(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C09D 4/00

(45) 공고일자 2005년05월17일
(11) 등록번호 10-0489245
(24) 등록일자 2005년05월03일

(21) 출원번호	10-1999-7000095	(65) 공개번호	10-2000-0023642
(22) 출원일자	1999년01월08일	(43) 공개일자	2000년04월25일
번역문 제출일자	1999년01월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/003430	(87) 국제공개번호	WO 1998/02493
국제출원일자	1997년07월01일	국제공개일자	1998년01월22일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 96810459.6 1996년07월12일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자
시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자
미세프류보미르
스위스체하-4226브라이튼바흐라인벡7

(74) 대리인
이병호
김영관
홍동오

심사관 : 김봉기

(54) 양이온 중합성 수지의 경화 방법

요약

본 발명은 하나 이상의 양이온 중합성 단량체(a), 광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 하나 이상의 요오도늄 염(b), 하나의 안료(c) 및 하나 이상의 감광제(d)를 포함하는 조성물을 기판에 피복시킨 다음, 파장이 200 내지 600nm인 광을 사용하여 조사한 후, 가열 후 경화시킴으로써, 경화된 조성물의 황변이 거의 일어나지 않음을 특징으로 하는, 양이온 중합성 단량체를 경화시키는 방법에 관한 것이다.

색인어

양이온적 광경화성 조성물, 가열 후 경화, 표백, 양이온 중합성 수지, 광 개시제, 안료, 감광제, 경화 방법, 피복

명세서

본 발명은 양이온 중합성 화합물을 경화시키는 방법에 관한 것이다.

예를 들면, 가열 후 경화 등과 같은 가공 과정에서 추가의 열이 요구되는, 양이온적 광경화성 제형의 경우에, 광경화층이 종종 황변된다. 이는 바람직하지 않고, 특히 백색-착색 제형에서 바람직하지 않다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러 UV-경화성 층을 양이온적으로 경화시키기 위해 특정 광 개시제를 사용하면 가열하는 동안 황변(yellowing) 대신, 경화층의 바람직하지 않은 변색을 효과적으로 억제하는 표백(bleaching) 효과를 나타낸다는 사실을 발견하였다. 또한, 이러한 방식으로 경화된 층들은 우수한 경화 특성을 지닌다.

디아릴요오도늄 염은 광화학적으로 유도된 양이온성 중합 반응용 촉매로서 공지되어 있다. 예를 들면, 유럽 특허원 제EP-A 334 056호에는 무독성 디아릴요오도늄 염을 에폭시 수지계 양이온 경화성 비착색 조성물용 광 개시제로서 사용하는 피복 방법이 기술되어 있다.

EP-A 제562 897호에서는 비착색 조성물에서 광경화제로서 (펜타플루오로페닐)보레이트 음이온을 함유하는 "오늄" 염을 사용한다.

문헌(참조: Radtech Europe 95, A. Carroy)에는 특히, 착색 시스템의 광경화 방법이 기술되어 있다. 중합 반응의 쇄 전이 속도는 음이온의 종류에 좌우된다. 따라서, 예를 들면, SbF_6 음이온을 함유하는 통상의 설포늄 염 개시제와는 대조적으로, 특정 음이온, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 음이온을 함유하는 요오도 늄 염 개시제가, 착색된 시스템을 경화시키는데 적합하다. 티오크산톤과 같은 감광제 화합물을 첨가함으로써 이러한 화합물의 성능을 추가로 증가시킨다.

문헌(참조: RadTech North America '94, A. Carroy)에서는 개시제로서 설포늄염 화합물 또는 요오도늄 염 화합물을 사용하여, TiO_2 함량이 매우 높은 조성물의 양이온적 광경화를 연구하였다. 그 결과, 감광시키지 않고는 어떠한 화합물도 만족스런 결과를 나타내지 않는 반면, 요오도늄 염을 사용하는 경우 티오크산톤 또는 안트라센 유도체를 사용하여 추가로 감광시킴으로써 매우 우수한 경화 결과가 수득된다는 사실을 알 수 있었다.

