것을 (b-1-5)라 지칭한다.

실시예 1과 동일한 반응용기에, 중합체(b-1-5) 980부, DMDMS 325부 및 IPA 512부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 4.4부와 탈이온수 147부의 혼합물을 분리하여 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4 시간 동안 교반하여, 중합체(b-1-5)에 포함된 트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실릴기와 DMDMS의 가수분해 축합반응을 행한다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 TEA 35부를 5분간에 걸쳐서 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-7)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, 중합체(b-1-5)에 포함된 트리스( $\beta$ -메톡시에톡시)실리기의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

이어서, 이것에 상기 복합 수지(C-7) 2,003부 및 참고예 15에서 얻은 폴리실록산(D-5) 411부를 교반하면서 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,427부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 39.4%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-7)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-7)를 40°C에서 1개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-7)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 8 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, 2,2-디메틸-3-히드록시프로필-2,2-디메틸-3-히드록시프로파오네이트 373부, N-메틸 디에탄올아민 39부, 툴루엔 417부 및 디부틸주석디옥테이트 0.44부를 주입하여, 건조 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서, 이소포론디이소시아네이트 519부와 툴루엔 519부의 혼합물을 1시간에 걸쳐 적하하고, 적하완료후에, 동일한 온도에서 4시간동안 교반한다. 반응 혼합물의 이소시아네이트 농도가 이론치와 거의 동일함을 확인한다.

그 후에, 동일한 온도에서 3-아미노프로필트리메톡시실란 64부와 툴루엔 64부의 혼합물을 10분간에 걸쳐 적하하여, 동일한 온도에서 4시간 교반한다. 그 다음에, 적외선 흡수 스펙트럼 분석(IR 분석)에 의해, 이소시아네이트기가 완전히 소실되었음을 확인한 후에, 툴루엔 50부 및 IPA 450부를 첨가하여, 비휘발성 함량이 43.3%이고 수평균분자량이 5,400인 삼차 아미노기와 트리메톡시실릴기를 갖는 폴리우레тан계 중합체 용액을 얻는다. 이하, 이것을 (b-1-6)이라 한다.

실시예 1과 동일한 반응용기에, 중합체(b-1-6) 1,630부, DMDMS 163 및 IPA 512부를 주입한 다음, 80°C로 승온시킨다.

그 다음에, 동일한 온도에서, AP-3 2.2부와 탈이온수 73부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한 후, 동일한 온도에서 4시간 동안 교반하여, 중합체(b-1-6)에 포함된 트리메톡시실릴기와 DMDMS의 가수분해 축합반응을 행한다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 아세트산 19부를 실온에서 교반하에 5분간에 걸쳐서 적하하여 삼차 아미노기를 중화시켜서 복합 수지(C-8)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-8)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 반응 혼합물을 분석하여, 중합체(b-1-6)에 포함된 트리메톡시실리기와 DMDMS의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

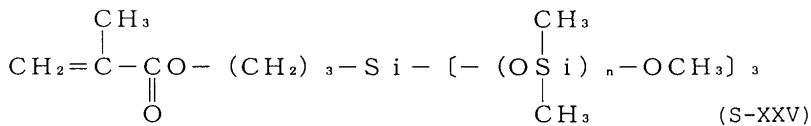
이어서, 이것에 상기 복합 수지(C-8) 2,415부 및 폴리실록산(D-5) 411부를 교반하면서 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,464부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.2%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-8)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-8)를 40°C에서 1개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-8)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 9 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, IPA 470부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서, ST 100부, MMA 300부, BMA 264부, BA 186부, AA 80부, 하기 구조식(S-X X V)으로 나타낸 디메틸폴리실록산( $n=2$ ) 70부, IPA 450부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.



적하완료후에, 동일한 온도에서 16 시간동안 교반하여, 비휘발성 함량이 54.1%이고 수평균분자량이 13,300인 디메틸폴리실록산 세그먼트와 카복시기를 갖는 중합체(b-2-1) 용액을 얻는다. 다음에, 동일한 온도에서 교반하여 TEA 112부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-9)를 제조한다.

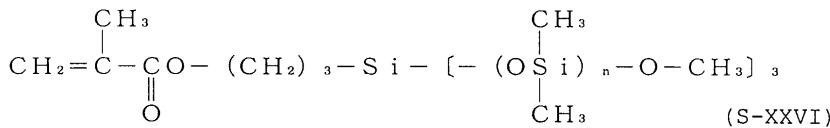
최후에, 복합 수지(C-9)를 924부 및 폴리실록산(D-5) 685부를 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.4%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-9)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-9)를 40°C에서 1 개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 결화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-9)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

실시예 10 (상기와 같음)

실시 예 1과 동일한 반응 용기애, IPA 470부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온 시킨다.

다음에, 동일한 온도에서, ST 100부, MMA 250부, BMA 274부, BA 186부, AA 80부, HEMA 50부, 하기 구조식(S-X X VI)으로 나타낸 디메틸폴리실록산( $n=1.5$ ) 60부, IPA 450부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.



적하완료후에, 동일한 온도에서 16 시간동안 교반하여, 비휘발성 함량이 50.3%이고 수평균분자량이 12,200인 디메틸폴리실록산 세그먼트와 카복시기를 갖는 중합체(b-2-2) 용액을 얻는다. 상기 중합체 용액에, 동일한 온도에서 교반하여 TEA 112부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-10)를 제조한다.

최후에, 복합 수지(C-10)를 994부 및 폴리실록산(D-5) 685부를 실온에서 혼합한다. 이것에, 탈이온수 1,500부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 감압증류에서 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.0%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-10)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-10)를 40°C에서 1 개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 결화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-10)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

