



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096733
(43) 공개일자 2025년06월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/14 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 77/14 (2013.01)
C07F 7/0838 (2018.08)
- (21) 출원번호 10-2025-7015763
- (22) 출원일자(국제) 2023년10월03일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2025년05월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/036008
- (87) 국제공개번호 WO 2024/090149
국제공개일자 2024년05월02일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-169656 2022년10월24일 일본(JP)

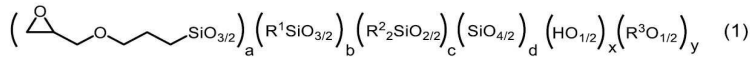
- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1코
- (72) 발명자
츠치다 카즈히로
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시 자이로 기슈즈 켄큐쇼 내
- (74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 오가노폴리실록산, 밀착성 부여제, 수성 도료 조성물 및 프라이머 조성물

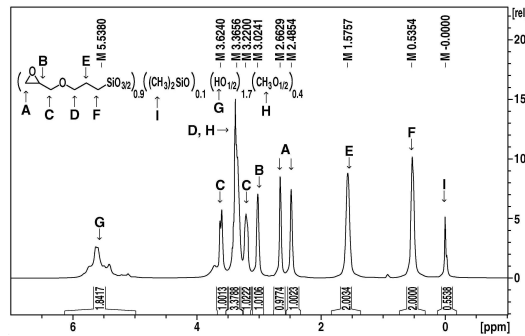
(57) 요약

하기 식 (1)로 표시되고, 보존 안정성이 우수한 수용성의 오가노폴리실록산을 제공한다.



(식 중, R¹은 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R²는, 각각 독립하여, 글리시딜옥시기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R³은 메틸기 또는 에틸기이고, a, b, c, d는 a≥0.5, b≥0, c>0, d≥0, 또한, a+b+c+d=1을 충족시키는 수이며, x, y는 x≥1, y≤0.5를 충족시키는 수이다.)

대표도



(52) CPC특허분류

C09D 183/06 (2013.01)

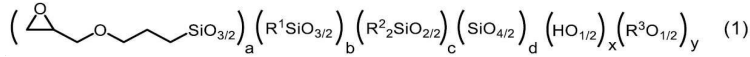
C09D 5/002 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 표시되는 오가노폴리실록산.



(식 중, R¹은 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R²는, 각각 독립하여, 글리시딜옥시기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R³은 메틸기 또는 에틸기이고, a, b, c, d는 a≥0.5, b≥0, c>0, d≥0, 또한, a+b+c+d=1을 충족시키는 수이며, x, y는 x≥1, y≤0.5를 충족시키는 수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, a, b, c, d가 0.5≤a≤0.9, b=0, 0.1≤c≤0.5, d=0을 충족시키는 수인 오가노폴리실록산.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 오가노폴리실록산으로 이루어지는 밀착성 부여제.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 오가노폴리실록산을 포함하는 수성 도료 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 오가노폴리실록산을 포함하는 프라이머 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 오가노폴리실록산, 밀착성 부여제, 수성 도료 조성물 및 프라이머 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게 설명하면, 3-글리시딜옥시프로필기 함유 실록산 단위와, 디오가노실록산 단위를 구성단위로서 포함하고, 또한, 실라놀기를 갖는 오가노폴리실록산, 이 오가노폴리실록산으로 이루어지는 밀착성 부여제, 이 오가노폴리실록산을 포함하는 수성 도료 조성물 및 프라이머 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1 분자 중에 2종 이상의 다른 반응성 작용기를 갖는 화합물은 이종의 재료를 결합하는 커플링제로서 알려져 있으며, 그 중에서도, 알콕시실릴기 등의 가수분해성 실릴기를 반응성 기의 하나로서 가지며, 또한, 1차 아미노기, 2차 아미노기, 글리시딜에테르기, 메타크릴기, 우레이도기, 비닐기, 메르캅토기, 이소시아네이트기 등의 다양한 유기 반응성 기를 갖는 실란커플링제는 도료의 밀착성을 향상시키는 프라이머로서, 또, 도료 조성물에 첨가하는 밀착 촉진제로서 알려져 있다.

[0003] 또, 실란커플링제를 모노머로서 사용하고, 가수분해성 실릴기를 가수분해 축합시켜 얻어진 반응성 오가노폴리실록산을 첨가한 조성물 등이 보고되었다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 에폭시기를 갖는 오가노실세스퀴옥산을 포함하는 코팅 재료 및 접착 시트가 제안되어 있고, 특허문헌 2~4에는, 에폭시기를 갖는 실란커플링제를 부분적으로 가수분해 축합시킨 비교적 저분자량의 올리고머를 밀착 향상제로서 이용하는 것이 제안되어 있다.