문헌(참조: RadTech North America '94, E. Donhowe)에는 알루미늄 캔의 피복 방법이 기재되어 있다. 예를 들면, 잉크 및 라디칼 중합성 또는 양이온 중합성 외피용 니스를 먼저 캔의 외면에 피복시키고, 자외선을 조사하여 경화시킨다. 이어서, 캔의 내면을 열경화성 피복물로 피복시킨 다음 열경화시킨다.

EP-A 제667 381호, EP-A 제082 602호 및 미국 특허 제4,374,963호에는 UV-가교 결합성 에폭시 수지 조성물이 기술되어 있다.

기판을 특히, 백색 광-경화성 제형을 사용하여 피복시키면 피복면이 암색화 또는 황변되는 경우가 자주 발생한다. 이러한 문제점이 가능한 한 적게 발생되거나 전혀 발생되지 않는 제형이 요구된다.

놀랍게도, 본 발명에 이르러 광경화성, 특히 백색-착색 제형에서 SbF_6 또는 PF_6 음이온을 함유하는 특정한 요오도늄 염 광 개시제를 감광제 화합물과 배합하여 사용하는 경우, 이 제형은 경화 및 후속되는 가열 동안 황변을 전혀 나타내지 않고, 대신 제형 또는 피복물이 표백되는 것으로 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은,

하나 이상의 양이온 중합성 화합물(a),

광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 하나 이상의 요오도늄 염(b),

하나의 안료(c) 및

하나 이상의 감광제(d)를 포함하는 조성물을 기판에 도포하고, 파장이 200 내지 600nm인 광을 조사하는데, 광에 노출시킨 후 열처리하는 단계를 포함함으로써 제형을 표백시킴을 포함하는, 양이온 중합성 수지의 경화 방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 양이온 중합성 착색 조성물을 경화시키면서 표백시키기 위한, 광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 하나 이상의 요오도늄 염과 하나 이상의 감광제로 이루어진 배합물의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 신규한 경화 방법을 위한 조성물은 알킬- 또는 아릴-함유 양이온 또는 양성자를 사용하여 양이온적으로 중합시킬 수 있는 수지 및 화합물(성분(a))을 포함한다. 통상의 예는 사이클릭 에테르, 바람직하게는 에폭사이드, 뿐만 아니라 비닐 에테르 및 하이드록실 함유 화합물이다.

예를 들면, 방향족, 지방족 또는 지환족 에폭시 수지와 같은 모든 통상의 에폭사이드를 사용할 수 있다. 이들 수지는 분자내에 하나 이상, 바람직하게는 두 개 이상의 에폭시 그룹을 갖는 화합물이다. 통상의 예는 지방족 또는 지환족 디올 또는 폴리올의 글리시딜 에테르 및 β-메틸글리시딜 에테르, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 부탄-1,4-디올, 디에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판 또는 1,4-디메틸올사이클로헥산의 글리시딜에테르 및 β-메틸글리시딜 에테르, 또는 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판 및 N,N-비스(2-하이드록시에틸)아닐린의 글리시딜 에테르 및 β-메틸글리시딜 에테르; 디- 및 폴리페놀, 통상적으로 레조르시놀, 4,4'-디하이드록시페닐-2,2-프로판, 노볼락 또는 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄의 글리시딜 에테르이다. 이들의 예는 페닐 글리시딜 에테르, p-3급-부틸 글리시딜 에테르, o-이크레실 글리시딜 에테르, 폴리테트라하이드로푸란 글리시딜 에테르, n-부틸 글리시딜 에테르, 2-에틸헥실 글리시딜 에테르, $C_{12/15}$알킬 글리시딜 에테르, 사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르이다. 기타 예는 N-글리시딜 화합물, 통상적으로 에틸렌 우레아, 1,3-프로필렌 우레아 또는 5-디메틸히단토인의 글리시딜 화합물 또는 4,4'-메틸렌-5,5'-테트라메틸디히단토인의 글리시딜 화합물, 또는 예를 들면 트리글리시딜 이소시아누레이트이다.