### 실시예 11 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, 2-n-프로폭시-1-프로판올(PNP) 300부, IPA 250부, PTMS 268부 및 DMDMS 162부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2 시간 동안 교반하고, AP-3 4.3부와 탈이온수 122부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, PTMS 및 DMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-11)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-11)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS, DMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-11) 2,355부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-11)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.0%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-11)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-11)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-11)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 12 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 180부, IPA 400부, PTMS 268부 및 DMDMS 162부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 141부, MMA 423부, BMA 461부, BA 262부, AA 81부, MPTMS 42부, PNP 70부 및 TBPOEH 70부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.3부와 탈이온수 122부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, PTMS 및 DMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 114부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-12)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-12)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS, DMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-12) 2,800부 및 폴리실록산(D-6) 439부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-12)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,750부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.3%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-12)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-12)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-12)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 13 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 388부, IPA 313부, PTMS 268부 및 DMDMS 162부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 100부, MMA 300부, BMA 274부, BA 186부, AA 110부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.3부와 탈이온수 122부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, PTMS 및 DMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 154부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-13)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-13)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS, DMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-13) 2,511부 및 폴리실록산(D-6) 1,634부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-13)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 3,313부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 39.9%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-13)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-13)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-13)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 14 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부, 이소부틸트리메톡시실란(IBTMS) 281부 및 DMDMS 162부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, MMA 303부, BMA 261부, 이소부틸메타아크릴레이트(IBMA) 134부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.7부와 탈이온수 134부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, IBTMS 및 DMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-14)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-14)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS, DMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-14) 2,374부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-14)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.1%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-14)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-14)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-14)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 15 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부, PTMS 268부 및 DMDMS 162부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 244부, BA 188부, HEMA 50부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.3부와 탈이온수 122부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, PTMS 및 DMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-15)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-15)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS, DMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-15) 2,355부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-15)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.5%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-15)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-15)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-15)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 16 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부, IBTMS 281부 및 DMDMS 162부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, MMA 303부, BMA 211부, IBMA 134부, HEMA 50부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.7부와 탈이온수 134부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, DMDMS 및 MPTMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-16)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-16)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PTMS, DMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-16) 2,374부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-16)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 39.8%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-16)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-16)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-16)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 17 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 n-프로필트리에톡시실란(PrTES) 588부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.6부와 탈이온수 154부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, PrTES 및 DMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-17)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-17)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PrTES에 함유된 규소 원자에 결합된 에톡시기 및 MPTMS에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-17) 2,539부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-17)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올, 에탄올 및 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.2%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-17)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-17)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 수지 용액의 점도가 약간 상승되었지만, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-17)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 18 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 n-헥실트리메톡시실란(HTMS) 416부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 3.6부와 탈이온수 109부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, HTMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-18)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-18)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, HTMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-18) 2,320부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-18)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.4%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-18)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-18)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-18)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 19 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 CHTMS 412부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 3.6부와 탈이온수 109부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, CHTMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-19)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-19)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, CHTMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-19) 2,317부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-19)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.0%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-19)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-19)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-19)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 20 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 IBTMS 445부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 4.0부와 탈이온수 135부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, IBTMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-19)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-20)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, IBTMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-20) 2,376부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-20)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.1%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-20)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-20)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-20)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 21 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 페닐메틸디메톡시실란(PMDMS) 364부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 3.2부와 탈이온수 108부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, PMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-21)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-21)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, PMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-21) 2,267부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-21)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 39.9%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-21)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-18)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-21)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 22 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 사이클로헥실메틸디메톡시실란(CHMDMS) 369부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 3.1부와 탈이온수 103부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, CHMDMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-22)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-22)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, CHMDMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-22) 2,258부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-22)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.1%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-22)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-22)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-22)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 23 (상기와 같음)

실시예 1과 동일한 반응용기에, PNP 300부, IPA 250부 및 트리메틸메톡시실란(TMMS) 25부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C로 승온시킨다.

다음에, 동일한 온도에서 교반하에, ST 101부, MMA 303부, BMA 294부, BA 188부, AA 94부, MPTMS 30부, PNP 50부 및 TBPOEH 50부로 된 혼합물을 4시간에 걸쳐서 적하한다.

적하완료후에, 동일한 온도에서 2시간 동안 교반하고, AP-3 0.4부와 탈이온수 5부의 혼합물을 5분간에 걸쳐서 적하한다. 추가로 10시간 동안 연속교반하여, TMMS를 아크릴계 중합체와 축합시킨다.

다음에, TEA 132부를 5분간에 걸쳐 적하하여 카복시기를 중화시켜서 복합 수지(C-23)를 제조한다.

이렇게 하여 얻은 복합 수지(C-23)를  $^1\text{H-NMR}$ 로 분석하여, TMMS 및 MPTMS 각각에 함유된 규소 원자에 결합된 메톡시의 가수분해가 100% 진행되었음을 확인한다.

다음에, 실시예 1과 동일한 반응용기에, 상기 복합 수지(C-23) 1,822부 및 폴리실록산(D-6) 966부를 주입하여, 질소 가스를 도입하면서 80°C에서 1시간 동안 교반시켜, 복합 수지(C-23)와 폴리실록산(D-6)을 축합반응시킨다.

이렇게 하여 얻은 축합물 용액에, 실온에서 교반하에 탈이온수 2,650부를 30분간에 걸쳐서 적하한 후, 10~300mmHg의 감압하에 40~60°C에서 4시간 동안 감압증류시켜 메탄올과 IPA를 제거함으로써, 비휘발성 함량이 40.0%인 목적으로 하는 수성 수지를 얻는다. 이하, 이것을 (W-23)이라 지칭한다.

이 수성 수지(W-23)를 40°C에서 2개월간 보존한다. 보존후의 수성 수지에 있어서, 겔화, 침전물 석출 등의 이상이 전혀 확인되지 않으므로, 이 수성 수지(W-23)는 보존 안정성이 매우 우수하다는 것이 판명되었다.

#### 실시예 24~50 (백색 도료의 제조)

수성 수지(W) 일부, 안료 및 에틸렌글리콜모노부틸에테르(EGMBE) 또는 PNP의 혼합물을 샌드 밀을 사용하여 분산시켜, 안료 중량 농도(PWC)가 60%인 각종 밀 베이스를 제조한다. 그 후에, 이 밀 베이스 각각에 수성 수지(W) 잔여부를 첨가하고 혼합하여, 각종 백색 베이스를 제조한다.

그 다음에, 각각의 백색 베이스에 대하여, 탈이온수, 필요에 따라 경화 촉매 또는 화합물(E)을 배합하여, PWC가 35%인 각종 백색 도료를 제조한다.

각각의 백색 도료의 제조시에 사용되는 수성 수지(W), 안료, EGMBe 또는 PNP, 경화 촉매 및 화합물(E)의 사용비율은 표 3에 나타낸다.

#### 실시예 51~57 (클리어 도료의 제조)

수성 수지(W) 일부와, 필요에 따라 탈이온수, PNP 또는 화합물(E)을 배합하여, 각종 클리어 도료를 제조한다.

수성 수지(W), PNP 및 화합물(E)의 사용비율은 표 3에 나타낸다.

#### 참고예 22~28 (백색 도료의 제조)

각 대조용 수지 1~4 일부, 안료 및 EGMBe의 혼합물을 샌드 밀을 사용하여 분산시켜, PWC가 60%인 각종 밀 베이스를 제조한다. 그 후에, 이 밀 베이스 각각에 대조용 수지 1~4의 각 잔여부를 첨가하고 혼합하여, 각종 백색 베이스를 제조한다.