[0004] 실란커플링제에 비해, 이것을 가수분해 축합시킨 올리고머 및/또는 폴리머를 사용하는 이점으로서, 우선, 분자량이 높고, 저휘발성인 점에서, 건조 등의 공정에서 유효 성분이 감소될 염려가 불식되는 점을 들 수 있다.

[0005] 또, 휘발성 유기 화합물(VOC)의 발생량이 적은 점을 들 수 있으며, 작금의 용제계 도료의 수성화, 무용제화와 같은 환경부하 저감의 관점에서, 가수분해에 의해 알코올을 발생하는 실란커플링제와 비교하여, 사전에 부분 가

수분해되어 있는 올리고머는 유효 성분의 단위질량당의 알코올 발생량이 저감되어 있어, 이러한 요망에 적합한 재료라고 할 수 있다.

[0006] 더한층 VOC의 저감을 지향하여, 실란커플링제를 완전히 가수분해시키고, 발생한 알코올을 제거하여 얻어진 가수분해 축합물을 포함하는 수용액도 제안되었으며, 특허문헌 5~7에는, 아미노기, 메르캅토기, 카르복시기 등의 작용기를 함유하는 가수분해 축합물을 포함하는 수성 실란 조성물이, 특허문헌 8에는, 에틸렌글리콜기를 갖는 가수분해 축합물을 포함하는 수성 실란 조성물이 제안되어 있다.

[0007] 이러한 수성 실란 조성물은 모두 실란커플링제의 가수분해 축합물의 활성이 높아, 핸들링, 안정성의 관점에서 수용액으로 하는 것이 필수로 되어 있었지만, 보존 안정성이 충분하지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 특개 2019-143161호 공보
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2018/34232호
- (특허문헌 0003) 일본 특개 2018-127507호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특개 2022-27097호 공보
- (특허문헌 0005) 유럽 특허 제0675128호 명세서
- (특허문헌 0006) 일본 특개 2016-44278호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특개 2015-34097호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특개 2017-114852호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

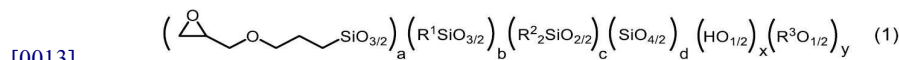
[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 행해진 것으로, 유기 작용기를 가지며, 보존 안정성이 우수한 수용성 오가노폴리실록산을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 3-글리시딜옥시프로필기를 갖는 실록산 단위 및 디오가노실록시 단위를 각각 특정량 가지고, 또한 실라놀기를 갖는 오가노폴리실록산이 보존 안정성이 우수한 것을 발견함과 아울러, 이 오가노폴리실록산을 포함하는 수성 조성물이 밀착성이 우수하여, 프라이머로서 적합한 것을 발견하고, 본 발명을 이루게 되었다.

[0011] 즉, 본 발명은

[0012] 1. 하기 식 (1)로 표시되는 오가노폴리실록산,



[0014] (식 중, R¹은 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R²는, 각각 독립하여, 글리시딜옥시기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R³은 메틸기 또는 에틸기이고, a, b, c, d는 a≥0.5, b≥0, c>0, d≥0, 또한, a+b+c+d=1을 충족시키는 수이며, x, y는 x≥1, y≤0.5를 충족시키는 수이다.)

[0015] 2. a, b, c, d가 0.5≤a≤0.9, b=0, 0.1≤c≤0.5, d=0을 충족시키는 수인 1기제의 오가노폴리실록산,

[0016] 3. 1 또는 2 기제의 오가노폴리실록산으로 이루어지는 밀착성 부여제,

- [0017] 4. 1 또는 2 기재의 오가노폴리실록산을 포함하는 수성 도료 조성물,
- [0018] 5. 1 또는 2 기재의 오가노폴리실록산을 포함하는 프라이머 조성물
- [0019] 을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 오가노폴리실록산은 반응성이 풍부한 에폭시기를 가져, 유기 수지의 개질, 수지 기재에 대한 밀착 향상 효과가 우수하고, 또한, 안정성이 우수하기 때문에, 사용 가능한 기간의 장기화가 달성된다. 또, 본 발명의 오가노폴리실록산은 실라놀기를 가지고 있으므로, 무기 기재와의 반응성이 우수한 것 이외에, 높은 수용성을 발현하여, 수성 도료 조성물에서의 첨가제로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

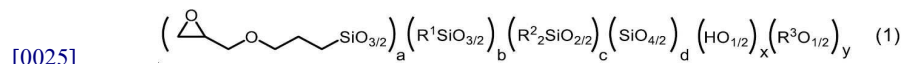
[0021] 도 1은 실시예 1-1에서 얻어진 오가노폴리실록산 Ep1의 ¹H-NMR 스펙트럼도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[0023] (1) 오가노폴리실록산

[0024] 본 발명에 따른 오가노폴리실록산은 하기 일반식 (1)로 표시되는 것이다.



