

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일

2020 년 10 월 8 일 (08.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2020/204476 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 193/04 (2006.01)

공개:

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

C09D 133/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/004172

(22) 국제출원일:

2020 년 3 월 27 일 (27.03.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0040396 2019 년 4 월 5 일 (05.04.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 케이씨씨 (KCC CORPORATION)

[KR/KR]: 06608 서울시 서초구 사평대로 344, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이정현 (LEE, Jeong Hyun); 44262 울산시 북구

염포로 715, C동 409호, Ulsan (KR). 이재영 (LEE, Jae Young); 44459 울산시 중구 유곡로 80, 503동 1501호, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521

서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국

내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역

내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PRIMER COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 프라이머 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a primer composition comprising: an alkoxysilane polymer comprising a unit derived from a silane-based monomer containing an amino group or at least two amino groups, and a unit derived from a trialkoxysilane-based monomer; an acrylic resin comprising at least one selected from among units derived from non-functional acrylate monomers; and a hydrogenated rosin resin.

(57) 요약서: 본 발명은 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머로부터 유래되는 단위 및 트리알콕시실란계 모노머로부터 유래되는 단위를 포함하는 알콕시 실란 폴리머; 비관능성 아크릴레이트 모노머로부터 유래되는 단위 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 아크릴 수지; 및 수소 첨가된 로진 수지; 를 포함하는 프라이머 조성물에 관한 것이다.



WO 2020/204476 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 프라이머 조성물

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 프라이머 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 일반적으로 자동차의 차체와 유리창과의 접착에는 접착제가 적용되고 있지만, 접착제만을 사용한 접착으로는 충분한 접착성을 얻을 수 없는 경우가 많다. 이와 같이 접착제 단독으로 충분한 접착성을 얻을 수 없는 경우에는 접착면에 미리 프라이머를 도포한 후, 그 위에 접착제 등을 도포하여 충분한 접착성을 확보하고 있다.
- [3] 기존에 이용되던 프라이머의 주요 재료로서 폴리에스테르 폴리우레탄이나 아크릴 수지와 같은 바인더 성분(조막 성분)에 실란 커플링제, 폴리이소시아네이트, 카본블랙 등을 배합한 것이 사용되고 있었다(한국 공개특허공보 제10-2009-0066283호).
- [4] 그러나 바인더 성분에 폴리에스테르 폴리우레탄과 같은 우레탄 수지를 이용할 경우, 프라이머의 품질은 높더라도 내후성이 떨어지고, 작업 공정에 따른 시간과 비용이 경제적이지 못한 문제가 있었다.
- [5] 특히 프라이머를 도포한 후에 일정시간이 경과하면, 우레탄 수지에 포함된 이소시아네이트기가 대기 중의 수분과 반응하여 프라이머 표면의 활성이 손상되기 때문에, 충분한 부착성을 얻기 위해 다시 도포하는 등 작업성 또는 재작업성이 열세한 문제가 있었다. 또한 이러한 이소시아네이트 기반의 자동차용 프라이머는 실리콘 하드 코팅된 유리에 대해서는 충분한 부착성을 얻을 수 없는 등의 문제도 있었다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2009-0066283호

#### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [8] 본 발명은 위와 같이 종래의 이소시아네이트 기반의 우레탄 접착제용 프라이머의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 내후성이 우수하면서도, 가사시간이 길어서 프라이머 도포 후에 저장 안정성 및 작업성이 우수하고, 특히 자동차용 차체뿐만 아니라 유리에 있어서도 우수한 부착성을 가지는 프라이머 조성물을 제공하고자 한다.

#### 과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머로부터 유래되는 단위 및 트리알콕시실란계 모노머로부터 유래되는 단위를 포함하는 알콕시 실란 폴리머; 비관능성 아크릴레이트 모노머로부터

유래되는 단위 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 아크릴 수지; 및 수소 첨가된 로진 수지;를 포함하는 프라이머 조성물을 제공한다.

### 발명의 효과

- [10] 본 발명의 프라이머 조성물은, 트리알콕시실란계 모노머로부터 유래되는 단위와, 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머로부터 유래되는 단위를 포함하는 알콕시 실란 폴리머, 비관능성 아크릴레이트 모노머로부터 유래되는 단위 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 아크릴 수지 및 수소 첨가된 로진 수지를 이용함으로써, 프라이머의 부착력을 개선할 수 있으며, 위와 같은 프라이머 조성물은 내후성이 우수하면서도, 가사시간이 길어서 프라이머 도포 후에 저장 안정성 및 작업성이 우수하고, 특히 자동차용 차체뿐만 아니라 유리에 있어서도 부착성(특히, 저온 접착성)이 우수한 효과가 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [11] 이하, 본 발명을 상세히 설명하고자 한다.
- [12]
- [13] 본 발명은 프라이머 조성물을 제공한다.
- [14] 본 발명의 프라이머 조성물은 알콕시 실란 폴리머; 아크릴 수지; 및 수소 첨가된 로진 수지;를 포함한다.
- [15] <알콕시 실란 폴리머>
- [16] 본 발명의 프라이머 조성물에 포함되는 알콕시 실란 폴리머는 프라이머가 소지 또는 접착제(DGU(Direct Glazing Urethane))와의 부착력을 향상시키는 역할을 한다.
- [17] 상기 알콕시 실란 폴리머는 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머로부터 유래되는 단위 및 트리알콕시실란계 모노머로부터 유래되는 단위를 포함할 수 있다. 즉, 상기 알콕시 실란 폴리머는, 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머 중에서 선택되는 하나 이상의 모노머와, 상기 트리알콕시실란계 모노머 중에서 선택되는 하나 이상의 모노머가 중합하여 제조되는 것일 수 있다.
- [18] 상기 트리알콕시실란계 모노머는 말단에 트리알콕시기가 치환된 트리알콕시실란계 모노머일 수 있으며, 또는 상기 트리알콕시실란계 모노머는 아크릴기, 메르캅토기 및 글리시딜기 중에서 선택되는 적어도 한 개의 관능기를 포함할 수 있다.
- [19] 상기 트리알콕시실란계 모노머는 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 글리시독시프로필트리메톡시실란,

글리시독시프로필트리에톡시실란,  
비스-(감마-트리에톡시실릴프로필)아민(bis-(gamma-Triethoxysilylpropyl)amine),  
또는  
비스-(감마-트리메톡시실릴프로필)아민(bis-(gamma-Trimethoxysilylpropyl)amine)  
등일 수 있다.