그 다음에, 각각의 백색 베이스에 대하여, 필요에 따라 탈이온수, BGMBe 및 화합물(E)을 배합하여, PWC가 35%인 각종 대조용 백색 도료를 제조한다.

각 대조용 수지 1~4, 안료, EGMBe 및 화합물(E)의 사용비율은 표 3에 나타낸다.

#### 참고예 29~31

대조용 수지 5에 대하여, 필요에 따라 탈이온수, EGMBe 또는 화합물(E)을 배합하여, 각종 대조용 클리어 도료를 제조한다.

대조용 수지 5, EGMBe 및 화합물(E)의 사용비율은 표 3에 나타낸다.

[표 3-1]

		실시예 24	실시예 25	실시예 26	참고예 22
주성 주지	주지(W-1) 주지(W-3) 주지(W-5) 대조용 수지 1	1,540	1,559	1,529	1,884
봉매	EGMBE	50	50	50	50
족매	DBTDO			2.8	
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명		백색-1	백색-2	백색-3	대조용 백색-1

표 3-1의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

DBTDO … 디부틸주석디옥테이트의 약어

CR-97 … "타이파크(TIPAQUE) CR-97"(Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.제의 루틸형 산화티탄의 상품명)의 약어

[표 3-2]

		실시예 27	실시예 28	실시예 29	실시예 30
주성 주지	주지(W-9) 주지(W-11) 주지(W-12) 주지(W-13)	1,609	1,625	1,613	1,629
봉매	EGMBE PNP	50	50	50	50
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명		백색-4	백색-5	백색-6	백색-7

표 3-2의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

[표 3-3]

		실시예 31	실시예 32	참고예 23
주지	주지(W-2) 주지(W-4) 대조용 수지 4	1,444	1,423	1,473
봉매	EGMBE	50	50	50
(E)	S-695	98	98	197
안료	CR-97	350	350	350
도료명		백색-8	백색-9	대조용 백색-2

표 3-3의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

S-695 … "WATERSOL(워터솔) S-695" (Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제의 메틸에테르화 메틸올멜라민 수지 수용액의 상품명: 비휘발성 함량=66%)의 약어

[표 3-4]

		실시예 33	실시예 34	참고예 24
주지	주지(W-1) 수지(W-6) 대조용 수지 1	1,415	1,556	1,684
용매	EGMBE	50	50	50
(E)	GPTMS	117	61	
	EX-612			69
안료	CR-97	350	350	350
도료명		백색-10	백색-11	대조용 백색-3

표 3-4의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

GPTMS … 3-글리시독시프로필트리메톡시실란

EX-612 … "DENACOL(데나콜) EX-612"(Nagase Chemicals Ltd. 제의 소르비톨폴리글리시딜에테르의 상품명)의 약어

[표 3-5]

		실시예 35	실시예 36	실시예 37	실시예 38
주정 수지	주지(W-11) 수지(W-12) 수지(W-13) 수지(W-14)	1,317	1,386	1,296	1,316
용매	PNP	50	50	50	50
(E)	GPTMS	174	129	188	174
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명		백색-12	백색-13	백색-14	백색-15

표 3-5의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

[표 3-6]

		실시예 39	실시예 40	참고예 25	참고예 26
주지	주성 수지(W-7) 주성 수지(W-8) 대조용 수지 2 대조용 수지 3	1401	1,327	1,448	1,543
용매	EGMBE	50	50	50	50
(E)	EX-612 EGM-400 GPTMS	97	82	127	100
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명	백색-16	백색-17	백색-17	대조용 백색-4	대조용 백색-5

표 3-6의 각주

EGM-400 … 3-글리시독시프로필기를 갖는 환상 폴리실록산의 상품명(Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.)

[표 3-7]

		실시예 41	실시예 42	실시예 43	참고예 27
주성 주지	주지(W-10) 수지(W-15) 수지(W-16) 대조용 수지 4	1,518	1,514	1,525	1,504
용매	EGMBE PNP	50	50	50	50
(E)	AN-210	43	43	43	113
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명	백색-18	백색-19	백색-19	백색-20	대조용 백색-6

표 3-7의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

AN-210 … "아쿠아나트(AQUANAT) 210"(Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.제의 자기유화형 폴리이소시아네이트의 상품명; 이소시아네이트 함유율=17.0%)의 약어

[표 3-8]

		실시예 44	실시예 45	실시예 46	실시예 47
주성 주지	주지(W-17) 수지(W-18) 수지(W-19) 수지(W-20)	1,310	1,304	1,317	1,314
용매	PNP	50	50	50	50
(E)	CPTMS	174	174	174	174
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명	백색-21	백색-22	백색-23	백색-24	

표 3-8의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

[표 3-9]

		실지예 48	실지예 49	실지예 50	참고예 28
주성 주지	주지(W-21) 수지(W-22) 수지(W-23) 대조용 수지 1	1,320	1,314	1,317	1,500
용매	PNP	50	50	50	50
(E)	CPTMS	174	174	174	174
안료	CR-97	350	350	350	350
도료명		백색-25	백색-26	백색-27	대조용 백색-7

표 3-9의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

[표 3-10]

		실지예 51	실지예 52	참고예 29
주지	주정 수지(W-15) 수성 수지(W-16) 대조용 수지 5	1,459	1,470	1,667
용매	PNP	50	50	50
(E)	BGM-BE			
	S-695	98	98	98
도료명		클리어-1	클리어-2	대조용 클리어-1

표 3-10의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

[표 3-11]

		실지예 53	실지예 54	참고예 30
주성 주지	주지(W-15) 수지(W-16) 대조용 수지 5	1,459	1,470	1,667
용매	PNP	50	50	50
(E)	BGM-BE			
	BN-08	188	188	188
도료명		클리어-3	클리어-4	대조용 클리어-2

## 표 3-11의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

BN-08 … "엘라스트론(ELASTRON) BN-08"(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제의 블록폴리이소시아네이트의 상품명; 비휘발성 함량=34.5%)의 약어

[표 3-12]

		실시예 55	실시예 56	실시예 57	참고예 31
수정 주지	주지(W-11) 주지(W-13) 주지(W-14) 대조용 주지 5	1,625	1,613	1,629	1,841
용매	PNP EGMBE	50	50	50	50
(E)	WS-500	230	198	218	248
도료명		클리어-5	클리어-6	클리어-7	대조용 클리어-3

## 표 3-12의 각주

원료의 사용비율을 나타내는 각 수치는 중량부를 나타낸다.

