



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0008086
(43) 공개일자 2023년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/14 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) C09D 7/20 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7039512
(22) 출원일자(국제) 2021년03월25일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2022년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/012499
(87) 국제공개번호 WO 2021/215186
국제공개일자 2021년10월28일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-075796 2020년04월22일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고

(72) 발명자
아소 후미히로
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내

후지모토 타쿠야
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내

네기시 카즈유키
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 텐시 자이료 기쥬즈 켄큐쇼 내

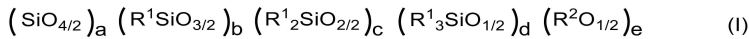
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **오가노폴리실록산을 함유하는 조성물, 그 제조 방법, 코팅제 및 피복 물품**

(57) 요약

(A) 하기 평균식 (I)로 표시되는 구조를 가지는 오가노폴리실록산, 및 소정량의 (B) 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제를 함유하는 조성물.



(식 중, R¹은 수소 원자, 알킬기, 아릴킬기 또는 아릴기이며, R²은 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 또는 아세틸기이다. a, b, c 및 d는 각각 0 ≤ a < 1, 0 < b ≤ 1, 0 ≤ c < 1, 0 ≤ d < 1, a + b + c + d = 1을 충족시키는 수이며, e는 0 < e ≤ 4를 충족시키는 수이다.)

(52) CPC특허분류

C09D 183/04 (2013.01)

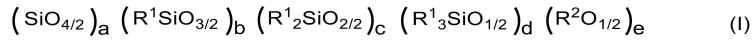
C09D 7/20 (2018.01)

명세서

청구범위

청구항 1

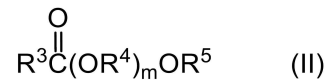
(A) 하기 평균식 (I)로 표시되는 구조를 가지는 오가노폴리실록산, 및 (B) 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제 15질량% 이상을 함유하는 조성물.



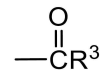
(식 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는, 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 아릴기 또는 아릴기를 나타내고, R²는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 또는 아세틸기를 나타낸다. a, b, c 및 d는 각각 0≤a<1, 0<b≤1, 0≤c<1, 0≤d<1, a+b+c+d=1을 충족시키는 수이며, e는 0<e≤4를 충족시키는 수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, (B) 용제가 하기 일반식 (II)로 표시되는 화합물을 포함하는 조성물.



[식 중, R³은 탄소 원자수 1~4의 알킬기, R⁴는 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기, R⁵는 탄소 원자수 1~4의 알킬기 또는 하기 식



(R³은 상기와 같다.)

으로 표시되는 기이다. m은 1~3의 정수를 나타낸다.]

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (A) 오가노폴리실록산의 중량평균 분자량이 1,000~500,000인 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 또한, 경화 촉매를 함유하며, 경화성 조성물인 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로 이루어지는 코팅제.

청구항 6

제5항에 기재된 코팅제의 경화막.

청구항 7

기재와, 이 기재의 적어도 일방의 면에, 직접 또는 1종 이상의 다른 층을 통하여 형성된, 제6항에 기재된 경화막을 가지는 피복 물품.

청구항 8

가수분해성 기를 가지는 실란 화합물을, (B) 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제의 비존재하에서 가수분해 축합시켜, (A) 상기 평균식 (I)로 표시되는 구조를 가지는 오가노폴리실록산을 합성한 후, (B) 비유전율이 7.0 이

상 9.0 이하의 용제를 가하는 공정을 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 오가노폴리실록산 및 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트 등의 소정의 비유전율을 가지는 용제를 함유하는 조성물, 그 제조 방법, 코팅제 및 피복 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 2015년 9월에 유엔 서밋에서 SDG(지속 가능한 개발 목표)가 채택되어, 세계적으로 환경보전과 생활의 안전에 대한 관심이 높아지고 있다. 일본 내의 VOC(휘발성 유기 화합물) 연간 배출량을 살펴보면, 2017년 시점에서, 도료 분야가 38%로 타분야를 압도하여 많은 비율을 차지하고 있다. 그 때문에 도료업계에서는 광화학 스모그 등의 환경오염 물질의 발생이 적고, 저온경화성이나 속경화성의 에너지절약으로 시공할 수 있는 환경 배려 도료에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0003] 일반적으로, 오가노폴리실록산을 함유하는 도료는 높은 용해성 때문에 톨루엔이나 크실렌 등의 TX 용제가 사용되는 경우가 많다. 그렇지만, TX 용제는 수많은 용제 중에서도 환경에 대한 부하가 극히 높고, 인체에 대해 마취 작용이 있는 것 외에, 독성이 강하여, 일본에서는 독극물 단속법에 의해 극물로 지정되어 있어, 빠른 시기에 대체 용제가 요구되고 있다.

[0004] 이에 반해, 환경 배려형 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트 용제는 사람이나 자연에 대한 부하가 작고, 취급도 용이하므로, 최근 사용량이 증가하고 있는 TX 프리 용제이다. 또, 이 용제는 비점이 높아, 용제 가스의 노출에 의한 인체에 대한 악영향도 적다고 하는 이점을 가진다. 또한, 휘발성이 낮기 때문에 작업성이 우수하고, 도포막에 크랙이나 도포 불균일이 발생하기 어렵기 때문에, 도료용의 용제로서 적합하다.

[0005] 한편, 중합성 작용기를 가지는 오가노폴리실록산으로서, 경도 및 유연성의 관점에서, 2가 또는 3가의 실록산 결합을 골격으로 한 오가노폴리실록산을 도료의 주원료로 하는 경우가 많지만, 그중에서도 경도와 하부 재료와의 접착성의 관점에서 3가의 실록산 결합은 필수가 된다.