- [20] 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머는 상기 트리알콕시실란계 모노머와 중합 반응하여 알콕시 실란 폴리머를 형성할 수 있는 것이면 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머는 말단에 트리알콕시기가 치환될 수 있다.
- [21] 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머가 말단에 트리알콕시기가 치환되는 경우에는, 전술한 상기 트리알콕시실란계 모노머와 상이할 수 있다.
- [22] 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머는 N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필-트리메톡시실란, N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필메틸 디메톡시실란(N-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropylmethyldimethoxysilane) 등을 포함할 수 있으며, 예를 들어 아미노기 또는 이미노기를 적어도 세 개 포함하는 실란계 모노머(triaminofunctional silane)를 포함할 수 있다.
- [23] 상기 프라이머 조성물에 포함되는 상기 알콕시 실란 폴리머는, 상기 트리알콕시실란계 모노머와 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머가 1:1 초과 5:1 이하의 중량비로 반응하여 얻어지는 알콕시 실란 폴리머를 포함할 수 있고, 구체적으로는 1:1 초과 3:1 이하의 중량비로 반응하여 얻어지는 알콕시 실란 폴리머를 포함할 수 있다. 상기 트리알콕시실란계 모노머와 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머의 중량비가 1:1 이하인 경우에는 프라이머와 접착제(DGU)와의 부착성이 저하되며, 5:1 초과인 경우에는 저장성이 열세해질 수 있다.
- [24] 상기 알콕시 실란 폴리머의 중량평균분자량은 700 내지 5,000 g/mol일 수 있으며, 예를 들어 700 내지 3,000 g/mol일 수 있다. 상기 알콕시 실란 폴리머의 중량평균분자량이 700 g/mol 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있으며, 5,000 g/mol 초과인 경우에는 저장성이 저하될 수 있다. 상기 중량평균분자량은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정될 수 있고, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatography) 등의 방법으로 측정할 수 있다.
- [25] 상기 알콕시 실란 폴리머의 점도는 25°C에서 브룩필드 점도계로 측정된 값이 10 내지 100 cPs일 수 있다. 상기 알콕시 실란 폴리머의 점도가 10 cPs 미만인 경우에는 미반응 모노머의 함량이 많아 저장성이 저하될 수 있고, 100 cPs 초과인 경우에는 소지와 부착성이 저하될 수 있다.
- [26] 상기 알콕시 실란 폴리머의 에폭시 당량(EEW)은 3,000 g/eq. 내지 5,000 g/eq.일

수 있다. 상기 알콕시 실란 폴리머의 에폭시 당량이 3,000 g/eq. 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있고, 5,000 g/eq. 초과인 경우에는 저장성이 저하될 수 있다. 상기 에폭시 당량은 JIS K7236에 따라 측정할 수 있고, 과염소산을 이용하여 측정할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[27] <아크릴 수지>

[28] 본 발명의 프라이머 조성물에 포함되는 아크릴 수지는 프라이머에 부착성과 더불어 점착성을 부여하는 역할을 한다. 또한, 상기 아크릴 수지를 상기 프라이머 조성물에 포함하는 경우에는, 내후성이 특히 우수하며 광택 및 색상 보유력을 개선하는 역할도 한다.

[29] 상기 아크릴 수지는, 비관능성 아크릴레이트 모노머로부터 유래되는 단위 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[30] 상기 아크릴 수지는, 관능성 아크릴레이트 모노머로부터 유래되는 단위 중에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있으며, 관능성 아크릴레이트 모노머는, 예를 들어, 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머 및 히드록시기 함유 아크릴레이트 모노머 중에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[31] 상기 아크릴 수지는, 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머와 상기 관능성 아크릴레이트 모노머가 5:1 내지 25:1의 중량비로 반응하여 얻어지는 아크릴 수지를 포함할 수 있다. 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머와 상기 관능성 아크릴레이트 모노머의 중량비가 5:1 미만인 경우에는 내후성이 불량해질 수 있고, 25:1 초과인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착력이 불량해질 수 있다.

[32] 즉 상기 아크릴 수지는, 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머 중에서 선택되는 하나 이상의 모노머가 중합하여 제조될 수 있고, 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머와, 상기 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머 및 상기 히드록시기 함유 아크릴레이트 모노머 중에서 선택되는 하나 이상의 모노머가 중합하여 제조되는 것일 수 있다.

[33] 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머는 특히 프라이머의 부착성 및 점착성을 부여하는 것으로서, 구체적으로 알킬(메트)아크릴레이트, 시클로알킬(메트)아크릴레이트 및 비시클로알킬(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 이 때 상기 알킬은 탄소수 1 내지 10일 수 있고, 상기 시클로알킬은 탄소수 3 내지 10일 수 있으며, 상기 비시클로알킬은 탄소수 5 내지 20일 수 있다.

[34] 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머는 메틸메타크릴레이트(MMA), 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트(BMA), 이소부틸메타크릴레이트, 터셔리부틸메타크릴레이트, 노말헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소보닐메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 노말부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 터셔리부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노말옥틸아크릴레이트,

- 또는 시클로헥실아크릴레이트 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [35] 상기 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머는 고상의 에폭시 수지와  
상용성을 높여주고, 접착제(DGU)와의 부착성을 높여주는 역할을 한다.  
구체적으로 상기 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머의 글리시딜기가 상기  
아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머의 아미노기  
또는 이미노기와 반응하여 접착제(DGU)와의 부착 부위(adhesion site)(-OH)를  
생성하여 부착성을 향상시킬 수 있다.
- [36] 상기 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머는 구체적으로  
글리시딜메타크릴레이트(GMA), 3,4-에폭시시클로헥실메타크릴레이트,  
4-(옥시란-2-일메톡시)부틸-2-프로페노에이트(4-(oxiran-2-ylmethoxy)butyl  
prop-2-enoate(CAS NO 119692-59-0)) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [37] 상기 히드록시기 함유 아크릴레이트 모노머는 접착제(DGU)와의 부착  
부위(-OH)를 형성할 수 있어서, 특히 프라이머에 내후성을 개선하는 역할을  
한다.
- [38] 상기 히드록시기 함유 아크릴레이트 모노머는 구체적으로  
2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타아크릴레이트,  
2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트,  
2,3-디히드록시프로필아크릴레이트, 2,3-디히드록시프로필메타크릴레이트,  
4-히드록시메틸시클로헥실-메틸아크릴레이트, 또는  
2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트(HPPA) 등일 수 있으나, 이에 한정되는  
것은 아니다.
- [39] 상기 관능성 아크릴레이트 모노머는, 상기 글리시딜기 함유 아크릴레이트  
모노머 및 상기 히드록시기 함유 아크릴레이트 모노머를 1:1 내지 5:1의  
중량비로 포함할 수 있고, 구체적으로 1:1 내지 2:1의 중량비로 포함할 수 있다.  
상기 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머와 상기 히드록시기 함유  
아크릴레이트 모노머의 중량비가 1:1 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의  
부착력이 불량해질 수 있고, 5:1 초과인 경우에는 내후성이 불량해질 수 있다.
- [40] 상기 아크릴 수지의 중량평균분자량은 100,000 내지 200,000 g/mol일 수 있다.  
상기 아크릴 수지의 중량평균분자량이 100,000 g/mol 미만인 경우에는 소지 또는  
접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있고, 200,000 g/mol 초과인 경우에는  
저장성이 저하될 수 있다. 상기 중량평균분자량은 당업계에서 알려진 통상의  
방법에 의해 측정될 수 있고, 예를 들어 GPC(gel permeation chromatography) 등의  
방법으로 측정할 수 있다.
- [41] 상기 아크릴 수지의 점도는 25°C에서 브룩필드 점도계로 측정한 값이 50 내지  
300 cPs일 수 있다. 상기 아크릴 수지의 점도가 50 cPs 미만인 경우에는 소지 또는  
접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있고, 300 cPs 초과인 경우에는 저장성이  
저하될 수 있다.
- [42] 상기 아크릴 수지의 중합을 위해서 본 발명의 프라이머 조성물은 라디칼 중합