기타 기술적으로 중요한 글리시딜 화합물은 카복실산의 글리시딜 에스테르, 바람직하게는 디- 및 폴리카복실산의 글리시딜 에스테르이다. 통상의 예는 석신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 프탈산, 테레프탈산, 테트라- 및 헥사-하이드로프탈산, 이소프탈산 또는 트리멜리트산의 글리시딜 에스테르 또는 이량체화 지방산의 글리시딜 에스테르이다.

글리시딜 화합물이 아닌 폴리에폭사이드의 예시적 예는 비닐 사이클로헥산 및 디사이클로펜타디엔, 3-(3',4'-에폭시사이클로헥실)-8,9-에폭시-2,4-디옥사-스피로-[5.5]운데칸의 에폭사이드, 3,4-에폭시사이클로헥산 카복실산의 3,4'-에폭시사이클로헥실메틸 에스테르의 에폭사이드, 부타디엔 디에폭사이드 또는 이소프렌 디에폭사이드, 에폭시화 리놀산 유도체 또는 에폭시화 폴리부타디엔이다.

기타 적합한 에폭시 수지는, 예를 들면 비스페놀 A 및 비스페놀 F의 에폭시 수지, 예를 들면 아랄디트(Araldit®)GY 250 (A), 아랄디트 GY 282 (F), 아랄디트 GY 285 (F)(시바 스페셜티 케미칼즈 제품)이다.

추가의 적합한 양이온 중합성 성분(a)는 또한 특히, 미국 특허 제4,299,938호 및 제4,339,567호에서 발견될 수 있다.

지방족 에폭사이드 그룹중, 탄소수 10, 12, 14 및 16의 직쇄를 갖는 일작용성 α-올레핀 에폭사이드가 특히 적합하다.

오늘날 다수의 상이한 에폭시 수지가 상업적으로 시판됨에 따라, 본 발명의 경화 방법에 따른 결합제의 특성은 실질적으로 다양할 수 있다. 다양성에 대한 또 다른 가능성은 상이한 에폭시 수지의 혼합물을 사용하고 또한, 유연제(flexibiliser) 및 반응성 희석제(thinner)를 첨가하는데 있다.

이들의 적용을 용이하게 하기 위해, 예를 들면 분무 적용시킬 경우 에폭시 수지를 용매로 희석시킬 수 있다. 그러나, 에폭시 수지를 용매를 함유하지 않는 상태로 사용하는 것이 바람직하다. 실온에서 점성 내지 고체인 수지를 고온에서 적용시킬 수 있다.

예를 들면, 방향족, 지방족 또는 지환족 비닐 에테르와 같은 모든 통상적인 비닐 에테르를 사용할 수 있다. 이들은 분자내에 하나 이상, 바람직하게는 2개 이상의 비닐 에테르 그룹을 갖는 화합물이다. 본 발명의 경화 방법에 따라 사용하기에 적합한 비닐 에테르의 통상적 예는 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올 디비닐 에테르, 4-하이드록시부틸 비닐 에테르, 프로필렌 카보네이트의 프로페닐 에테르, 도데실 비닐 에테르, 3급-부틸 비닐 에테르, 3급-아밀 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 부탄디올 모노비닐 에테르, 헥산디올 모노비닐 에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올 모노비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 비닐 에테르, 부탄디올-1,4-디비닐 에테르, 헥산디올 디비닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 메틸 비닐 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 플루리올-E-200-디비닐 에테르, 폴리테트라하이드로푸란-290-디비닐 에테르, 트리메틸올프로판 트리비닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 디비닐 에테르, 옥타데실 비닐 에테르, 메틸(4-사이클로헥실메틸렌 옥시에텐)글루타레이트 및 (4-부틸옥시에텐)이소프탈레이트이다.

하이드록실 함유 화합물의 예시적 예는 폴리에스테르 폴리올(예: 폴리카프로락톤 또는 폴리에스테르 아디페이트 폴리올), 글리콜 및 폴리에테르 폴리올, 피마자유, 하이드록시작용성 비닐 및 아크릴 수지, 셀룰로즈 에스테르(예: 셀룰로즈 아세테이트 부티레이트) 및 페녹시 수지이다.