[0006] 또, 오가노폴리실록산의 분자량에 따라서도, 도포 후의 도포막 표면의 상태가 다르다. 분자량이 작은 경우, 중합성 작용기 수의 비율이 커지기 때문에, 시간 경과에 따른 크랙 발생의 원인이 된다. 또, 분자량이 클 경우, 활성이 높은 알콕시기의 대부분은 제조 시에 가수분해 축합반응에 의해 소비되어, 생성물인 오가노폴리실록산에는 활성이 낮은 알콕시기가 소수 잔존하고 있을 뿐이게 되어, 그 피막은 경화성이 뒤떨어지는 것이 많다. 그 저경화성을 보충하기 위해, 피막 형성 시에 고온에서의 가열 등의 추가 공정을 요한다.

[0007] 구체적으로, 특허문헌 1에는, 축합 경화성 작용기의 비율이 특정 범위에 있는 실리콘 레진 조성물의 도포막에 있어서, 양호한 도포막 표면과 밀착성이 얻어지는 것이 보고되어 있다. 특허문헌 2에는, 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트를 용제로 한 저VOC 도료 조성물의 예가 보고되어 있고, 양호한 경화 및 포트 라이프성의 발현이 시사되어 있다.

[0008] 또한, 본 발명에 관련되는 선행 기술 문헌으로는, 상기의 것에 더하여, 하기의 것을 들 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특개 2005-200546호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특표 2007-530734호 공보
- (특허문헌 0003) 국제공개 제2020/036074호

발명의 내용

해결하려는 과제

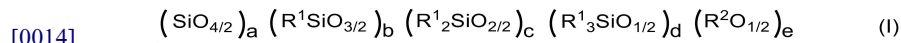
[0010] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, TX 용제 프리의 환경 배려형 용제와 오가노폴리실록산을 함유하는 조성물, 그 제조 방법, 및 저온 속경화성, 내용제성이 우수하고, 높은 경도를 가지는 경화 피막을 산출할 수 있는 코팅제, 및 피복 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 중합성 작용기를 가지는 오가노폴리실록산과, 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트 등의 소정의 비유전율을 가지는 용제를 함유하는 조성물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

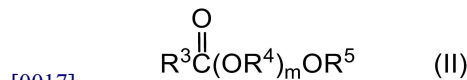
[0012] 즉, 본 발명은,

[0013] 1. (A) 하기 평균식 (I)로 표시되는 구조를 가지는 오가노폴리실록산, 및 (B) 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제 15질량% 이상을 함유하는 조성물,



[0015] (식 중, R¹은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는, 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 아릴기 또는 아릴기를 나타내고, R²는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 또는 아세틸기를 나타낸다. a, b, c 및 d는 각각 0≤a<1, 0<b≤1, 0≤c<1, 0≤d<1, a+b+c+d=1을 충족시키는 수이며, e는 0<e≤4를 충족시키는 수이다.)

[0016] 2. (B) 용제가 하기 일반식 (II)로 표시되는 화합물을 포함하는 1 기재의 조성물,



[0018] [식 중, R³은 탄소 원자수 1~4의 알킬기, R⁴는 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기, R⁵는 탄소 원자수 1~4의 알킬기 또는 하기 식



[0020] (R³은 상기와 같다.)

[0021] 으로 표시되는 기이다. m은 1~3의 정수를 나타낸다.]

[0022] 3. (A) 오가노폴리실록산의 중량평균 분자량이 1,000~500,000인 1 또는 2 기재의 조성물,

[0023] 4. 또한, 경화 촉매를 함유하고, 경화성 조성물인 1~3 중 어느 하나에 기재된 조성물,

[0024] 5. 1~4 중 어느 하나에 기재된 조성물로 이루어지는 코팅제,

[0025] 6. 5 기재의 코팅제의 경화막,

[0026] 7. 기재와, 이 기재의 적어도 일방의 면에, 직접 또는 1종 이상의 다른 층을 통하여 형성된, 6 기재의 경화막을 가지는 피복 물품,

[0027] 8. 가수분해성 기를 가지는 실란 화합물을, (B) 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제의 비존재하에서 가수분해 촉합시켜, (A) 상기 평균식 (I)로 표시되는 구조를 가지는 오가노폴리실록산을 합성한 후, (B) 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제를 가하는 공정을 포함하는, 1~4 중 어느 하나에 기재된 조성물의 제조 방법

[0028] 을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 조성물은 중합성 작용기를 가지는 오가노폴리실록산 및 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트 등의 소정의 비유전율을 가지는 용제를 함유하고 있기 때문에, 인체나 생태, 지구 환경에 대한 부하 저감이나 완화가 이루어지고, 또한 저온 속경화성, 내용제성이 우수하고, 고경도의 피막을 산출하므로, 환경배려 도료로서 유용하