[0026] 상기 식 중, R¹은 탄소수 1~10, 바람직하게는 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기이며, 직쇄상, 분기상, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실기 등의 알킬기; 시클로펜틸, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐, 알릴, 부테닐, 헥세닐, 옥테닐기 등의 알케닐기; 페닐, 나프틸기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 메틸, 에틸, n-프로필, 페닐기가 바람직하고, 메틸, 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더한층 바람직하다.

[0027] R²는, 각각 독립하여, 글리시딜옥시기로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10, 바람직하게는 탄소수 1~6의 1가 탄화수소기이며, 그 구체예로서는 상기 R¹에서 예시된 것과 동일한 것, 및 글리시딜옥시프로필기 등의 글리시딜옥시기 치환 알킬기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 메틸, 에틸, n-프로필, 글리시딜옥시프로필, 페닐기가 바람직하고, 메틸, 에틸기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더한층 바람직하다.

[0028] R³은 메틸기 또는 에틸기이다.

[0029] a, b, c 및 d는 각 실록산 단위의 몰 비율을 나타내고, a+b+c+d=1을 충족시키는 수이다.

[0030] a는 0.5 이상의 수이며, 0.5~0.9의 수가 바람직하다. a가 0.5 미만이면, 유효 에폭시기량이 적어져, 밀착성 향상 효과를 기대할 수 없는 것 외에, 식 (1)로 표시되는 오가노폴리실록산이 고점도, 겔 상태 또는 고체 상태로 되어, 핸들링성이 뒤떨어지고, 수용성도 저하된다.

[0031] b는 0 이상의 수이지만, 본 발명의 오가노폴리실록산에 포함되는 에폭시기량의 점에서, 0이 바람직하다.

[0032] c는 0을 초과하는 수이며, 0.1~0.5의 수가 바람직하다. c가 0인 경우는, 상기 오가노폴리실록산이 트리실록산 단위 및 테트라실록산 단위만으로 구성되는 구조가 되어, 함유하는 실라놀기의 반응성이 높기 때문에, 보존 안정성이 충분하지 않아, 실용에 적합하지 않게 되는 문제가 생긴다.

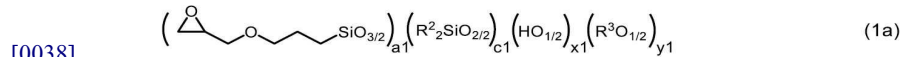
[0033] d는 0 이상의 수이지만, 실라놀기의 반응성의 점에서 0이 바람직하다.

[0034] x 및 y는 각각 Si 원자 1몰에 대하여 결합하고 있는 히드록시기 및 알콕시기의 몰수를 나타낸다.

[0035] x는 1 이상의 수이며, 보존 안정성의 점에서, 1~2의 수가 바람직하다. 1 미만이면 오가노폴리실록산의 수용성 및 무기 기재와의 반응성이 뒤떨어진다.

[0036] y는 0.5 이하의 수이며, 가수분해에 의해 생기는 알코올을 저장하는 점에서, 0.4 이하의 수가 바람직하다.

[0037] 본 발명의 오가노폴리실록산으로서는 하기 식 (1a)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0039] 식 (1a) 중, R² 및 R³은 상기와 같고, a₁, c₁은 0.5 ≤ a₁ ≤ 0.9, 0.1 ≤ c₁ ≤ 0.5, 또한 a₁+c₁=1을 충족시키는 수이며, x₁, y₁은 x₁ ≥ 1, y₁ ≤ 0.5를 충족시키는 수이다.

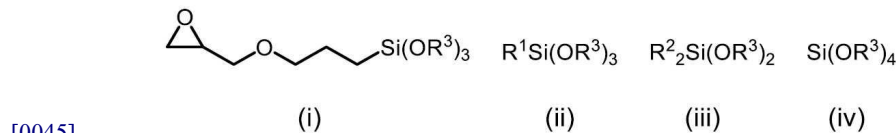
[0040] 본 발명의 오가노폴리실록산의 중량평균 분자량은, 수용성 및 핸들링성의 관점에서, 500~10000이 바람직하고, 500~1000이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 중량평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 표준 폴리스티렌 환산값이다.

[0041] 또, 본 발명의 오가노폴리실록산의 동점도는 100~500mm²/s가 바람직하고, 200~450mm²/s가 보다 바람직하다. 또한, 동점도는 캐논-웬스케형 점도계로 측정된 25℃에서의 값이다.