추가의 양이온 경화성 조성물은, 특히 EP-A 119 425호에서 발견될 수 있다.

성분(a)는 바람직하게는 지환족 에폭사이드, 또는 비스페놀 A계 에폭사이드로 이루어진다.

바람직한 방법은 광 개시제(b)가 화학식 I 또는 II의 화합물인 방법이다.

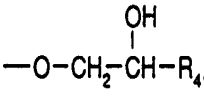
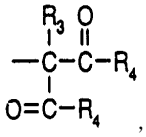
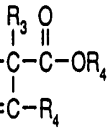
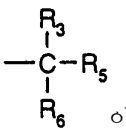
화학식 I

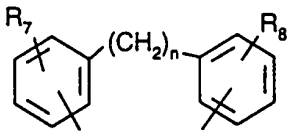
$$[R_1\text{-}I\text{-}R_2]^+[MF_6]^-$$

화학식 II

$$[R_1\text{-}I\text{-}R_2]^+[BF_4]^-$$

상기식에서,

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1-C_{24}알킬, C_1-C_{24}알콕시, NO_2, Cl, Br, CN, $COOR_3$, SR_3 또는  에 의해 치환된 페닐, 라디칼  ,  또는  이거나,

R_1과 R_2는 함께 라디칼  이고,

n은 0 내지 6의 수이고,

R_3은 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이고,

R_4는 C_1-C_{18}알킬 또는 페닐이고,

R_5 및 R_6은 CN이거나, R_5는 NO_2이고 R_6은 페닐이고,

R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 C_1-C_{24}알킬, C_1-C_{24}알콕시, NO_2, Cl, Br, CN, $COOR_3$ 또는 SR_3이며,

M은 P, Sb 또는 As이다.

C_1-C_{24}알킬은 직쇄 또는 측쇄이고, 통상적으로 C_1-C_{12}알킬, C_1-C_8알킬, C_1-C_6알킬 또는 C_1-C_4알킬이다. 통상적인 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 2,4,4-트리메틸펜틸, 2-에틸헥실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 또는 이코실이다. C_1-C_{18}알킬 및 C_1-C_{12}알킬은 마찬가지로 직쇄 또는 측쇄이다. 의미는 상응하는 탄소원자수 이하의 상기 언급한 라디칼에 상응한다.

C_1-C_{24}알콕시는 직쇄 또는 측쇄 라디칼이고, 통상적으로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급-부틸옥시, 이소부틸옥시, 3급-부틸옥시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 2,4,4-트리메틸펜틸옥시, 2-에틸헥실옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 도데실옥시 또는 이코실옥시이고, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, n-부틸옥시, 2급-부틸옥시, 이소부틸옥시, 3급-부틸옥시, 옥틸옥시, 바람직하게는 메톡시 및 옥틸옥시이다.

치환된 페닐은 페닐 환에서 1 내지 5회, 예를 들면 1, 2 또는 3회, 특히 1 또는 2회, 바람직하게는 1회 치환된다. 치환된 페닐렌은 페닐 환에서 1 내지 4회, 예를 들면 1, 2 또는 3회, 특히 1 또는 2회, 바람직하게는 1회 치환된다.

C_1-C_{30}알킬렌 및 C_1-C_{14}알킬렌은 직쇄 또는 측쇄이다. 통상의 예는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, n-부틸렌, 2급-부틸렌, 이소부틸렌, 3급-부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 2,4,4-트리메틸펜틸렌, 2-에틸헥실렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 테트라데실렌, 펜타데실렌, 헥사데실렌, 헵타데실렌, 옥타데실렌, 노나데실렌 또는 이코실렌이다.

바람직한 화합물은 화학식 I의 화합물이다. R_1 및 R_2가 동일한 화합물이 특히 바람직하다.

기타 바람직한 화학식 I의 화합물은 또한 R_1 및 R_2가 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1-C_{24}알킬, C_1-C_{24}알콕시, NO_2, Cl, Br, CN, $COOR_3$ 또는 SR_3에 의해 치환된 페닐인 화합물이다.