WS-500 … "에포크로스(EPOCROS) WS-500"(Nippon Shokubai Co., Ltd.제의 1,3-옥사졸린기 함유 수용성 수지의 상품명)의 약어

실시예 58~64 및 비교예 1~3

미리 제조한 각각의 백색 안료 및 대조용 백색 도료를, 미리 폴리에스테르/멜라민계 도료가 도장되고 베이킹된 도장 강판에 있어서, 수중에서 샌드페이퍼된 상기 강판상에, 건조 두께가 약 30 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )로 되도록 애플리케이터로 도장하여 도막을 형성한다.

그 후에, 표 4에 나타낸 조건하에 백색 도료를 경화시켜서, 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터 (sunshine weatherometer)에 의해 촉진된 내후성, 2개월간에 걸친 옥외 노출시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 4에 나타낸다.

[표 4-1]

사용된 도료	실시예			비교예 1 대조용 백색-1
	58	59	60	
경화조건	실온 / 1 주간			
도막 성능	내후성	91	90	89 24
	내오염성	1.5	1.8	1.6 7.8
	내산성	◎	◎	◎ ×
	내알칼리성	◎	◎	◎ ×

#### 표 4-1의 각주

"내후성"은 선샤인 웨더로미터에 의해, 2,000 시간 노출시킨 도막의 60°경면반사율(%)인 광택치를 노출전의 도막의 광택치로 나누고, 이것을 100배 한 값(광택 보유율:%)으로 나타낸다. 이 값이 크면 클수록, 내후성이 양호하다.

"내오염성"은 옥외에 있어서, 2 개월간에 걸쳐 노출된 미세정 도막과 노출전의 도막 사이의 색차( $\triangle E$ )로 나타낸다. 이 값이 0에 가까울수록 내오염성이 양호하다.

"내산성"은 "내산성우성"의 대용시험으로서 행한 것으로, 각 경화 도막의 표면상에 10% 황산 수용액 0.1ml를 도포한 시험편을 50°C로 유지되는 열풍 건조기내에 30분간 정지시킨 다음, 도막 표면을 수세하고 건조시켜서, 그 표면 상태를 육안으로 평가한다. 이 경우의 평가기준은 다음과 같다.

◎ … 예칭이 없음

○ … 적으나 약간의 예칭이 있음

△ … 예칭이 있고, 광택이 저하됨

× … 예칭이 현저하거나 광택 저하가 현저함

"내알칼리성"은 각 시험편을 5% 수산화나트륨 수용액 중에 넣고, 실온에서 24 시간 동안 침지시킨 다음, 도막 표면을 수세하고 건조시켜서, 그 표면 상태를 육안으로 평가한다. 이 경우의 평가기준은 다음과 같다.

◎ … 예칭이 없음

○ … 적으나 약간의 예칭이 있음

△ … 예칭이 있고, 광택이 저하됨

× … 예칭이 현저하거나 광택 저하가 현저함

[표 4-2]

도막 성능	내후성	실지예		비교예 2 대조용 백색-3
		61 백색-10	62 백색-11	
		실온 / 1 주간		
사용된 도료	내오염성	98	96	17
	내산성	1.6	1.8	8.9
	내알칼리성	◎	◎	×
	내후성	◎	◎	×

[표 4-3]

		실시예		비교예 3
		63	64	
사용된 도료	백색-8	백색-9	대조용 백색-2	
	140°C / 30분			
도막 성능	내후성	98	99	21
	내오염성	2.1	2.4	8.1
	내산성	◎	◎	×
	내알칼리성	◎	◎	×

실시예 65~68

미처리 연강판상에, 하기와 같이 제조한 아크릴-멜라민계 백색 도료(베이스-1)를 건조 막두께가 약 40μm로 되도록 에어 스프레이 도장시켜, 140°C에서 25분간 베이킹하여, 미리 피막이 형성된 강판을 제조한다.

다음에, 상기와 같이 제조한 각각의 백색 도료 및 대조용 백색 도료를 건조 막두께가 30μm로 되도록 에어 스프레이 도장시킨다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 백색 도료를 경화시켜 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 경화 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터 (sunshine weatherometer)에 의해 촉진된 내후성, 2개월간에 걸린 옥외 노출시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

#### 백색 도료(베이스-1)의 제조

"아크리딕(ACRYDIC) A-418"(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제의 히드록시기 함유 아크릴 수지의 상품명; 용매=크실렌/n-부탄올의 혼합 용매, 비휘발성 함량=50%) 91부와 "CR-97" 35부의 혼합물에 글래스 비드를 가한 후, 이 혼합물을 샌드 밀로 1 시간 동안 분산시킨다.

"수퍼 베카민(SUPER BECKAMINE) L-117-60"(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제의 n-부틸에테르화 멜라민/포름 알데히드 수지의 상품명: 비휘발성 함량=60%) 32.5부를 가한 후에, 크실렌/n-부탄올=70/30(중량부 비)로 된 혼합 용매로, 포드 컵(Ford Cup) No. 4에 따른 점도가 20초로 되도록 희석시킴으로써, PWC가 35%인 목적으로 하는 백색 도료(베이스-1)를 제조한다.

[표 5-1]

		실시예			
		65	66	67	68
사용된 도료	백색-4	백색-5	백색-6	백색-7	
	150°C / 30분				
도막 성능	내후성	96	97	95	99
	내오염성	2.1	1.9	2.9	1.8
	내산성	◎	◎	◎	◎
	내알칼리성	◎	◎	◎	◎

표 5-1의 각주

"내후성"은 선샤인 웨더로미터에 의해, 4,000 시간 노출시킨 도막의 60°경면반사율(%)인 광택치를 노출전의 도막의 광택치로 나누고, 이것을 100배 한 값(광택 보유율:%)으로 나타낸다. 이 값이 크면 클수록, 내후성이 양호하다.

"내오염성"은 표 4의 각주에 기재된 방법과 동일하게 평가된다.

"내산성"은 "내산성우성"의 대용시험으로서 행한 것으로, 각 경화 도막의 표면상에 10% 황산 수용액 0.1㎖를 도포한 시험 편을 60℃로 유지되는 열풍 건조기내에 30분간 정치시킨 다음, 도막 표면을 수세하고 건조시켜서, 그 표면 상태를 육안으로 평가한다. 이 경우의 평가기준은 다음과 같다.

- ◎ … 예칭이 없음
- … 적으나 약간의 예칭이 있음
- △ … 예칭이 있고, 광택이 저하됨
- ✗ … 예칭이 현저하거나 광택 저하가 현저함

"내알칼리성"은 표 4의 각주에 기재된 평가방법 및 기준과 동일하게 평가된다.