개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 라디칼 중합 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥사이드, di-tert-부틸퍼옥사이드, tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸퍼피발레이트, tert-아밀퍼벤조에이트, tert-아밀퍼옥시아세테이트, di-tert-아밀퍼옥사이드, tert-아밀퍼옥시네오데카노에이트, tert-부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert-아밀-(2-에틸에실)모노퍼옥시카보네이트, 아조비스이소부틸니트릴, 2,2-아조비스 메틸부티로니트릴 등의 일반적인 중합 개시제 중에서 선택되는 적어도 한 개를 포함할 수 있다.

- [43] 상기 아크릴 수지는 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 20 내지 50 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 구체적으로는 30 내지 45 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 아크릴 수지의 함량이 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 20 중량부 미만인 경우에는 저장성이 저하될 우려가 있고, 50 중량부 초과인 경우에는 프라이머와 접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있다.

[44] <수소 첨가된 로진 수지>

- [45] 본 발명의 프라이머 조성물에 포함되는 수소 첨가된 로진 수지(Hydrogenated Rosin)는 프라이머의 긴 가사시간을 확보하고, 저온에서 부착성을 향상시키고, 열 저장성을 개선시키는 점착 부여제로서 역할을 한다.

- [46] 로진 수지는 소나무 또는 침엽수에서 얻어지는 고체 형태의 수지로서, 휘발성 액상 테르펜(terpene) 성분을 분리시키기 위해 액상의 수지를 가열하여서 생산되는 것이다. 위와 같은 로진 수지는 아비에트산을 주성분으로, 네오아비에트산, 레포피마르산, 하이드로아비에트산, 피마르산, 텍스톤산 등의 수지산을 함유할 수 있다.

- [47] 상기 수소 첨가된 로진 수지는 로진 수지 중에서도 수소 첨가된 로진 수진을 포함하는 것일 수 있다. 상기 수소 첨가된 로진 수지에는 수소 첨가되지 않은 로진 수지, 예를 들어 로진 수지, 로진 페놀 수지, 검 로진, 우드 로진 등을 실질적으로 포함하지 않는 것을 의미할 수 있다. 즉, 상기 수소 첨가된 로진 수지에는 수소 첨가되지 않은 로진계 수지(로진 수지, 로진 페놀 수지, 검 로진, 우드 로진 등)가 전혀 포함되지 않거나, 포함되더라도 100 ppm 미만의 함량으로 포함되는 것을 의미할 수 있다.

- [48] 상기 수소 첨가된 로진 수지는 수소 첨가된 로진 변성 수지를 포함할 수 있고, 상기 수소 첨가된 로진 변성 수지는 수소 첨가된 로진 에스테르계 수지 및 이의 유도체 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있고, 구체적으로 수소 첨가된 로진의 메틸 에스테르계 수지를 포함할 수 있다.

- [49] 상기 수소 첨가된 로진 수지의 산가는 4 내지 8 mgKOH/g일 수 있고, 구체적으로는 5 내지 7 mgKOH/g일 수 있다. 상기 수소 첨가된 로진 수지의 산가가 4 mgKOH/g 미만인 경우에는 프라이머 조성물의 저장성이 저하될 수 있고, 8 mgKOH/g 보다 큰 경우에는 소지 또는 접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있다.