다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0031] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0032] [(A) 성분]
- [0033] 본 발명의 조성물에 사용되는 (A) 성분은 하기 평균식 (I)로 표시되는 구조를 가지는 오가노폴리실록산이다.
- [0034] $(\text{SiO}_{4/2})_a (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_b (\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_c (\text{R}^3\text{SiO}_{1/2})_d (\text{R}^2\text{O}_{1/2})_e$ (I)
- [0035] 식 (I)에 있어서, R^1 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는, 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 아랄킬기 혹은 아릴기를 나타내고, R^2 는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 또는 아세틸기를 나타낸다.
- [0036] R^1 에 있어서, 탄소 원자수 1~8의 알킬기로서는 직쇄, 분기, 환상의 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, n-헥실, 시클로헥실, n-헵틸, n-옥틸기 등을 들 수 있지만, 탄소 원자수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하다.
- [0037] 아랄킬기의 탄소 원자수는 7~20이 바람직하고, 그 구체예로서는 벤질기, 페닐에틸기 등을 들 수 있다.
- [0038] 아릴기의 탄소 원자수는 6~18이 바람직하고, 그 구체예로서는 페닐, 나프틸기 등의 비치환 아릴기; 톨릴, 크실릴, 에틸페닐, 프로필페닐, 부틸페닐, 펜틸페닐, 헥실페닐, 헵틸페닐, 옥틸페닐, 노닐페닐, 데실페닐, 운데실페닐, 도데실페닐기 등의 탄소수 7~18의 알킬아릴기 등을 들 수 있지만, 페닐기가 바람직하다.
- [0039] 또한, 상기 알킬기, 아랄킬기 및 아릴기는 그 수소 원자의 일부 또는 전부가 할로겐 원자(불소, 염소, 브롬, 요오드 원자)로 치환되어 있어도 되고, 그 구체예로서는 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기, 클로로페닐기, 브로모페닐기 등을 들 수 있다.
- [0040] a는 $0 \leq a < 1$ 을 충족시키는 수이지만, 크랙 억제 효과의 관점에서, $0 \leq a \leq 0.3$ 이 바람직하다.
- [0041] b는 $0 < b \leq 1$ 을 충족시키는 수이지만, 얻어지는 경화물의 내찰상성의 관점에서, $0.2 \leq b \leq 1$ 이 바람직하다.
- [0042] c는 $0 \leq c < 1$ 을 충족시키는 수이지만, 조성물의 경화성 및 얻어지는 경화물의 경도의 관점에서, $0 \leq c \leq 0.5$ 가 바람직하다.
- [0043] d는 $0 \leq d < 1$ 을 충족시키는 수이지만, 조성물의 경화성 및 얻어지는 경화물의 경도의 관점에서, $0 \leq d \leq 0.4$ 가 바람직하다.
- [0044] e는 $0 < e \leq 4$ 를 충족시키는 수이지만, 축합성 작용기에 의한 축합반응의 억제에 효과적인 것이나, 얻어지는 경화물의 내크랙성, 내수성 및 내후성의 관점에서, e는 $0 < e \leq 3$ 을 충족시키는 수가 바람직하다.
- [0045] 또한, $a+b+c+d=1$ 이다.
- [0046] 본 발명의 (A) 오가노폴리실록산은 단일의 조성이어도, 조성이 다른 복수의 화합물의 혼합물이어도 된다.
- [0047] 본 발명의 (A) 오가노폴리실록산의 중량평균 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량평균 분자량으로 1,000~500,000이 바람직하고, 1,500~300,000이 보다 바람직하다. 중량평균 분자량이 1,000 미만에서는 축합이 충분하게 진행되지 않아, 오가노폴리실록산의 보존성이 낮아질 우려가 있어, 또 시간 경과로 축합반응이 발생하여, 내크랙성이 좋지 않을 가능성이 있다. 500,000 초과인 고분자량체에서는, 오가노폴리실록산이 용제에 불용으로 되어, 요철이나 도포 불균일 등이 발생할 우려가 있다.
- [0048] 또, 본 발명의 (A) 오가노폴리실록산은 용제 등을 제외한 불휘발분이 90질량% 이상인 것이 바람직하다. 휘발분이 많아지면, 조성물을 경화했을 때의 보이드 발생에 의한 외관의 악화나 기계적 성질의 저하의 원인이 될 우려가 있다.
- [0049] (A) 성분의 함유량(용제를 포함하지 않는 (A) 성분 순분)은 조성물 중 10~95질량%가 바람직하고, 10~85질량%

가 보다 바람직하고, 20~80질량%가 더한층 바람직하고, 60~80질량%가 더욱 바람직하다. (A) 성분의 함유량 (불휘발분으로서)이 10질량% 미만에서는, 도공 후에 충분한 두께의 경화물이 얻어지지 않을 우려가 있고, 95질량%를 초과하면 평활한 경화물을 산출할 수 없을 우려가 있다.

[0050] 본 발명의 (A) 오가노폴리실록산은 일반적인 오가노폴리실록산의 제조 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 가수분해성 기를 가지는 실란 화합물을 가수분해 축합시켜 본 발명의 오가노폴리실록산을 얻을 수 있다.

[0051] 오가노폴리실록산을 제조하기 위한 원료로서는 가수분해성 기인 클로로 또는 알콕시기를 규소 원자 상에 1~4개 함유하고, 상기 조건을 충족시키는 유기 치환기를 가지는 실란 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0052] 그 구체예로서는 테트라클로로실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리아소프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디아소프로폭시실란, 트리메틸클로로실란, 트리메틸메톡시실란, 트리메틸에톡시실란, 트리메틸아소프로폭시실란, 에틸트리클로로실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 프로필트리클로로실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 부틸트리클로로실란, 부틸트리메톡시실란, 부틸트리에톡시실란, 헥실트리클로로실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 시클로헥실트리클로로실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 시클로헥실트리에톡시실란, 프로필메틸디클로로실란, 프로필메틸디메톡시실란, 프로필메틸디에톡시실란, 헥실메틸디클로로실란, 헥실메틸디메톡시실란, 헥실메틸디에톡시실란, 페닐메틸디클로로실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 디페닐디클로로실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디메틸페닐클로로실란, 디메틸페닐메톡시실란, 디메틸페닐에톡시실란, 이것들의 부분 가수분해물 등을 들 수 있지만, 조작성, 부생물의 종류 제거의 용이성, 및 원료 입수의 용이성으로, 메톡시실란, 에톡시실란이 적합하다.

[0053] 또한, 상기 실란 화합물은 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0054] 가수분해를 실시할 때, 가수분해 촉매를 사용해도 된다. 가수분해 촉매로서는 종래 공지의 촉매를 사용할 수 있고, 그 수용액이 pH2~7의 산성을 나타내는 것이 바람직하고, 특히 산성의 할로겐화수소, 술폰산, 카르복실산, 산성 또는 약산성의 무기염, 이온교환 수지 등의 고체산 등이 바람직하다. 산성 촉매의 구체예로서는 불화수소, 염산, 질산, 황산, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산, 포름산, 아세트산, 말레산, 벤조산, 락트산, 인산, 표면에 술폰산 또는 카르복실산기를 가지는 양이온교환 수지 등을 들 수 있다.