[0042] 본 발명의 오가노폴리실록산은 불순물로서의 물 및 유리 알코올의 함유량이 각각 1질량% 이하인 것이 바람직하다. 물은 VOC에 해당하지 않지만, 과잉으로 존재한 경우, 에폭시기와 반응할 수 있기 때문에, 본 발명의 오가노폴리실록산을 장기 보관하는 경우는, 최대한 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0043] (2) 오가노폴리실록산의 제조 방법

[0044] 본 발명의 오가노폴리실록산의 제조 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 식 (i)로 표시되는 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란 또는 그것들의 혼합물과, 하기 식 (ii)~(iv)로 표시되는 디오가노디메톡시실란, 디오가노디에톡시실란 또는 그것들의 혼합물과, 필요에 따라, 하기 식 (ii)로 표시되는 오가노트리메톡시실란, 오가노트리에톡시실란 또는 그것들의 혼합물과, 하기 식 (iv)로 표시되는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란 또는 그것들의 혼합물 중 어느 1종 또는 2종 이상을 포함하는 알콕시실란을 산성 조건에서 공가수분해 축합시킴으로써 제조할 수 있다.



[0046] (식 중, R¹~R³은 상기와 같다.)

[0047] 상기 식 (iii)으로 표시되는 디오가노디메톡시실란 및 디오가노디에톡시실란의 구체예로서는 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 메틸에틸디에톡시실란, 메틸프로필디메톡시실란, 메틸프로필디에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디에톡시실란, 시클로펜틸메틸디메톡시실란, 시클로펜틸메틸디에톡시실란, 시클로헥실메틸디메톡시실란, 시클로헥실메틸디에톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 메틸옥틸디메톡시실란, 메틸옥틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 식 (ii)로 표시되는 오가노트리메톡시실란 및 오가노트리에톡시실란의 구체예로서는 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란 등의 트리알콕시실란을 들 수 있다.

[0049] 또, 상기 실란 화합물의 가수분해 축합물을 사용해도 된다. 이것들은 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0050] 이들 실란 모노머의 사용량은 목적으로 하는 오가노폴리실록산을 구성하는 각 실록산 단위의 몰 비율(식 (1)에 있어서의 a~d의 값)에 따라 조정하는 것이 바람직하다.

[0051] 알콕시실란 모노머의 가수분해에 사용하는 물의 양은 에폭시기와 반응할 수 있는 양을 억제하고, 잔존 알콕시실릴기를 저장

하는 관점에서, 알콕시실릴기 1몰에 대하여, 0.8배 몰~1.1배 몰량이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1몰~1.1배 몰량이다.