- [50] 상기 수소 첨가된 로진 수지의 25°C에서 브룩필드 점도계로 측정한 점도는 4,000 내지 6,600 cPs일 수 있으며, 구체적으로는 5,000 내지 6,000 cPs일 수 있다. 상기 수소 첨가된 로진 수지의 점도가 4,000 cPs 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있고, 6,600 cPs 초과인 경우에는 작업성에 문제가 생길 수 있다.
- [51] 상기 수소 첨가된 로진 수지는 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 구체적으로는 5 내지 25 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 수소 첨가된 로진 수지의 함량이 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 5 중량부 미만인 경우에는 프라이머와 접착제(DGU)와의 부착성이 저하될 수 있고, 30 중량부 초과인 경우에는 저장성이 저하될 수 있다.
- [52] <에폭시 수지>
- [53] 본 발명의 프라이머 조성물은 에폭시 수지를 더 포함할 수 있다.
- [54] 상기 프라이머 조성물에 추가로 포함되는 에폭시 수지는 상기 수소 첨가된 로진 수지와 함께 프라이머의 소지 또는 DGU와의 부착성을 향상시키는 역할을 한다.
- [55] 상기 에폭시 수지는 비스페놀계 에폭시 수지를 포함할 수 있으며, 상기 비스페놀계 에폭시 수지는 구체적으로 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 또는 이들의 혼합물 동일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니나, 긴 가사시간을 확보하고 저온에서의 부착성 개선을 위해서 비스페놀 A형 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [56] 상기 에폭시 수지는 고상의 에폭시 수지를 포함할 수도 있고, 또는 액상의 에폭시 수지를 포함할 수도 있다.
- [57] 위와 같은 고상의 에폭시 수지는 필름 형성(Film formation) 역할을 하고, 접착제(DGU)와의 부착성을 부여하는 역할을 할 수 있다. 특히, 고상의 에폭시 수지는 액상의 에폭시 수지에 비하여 에폭시 당량(g/eq.)이 크고, 에폭시 당량이 크다는 것은 분자량이 크다는 것이기 때문에 고상의 에폭시 수지일수록 액상의 에폭시 수지에 비하여 필름 형성에 유리, 즉 소지와와의 부착력이 우수하게 된다. 따라서, 위와 같이 본 발명의 프라이머 조성물에 고상의 에폭시 수지를 포함하는 경우에는, 액상의 에폭시 수지를 포함하는 것에 비하여, 프라이머 조성물에 긴 가사시간을 확보할 수 있으며, 저온(80°C 이하)에서의 부착성을 개선할 수 있는 효과가 있다.
- [58] 상기 에폭시 수지가 고상의 에폭시 수지를 포함하는 경우에는, 상기 고상의 에폭시 수지의 에폭시 당량은 900 내지 1,200 g/eq.일 수 있다. 상기 고상의 에폭시 수지의 에폭시 당량이 900 g/eq. 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 불량해질 수 있고, 1,200 g/eq. 초과인 경우에는 내후성이 불량해질 수 있다. 상기 에폭시 당량은 JIS K7236에 따라 측정할 수 있고, 과염소산을 이용하여 측정할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [59] 상기 고상의 에폭시 수지의 점도는 150°C에서 I.C.I 점도계(I.C.I Cone & Plate Viscometer)로 측정한 값이 3,000 내지 12,000 cPs일 수 있다. 상기 고상의 에폭시 수지의 점도가 3,000 cPs 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 불량해질 수 있고, 12,000 cPs 초과인 경우에는 저장 안정성에 문제가 생길 수 있다.
- [60] 상기 고상의 에폭시 수지의 연화점(softening point: 고상의 에폭시 수지가 열을 흡수하여서 녹아 내리는 온도)은 78 내지 122°C일 수 있다. 상기 고상의 에폭시 수지의 연화점이 78°C 미만인 경우에는 가사시간이 짧아져서 저장 안정성에 문제가 생길 수 있고, 122°C 초과인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성에 문제가 생길 수 있다. 상기 연화점은 METTLER FP90을 이용하여 측정할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [61] 또한 상기 고상의 에폭시 수지는 에폭시 당량이 서로 다른 2종의 고상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로는 에폭시 당량이 큰 제1 고상의 에폭시 수지와, 에폭시 당량이 작은 제2 고상의 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 즉, 상기 제1 고상의 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 상기 제2 고상의 에폭시 수지의 에폭시 당량보다 큰 값을 가질 수 있다.
- [62] 위와 같이 상기 에폭시 수지로, 에폭시 당량이 상대적으로 큰 제1 고상의 에폭시 수지와, 에폭시 당량이 상대적으로 작은 제2 고상의 에폭시 수지를 혼용하는 경우에는 저온에서의 소지 또는 접착제(DGU)와의 부착성을 개선시킬 수 있다.
- [63] 상기 제1 고상의 에폭시 수지는 퓨전 공정(Fusion process)을 이용하여 합성한 비스페놀계 에폭시 수지로서, 상기 제1 고상의 에폭시 수지의 에폭시 당량은 1,100 내지 1,200 g/eq.일 수 있고, 점도는 150°C에서 I.C.I 점도계(I.C.I Cone & Plate Viscometer)로 측정한 값이 5,000 내지 12,000 cPs일 수 있으며, 연화점(softening point)은 115 내지 122°C일 수 있다.
- [64] 상기 제2 고상의 에폭시 수지는 태피 공정(Taffy process)을 이용하여 합성한 비스페놀계 에폭시 수지로서, 상기 제2 고상의 에폭시 수지의 에폭시 당량은 900 내지 1,000 g/eq.일 수 있고, 점도는 150°C에서 I.C.I 점도계(I.C.I Cone & Plate Viscometer)로 측정한 값이 3,000 내지 7,000 cPs일 수 있으며, 연화점(softening point)은 99 내지 111°C일 수 있다.
- [65] 상기 에폭시 수지가 액상의 에폭시 수지를 포함하는 경우에는, 상기 액상의 에폭시 수지의 에폭시 당량은 150 내지 200 g/eq.일 수 있다. 상기 액상의 에폭시 수지의 에폭시 당량이 150 g/eq. 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 불량해질 수 있고, 200 g/eq. 초과인 경우에는 내후성이 불량해질 수 있다.
- [66] 상기 액상의 에폭시 수지의 점도는 25°C에서 브룩필드 점도계로 측정한 값이 10,000 내지 15,000 cPs일 수 있다. 상기 액상의 에폭시 수지의 점도가 10,000 cPs 미만인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 불량해질 수 있고, 15,000 cPs 초과인 경우에는 저장 안정성에 문제가 생길 수 있다.
- [67] 상기 프라이머 조성물이 상기 에폭시 수지를 더 포함하는 경우에, 상기 수소

첨가된 로진 수지와 상기 에폭시 수지의 총 중량의 합은 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 구체적으로는 10 내지 30 중량부의 함량으로, 더 구체적으로는 15 내지 30 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 수소 첨가된 로진 수지와 상기 에폭시 수지의 총 중량의 합이 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 10 중량부 미만인 경우에는 저온에서의 부착성이 저하될 수 있으며, 50 중량부 초과인 경우에는 접착제(DGU)와의 부착성이 불량해질 수 있다.

[68] <안료>

[69] 본 발명의 프라이머 조성물은 안료를 더 포함할 수 있다.

[70] 상기 프라이머 조성물에 추가로 포함되는 안료는 프라이머 조성물에서 프라이머의 색상을 구현하며, 내후성, 분산성 등의 물성을 우수하게 하는 역할을 한다.

[71] 상기 안료로는 체질안료, 레드 계열, 황색/오렌지 계열, 블루 계열, 녹색 계열, 블랙 계열, 백색 계열, 펄 및 메탈릭 계열 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[72] 상기 안료는 예를 들어, 황산바륨( $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ )(바라이트, barite), 중정석, 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ), 클레이(점토,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 골석분( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 규석분( $\text{SiO}_2$ ), 규조토( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 실리카, 벤토나이트, 탈크(Talc), 알루미늄 실리케이트 등의 체질안료; 산화티탄(예,  $\text{TiO}_2$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 리토폰(Lithopon), 황화아연, 연백( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), 산화안티몬( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 등의 백색 안료; 카본블랙(carbon black), 흑연, 철흑( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 등의 흑색 안료; 황연( $\text{PbCrO}_3$ ), 징크크로메이트(Zinc chromate), 카드뮴 옐로( $\text{CdS}$ ), 리드 시안아미드( $\text{PbCN}_2$ ), 티타늄 옐로( $\text{TiO}_2\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_3$ ), 스트론튬 옐로( $\text{SrCrO}_4$ ) 등의 황색 안료; 철적( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 연단( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), 은주( $\text{HgS}$ ), 카드뮴 레드( $\text{CdS}$ 와  $\text{HgS}$ 와의 혼합결정), 몰리브덴 레드( $\text{PbCrO}_4$ 와  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ 의 혼합결정), 아산화동( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 등의 적색 안료; 감청( $\text{MFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Na}$ ), 군청( $2(\text{Al}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\text{Na}_2\text{S}_4$ ), 코발트 블루( $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 등의 청색 안료; 크롬녹( $\text{PbCrO}_4$ 과 감청  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 의 혼합물), 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 수산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 등의 녹색 안료; 은분(Alluminium powder), 금분(Bronze powder) 등의 금속분말안료; 및 천연 펄 에센스, 합성 펄 안료 등의 펄 안료로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 프라이머 조성물의 색상 및 내후성을 향상시키기 위해 카본 블랙을 이용하는 것이 바람직하다.