[0055] 가수분해 촉매의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응을 빠르게 진행시킴과 아울러, 반응 후의 촉매의 제거의 용이성을 고려하면, 가수분해성 실란 1몰에 대하여 0.0002~0.5몰의 범위가 바람직하다.

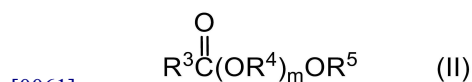
[0056] 가수분해성 실란과, 가수분해 축합 반응에 요하는 물의 양비는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 촉매의 실활을 막아 반응을 충분히 진행시킴과 아울러, 반응 후의 물의 제거의 용이성을 고려하면, 가수분해성 실란 1몰에 대하여, 물 0.1~10몰의 비율이 바람직하다.

[0057] 가수분해 축합 시의 반응온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응물을 향상시킴과 아울러, 가수분해성 실란이 가지는 유기 작용기의 분해를 방지하는 것을 고려하면, -10~150℃가 바람직하다.

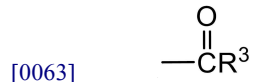
[0058] 또한, 가수분해 축합 시에는, 용제를 사용해도 되지만, 후술하는 (B) 성분은 사용하지 않는다. 사용할 수 있는 유기 용제의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제를 사용한 경우는, 스트립 공정 등의 처리에 의해 이것들을 제거하고, (B) 성분으로 치환하는 것이 바람직하다.

[0059] [(B) 성분]

[0060] 본 발명의 조성물에 사용되는 (B) 성분은 비유전율이 7.0 이상 9.0 이하의 용제이다. 이러한 비유전율을 가지는 용매로서는, 예를 들면, 하기 일반식 (II)로 표시되는 알킬렌글리콜알킬에테르에스테르 또는 알킬렌글리콜에스테르가 포함되어 있는 것이 바람직하다. (B) 성분은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당하게 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 비유전율은 JIS C 2138:2007에 준거하여 측정 온도 20℃에서 측정되는 값이다.



[0062] 식 (II)에 있어서, R³은 탄소 원자수 1~4의 알킬기, R⁴는 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기, R⁵는 탄소 원자수 1~4의 알킬기 또는 하기 식



[0064] 으로 표시되는 기이다.

[0065] R³ 및 R⁵의 탄소 원자수 1~4의 알킬기의 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸기 등을 들 수 있다. R⁴의 탄소 원자수 1~4의 알킬렌기의 구체예로서는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 프로필렌, 부틸렌기 등을 들 수 있다. 복수의 -COR³기를 가지는 경우, 그것들은 서로 동일해도 상이해도 된다. m은 1~3의 정수이다.

[0066] 상기 일반식 (II)로 표시되는 용제의 구체예로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르프로피오네이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르프로피오네이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 에틸렌글리콜모노메틸에테르부티레이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르부티레이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르부티레이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르부티레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르부티레이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르부티레이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르부티레이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르부티레이트, 메톡시부틸아세테이트 등의 글리콜모노지방산 에스테르류; 에틸렌글리콜디아세테이트, 디에틸렌글리콜디아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 디프로필렌글리콜디아세테이트, 에틸렌글리콜아세테이트프로피오네이트, 에틸렌글리콜아세테이트부티레이트, 에틸렌글리콜프로피오네이트부티레이트, 에틸렌글리콜디프로피오네이트, 에틸렌글리콜디부티레이트, 디에틸렌글리콜아세테이트프로피오네이트, 디에틸렌글리콜아세테이트부티레이트, 디에틸렌글리콜프로피오네이트부티레이트, 디에틸렌글리콜디프로피오네이트, 디에틸렌글리콜디부티레이트, 프로필렌글리콜아세테이트프로피오네이트, 프로필렌글리콜아세테이트부티레이트, 프로필렌글리콜프로피오네이트부티레이트, 프로필렌글리콜디프로피오네이트, 디프로필렌글리콜아세테이트프로피오네이트, 디프로필렌글리콜아세테이트부티레이트, 디프로필렌글리콜프로피오네이트부티레이트, 디프로필렌글리콜디프로피오네이트, 디프로필렌글리콜디부티레이트 등의 글리콜디지방산 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0067] 이것들 중에서도, 화학적 안정성이나 입수 용이성, 환경에 대한 영향을 생각하면, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0068] (B) 성분의 함유량은 조성물 중 15질량% 이상이며, 15~50질량%가 바람직하고, 20~40질량%가 보다 바람직하다. (B) 성분의 함유량이 조성물 중 15질량% 미만이면, 평활한 경화물이 얻어지지 않는다.

[0069] 본 발명의 조성물은 TX 용제를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또한, TX 용제란 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제를 말한다. 또한, 실질적으로 함유하지 않는다는 것은 TX 용제의 함유량이 조성물 중 2.0질량% 이하인 것을 말하지만, 0.5질량% 이하가 바람직하고, 0질량%이어도 된다.

[0070] 또한, 본 발명의 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 적당하게 임의의 첨가제를 가할 수 있다.

[0071] 첨가제의 구체예로서는 비반응성 실리콘 오일, 반응성 실리콘 오일, 실란커플링제 등의 밀착 부여제, 노화방지제, 방청제, 착색제, 계면활성제, 레올로지 조정제, 자외선흡수제, 적외선흡수제, 형광제, 연마제, 향료, 충전제, 필터, 염 안료, 레벨링제, 반응성 희석제, 비반응성 고분자 수지, 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정제, 소포제, 분산제, 대전방지제, 텍소트로피 부여제 등을 들 수 있다. 이것들은 각각 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당하게 조합하여, 적당량 사용할 수 있다.