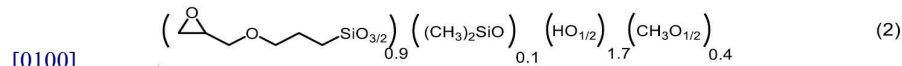
- [0052] 가수분해 반응 시에 산성 조건으로 조정하는 산으로서는 시장에 유통되는 브린스테드산이면 특별히 제한되지 않지만, 그중에서도 입수의 용이도의 관점에서, 포름산, 아세트산, 시트르산, 염산, 질산이 바람직하다. 산의 사용량은 실라놀 간의 과도한 탈수 축합 반응에 의해 얻어지는 오가노폴리실록산의 분자량의 증대 및 실라놀기량의 감소에 의한 수용성의 저하를 억제하는 관점에서, 실란 모노머 1몰에 대하여 0.0001~0.01몰이 바람직하다.
- [0053] 가수분해 반응에 있어서, 반응을 저해하지 않는 범위에서, 필요에 따라 유기 용매를 사용해도 된다. 사용하는 유기 용매로서는 반응 원료인 물과 상용하는 것이 바람직하고, 알코올류, 에스테르류, 케톤류, 에테르류 등이 바람직하다. 또, 발생하는 알코올을 제거할 때의 증류 제거 조건을 감안하면, 유기 용매의 비점은 낮은 편이 바람직하고, 대기압하에서 150℃ 이하의 비점을 갖는 용매인 것이 바람직하다.
- [0054] 알코올류의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 펜틸알코올, 네오펀틸알코올, 헥실알코올, 시클로헥실알코올 등을 들 수 있다.
- [0055] 에스테르류의 구체예로서는 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등을 들 수 있다.
- [0056] 케톤류의 구체예로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등을 들 수 있다.
- [0057] 에테르류의 구체예로서는 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 디옥산 등을 들 수 있다.
- [0058] 가수분해 반응의 온도는 55~70℃가 바람직하고, 반응 시간은 1~5시간이 바람직하다.
- [0059] 또, 실란 모노머의 가수분해 반응 후, 감압 조건에서, 30~80℃의 온도 범위에서, 물, 알콕시실릴기의 가수분해에 의해 생성된 알코올 및 상기 유기 용매를 증류 제거하는 공정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 오가노폴리실록산은 밀착성 부여제로서 도료 등의 경화성 조성물에 사용할 수 있는 외에, 수용성이 우수하기 때문에 수성 도료 조성물로 할 수 있다.
- [0061] (3) 수성 도료 조성물
- [0062] 본 발명의 수성 도료 조성물은 상기 오가노폴리실록산을 함유한다. 상기 오가노폴리실록산으로서는 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0063] 본 발명의 수성 도료 조성물은 용매로서 물을 포함하는 것이 바람직하고, 특히, 용매로서 물만을 포함하는 수용액인 것이 바람직하다. 또, 조성물 중의 상기 오가노폴리실록산의 배합량은 5~50질량%가 바람직하고, 10~40질량%가 보다 바람직하다.
- [0064] 수성 도료 조성물의 구체예로서는 수성 에폭시 수지 조성물, 수성 우레탄 수지 조성물 등의 수성 수지를 포함하는 조성물을 들 수 있고, 이들 수성 수지 조성물의 1 성분으로서 본 발명의 오가노폴리실록산을 사용할 수 있다.
- [0065] 수성 수지의 구체예로서는 수성 에폭시 수지, 수성 폴리우레탄 수지 이외에, 수성 폴리에스테르 수지, 수성 아크릴 수지 등을 들 수 있다.
- [0066] 또, 본 발명의 수성 도료 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 유기 용제, 산화방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, 증점제, 분산제, 접착 촉진제 등의 임의의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.
- [0067] 본 발명의 수성 도료 조성물의 제조 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 오가노폴리실록산, 용매, 필요에 따라 수성 수지, 그 밖의 첨가제를 상법에 따라 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0068] 얻어진 수성 도료 조성물을 소정의 기재 위에 직접 또는 프라이머층 등의 다른 층을 통하여 도포하고, 20~50℃, 30~60% RH의 환경하에서 1~60분간 건조시킴으로써, 도포막을 형성할 수 있다.
- [0069] 기재로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 플라스틱 성형체, 목재계 제품, 세라믹스, 유리, 금속, 이것들의 복합물 등을 들 수 있다.
- [0070] 수성 도료 조성물의 도포 방법으로는 특별히 제한되지 않고, 종래 공지の方法으로부터 적당하게 선정할 수 있으며, 예를 들면, 브러시 코팅, 와이프 코팅, 스프레이, 침지, 바 코팅, 플로우 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 스펀 코팅, 나이프 코팅 등의 각종 도포 방법을 들 수 있다.

- [0071] (4) 프라이머 조성물
- [0072] 본 발명의 오가노폴리실록산은 수성 프라이머 조성물(도료)에 있어서의 커플링 성분이나 수성 반응성 바인더로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 프라이머 조성물은 상기 오가노폴리실록산을 포함하는 것이지만, 상기 오가노폴리실록산으로서는 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0074] 또, 본 발명의 프라이머 조성물은 용매로서 물을 포함하는 것이 바람직하고, 특히, 용매로서 물만을 포함하는 수용액인 것이 바람직하다. 조성물 중의 상기 오가노폴리실록산의 배합량은 5~50질량%가 바람직하고, 10~40질량%가 보다 바람직하다.
- [0075] 또한, 본 발명의 프라이머 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 첨가제를 포함하고 있어도 되고, 그 구체예로서는 수성 도료 조성물에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0076] 본 발명의 프라이머 조성물의 제조 방법, 프라이머층의 형성 방법은 특별히 제한되지 않고, 수성 도료 조성물과 동일한 방법을 각각 들 수 있다.
- [0077] 또, 프라이머층의 표면에 다른 층을 형성해도 되며, 다른 층으로서는, 예를 들면, 수성 아크릴 수지, 수성 폴리에스테르 수지, 수성 에폭시 수지, 수성 우레탄 수지 등을 포함하는 수성 수지 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 피복층을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 수성 우레탄 수지 조성물의 경화 피막으로 이루어지는 피복층이 바람직하다. 피복층의 형성 방법도 수성 도료 조성물과 동일한 방법을 들 수 있다.
- [0078] **실시예**
- [0079] 이하, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에 있어서, 특별히 달리 언급하지 않는 한, 「부」 및 「%」는 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다. 또, GPC 측정 및 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼(¹H-NMR) 측정 조건은 이하와 같으며, 동점도는 캐논-팬스케형 점도계로 측정한 25℃에서의 값이다.
- [0080] (1) GPC 측정 조건
- [0081] 장치: 토소(주)제 HLC-8320GPC
- [0082] 전개 용매: 테트라히드로푸란(THF)
- [0083] 유량: 0.6mL/min
- [0084] 검출기: 시차 굴절률 검출기(RI)
- [0085] 컬럼: TSK Guardcolumn Super H-H
- [0086] TSKgel Super HM-N(6.0mm I.D.×15cm×1)
- [0087] TSKgel Super H2500(6.0mm I.D.×15cm×1)
- [0088] (모두 토소(주)제)
- [0089] 컬럼 온도: 40℃
- [0090] 시료주입량: 50 μL(농도 2.0%의 THF 용액)
- [0091] 표준: 단분산 폴리스티렌
- [0092] (2) ¹H-NMR 측정 조건
- [0093] 장치: BURKER사제 AVANCE III 400
- [0094] 용매: CDC1₃
- [0095] 내부표준: 테트라메틸실란(TMS)
- [0096] [1] 오가노폴리실록산의 합성