실시예 69~72 및 비교예 4

슬레이트판에 직접, 상술한 바와 같이 제조한 각각의 백색 도료 및 대조용 백색 도료를 건조 막두께가 약 30㎛로 되도록 에어 스프레이 도장한다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 베이킹하여, 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

[표 5-2]

사용된 도료	실시예				비교예 4
	69 백색-12	70 백색-13	71 백색-14	72 백색-15	
경화조건	실온 / 1 주간				
도막 성능	내후성 96	91	99	98	12
	내오염성 1.8	2.9	1.1	2.2	9.1
	내산성 ◎	◎	◎	◎	✗
내알칼리성	◎	◎	○	◎	✗

실시예 73~74 및 비교예 5

미처리 연강판상에, 하기와 같이 제조한 폴리에스테르-멜라민계 백색 도료(베이스-2)를 건조 막두께가 약 40㎛로 되도록 에어 스프레이 도장시켜, 140℃에서 25분간 베이킹하여, 미리 피막이 형성된 강판을 제조한다.

다음에, 상기와 같이 제조한 각각의 백색 도료 및 대조용 백색 도료를 경화시켜 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 경화 도막은 외관이 우수하다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 백색 도료를 경화시켜 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 경화 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2 개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

백색 도료(베이스-2)의 제조

"베콜라이트(BECKOLITE) M-6205-50"(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제의 폴리에스테르 수지의 상품명; 용매=크실렌/사이클로헥사논/n-부탄올의 혼합 용매, 비휘발성 함량=50%) 91부와 "CR-97" 35부의 혼합물에 글래스 비드를 가한 후, 이 혼합물을 샌드 밀로 1 시간 동안 분산시킨다.

"수퍼 베카민(SUPER BECKAMINE) L-117-60" 32.5부를 가한 후에, 크실렌/n-부탄올=70/30(중량부 비)로 된 혼합 용매로, 포드 컵(Ford Cup) No. 4에 따른 점도가 20초로 되도록 희석시킴으로써, PWC가 35%인 목적으로 하는 백색 도료(베이스-2)를 제조한다.

[표 5-3]

사용된 도료	질지예		비교예 5
	73	74	
경화조건	백색-16	백색-17	대조용 백색-5
실온 / 1 주간			
도막 성능	내후성	97	91
	내오염성	2.8	2.1
	내산성	◎	○
	내알칼리성	◎	◎

실시예 75~77 및 비교예 6

슬레이트판상에, 하기와 같이 제조한 아크릴-우레탄계 백색 도료(베이스-3)를 건조 막두께가 약  $40\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시켜, 실온에서 1 주간 경화하여, 미리 피막이 형성된 슬레이트판을 제조한다.

다음에, 상기와 같이 제조한 각각의 백색 도료 및 대조용 백색 도료를 건조 막두께가  $30\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시킨다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 백색 도료를 경화시켜 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 경화 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2 개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

#### 백색 도료(베이스-3)의 제조

"아크리딕 A-809"(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제의 히드록시기 함유 아크릴 수지의 상품명; 용매=톨루엔/n-부틸아세테이트의 혼합 용매, 비휘발성 함량=50%, 용액 히드록시기가=20) 108부와 "CR-97" 35부의 혼합물에 글래스 비드를 가한 후, 이 혼합물을 샌드 밀로 1 시간 동안 분산시킨다.

"버녹(BURNOCK) DN-980"(Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제의 무황변 타입의 폴리이소시아네이트 수지의 상품명; 이소시아네이트기 함유율=15.5%, 비휘발성 함량=75%) 14.4부를 가한다.

크실렌/톨루엔/n-부틸아세테이트/2-에톡시에틸아세테이트=40/30/20/10(중량부 비)로 된 혼합 용매로, 포드 컵(Ford Cup) No. 4에 따른 점도가 20초로 되도록 희석시킴으로써, PWC가 35%인 목적으로 하는 백색 도료(베이스-3)를 제조한다.

[표 5-4]

		실시예			비교예 6
		75	76	77	
사용된 도료		백색-18	백색-19	백색-20	대조용 백색-6
경화조건		실온 / 1 주간			
도막 성능	내후성	96	98	98	13
	내오염성	2.2	1.8	1.9	8.6
	내잔성	◎	◎	◎	×
	내알칼리성	◎	◎	◎	×

실시예 78~84 및 비교예 7

크로메이트 처리된 알루미늄판에 직접, 상술한 바와 같이 제조한 각각의 백색 도료 및 대조용 백색 도료를 건조 막두께가 약  $30\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장한다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 베이킹하여, 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2 개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내잔성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

[표 5-5]

		실시예			
		78	79	80	81
사용된 도료		백색-21	백색-22	백색-23	백색-24
경화조건		실온 / 1 주간			
도막 성능	내후성	97	96	97	98
	내오염성	1.7	2.9	1.9	1.8
	내잔성	◎	◎	◎	◎
	내알칼리성	◎	◎	◎	◎

[표 5-6]

		실시예			비교예 7
		82	83	84	
사용된 도료		백색-25	백색-26	백색-27	대조용 백색-7
경화조건		실온 / 1 주간			
도막 성능	내후성	95	95	98	15
	내오염성	1.8	1.9	2.0	8.8
	내잔성	◎	◎	◎	×
	내알칼리성	◎	◎	◎	×

실시예 85~86 및 비교예 8

미리 폴리에스테르-멜라민계 그레이 도료가 도장되고 베이킹된 강판상에, 하기와 같이 제조한 베이스 코트용 도료(베이스-4)를 건조 막두께가 약  $20\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시켜,  $25^\circ\text{C}$ 에서 10분간 정치한다.

다음에, 상기와 같이 제조한 각각의 클리어 도료 및 대조용 클리어 도료를 건조 막두께가  $30\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시킨다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 베이킹하여 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 클리어 도료로부터 얻은 각 경화 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2 개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

#### 베이스 코트용 도료(베이스-4)의 제조

하기의 삼성분으로 된 혼합물을 톨루엔/2-에톡시에틸아세테이트=90/10(중량부 비)의 혼합 용매로, 포드 컵 (Ford Cup) No. 4에 따른 점도가 13초로 되도록 희석시킴으로써, 금속 베이스 코트용 도료(베이스-4)를 제조한다.

알페이스트(ALPASTE) 1700 NL 10부

아크리딕 47-712 100부

수퍼 베카민 L-117-60 23.8부

주:

알페이스트 1700 NL: 알루미늄 페이스트; 알루미늄 플레이크 함유율=65% (Toyo Aluminium K.K. 제)

아크리딕 47-712: 히드록시기 함유 아크릴 수지 용액; 비휘발성 함량=50% (Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 제)

[표 5-7]

사용된 도료	질지예		비교예 8 대조용 클리어-1
	85 클리어-1	86 클리어-2	
경화조건	140°C / 25분		
도막 성능	내후성	98	99
	내오염성	1.6	1.6
	내산성	○	○
	내알칼리성	◎	◎

실시예 87~88 및 비교예 9

미처리 연강판상에, 상기와 같이 제조한 아크릴-멜라민계 백색 도료(베이스-1)를 건조 막두께가 약 40 $\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시켜, 140°C에서 25분간 베이킹하여, 미리 피막이 형성된 강판을 제조한다.