[0072] 본 발명의 조성물의 점도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 성형 또는 도포 작업성을 양호하게 하고, 줄무늬 얼룩 등의 발생을 억제하는 것을 고려하면, 회전 점도계에 의해 측정되는 25℃에서의 점도가 100,000mPa·s 이하가 바람직하고, 20,000mPa·s 이하가 보다 바람직하다. 하한은 특별히 한정되지 않지만, 10mPa·s 정도가 바

람직하다.

[0073] [경화성 조성물]

[0074] 본 발명의 조성물은 실온 및 가열 조건하에서 건조에 의해 피막을 형성할 수 있지만, 경화 속도를 가속하기 위해, 또는 우수한 피막 특성을 얻기 위해, 경화 촉매, 예를 들면, 축합 경화 촉매를 첨가할 수도 있어, 경화 촉매를 더 함유하는 경화성 조성물로 할 수 있다.

[0075] 경화 촉매로서는 공지의 촉매로부터 적당하게 선택하여 사용할 수 있고, 예를 들면, 유기 주석 화합물, 유기 티타늄 화합물, 유기 지르코늄 화합물, 유기 알루미늄 화합물 등의 유기 금속 화합물; 염산, 황산 등의 무기산류; p-톨루엔술폰산, 각종 지방족 또는 방향족 카르복실산 등의 유기산류; 암모니아; 수산화나트륨 등의 무기 염기류, 트리부틸아민, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]노넨-5(DBN), 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데센-7(DBU) 등의 유기 염기류 등을 들 수 있고, 이것들은 1종 단독으로 사용해도, 복수종을 병용해도 상관없다.

[0076] 본 발명의 조성물에서는, 이것들 중에서도, 유기 주석 화합물, 유기 티타늄 화합물 및 유기 알루미늄 화합물로부터 선택되는 유기 금속 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 디부틸주석디아우레이트, 디부틸주석디옥테이트, 디부틸주석디아세테이트, 디옥틸주석디아우레이트, 디옥틸주석디옥테이트, 디옥틸주석디아세테이트, 디부틸주석비스아세틸아세테이트, 디옥틸주석비스아세틸라우레이트, 테트라부틸티타네이트, 테트라노닐티타네이트, 테트라키스에틸렌글리콜에틸테르티타네이트, 테트라키스에틸렌글리콜에틸테르티타네이트, 비스(아세틸아세토닐)디프로필티타네이트, 아세틸아세톤알루미늄, 알루미늄비스(에틸아세토아세테이트)모노노르말부티레이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트디노르말부티레이트, 알루미늄트리스(에틸아세토아세테이트) 등이 적합하고, 특히, 반응성, 용해성의 관점에서, 테트라부틸티타네이트, 알루미늄에틸아세토아세테이트디노르말부티레이트, 알루미늄비스(에틸아세토아세테이트)모노노르말부티레이트 및 이것들의 가수분해물이 바람직하다.

[0077] 경화 촉매의 함유량은, (A) 오가노폴리실록산 100질량부에 대하여, 0.01~30질량부가 바람직하고, 0.5~10질량부가 보다 바람직하다.

[0078] [제조 방법]

[0079] 본 발명의 조성물은, 예를 들면, 상기 (A) 및 (B) 성분, 및 임의 성분을 혼합함으로써 얻을 수 있다. (A) 성분의 제조 시, 가수분해 축합 시에 용제를 사용하는 경우는, 예를 들면, 가수분해성 기를 가지는 실란 화합물을 용제 중에서 가수분해 축합시켜, 평균식 (I)로 표시되는 오가노폴리실록산(A)을 얻을 수 있지만, 이 때 (B) 성분을 반응 용제로서 사용할 수는 없다.

[0080] 조성물을 구성하는 용제 전체 중에 있어서의 (B) 성분의 비율은 20~100질량%가 바람직하고, 50~100질량%가 보다 바람직하고, (B) 성분뿐이어도 된다. (B) 성분 이외의 유기 용제의 구체예로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 크실렌 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제를 사용한 경우는, 스트립 공정 등의 처리에 의해 이것들을 제거하고, (B) 성분으로 치환하는 공정을 가지고 있어도 된다.

[0081] [코팅제 및 피복 물품]

[0082] 상기한 본 발명의 조성물은 코팅제로서 적합하게 이용할 수 있고, 특히 외벽 도료로서 적합하게 사용할 수 있지만, 그 적용 용도는 코팅제에 한정되는 것은 아니다. 코팅제로서 사용하는 경우, 예를 들면, 기재의 적어도 일방의 면에, 직접 또는 1종 이상의 다른 층을 통하여, 본 발명의 조성물을 도포하고, 그것을 경화시켜 피막을 형성함으로써, 기재의 적어도 일방의 면에, 직접 또는 1종 이상의 다른 층을 통해 형성된 코팅제의 경화막을 가지는 피복 물품을 얻을 수 있다.

[0083] 상기 기재로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유리, 실리콘 웨이퍼, 금속, 플라스틱 성형체, 세라믹스, 이것들의 복합물 등을 들 수 있다.

[0084] 또, 이들 기재의 표면이 화성 처리, 코로나 방전 처리, 플라즈마 처리, 산이나 알칼리액으로 처리되어 있는 기재나, 기재 본체와 표층이 상이한 종류의 도료로 피복된 화장합판 등도 사용할 수도 있다. 다른 층으로서 폴리에스테르 수지 도장, 폴리우레탄 수지 도장, 아미노알키드 수지 도장, 래커 도장, 스프레이 도장, 수성 왁스 도장에 의해 얻어진 것 등을 들 수 있다.