[0097] [실시예 1-1]

[0098] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 갖춘 1L의 3구 플라스크에 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 425g(1.8몰) 및 디메틸디메톡시실란 24g(0.2몰)을 넣었다. 이 속에 0.2% 염산을 104.4g(수량으로서 5.8몰) 적하했다(적하 중에는 내부온도 20~40℃로 온도관리를 행했다). 적하 종료 후, 70℃에서 1시간 교반하고, 그 후 70℃에서 감압 증류 제거를 행하여, 가수분해 반응에 의해 발생한 알코올과 잉여의 물을 제거함으로써 무색 투명 액체의 오가노폴리실록산 (Ep1)을 얻었다.

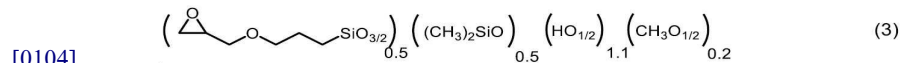
[0099] 얻어진 오가노폴리실록산의 25℃에서의 동점도는 429mm²/s이고, 함유하는 에폭시기의 작용기량은 202g/몰이며, 중량평균 분자량은 610이었다. ¹H-NMR 및 GPC 측정에 의해 분석한 결과, 오가노폴리실록산 (Ep1)은 하기 식 (2)로 표시되는 구조이었다. ¹H-NMR 스펙트럼을 도 1에 나타냈다.



[0101] [실시예 1-2]

[0102] 실시예 1-1에 있어서, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란을 236g(1.0몰), 디메틸디메톡시실란을 120g(1.0몰), 및 0.2% 염산을 90g(수량으로서 5.0몰)으로 변경한 이외는, 실시예 1-1과 동일한 조작을 행하여, 무색 투명 액체의 오가노폴리실록산 (Ep2)를 얻었다.

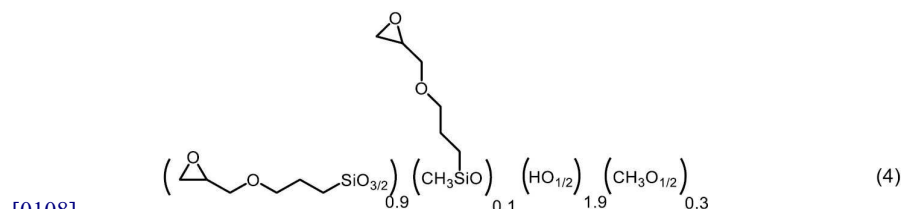
[0103] 얻어진 오가노폴리실록산의 25℃에서의 동점도는 218mm²/s이고, 함유하는 에폭시기의 작용기량은 258g/몰이며, 중량평균 분자량은 700이었다. ¹H-NMR 및 GPC 측정에 의해 분석한 결과, 오가노폴리실록산 (Ep2)는 하기 식 (3)으로 표시되는 구조이었다.



[0105] [실시예 1-3]

[0106] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 갖춘 1L의 3구 플라스크에 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 425g(1.8몰) 및 3-글리시딜옥시프로필메틸디메톡시실란 44g(0.2몰)을 넣었다. 이 속에 0.2% 염산을 104.4g(수량으로서 5.8몰) 적하했다(적하 중에는 내부온도 20~40℃로 온도관리를 행했다). 적하 종료 후, 70℃에서 1시간 교반하고, 그 후 70℃에서 감압 증류 제거를 행하여, 가수분해 반응에 의해 발생한 알코올과 잉여의 물을 제거함으로써 무색 투명 액체의 오가노폴리실록산 (Ep3)을 얻었다.

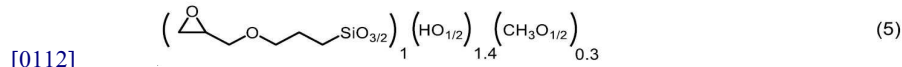
[0107] 얻어진 오가노폴리실록산의 25℃에서의 동점도는 361mm²/s이고, 함유하는 에폭시기의 작용기량은 200g/몰이며, 중량평균 분자량은 510이었다. ¹H-NMR 및 GPC 측정에 의해 분석한 결과, 오가노폴리실록산 (Ep3)은 하기 식 (4)로 표시되는 구조이었다.