[73] 상기 안료는 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 10 내지 30 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 더 구체적으로는 15 내지 20 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 안료의 함량이 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 10 중량부 미만인 경우에는 프라이머의 은폐성 및 외관이 저하될 수 있으며, 30 중량부 초과인 경우에는 프라이머로서 분산성 및 저장성애에 문제가 발생할 수 있다.

## [74] &lt;용제&gt;

[75] 본 발명의 프라이머 조성물은 용제를 더 포함할 수 있다.

[76] 상기 프라이머 조성물에 추가로 포함되는 용제는 프라이머 조성물의 점도를 조절하여 도막의 건조성을 조절하는 역할을 할 수 있다.

[77] 상기 용제는 알코올계 용제, 케톤계 용제, 에스테르계 용제 및 카르보네이트계 용제로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 한 개를 포함할 수 있다.

[78] 상기 알코올계 용제는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등을 포함할 수 있고, 상기 케톤계 용제는 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 에틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤 등을 포함할 수 있고, 상기 에스테르계 용제는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트(EA), n-프로필아세테이트, n-부틸아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트 등을 포함할 수 있고, 상기 카르보네이트계 용제는 디메틸카르보네이트(DMC) 등을 포함할 수 있다.

[79] 상기 용제는 상기 아크릴 수지 또는 상기 에폭시 수지와 상용성을 위해서 카르보네이트계 용제를 적어도 한 개 포함할 수 있다.

[80] 상기 용제는 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 50 내지 300 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 구체적으로는 70 내지 200 중량부, 더 구체적으로는 80 내지 180 중량부, 더 바람직하게는 80 내지 160 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 용제의 함량이 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부 기준으로 50 중량부 미만인 경우에는 안료의 분산성, 저장성이 저하될 수 있고, 300 중량부 초과인 경우에는 소지 또는 접착제(DGU)와의 부착성, 내후성 등이 저하될 수 있다.

## [81] &lt;그 외 첨가제&gt;

[82] 본 발명의 프라이머 조성물은 도료 및 도막의 물성을 향상시키기 위해 분산제, 저장안정제, 수분흡수제 등과 같은 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[83] 상기 분산제는 안료를 조성물 내에서 균일하고 안정한 상태로 분산시키는 역할을 하는 것으로서, EFKA PU 4061, LUBRIZOL 2063, DISPERBYK-180, DISPERBYK-110, DISPERBYK-2152 등의 분산제를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[84] 상기 저장안정제는 프라이머의 가사시간을 길게 하여 작업성과 함께 저장 안정성을 부여하는 역할을 하는 것으로서, 디에틸말로네이트 등의 저장안정제를 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[85] 상기 수분흡수제는 프라이머 조성물의 수분 함량을 조절하여 작업성을 향상시키는 역할을 한다.

[86] 상기 수분흡수제는 소듐/칼슘 알루미늄실리케이트 등을 포함할 수 있다.

[87] 상기 첨가제는 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 3 내지 10 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부 기준으로 3 중량부 미만인 경우에는 프라이머 조성물의 분산성, 작업성, 저장 안정성 등이 저하될 수 있으며, 10 중량부 초과인 경우에는

접착제(DGU)와의 부착성, 내후성 등이 저하될 수 있다.

- [88] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[89]

[90] <제조예>

[91] <제조예 1> - 알콕시 실란 폴리머의 합성

[92] 반응 용기에

감마-글리시독시프로필트리메톡시실란(Gamma-Glycidoxypolytrimethoxysilane), N-(베타-아미노에틸)-감마-아미노프로필-트리메톡시실란(N-(beta-aminoethyl) gamma-aminopropyltrimethoxysilane), 용제로서 메틸에틸케톤(MEK), 디메틸카르보네이트(DMC), 메탄올을 넣고 40°C 내지 60°C의 온도에서 20 내지 50 시간 반응시켜 알콕시 실란 폴리머를 합성하였다.

- [93] 이 때 용제의 양은 반응물 총 중량의 80 중량%를 넘지 않게 조절하였고, 알콕시 실란 폴리머의 에폭시 당량(EEW)은 3,000 내지 5,000 g/eq.이었다.

[94] 상기 제조예 1에서 각 성분의 함량은 하기 표 1에 나타내었다.

[95] <제조예 2> - 아크릴 수지의 합성

[96] 메틸에틸케톤(MEK)에 메틸메타크릴레이트(MMA), 부틸메타크릴레이트(BMA), 글리시딜메타크릴레이트(GMA), 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트(HPPA), 개시제로 tert-부틸퍼옥사이드(TBPO)를 혼합한 후, 75°C 내지 85°C에서 10 내지 15 시간 동안 라디칼 중합 반응시켜 아크릴 수지를 합성하였다.

[97] 상기 제조예 2에서 각 성분의 함량은 하기 표 1에 나타내었다.

[98]

[99] <실시예>

[100] <실시예 1 내지 9>

[101] 하기 표 1에 나타낸 조성으로 배합하여 고속 교반기를 이용하여 약 400 내지 800 rpm으로 40분간 프리믹싱(premixing) 하였다. 프리믹싱이 끝나면 분산기(ring mill)를 이용하여 약 400 내지 800 rpm으로 70 내지 100분간 분산시켰다. 이 때 내부 온도를 30°C가 넘지 않게 유지하였고, 최종 입도가 10  $\mu$ m 이하가 될 때까지 분산시켜, 1액형의 프라이머 조성물을 제조하였다.

[102] [표1]