[0085] 코팅제의 기재에의 도포 방법으로서는 공지의 수법으로부터 적당하게 선택하면 되고, 예를 들면, 플로우 코팅, 스핀 코팅, 바 코팅, 와이어 바 코팅, 브러시 코팅, 스프레이, 침지, 롤 코팅, 커튼 코팅, 나이프 코팅 등의 각

중 도포 방법을 사용할 수 있다. 도포량은 특히 제한되지 않지만, 통상은 건조 후의 피막의 두께가 0.1~1,000 μm가 되는 양이 바람직하고, 1~100μm가 되는 양이 바람직하다.

[0086] 조성물을 경화시키기 위한 방법으로는 상온 경화, 가열 경화 등을 들 수 있다.

[0087] 가열 온도는 특별히 제한되지 않지만, 100~300℃가 바람직하고, 150~250℃가 보다 바람직하다.

[0088] **실시예**

[0089] 이하, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0090] 또한, 하기에 있어서, 점도는 회전 점도계에 의해 측정되는 25℃에서의 값이고, 불휘발분은 JIS K 5601-1-2:2008에 준하여 측정된 값이며, 중량평균 분자량은 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피, HLC-8220 토소(주)제)를 사용하여 테트라히드로푸란(THF)을 전개 용매로 하여 측정된 값이다. 또, 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 ¹H-NMR 및 ²⁹Si-NMR 측정의 결과로부터 산출했다.

[0091] [1] 오가노폴리실록산, 및 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트 용제를 함유하는 조성물의 제조

[0092] [실시예 1-1]

[0093] 헥사메틸디실록산(토코카세이코교(주)제): 32.5g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠교(주)제) 299.0g(2.0몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠교(주)제) 387.1g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠교(주)제) 803.7g(3.8몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠교(주)제) 25.3g(0.1몰), 메탄술폰산 4.9g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 254.9g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 합성 하이드로탈사이트 24.3g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(다우·케미칼사제, 비유전율 8.3(20℃)) 984.8g을 가하고, 감압하에서 메탄올 등의 휘발 성분을 증류 제거하고, 가압 여과를 행했다.

[0094] 얻어진 조성물은 점도 12.7mPa·s, 불휘발분 51.1질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 3,500의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=0.64, c=0.33, d=0.03, e=0.13이었다.

[0095] [실시예 1-2]

[0096] 헥사메틸디실록산(토코카세이코교(주)제): 32.4g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠교(주)제) 672.8g(4.5몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠교(주)제) 507.8g(2.4몰), 메탄술폰산 3.5g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 222.3g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 합성 하이드로탈사이트 18.5g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(다우·케미칼사제, 비유전율 8.3(20℃)) 720.5g을 가하고, 감압하에서 메탄올 등의 휘발 성분을 증류 제거하고, 가압 여과를 행했다.

[0097] 얻어진 조성물은 점도 20.2mPa·s, 불휘발분 53.5질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 7,500의 25℃에서 점조한 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=0.96, c=0, d=0.04, e=0.14이었다.

[0098] [실시예 1-3]

[0099] 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠교(주)제) 598.0g(4.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠교(주)제) 423.0g(2.0몰), 메탄술폰산 3.5g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 194.4g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 합성 하이드로탈사이트 15.2g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(다우·케미칼사제, 비유전율 8.3(20℃)) 667.0g을 가하고, 감압하에서 메탄올 등의 휘발 성분을 증류 제거하고, 가압 여과를 행했다.

[0100] 얻어진 조성물은 점도 42.2mPa·s, 불휘발분 52.5질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 10,000의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=1.0, c=0, d=0, e=0.23이었다.

[0101] [실시예 1-4]

[0102] 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠교(주)제) 299.0g(2.0몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠교(주)제) 387.0g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠교(주)제) 634.5g(3.0몰), 디페닐디

메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 126.5g(0.5몰), 메탄술폰산 4.8g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 237.6g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 합성 하이드로탈사이트 23.6g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(다우·케미칼사제, 비유전율 8.3(20℃)) 984.8g을 가하고, 감압하에서 메탄올 등의 휘발 성분을 증류 제거하고, 가압 여과를 행했다.

[0103] 얻어진 조성물은 점도 12.9mPa·s, 불휘발분 50.6질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 3,600의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=0.66, c=0.34, d=0, e=0.12이었다.

[0104] [실시에 1-5]

[0105] 테트라메톡시실란(토쿄카세이코교(주)제): 30.4g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 299.0g(2.0몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠코교(주)제) 387.1g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 803.7g(3.8몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 25.3g(0.1몰), 메탄술폰산 4.9g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 254.9g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 합성 하이드로탈사이트 23.9g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(다우·케미칼사제, 비유전율 8.3(20℃)) 984.8g을 가하고, 감압하에서 메탄올 등의 휘발 성분을 증류 제거하고, 가압 여과를 행했다.

[0106] 얻어진 조성물은 점도 19.9mPa·s, 불휘발분 50.3질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 3,900의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0.03, b=0.64, c=0.33, d=0, e=0.11이었다.

[0107] [실시에 1-6]

[0108] 테트라메톡시실란(토쿄카세이코교(주)제): 30.4g(0.2몰), 헥사메틸디실록산(토쿄카세이코교(주)제): 32.4g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 313.7g(2.1몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠코교(주)제) 386.9g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 778.7g(3.6몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 20.8g(0.1몰), 메탄술폰산 4.8g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 253.2g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 합성 하이드로탈사이트 23.9g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(다우·케미칼사제, 비유전율 8.3(20℃)) 990.8g을 가하고, 감압하에서 메탄올 등의 휘발 성분을 증류 제거하고, 가압 여과를 행했다.

[0109] 얻어진 조성물은 점도 22.2mPa·s, 불휘발분 51.2질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 4,800의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0.03, b=0.62, c=0.32, d=0.03, e=0.11이었다.