[0109] [비교예 1-1]

[0110] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 갖춘 1L의 3구 플라스크에 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 472g(2.0몰)을 넣었다. 이 속에 0.2% 염산을 108g(수량으로서 6.0몰) 적하했다(적하 중에는 내부온도 20~40℃로 온도관리를 행했다). 적하 종료 후, 70℃에서 1시간 교반하고, 그 후 70℃에서 감압 증류 제거를 행하여, 가수분해 반응에 의해 발생한 알코올과 잉여의 물을 제거함으로써 무색 투명 액체의 오가노폴리실록산 (Ep4)를 얻었다.

[0111] 얻어진 오가노폴리실록산의 25℃에서의 동점도는 726mm²/s이고, 함유하는 에폭시기의 작용기량은 189g/몰이며, 중량평균 분자량은 830이었다. ¹H-NMR 및 GPC 측정에 의해 분석한 결과, 오가노폴리실록산 (Ep4)는 하기 식 (5)로 표시되는 구조이었다.

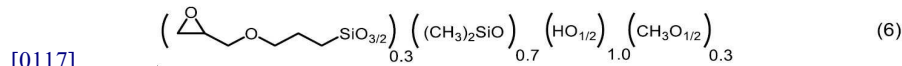


[0113] [비교예 1-2]

[0114] 실시예 1-1에 있어서, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란을 141.6g(0.6몰), 디메틸디메톡시실란을 168g(1.4몰), 및 0.2% 염산을 82.8g(수량으로서 4.6몰)으로 변경한 이외는 실시예 1-1과 동일한 조작을 행하여, 무색 투명 액체의 오가노폴리실록산 (Ep5)를 얻었다.

[0115] 얻어진 오가노폴리실록산의 25℃에서의 동점도는 181mm²/s이고, 함유하는 에폭시기의 작용기량은 288g/몰이며, 중량평균 분자량은 930이었다. ¹H-NMR 및 GPC 측정에 의해 분석한 결과, 오가노폴리실록산 (Ep5)는 하기 식 (6)으로 표시되는 구조이었다.

[0116] 또한, 오가노폴리실록산 (Ep5)는 이온교환수와 혼합했을 때 상용되지 않고, 백탁하여, 수용성이 뒤떨어지는 것이었다.



[0118] [2] 보존 안정성 평가

[0119] [실시예 2-1~2-3, 비교예 2-1]

[0120] 실시예 1-1~1-3 및 비교예 1-1에서 합성한 오가노폴리실록산(Ep1~Ep4)에 대해, 실온(25℃) 및 5℃에서 보관했을 때의, 제조 직후, 1개월, 2개월, 및 3개월 경과 후의 동점도 및 수용성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0121] 또한, 수용성은 25℃에서 각 오가노폴리실록산을 농도 10%가 되도록 이온교환수와 혼합했을 때, 균일하게 용해된 경우를 「○」, 백탁이 생긴 경우를 「×」로 평가했다.

표 1

			실시예			비교예
			2-1	2-2	2-3	2-1
오가노폴리실록산			Ep1	Ep2	Ep3	Ep4
제조 직후	동점도 (mm ² /s)		429	218	361	726
	수용성		○	○	○	○
25℃	1개월	동점도 (mm ² /s)	1040	301	384	1847
		수용성	○	○	○	×
	2개월	동점도 (mm ² /s)	2474	320	414	8016
		수용성	○	○	○	×
	3개월	동점도 (mm ² /s)	3561	373	420	겔화
		수용성	○	○	○	×
5℃	1개월	동점도 (mm ² /s)	430	220	363	1010
		수용성	○	○	○	○
	2개월	동점도 (mm ² /s)	442	222	373	2679
		수용성	○	○	○	×
	3개월	동점도 (mm ² /s)	448	223	377	6969
		수용성	○	○	○	×

[0122]