| 구분                              | 성분                                                                                                                | 실시<br>예 1 | 실시<br>예 2 | 실시<br>예 3 | 실시<br>예 4 | 실시<br>예 5 | 실시<br>예 6 | 실시<br>예 7 | 실시<br>예 8 | 실시<br>예 9 |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 알콧<br>시<br>실란<br>폴리<br>머        | N-(beta-aminoethyl)<br>gamma-aminopropy<br>ltrimethoxysilane                                                      | 4.90      | 4.90      | 4.90      | 4.90      | 4.90      | 4.90      | 4.90      | 4.90      | 5.90      |
|                                 | Gamma-Glycidoxyp<br>ropyltrimethoxysila<br>ne                                                                     | 9.10      | 9.10      | 9.10      | 9.10      | 9.10      | 9.10      | 9.10      | 9.10      | 12.5      |
|                                 | Methyl ethyl<br>ketone(MEK)                                                                                       | 6.71      | 6.71      | 6.71      | 6.71      | 6.71      | 6.71      | 6.71      | 6.71      | 6.71      |
|                                 | Dimethylcarbonate(<br>DMC)                                                                                        | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 | 15.6<br>1 |
|                                 | Methanol                                                                                                          | 0.90      | 0.90      | 0.90      | 0.90      | 0.90      | 0.90      | 0.90      | 0.90      | 0.90      |
| 아크<br>릴<br>수지                   | Methyl<br>methacrylate(MMA)                                                                                       | 2.28      | 2.28      | 2.28      | 2.28      | 2.28      | 2.28      | 2.28      | 2.28      | 2.28      |
|                                 | Butyl<br>methacrylate(BMA)                                                                                        | 1.92      | 1.92      | 1.92      | 1.92      | 1.92      | 1.92      | 1.92      | 1.92      | 1.92      |
|                                 | Glycidylmethacrylat<br>e(GMA)                                                                                     | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      |
|                                 | 2-Hydroxy-3-pheno<br>xypropylacrylate(H<br>PPA)(Aronix<br>M5700)                                                  | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      | 0.35      |
|                                 | tert-Butyl<br>Peroxide(TBPO)                                                                                      | 0.09      | 0.09      | 0.09      | 0.09      | 0.09      | 0.09      | 0.09      | 0.09      | 0.09      |
|                                 | Methyl ethyl<br>ketone(MEK)                                                                                       | 8.49      | 8.49      | 8.49      | 8.49      | 8.49      | 8.49      | 8.49      | 8.49      | 8.49      |
| 점착<br>부여<br>제(수<br>소<br>첨가<br>된 | The methyl ester of<br>Hydrogenated<br>rosin(Foralyn<br>5020-F)(점도: 5,400<br>cPs, 밀도:<br>1.03kg/dm <sup>3</sup> ) | 7.80      | 3.90      | 1.96      | 1.96      | 3.90      | 1.96      | 15.6      | 3.91      | 1.96      |

|               |                                                                  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|---------------|------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 로진<br>수지)     |                                                                  |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| 에폭<br>시<br>수지 | Bisphenol A epoxy<br>resin 1(고상,<br>에폭시 당량<br>1,100-1,200 g/eq.) | -         | -         | -         | -         | 2.76      | 4.13      | -         | -         | -         |
|               | Bisphenol A epoxy<br>resin 2(고상,<br>에폭시 당량<br>900-1,000 g/eq.)   | -         | -         | -         | -         | 1.14      | 1.71      | -         | -         | -         |
|               | Bisphenol A epoxy<br>resin 3(액상,<br>에폭시 당량<br>184-190 g/eq.)     | -         | 3.90      | 5.84      | 5.84      | -         | -         | -         | -         | -         |
| 용제            | Ethyl Acetate(EA)                                                | 18.0<br>0 | 18.0<br>0 | 18.0<br>0 | 18.0<br>0 | 18.0<br>0 | 18.0<br>0 | 13.0<br>0 | 19.5<br>0 | 19.4<br>4 |
|               | Dimethylcarbonate(<br>DMC)                                       | 15.2<br>0 | 15.2<br>0 | 15.2<br>0 | 15.2<br>0 | 15.2<br>0 | 15.2<br>0 | 12.4<br>0 | 17.5<br>9 | 15.2<br>0 |
| 안료            | carbon<br>black(Raven425)                                        | 6.00      | 6.00      | 6.00      | 6.00      | 6.00      | 6.00      | 6.00      | 6.00      | 6.00      |
| 수분<br>흡수<br>제 | Baylith<br>L-Powder(zeolite)                                     | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      | 0.45      |
| 분산<br>제       | Hyperbranched<br>Polyester(BYK-215<br>2)                         | 1.25      | 1.25      | 1.25      | 1.25      | 1.25      | 1.25      | 1.25      | 1.25      | 1.25      |
| 저장<br>안정<br>제 | Diethyl<br>malonate(DEM)                                         | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      | 0.50      |

[103] <비교예 1 내지 3>

[104] 하기 표 2에 나타난 조성으로 배합하여 프라이머 조성물을 제조하였다.

[105] [표2]

| 구분               | 성분                                                           | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|------------------|--------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 알콕시<br>실란<br>폴리머 | N-(beta-aminoethyl)<br>gamma-aminopropyltrimethoxys<br>ilane | 4.90  | 4.90  | 4.90  |
|                  | Gamma-Glycidoxypentyltrimeth<br>oxysilane                    | 9.10  | 9.10  | 9.10  |
|                  | Methyl ethyl ketone(MEK)                                     | 6.71  | 6.71  | 6.71  |
|                  | Dimethylcarbonate(DMC)                                       | 15.61 | 15.61 | 15.61 |
|                  | Methanol                                                     | 0.90  | 0.90  | 0.90  |
| 아크릴<br>수지        | Methyl methacrylate(MMA)                                     | 2.28  | 2.28  | 2.28  |
|                  | Butyl methacrylate(BMA)                                      | 1.92  | 1.92  | 1.92  |
|                  | Glycidylmethacrylate(GMA)                                    | 0.45  | 0.45  | 0.45  |
|                  | 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacr<br>ylate(HPPA)(Aronix M5700)    | 0.35  | 0.35  | 0.35  |
|                  | tert-Butyl Peroxide(TBPO)                                    | 0.09  | 0.09  | 0.09  |
|                  | Methyl ethyl ketone(MEK)                                     | 8.49  | 8.49  | 8.49  |
| 점착<br>부여제        | Gum Rosin                                                    | 7.80  | -     | -     |
|                  | Crystalizer                                                  | -     | 7.80  | -     |
|                  | 로진 수지                                                        | -     | -     | 7.80  |
| 용제               | Ethyl Acetate(EA)                                            | 18.00 | 18.00 | 18.00 |
|                  | Dimethylcarbonate(DMC)                                       | 15.20 | 15.20 | 15.20 |
| 안료               | carbon black(Raven425)                                       | 6.00  | 6.00  | 6.00  |
| 수분흡수<br>제        | Baylith L-Powder(zeolite)                                    | 0.45  | 0.45  | 0.45  |
| 분산제              | Hyperbranched<br>Polyester(BYK-2152)                         | 1.25  | 1.25  | 1.25  |
| 저장안정<br>제        | Diethyl malonate(DEM)                                        | 0.50  | 0.50  | 0.50  |

[106] &lt;실험예&gt;

[107] 상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 프라이머 조성물 및  
프라이머의 물성을 다음과 같은 방법으로 측정한 결과를 하기 표 3 및 표 4에

나타내었다.

[108] 1) 내후성 평가

[109] 내후성 평가방법은 XENON WEATHER-O-METER(WOM)에서 1,000시간 시편을 폭로하고, 폭로 후 외관 상태를 육안으로 확인한다.