[0110] [2] 알킬렌글리콜알킬에테르아세테이트 용제를 포함하지 않는 조성물의 제조

[0111] [비교예 1-1]

[0112] 헥사메틸디실록산(토쿄카세이코교(주)제): 32.4g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 299.0g(2.0몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠코교(주)제) 387.1g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 803.7g(3.8몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 25.3g(0.1몰), 메탄술폰산 4.9g, 크실렌(비유전율 2.37(20℃)) 990.2g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 254.9g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 중조 5.0g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 감압하에서 메탄올을 증류 제거한 후, 수세 공정에 의해 중조를 제거하고, 다시 감압 증류 제거에 의해 휘발 성분을 제거한 후에 가압 여과로 정제했다.

[0113] 얻어진 조성물은 점도 10mPa·s, 불휘발분 49.4질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 5,000의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=0.64, c=0.33, d=0.03, e=0.13이었다.

[0114] [비교예 1-2]

[0115] 헥사메틸디실록산(토쿄카세이코교(주)제): 6.6g(0.04몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 148.0g(1.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 111.7g(0.5몰), 메탄술폰산 0.8g, 크실렌(비유전율 2.37(20℃)) 160.0g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 49.8g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 중조 0.9g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 감압하에서 메탄올을 증류 제거한 후, 수세 공정에 의해 중조를 제거하고, 다시 감압 증류 제거에 의해 휘발 성분을 제거한 후에 가압 여과로 정제했다.

[0116] 얻어진 조성물은 점도 15mPa·s, 불휘발분 52.4질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 6,200의

액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=0.96, c=0, d=0.04, e=0.17이었다.

- [0117] [비교예 1-3]
- [0118] 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 148.0g(1.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 111.7g(0.5몰), 메탄술폰산 0.8g, 크실렌(비유전율 2.37(20℃)) 160.0g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 49.2g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 중조 0.9g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 감압하에서 메탄올을 증류 제거한 후, 수세 공정에 의해 중조를 제거하고, 다시 감압 증류 제거에 의해 휘발 성분을 제거한 후에 가압 여과로 정제했다.
- [0119] 얻어진 조성물은 점도 25mPa·s, 불휘발분 51.9질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 8,500의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=1.0, c=0, d=0, e=0.21이었다.
- [0120] [비교예 1-4]
- [0121] 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 29.9g(0.2몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠코교(주)제) 38.3g(0.3몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 80.4g(0.4몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 2.5g(0.01몰), 메탄술폰산 0.5g, 크실렌(비유전율 2.37(20℃)) 100.0g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 25.3g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 중조 0.6g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 감압하에서 메탄올을 증류 제거한 후, 수세 공정에 의해 중조를 제거하고, 다시 감압 증류 제거에 의해 휘발 성분을 제거한 후에 가압 여과로 정제했다.
- [0122] 얻어진 조성물은 점도 10mPa·s, 불휘발분 49.4질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 5,000의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0, b=0.66, c=0.34, d=0, e=0.13이었다.
- [0123] [비교예 1-5]
- [0124] 테트라메톡시실란(토요카세이코교(주)제): 30.4g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 299g(2.0몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠코교(주)제) 387.0g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 803.7g(3.8몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 25.3g(0.1몰), 메탄술폰산 4.9g, 크실렌(비유전율 2.37(20℃)) 1000.0g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 254.9g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 중조 5.0g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 감압하에서 메탄올을 증류 제거한 후, 수세 공정에 의해 중조를 제거하고, 다시 감압 증류 제거에 의해 휘발 성분을 제거한 후에 가압 여과로 정제했다.
- [0125] 얻어진 조성물은 점도 32.8mPa·s, 불휘발분 53.3질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 7,600의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0.03, b=0.64, c=0.33, d=0, e=0.17이었다.
- [0126] [비교예 1-6]
- [0127] 헥사메틸디실록산(토요카세이코교(주)제): 32.4g(0.2몰), 테트라메톡시실란(토요카세이코교(주)제): 30.4g(0.2몰), 메틸트리메톡시실란: KBM-13(신에츠카가쿠코교(주)제) 299g(2.0몰), 디메틸디메톡시실란: KBM-22(신에츠카가쿠코교(주)제) 387.0g(3.0몰), 페닐트리메톡시실란: KBM-103(신에츠카가쿠코교(주)제) 803.7g(3.8몰), 디페닐디메톡시실란: KBM-202(신에츠카가쿠코교(주)제) 25.3g(0.1몰), 메탄술폰산 4.9g, 크실렌(비유전율 2.37(20℃)) 1000.0g을 반응기 중에 배합하고, 균일하게 된 시점에서 이온교환수 254.9g을 첨가하고, 80℃에서 2시간 교반했다. 중조 5.0g을 투입하고, 2시간 교반하여 중화했다. 감압하에서 메탄올을 증류 제거한 후, 수세 공정에 의해 중조를 제거하고, 다시 감압 증류 제거에 의해 휘발 성분을 제거한 후에 가압 여과로 정제했다.
- [0128] 얻어진 조성물은 점도 12mPa·s, 불휘발분 50.9질량%, 용제를 제외한 실리콘 성분의 중량평균 분자량 4,900의 액체였다. 평균식 (I)에 있어서의 a~e의 값은 각각 a=0.03, b=0.63, c=0.31, d=0.03, e=0.11이었다.
- [0129] [3] 피복 물품의 제조
- [0130] [실시예 2-1~2-6, 비교예 2-1~2-6]
- [0131] 상기 실시예 1-1~1-6 및 비교예 1-1~1-6에서 얻어진 조성물 100질량부에 대하여, 경화 촉매로서 알루미늄알콕시드 화합물(알루미늄에틸아세토아세테이트디노르말부티레이트 및 알루미늄비스(에틸아세토아세테이트)모노노르말부티레이트의 혼합물) DX-9740(신에츠카가쿠코교(주)제)을 5질량부 가하고, 플로우 코팅에 의해 금속기판 위에 도포하고, 180℃의 건조기에서 30분 가열하여 베이킹을 행했다. 실시예 2-1~2-6의 조성물 중의 (B) 성분의