다음에, 상기와 같이 제조한 각각의 클리어 도료 및 대조용 클리어 도료를 건조 막두께가 30 $\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시킨다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 클리어 도료를 경화시켜 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 클리어 도료로부터 얻은 각 경화 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2 개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이들 결과는 표 5에 나타낸다.

[표 5-8]

사용된 도료	실시예		비교예 9 대조용 클리어-2
	87 클리어-3	88 클리어-4	
경화조건	140°C / 25분		
도막 정등	내후성	97	97 12
	내오염성	1.6	1.6 7.1
	내산성	◎	◎ ×
	내알칼리성	◎	◎ ×

실시예 89~91 및 비교예 10

크로메이트 처리된 알루미늄판상에, 상기와 같이 제조한 아크릴-우레탄계 백색 도료(베이스-3)를 건조 막두께가 약 40 $\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시켜, 실온에서 1 주간 방치하여 경화시켜, 미리 피막이 형성된 알루미늄판을 제조한다.

다음에, 상기와 같이 제조한 각각의 백색 도료 및 대조용 백색 도료를 건조 막두께가 30 $\mu\text{m}$ 로 되도록 에어 스프레이 도장시킨다.

그 후에, 표 5에 나타낸 조건하에 백색 도료를 경화시켜 각종 경화 도막을 얻는다. 본 발명의 조성물을 함유하는 백색 도료로부터 얻은 각 도막은 외관이 우수하다.

경화 도막에 있어서의 성능에 대한 평가항목으로는 선샤인 웨더로미터에 의해 촉진된 내후성, 2 개월간에 걸친 옥외 노출 시의 내오염성, 내산성 및 내알칼리성이 있다. 이를 결과는 표 5에 나타낸다.

[표 5-9]

사용된 도료	실시예			비교예 9 대조용 클리어-3
	89 클리어-5	90 클리어-6	91 클리어-7	
경화조건	80°C / 30분			
도막 정등	내후성	98	91	99 14
	내오염성	1.9	3.2	1.5 8.8
	내산성	◎	◎	◎ ×
	내알칼리성	◎	◎	◎ ×

실시예 92

본 예는 각종 수성 수지에 있어서의 보존 안정성을 평가하기 위해 행해진 것이다.

실시예 1~23에서 얻은 각종 수성 수지(W)를 40°C에 1 개월간 보존시킨 다음, 실시예 24~57과 동일하게, 필요에 따라 안료, 경화 촉매, 화합물(E), EGMBE 또는 PNP, 또는 탈이온수를 사용하여, 각종 백색 도료 또는 클리어 도료를 제조한다.

각각의 백색 도료 또는 클리어 도료에 사용되는 수성 수지(W), 안료, 경화 촉매, 화합물(E), 및 EGMBE 또는 PNP의 사용 비율은 이미 표 3에 나타나 있다.

다음에는, 실시예 58~91과 동일하게, 각각의 백색 도료 및 클리어 도료를 각종 시험판 상에 도포한 후에, 표 4 및 표 5에 나타낸 경화조건으로 경화시켜서 각종 경화 도막을 얻는다.

40°C에서 1 개월간 보존한 수성 수지로부터 제조된, 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물을 필수성분으로 하는 백색 도료 또는 클리어 도료로부터 얻은 각각의 도막은 외관이 우수함과 동시에, 각각의 도막의 성능이 표 4 및 표 5에 나타낸 결과와 거의 차이가 없다.

이러한 사실로부터, 수성 수지(W)는 특히 보존 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

## 산업상 이용 가능성

본 발명의 제조방법에 의하면, 우수한 실온 경화성과 우수한 보존 안정성을 갖는 폴리실록산 함유율이 높은 수성 수지를 용이하게 제조할 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 얻어진 수성 수지를 필수성분으로 하는 함유하는 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물은 내후성 및 내산성우성 등의 내구성, 및 옥외 노출시의 내오염성이 우수한 경화 도막을 형성하는데에 매우 유용하다.

또한, 본 발명의 수성 경화성 수지 조성물을 필수성분으로 함유하는 수성 도료를 텁 도료로서 사용하여, 본 발명의 도막의 형성방법에 의해 도장하고 경화시켜서 얻은 도막은 기재 또는 프라이머 도료의 종류에 관계없이 일반적으로 우수한 도막으로서의 성능을 나타낸다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

복합 수지(C)가,

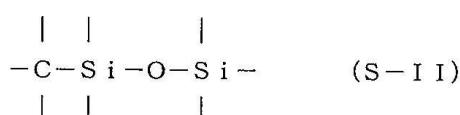
총탄소수가 3개 이상인 유기기를 갖는 모노오가노트리알콕시실란과 디오가노디알콕시실란에서 선택되는 1개 이상의 알콕시실란, 또는, 상기 모노오가노트리알콕시실란과 상기 디오가노디알콕시실란에서 선택되는 1종 이상의 알콕시실란과 트리오가노모노알콕시실란으로 이루어지는 혼합물을 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합시켜 얻어지는 폴리실록산과,

산기 및 염기성기의 1종 이상 및 규소 원자에 결합한 가수분해성기와 규소 원자에 결합한 히드록시기에서 선택되는 1종 이상을 갖는 비닐계 중합체 및 폴리우레탄계 중합체에서 선택되는 1종 이상인 중합체를,

상기 폴리실록산 및 상기 중합체에 포함되는, 규소 원자에 결합한 가수분해성기와 규소 원자에 결합한 히드록시기에서 선택되는 1종 이상끼리의 반응에 의해 축합시킨 후, 염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화 내지는 완전 중화시켜 얻어지는 복합 수지로서, 또한

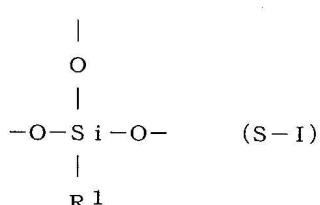
상기 복합 수지를 구성하는, 상기 폴리실록산에 유래하는 폴리실록산 세그먼트(A)와, 상기 중합체에 유래하는 중합체 세그먼트(B)가

하기의 구조식 (S-II)로 표시되는 결합에 의해 결합하고 있는 복합 수지(C)와,



(단, 여기서 탄소 원자는 중합체 세그먼트(B)의 일부분을 구성하고, 2개의 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트(A) 또는 폴리실록산 세그먼트(A)의 일부분을 구성한다.)