[110] (XENON 시험조건은 MS600-35에 따른다)

[111] ○(우수): WOM 폭로 후 외관이 흑색인 것

[112] △(양호): WOM 폭로 후 외관이 흑색에 가까운 것

[113] X(불량): WOM 폭로 후 외관이 백색에 가까운 것

[114] 2) 침강성 평가

[115] 카본 블랙의 침강성을 육안으로 관찰하여 평가한다. 평가 기준은 다음과 같다.

[116] ○(우수): 20°C에서 1주간 정치한 후의 상등액의 도포막이 흑색인 것

[117] △(양호): 20°C에서 1주간 정치한 후의 상등액의 도포막이 흑색에 가까운 것

[118] X(불량): 20°C에서 1주간 정치한 후의 상등액의 도포막이 흑색이 아닌 것

[119] 3) 부착성 평가

[120] 유리 또는 유리 표면에 실리콘 경질 피복된 피착체에 조제된 하도제(프라이머) 조성물을 도포 면적 25 내지 150 mm로 하여 도포하고, 그 위에 우레탄 밀봉제와 접착제[KCC, 상품명: PU9370-BTX]를 압착시켜 시험편으로 하였다.

[121] 시험편은 20°C 및 습도 65%RH에서 보존하고, 도포 후 7일이 경과한 때에 박리 시험을 실시하여 접착 계면의 상태를 관찰하였다. 평가 기준은 다음과 같다.

[122] ○(우수): 밀봉제 층의 응집 파괴 90% 초과

[123] △(양호): 밀봉제 층의 응집 파괴 30% 이상 90% 이하

[124] X(불량): 밀봉제-하도제 계면이 파괴, 밀봉제 층의 응집 파괴 30% 미만

[125] 4) 가사 부착성 평가

[126] 유리 또는 유리 표면에 실리콘 경질 피복된 피착체에 조제된 하도제(프라이머) 조성물을 도포 면적 25 내지 150 mm로 하여 도포하고, 그 시험편은 20°C 및 습도 65%RH 조건에서 3개월 방치후 그 위에 우레탄 밀봉제와 접착제[KCC, 상품명: PU9370-BTX]를 압착시켜 시험편으로 하였다.

[127] 시험편은 20°C 및 습도 65%RH에서 보존하고, 도포 후 7일이 경과한 때에 박리 시험을 실시하여 접착 계면의 상태를 관찰하였다. 평가 기준은 다음과 같다.

[128] ○(우수): 밀봉제 층의 응집 파괴 90% 초과

[129] △(양호): 밀봉제 층의 응집 파괴 30% 이상 90% 이하

[130] X(불량): 밀봉제-하도제 계면이 파괴, 밀봉제 층의 응집 파괴 30% 미만

[131] 5) 저장 안정성 평가

[132] 배합 후 60°C에서 10일간 저장한 하도제 조성물을 평가하였다. 평가 기준은 다음과 같다.

[133] ○(우수): 바닥에 침전물이 5% 이하이고, 겔화가 없는 상태

[134] △(양호): 바닥에 침전물이 5% 초과 10% 미만이고, 겔화가 없는 상태

[135] X(불량): 겔화가 생기거나 바닥에 침전물이 10% 이상인 상태

[136] [표3]

| 구분                       | 실시<br>예 1 | 실시<br>예 2 | 실시<br>예 3 | 실시<br>예 4 | 실시<br>예 5 | 실시<br>예 6 | 실시<br>예 7 | 실시<br>예 8 | 실시<br>예 9 |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 내후성                      | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         |
| 침강성                      | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | △         | ○         | ○         |
| 가사<br>부착성(glass,<br>3개월) | △         | △         | △         | △         | ○         | ○         | △         | △         | △         |
| 부착성(glass)               | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | △         | △         |
| 저장안정성                    | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | ○         | △         | ○         | ○         |

[137] [표4]

| 구분                       | 비교예 1 | 비교예 2 | 비교예 3 |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| 내후성                      | ○     | ○     | ○     |
| 침강성                      | ○     | ×     | ×     |
| 가사    부착성(glass,<br>3개월) | ×     | ×     | ×     |
| 부착성(glass)               | ×     | ×     | ○     |
| 저장안정성                    | ○     | ○     | ○     |

[138]

[139]     이상에서 본 발명은 기재된 실시예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.

## 청구범위

- [청구항 1] 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머로부터 유래되는 단위 및 트리알콕시실란계 모노머로부터 유래되는 단위를 포함하는 알콕시 실란 폴리머;  
비관능성 아크릴레이트 모노머로부터 유래되는 단위 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 아크릴 수지; 및  
수소 첨가된 로진 수지;  
를 포함하는 프라이머 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 수소 첨가된 로진 수지는 수소 첨가된 로진 에스테르계 수지 및 이의 유도체 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 프라이머 조성물.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 알콕시 실란 폴리머는, 상기 트리알콕시실란계 모노머와 상기 아미노기 또는 이미노기를 적어도 두 개 포함하는 실란계 모노머가 1:1 초과 5:1 이하의 중량비로 반응하여 얻어지는 알콕시 실란 폴리머를 포함하는 프라이머 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 아크릴 수지는 관능성 아크릴레이트 모노머로부터 유래되는 단위를 더 포함하고,  
상기 관능성 아크릴레이트 모노머는 글리시딜기 함유 아크릴레이트 모노머 및 히드록시기 함유 아크릴레이트 모노머 중에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 프라이머 조성물.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,  
상기 아크릴 수지는 상기 비관능성 아크릴레이트 모노머와 상기 관능성 아크릴레이트 모노머를 5:1 내지 25:1의 중량비로 반응하여 얻어지는 아크릴 수지를 포함하는 프라이머 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로, 상기 아크릴 수지는 20 내지 50 중량부, 상기 수소 첨가된 로진 수지는 5 내지 30 중량부의 함량으로 포함되는 프라이머 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
에폭시 수지를 더 포함하는 프라이머 조성물.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,  
상기 수소 첨가된 로진 수지 및 상기 에폭시 수지의 총 중량의 합은 상기 알콕시 실란 폴리머 100 중량부를 기준으로 10 내지 50 중량부의 함량으로 포함되는 프라이머 조성물.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/004172

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C09D 183/04(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C09D 133/06(2006.01)i, C09D 193/04(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 183/04; B05D 005/10; B05D 3/02; C08F 2/22; C08F 220/10; C08L 027/10; C08L 83/00; C09D 133/10; C09D 183/08; C09J 7/02; C09D 5/00; C09D 133/06; C09D 193/04; C09D 163/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: primer, alkoxy silane, acryl resin, rosin resin