함유량은 15질량% 이상이다. 얻어진 피복 물품에 대하여 러빙 시험 및 연필경도를 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0132] (1) 러빙 시험

[0133] 아세톤을 뱀코트 M-3II(아사히카세이(주)제, 면적 4cm²)에 담그고, 하중 500g으로 표면을 왕복 횡수 30회 문지르고, 육안으로 도포막 외관을 평가했다. 러빙 시험 후에 시험 전의 도포막 외관과 비교해 변화가 보이지 않은 것을 OK, 도포막의 벗겨짐이나 백색화가 보인 것을 NG로 했다.

[0134] (2) 연필경도

[0135] JIS K5600-5-4에 준하여 750g 하중으로 측정했다. 또한, 6B의 연필에서 상처가 보인 경우는 <6B로 했다.

[0136] [실시예 3-1~3-6, 비교예 3-1~3-6]

[0137] 180℃의 건조기에서 60분의 가열 베이킹으로 변경한 이외는, 상기 실시예 2-1~2-6, 비교예 2-1~2-6과 동일한 처방에 의해 실시예 3-1~3-6, 비교예 3-1~3-6의 조성물을 제조하고, 피복 물품의 도포막 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0138] [실시예 4-1~4-6, 비교예 4-1~4-6]

[0139] 180℃의 건조기에서 120분의 가열 베이킹으로 변경한 이외는, 상기 실시예 2-1~2-6, 비교예 2-1~2-6과 동일한 처방에 의해 실시예 4-1~4-6, 비교예 4-1~4-6의 조성물을 제조하고, 피복 물품의 평가를 행했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 1

	조성물	시간	러빙 시험	연필 경도
실시예 2-1	실시예 1-1	30 분	OK	4B
실시예 2-2	실시예 1-2	30 분	OK	2B
실시예 2-3	실시예 1-3	30 분	OK	2B
실시예 2-4	실시예 1-4	30 분	OK	4B
실시예 2-5	실시예 1-5	30 분	OK	4B
실시예 2-6	실시예 1-6	30 분	OK	3B
비교예 2-1	비교예 1-1	30 분	NG	<6B
비교예 2-2	비교예 1-2	30 분	NG	5B
비교예 2-3	비교예 1-3	30 분	NG	5B
비교예 2-4	비교예 1-4	30 분	NG	<6B
비교예 2-5	비교예 1-5	30 분	NG	6B
비교예 2-6	비교예 1-6	30 분	NG	<6B

[0140]

표 2

	조성물	시간	러빙 시험	연필 경도
실시예 3-1	실시예 1-1	60 분	OK	3B
실시예 3-2	실시예 1-2	60 분	OK	HB
실시예 3-3	실시예 1-3	60 분	OK	HB
실시예 3-4	실시예 1-4	60 분	OK	3B
실시예 3-5	실시예 1-5	60 분	OK	B
실시예 3-6	실시예 1-6	60 분	OK	B
비교예 3-1	비교예 1-1	60 분	OK	6B
비교예 3-2	비교예 1-2	60 분	OK	4B
비교예 3-3	비교예 1-3	60 분	OK	4B
비교예 3-4	비교예 1-4	60 분	OK	6B
비교예 3-5	비교예 1-5	60 분	OK	5B
비교예 3-6	비교예 1-6	60 분	OK	4B

[0141]

표 3

	조성물	시간	러빙 시험	연필 경도
실시예 4-1	실시예 1-1	120 분	OK	HB
실시예 4-2	실시예 1-2	120 분	OK	H
실시예 4-3	실시예 1-3	120 분	OK	H
실시예 4-4	실시예 1-4	120 분	OK	HB
실시예 4-5	실시예 1-5	120 분	OK	HB
실시예 4-6	실시예 1-6	120 분	OK	H
비교예 4-1	비교예 1-1	120 분	OK	4B
비교예 4-2	비교예 1-2	120 분	OK	2B
비교예 4-3	비교예 1-3	120 분	OK	2B
비교예 4-4	비교예 1-4	120 분	OK	4B
비교예 4-5	비교예 1-5	120 분	OK	3B
비교예 4-6	비교예 1-6	120 분	OK	3B

[0142]

[0143]

표 1에 나타낸 바와 같이, (B) 성분을 함유하는 실시예 2-1~2-6에 있어서, 180℃ 30분에서, 아세톤 러빙 시험에 견디는 경화막으로 된 것에 반해, (B) 성분을 함유하지 않은 비교예 2-1~2-6에서는, 180℃ 30분에서 아세톤 러빙에 의해 표면에 백화가 보였다.

[0144]

또, 180℃ 60분 가열을 행했을 때의 연필경도에 관해서도, 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 3-1~3-6에서, 비교예 3-1~3-6에 비해 연필경도가 커지고 있는 경향이 현저하게 보이는 점에서 (B) 성분에 의한 경화 촉진을 확인할 수 있다.

[0145]

더욱 장시간의 180℃ 120분 가열을 행한 표 3의 결과에서는, 실시예 4-1~4-6에서는 HB 이상의 고경도의 피막인 것에 반해, 비교예 4-1~4-6에서는 2B 이하의 연한 막인 것을 알 수 있다.

[0146]

즉, (B) 성분을 함유하는 실시예의 조성물은 (B) 성분을 함유하지 않는 비교예의 조성물에 비해 저온에서 경화하여, 고경도의 피복 물품을 산출한다.