- [0123] 표 1에 나타내어지는 바와 같이, 디실록산 단위를 포함하지 않고, 트리실록산 단위만으로 이루어지는 오가노폴리실록산 Ep4를 사용한 비교예 2-1은 실라놀의 활성이 높아, 축합 반응이 진행되는 것에 기인한 시간에 따른 점도 증가 및 수용성의 저하가 현저한 것이 밝혀졌다. 이러한 재료는 제조 직후만 취급 가능하여, 실용에 적합하지 않는 품질이라고 할 수 있다.
- [0124] 이에 반해 실시예 1-1~1-3에서 얻어진 오가노폴리실록산 Ep1~Ep3은 25℃에서 마찬가지로의 시간에 따른 변화 거동을 볼 수 있지만, 그 정도는 작고, 5℃에서의 보관에서는 거의 변화를 보이지 않는 것이 명백하다.
- [0125] [3] 프라이머 조성물의 제조 및 평가
- [0126] [실시예 3-1~3-3, 비교예 3-1~3-5]
- [0127] 하기 표 2에 기재된 프라이머 성분을 이온교환수로 고형분 30%로 희석 조제한 조성물을 연마 강판에 와이프 코팅하고, 25℃, 50% RH의 환경하에서 30분간 건조시켰다.
- [0128] 그 후, 수성 도료용 수지 BURNOCK WD-551(DIC(주)제)을 100부, 이소시아네이트계 경화제 BURNOCK DNW-5500(DIC(주)제)을 30부 혼합하고, 물로 희석한 수성 우레탄 도료를 바 코터 No. 14로 도포하고, 25℃, 50% RH의 환경하에서 3일간 정치한 후, 80℃×4시간의 조건으로 경화시켰다.
- [0129] 상기에서 얻어진 도포막에 관하여, 하기의 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0130] (1) 도포막 외관
- [0131] 도포막을 육안으로 관찰하고, 이상의 유무를 판정했다.
- [0132] ○: 이상 없음
- [0133] ×: 이물, 얼룩, 백탁의 이상 있음
- [0134] (2) 초기 밀착성
- [0135] JIS K5600에 준하여, 면도날을 사용하여 도포막에 2mm 간격으로 세로, 가로 6개씩 칼집을 내어 25개의 바둑판눈을 제작하고, 셀로테이프(등록상표, 니치반(주)제)를 잘 부착시킨 후, 90° 몸쪽으로 급격하게 벗겼을 때, 도포막이 박리되지 않고 잔존한 사각조각의 수(X)를 X/25로 표시했다.
- [0136] (3) 보일링 밀착성
- [0137] 평가 샘플을 끓는 물에 10시간 침지한 후의 밀착성을 상기 초기 밀착성과 동일하게 평가했다.
- [0138] (4) 연필 경도
- [0139] JIS K5600-5-4에 기재된 연필긋기 시험에 준한 방법으로 750g의 하중을 걸어 측정했다.

표 2

	실시예			비교예				
	3-1	3-2	3-3	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
프라이머 성분	Ep1	Ep2	Ep3	KBM403	KBE903	MP200	Eg-Pr	없음
도포막 외관	○	○	○	○	×	○	○	○
초기 밀착성	25	25	25	15	25	20	5	0
보일링 밀착성	25	25	25	0	25	0	0	0
연필 경도	4H	4H	4H	3H	2H	3H	3H	3H

- [0140]
- [0141] KBM403: 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란(신에츠카가쿠코교(주)제)
- [0142] KBE903: 3-아미노프로필트리에톡시실란(신에츠카가쿠코교(주)제)
- [0143] MP200: 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란의 가수분해 축합물(Momentive Performance Materials사제),

CoatOSil MP200 실란)

- [0144] Eg-Pr: 일본 특개 2017-114852호 공보의 실시예 4에 기재의 [3-(2,3-디히드록시프로프-1-옥시)프로필]실라놀 올리고머 함유 조성물
- [0145] 표 2에 나타내어지는 바와 같이, 실시예 1-1~1-3에서 얻어진 오가노폴리실록산 Ep1~Ep3을 프라이머 성분으로 사용한 실시예 3-1~3-3에서는, 우레탄 도료의 도포막 외관, 밀착성, 경도가 우수한 것을 보여주고 있다. 이 결과는 본 발명의 오가노폴리실록산은 환경 부하가 적은 수성 도료의 밀착 기여 성분으로서 유용하여, 프라이머에 한하지 않고, 도료 내첨형의 밀착 향상제로서의 응용의 가능성을 보여주는 것이다.
- [0146] 한편, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란 및 그 가수분해 축합물을 프라이머 성분에 사용한 비교예 3-1 및 비교예 3-3에서는, 밀착성이 부족한 결과가 되었다.
- [0147] 비교예 3-2는 우레탄 도료와의 반응성이 높은 아미노기를 갖는 프라이머 성분이며, 결과적으로 양호한 밀착성 향상을 보였지만, 반응성이 지나치게 높은 경향을 보여, 우레탄 도료의 도공성이 현저하게 악화되어, 도포막의 외관을 손상시키는 결과가 되었다.
- [0148] 비교예 3-4는 에틸렌글리콜 구조 기와 우레탄 도료와의 반응성이 충분하지 않기 때문에, 밀착성이 뒤떨어지는 결과이었다.

도면

도면1