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                       | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | KR 10-2002-0007345 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 26 January 2002<br>See claims 1, 3.                 | 1-8                   |
| Y         | US 4735830 A (OEZELLI, R. N. et al.) 05 April 1988<br>See paragraphs [0038]-[0049], [0066]; claims 1, 2. | 1-8                   |
| A         | US 2013-0052460 A1 (ISEKI, A. et al.) 28 February 2013<br>See the entire document.                       | 1-8                   |
| A         | US 2004-0176518 A1 (OKAMOTO, T. et al.) 09 September 2004<br>See the entire document.                    | 1-8                   |
| A         | KR 10-2015-0123261 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 03 November 2015<br>See the entire document.        | 1-8                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 JUNE 2020 (30.06.2020)

Date of mailing of the international search report

30 JUNE 2020 (30.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2020/004172**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2002-0007345 A                      | 26/01/2002          | EP 1172424 A1           | 16/01/2002          |
|                                           |                     | EP 1172424 A4           | 28/07/2004          |
|                                           |                     | EP 1172424 B1           | 29/03/2006          |
|                                           |                     | JP 2003-055267 A1       | 17/06/2003          |
|                                           |                     | JP 4093759 B2           | 04/06/2008          |
|                                           |                     | KR 10-0419945 B1        | 25/02/2004          |
|                                           |                     | US 2002-0198311 A1      | 26/12/2002          |
|                                           |                     | US 6646048 B2           | 11/11/2003          |
|                                           |                     | WO 01-055267 A1         | 02/08/2001          |
|                                           |                     | WO 01-55267 A1          | 02/08/2001          |
| US 4735830 A                              | 05/04/1988          | EP 0150482 A2           | 07/08/1985          |
|                                           |                     | EP 0150482 B1           | 15/04/1987          |
|                                           |                     | JP 2017-515277 B        | 10/07/1996          |
|                                           |                     | JP 2515277 B2           | 10/07/1996          |
|                                           |                     | JP 60-161355 A          | 23/08/1985          |
|                                           |                     | US 4670057 A            | 02/06/1987          |
| US 2013-0052460 A1                        | 28/02/2013          | CN 102892848 A          | 23/01/2013          |
|                                           |                     | CN 103495170 A          | 03/01/2014          |
|                                           |                     | CN 105022711 A          | 04/11/2015          |
|                                           |                     | EP 2573147 A1           | 27/03/2013          |
|                                           |                     | EP 2573147 A4           | 26/03/2014          |
|                                           |                     | EP 2573147 B1           | 09/12/2015          |
|                                           |                     | JP 2012-001712 A        | 05/01/2012          |
|                                           |                     | WO 2011-145620 A1       | 24/11/2011          |
| US 2004-0176518 A1                        | 09/09/2004          | EP 1403352 A1           | 31/03/2004          |
|                                           |                     | JP 2002-363484 A        | 18/12/2002          |
|                                           |                     | JP 4781559 B2           | 28/09/2011          |
|                                           |                     | WO 02-100967 A1         | 19/12/2002          |
| KR 10-2015-0123261 A                      | 03/11/2015          | CN 105189581 A          | 23/12/2015          |
|                                           |                     | JP 2014-172992 A        | 22/09/2014          |
|                                           |                     | JP 5664680 B2           | 04/02/2015          |
|                                           |                     | KR 10-1606473 B1        | 25/03/2016          |
|                                           |                     | WO 2014-136947 A1       | 12/09/2014          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C09D 183/04(2006.01)i, C09D 5/00(2006.01)i, C09D 133/06(2006.01)i, C09D 193/04(2006.01)i, C09D 163/00(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 183/04; B05D 005/10; B05D 3/02; C08F 2/22; C08F 220/10; C08L 027/10; C08L 83/00; C09D 133/10; C09D 183/08; C09J 7/02; C09D 5/00; C09D 133/06; C09D 193/04; C09D 163/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) &amp; 키워드: 프라이머(primer), 알콕시 실란(alkoxy silane), 아크릴 수지 (acryl resin), 로진 수지(rosin resin)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                       | 관련 청구항 |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y     | KR 10-2002-0007345 A (요코하마 고무 가부시키키가이샤) 2002.01.26<br>청구항 1, 3                   | 1-8    |
| Y     | US 4735830 A (OEZELLI, R. N. 등) 1988.04.05<br>단락 [0038]-[0049], [0066]; 청구항 1, 2 | 1-8    |
| A     | US 2013-0052460 A1 (ISEKI, A. 등) 2013.02.28<br>전체 문헌                             | 1-8    |
| A     | US 2004-0176518 A1 (OKAMOTO, T. 등) 2004.09.09<br>전체 문헌                           | 1-8    |
| A     | KR 10-2015-0123261 A (요코하마 고무 가부시키키가이샤) 2015.11.03<br>전체 문헌                      | 1-8    |

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 06월 30일 (30.06.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 06월 30일 (30.06.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

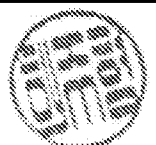
대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                | 공개일                                                                                                                                      |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2002-0007345 A  | 2002/01/26 | EP 1172424 A1<br>EP 1172424 A4<br>EP 1172424 B1<br>JP 2003-055267 A1<br>JP 4093759 B2<br>KR 10-0419945 B1<br>US 2002-0198311 A1<br>US 6646048 B2<br>WO 01-055267 A1<br>WO 01-55267 A1 | 2002/01/16<br>2004/07/28<br>2006/03/29<br>2003/06/17<br>2008/06/04<br>2004/02/25<br>2002/12/26<br>2003/11/11<br>2001/08/02<br>2001/08/02 |
| US 4735830 A          | 1988/04/05 | EP 0150482 A2<br>EP 0150482 B1<br>JP 2017-515277 B<br>JP 2515277 B2<br>JP 60-161355 A<br>US 4670057 A                                                                                 | 1985/08/07<br>1987/04/15<br>1996/07/10<br>1996/07/10<br>1985/08/23<br>1987/06/02                                                         |
| US 2013-0052460 A1    | 2013/02/28 | CN 102892848 A<br>CN 103495170 A<br>CN 105022711 A<br>EP 2573147 A1<br>EP 2573147 A4<br>EP 2573147 B1<br>JP 2012-001712 A<br>WO 2011-145620 A1                                        | 2013/01/23<br>2014/01/03<br>2015/11/04<br>2013/03/27<br>2014/03/26<br>2015/12/09<br>2012/01/05<br>2011/11/24                             |
| US 2004-0176518 A1    | 2004/09/09 | EP 1403352 A1<br>JP 2002-363484 A<br>JP 4781559 B2<br>WO 02-100967 A1                                                                                                                 | 2004/03/31<br>2002/12/18<br>2011/09/28<br>2002/12/19                                                                                     |
| KR 10-2015-0123261 A  | 2015/11/03 | CN 105189581 A<br>JP 2014-172992 A<br>JP 5664680 B2<br>KR 10-1606473 B1<br>WO 2014-136947 A1                                                                                          | 2015/12/23<br>2014/09/22<br>2015/02/04<br>2016/03/25<br>2014/09/12                                                                       |