규소 원자에 결합한 가수분해성기 및 규소 원자에 결합한 히드록시기에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖고, 또한 하기의 구조식 (S-I)로 표시되는 구조를 필수 단위 구조로서 갖는 폴리실록산(D)을,



(단, 여기서 R<sup>1</sup>은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)

혼합시키고,

수성 매체 중에 분산 또는 용해시키는 것을 특징으로 하는, 수성 수지의 제조방법.

## 청구항 2.

복합 수지(C)가,

산기 및 염기성기에서 선택되는 1종 이상 및 규소 원자에 결합한 가수분해성기 및 규소 원자에 결합한 히드록시기에서 선택되는 1종 이상을 갖는, 비닐계 중합체 및 폴리우레탄계 중합체에서 선택되는 1종 이상의 중합체의 존재 하에,

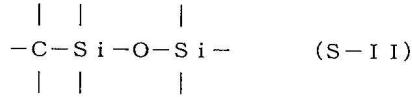
총탄소수가 3개 이상인 유기기를 갖는 모노오가노트리알콕시실란류, 디오가노디알콕시실란류 및 트리오가노모노알콕시실란류에서 선택되는 1종 이상의 알콕시실란류를 가수분해함으로써,

상기 중합체와 상기 알콕시실란류를 축합시킨 후,

염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화 내지는 완전 중화시켜 얻어지는 복합 수지로서, 또한

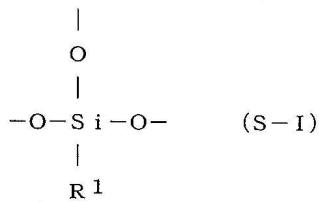
상기 복합 수지를 구성하는, 상기 폴리실록산에 유래하는 폴리실록산 세그먼트(A)와 상기 중합체에 유래하는 중합체 세그먼트(B)가

하기의 구조식 (S-II)로 표시되는 결합에 의해 결합하고 있는 복합 수지(C)와,



(단, 여기서 탄소 원자는 중합체 세그먼트(B)의 일부분을 구성하고, 2개의 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트(A) 또는 폴리실록산 세그먼트(A)의 일부분을 구성한다.)

규소 원자에 결합한 가수분해성기 및 규소 원자에 결합한 히드록시기에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖고, 또한 하기의 구조식 (S-I)로 표시되는 구조를 필수 단위 구조로서 갖는 폴리실록산(D)을,



(단, 여기서 R<sup>1</sup>은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)

혼합시키고,

수성 매체 중에 분산 또는 용해시키는 것을 특징으로 하는, 수성 수지의 제조방법.

## 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리실록산(D)을 구성하는 전체 규소 원자에 대한 상기 구조식(S-I)으로 유래하는 규소 원자의 비율은 50 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

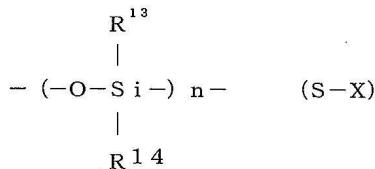
#### 청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 폴리실록산(D)은 메틸트리알콕시실란 및 에틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상을 50 몰% 이상 함유하는 알콕시실란의 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합에 의해 제조되는 것임을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 5.

복합 수지(C)가,

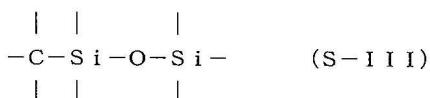
가수분해성기 및 히드록시기의 1종 이상이 결합한 규소 원자를 그 말단에 갖고, 또한, 하기의 구조식(S-X)로 표시되는 실록산 세그먼트와



(단, 여기서  $R^{13}$  또는  $R^{14}$ 는 알킬기, 시클로알킬기, 시클로알킬기가 치환된 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기로부터 선택되는 1종 이상의 1가의 유기기를 나타내고, n은 1이상의 정수이다.)

라디칼 중합성 2중 결합이,

하기 구조식(S-III)로 표시되는 결합 양식으로 결합하고 있는 (메타)아크릴산에스테르계 화합물과,



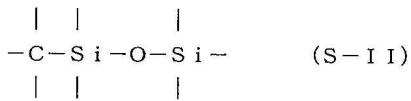
(단, 여기서 탄소 원자는 2중 결합을 구성하는 한 쪽의 탄소 원자이거나, 또는 2중 결합을 구성하는 탄소 원자에 결합한 치환기를 구성하는 탄소 원자인 것으로 하고, 2개의 규소 원자는 디오가노폴리실록산 세그먼트 또는 디오가노폴리실록산 세그먼트의 일부분을 구성한다.)

산기 함유 비닐계 단량체 및 염기성기 함유 비닐계 단량체에서 선택되는 1종 이상을 필수 성분으로서 함유하는 비닐계 단량체류를 라디칼 중합시켜 얻어지는 중합체를,

염기성 화합물 또는 산성 화합물로 부분 중화 내지는 완전 중화시켜 얻어지는 복합 수지로서, 또한,

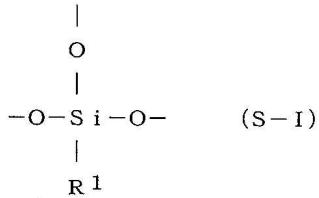
복합 수지를 구성하는, 상기 (메타)아크릴산에스테르계 화합물에 유래하는 폴리실록산 세그먼트(A)와, 상기 중합체에 유래하는 중합체 세그먼트(B)가'

하기의 구조식(S-II)로 표시되는 결합에 의해 결합하고 있는 복합 수지(C)와,



(단, 여기서 탄소 원자는 중합체 세그먼트(B)의 일부분을 구성하고, 2개의 규소 원자는 폴리실록산 세그먼트(A) 또는 폴리실록산 세그먼트(A)의 일부분을 구성하는 것으로 함)

규소 원자에 결합한 가수분해성기 및 규소 원자에 결합한 히드록시기에서 선택되는 1종 이상의 기를 갖고, 또한, 하기의 구조식 (S-I)로 표시되는 구조를 필수 단위 구조로서 갖는 폴리실록산(D)을,



(단, 여기서  $R^1$ 은 메틸기 또는 에틸기를 나타내는 것으로 함)

혼합시키고,

수성 매체 중에 분산 또는 용해시키는 것을 특징으로 하는, 수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 중합체 세그먼트(B)는 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기의 4 종류의 작용기 이외의 작용기를 함유하는 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 수성 수지의 상기 폴리실록산(D)에서 유래하는 폴리실록산 세그먼트와 폴리실록산 세그먼트(A)의 전체량은 고형분의 30~80 중량%인 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

#### 청구항 8.

삭제

#### 청구항 9.

삭제

#### 청구항 10.

삭제

#### 청구항 11.

삭제

#### 청구항 12.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 총 탄소수가 3개 이상인 유기기는 탄소수가 3 이상인 알킬기, 사이클로알킬기, 아릴기 및 아랄킬기로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 유기기인 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

### 청구항 13.

삭제

### 청구항 14.

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 규소 원자에 결합된 가수분해성기는 알록시기인 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

### 청구항 15.

제 6 항에 있어서, 상기 산기, 염기성기, 규소 원자에 결합된 가수분해성기 및 규소 원자에 결합된 히드록시기의 4 종류의 작용기 이외의 작용기는 탄소 원자에 결합된 히드록시기인 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

### 청구항 16.

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 5 항의 방법에 의해 얻어진 수성 수지를 필수성분으로 함유하고, 수성 경화성 수지 조성물에 포함되는 수지 고형분 전체량의 100중량부에 대하여 0.01~15중량부의 촉매를 더욱 함유하는 수성 경화성 수지 조성물.

### 청구항 17.

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 5 항의 방법에 의해 얻어진 수성 수지와, 상기 수성 수지에 포함된 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물(E)을 필수 성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물로,

상기 수성 수지에 포함된 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물(E)은

(1) 규소 원자에 결합된 히드록시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 화합물,

(2) 한 분자내에 에폭시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물,

(3) 폴리이소시아네이트 화합물,

(4) 블록 폴리이소시아네이트 화합물,

(5) 폴리에폭시 화합물,

(6) 폴리옥사졸린 화합물 및

(7) 아미노 수지

중에서 선택된 1 종 이상의 화합물이고, 이때

(1) 규소 원자에 결합된 히드록시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 화합물은, 수성 수지(W)의 고형분 100중량부에 대하여, 화합물(E)의 고형분량이 1~200중량부의 범위로 배합되고,

(2) 한 분자내에 에폭시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물 및 (5) 폴리에폭시 화합물은, 수성수지(W) 중에 포함되는 에폭시기와 반응하는 작용기 1당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 에폭시기의 전체량이 0.2~5.0당량의 범위가 되도록 배합되고,

(3) 폴리이소시아네이트 화합물 및 (4) 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 수성수지(W) 중에 포함되는 이소시아네이트기 또는 블록 이소시아네이트기와 반응하는 작용기 1당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 이소시아네이트기 또는 블록 이소시아네이트기의 양이 0.1~10당량의 범위가 되도록 배합되고,

(6) 폴리옥사졸린 화합물은, 수성수지(W) 중에 포함되는 옥사졸린기와 반응하는 작용기 1당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 옥사졸린기의 전체량이 0.2~5당량의 범위가 되도록 배합되고,

(7) 아미노 수지는, 수성수지(W)의 고형분 100중량부에 대하여, 아미노수지의 고형분량이 5~200중량부의 범위내로 되도록 배합되는 것인 수성 경화성 수지 조성물.

## **청구항 18.**

삭제

## **청구항 19.**

제 16 항의 수성 경화성 수지 조성물을 함유하는 수성 도료.

## **청구항 20.**

삭제

## **청구항 21.**

제 1 항 또는 제 2 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 복합수지(C)와, 상기 폴리실록산(D)를 혼합하고, 추가로 그 일부분을 축합시킨 후, 수성매체 중에 분산 또는 용해시키는 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

## **청구항 22.**

제 5 항에 있어서, 상기 폴리실록산(D)을 구성하는 전체 규소 원자에 대한 상기 구조식(S-I)으로 유래하는 규소 원자의 비율은 50 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

## **청구항 23.**

제 5 항에 있어서, 상기 폴리실록산(D)은 메틸트리알콕시실란 및 에틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상을 50 몰% 이상 함유하는 알콕시실란의 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합에 의해 제조되는 것임을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

## **청구항 24.**

제 21 항에 있어서, 상기 폴리실록산(D)을 구성하는 전체 규소 원자에 대한 상기 구조식(S-I)으로 유래하는 규소 원자의 비율은 50 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

## 청구항 25.

제 21 항에 있어서, 상기 폴리실록산(D)은 메틸트리알콕시실란 및 에틸트리알콕시실란으로부터 선택되는 1종 이상을 50 몰% 이상 함유하는 알콕시실란의 가수분해 축합 또는 부분 가수분해 축합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 수성 수지의 제조방법.

## 청구항 26.

제 21 항의 방법에 의해 얻어진 수성 수지를 필수성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물.

## 청구항 27.

제 21 항의 방법에 의해 얻어진 수성 수지와, 상기 수성 수지에 포함된 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물(E)을 필수 성분으로 함유하는 수성 경화성 수지 조성물로,

상기 수성 수지에 포함된 작용기와 반응하는 작용기를 갖는 화합물(E)은

- (1) 규소 원자에 결합된 히드록시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 화합물,
- (2) 한 분자내에 에폭시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물,
- (3) 폴리이소시아네이트 화합물,
- (4) 블록 폴리이소시아네이트 화합물,
- (5) 폴리에폭시 화합물,
- (6) 폴리옥사졸린 화합물 및
- (7) 아미노 수지

중에서 선택된 1 종 이상의 화합물이고, 이때

- (1) 규소 원자에 결합된 히드록시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 화합물은, 수성 수지(W)의 고형분 100중량부에 대하여, 화합물(E)의 고형분량이 1~200중량부의 범위로 배합되고,
- (2) 한 분자내에 에폭시기 및 규소 원자에 결합된 가수분해성기를 갖는 화합물 및 (5) 폴리에폭시 화합물은, 수성수지(W) 중에 포함되는 에폭시기와 반응하는 작용기 1당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 에폭시기의 전체량이 0.2~5.0당량의 범위가 되도록 배합되고,
- (3) 폴리이소시아네이트 화합물 및 (4) 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 수성수지(W) 중에 포함되는 이소시아네이트기 또는 블록 이소시아네이트기와 반응하는 작용기 1당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 이소시아네이트기 또는 블록 이소시아네이트기의 양이 0.1~10당량의 범위가 되도록 배합되고,
- (6) 폴리옥사졸린 화합물은, 수성수지(W) 중에 포함되는 옥사졸린기와 반응하는 작용기 1당량에 대하여, 화합물(E) 중에 포함되는 옥사졸린기의 전체량이 0.2~5당량의 범위가 되도록 배합되고,
- (7) 아미노 수지는, 수성수지(W)의 고형분 100중량부에 대하여, 아미노수지의 고형분량이 5~200중량부의 범위내로 되도록 배합되는 것인 수성 경화성 수지 조성물.