마찬가지로, R_1 및 R_2가 C_1-C_{24}알킬 또는 C_1-C_{24}알콕시 치환된 페닐인 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

특히, 상기 언급한 화학식 I의 화합물은 M이 P인 화합물이다.

바람직한 광 개시제는 SbF_6 또는 PF_6 음이온, 바람직하게는 PF_6 음이온을 함유하는 광 개시제이다.

화학식 I 및 II의 화합물의 예시적 예는,

비스(4-헥실페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

비스(4-헥실페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

(4-헥실페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

(4-헥실페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

비스(4-옥틸페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

[4-(2-하이드록시테트라데실옥시)페닐]페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

[4-(2-하이드록시도데실옥시)페닐]페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

비스(4-옥틸페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

(4-옥틸페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

(4-옥틸페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

비스(4-데실페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

비스(4-데실페닐)요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

(4-데실페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

(4-데실페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

(2-하이드록시도데실옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

(2-하이드록시도데실옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

비스(4-헥실페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트;

(4-헥실페닐)페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트;

비스(4-옥틸페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트;

(4-옥틸페닐)페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트;

비스(4-데실페닐)요오도늄 테트라플루오로보레이트;

비스(4-(혼합 C_8-C_{14}알킬)페닐)요오도늄 헥사플루오로안티모네이트;

(4-데실페닐)페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트;

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트;

(2-하이드록시도데실옥시페닐)페닐요오도늄 테트라플루오로보레이트;

비페닐렌 요오도늄 테트라플루오로보레이트;

비페닐렌 요오도늄 헥사플루오로포스페이트;

비페닐렌 요오도늄 헥사플루오로안티모네이트이다.

화학식 I 및 II의 광 개시제 화합물의 제조방법은 당해 기술분야의 숙련가에게는 공지되어 있고 문헌에 기술되어 있다. 화학식 II의 화합물은 특히 EP-A 제0 562 897호에서 발견될 수 있다. 화학식 I의 화합물은, 예를 들면 미국 특허 제4,399,071호 및 제4,329,300호, 및 DE-A 제27 54 853호에 기술되어 있는 방법에 의해 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 광 개시제(b)는 편리하게는 조성물을 기준으로 0.05% 내지 15%, 바람직하게는 0.1% 내지 5%의 양으로 사용된다.

본 발명의 신규한 방법에서, 유기 및 무기 안료를 사용할 수 있다. 백색 색소, 바람직하게는 이산화티탄을 사용하는 것이 바람직하다. 이산화티탄의 금홍석 개질물이 특히 바람직하다.

목적하는 이들의 최종 용도에 따라, 안료는 조성물을 기준으로 5% 내지 60%, 예를 들면, 20% 내지 55%, 바람직하게는 40% 내지 50%의 양으로 본 발명의 신규한 방법에서 사용된다.

본 발명의 신규한 방법에서, 열 후처리는 일반적으로 100℃ 내지 250℃, 예를 들면, 150℃ 내지 220℃, 바람직하게는 170℃ 내지 210℃에서 수행된다.

놀랍게도, 조사 단계 후 중합성 조성물을 가열하면 제형이 표백된다. 이러한 사실은 선행 문헌에 기술되어 있지 않고, 선행 기술의 교시로부터 예견되지도 않았다.

따라서, 본 발명의 신규한 방법에 의해 황변을 거의 나타내지 않는 경화 제형이 제공된다. 이는 백색-착색 제형의 경우에 특히 중요하다. 물론 표백 효과는 또한 비착색 투명 시스템에서도 발생한다.

또한, 본 발명의 신규한 방법은 기판의 양면을 피복시키는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 기판의 한쪽 면을 상기 광경화성 조성물을 사용하여 피복시키고, 다른 한쪽 면을 열경화성 피복물을 사용하여 피복시키는 경우에 본 발명의 방법이 특히 유용하게 사용된다. 이 피복물을 열경화시키는 경우, 상기 언급한 표백 효과는 가열로 인해 UV-경화층에서 발생한다. 이러한 절차는 알루미늄 캔을 피복시키는 경우 특히 유용하다. 따라서, 당해 방법은 또한 기판의 한쪽 표면을,

하나 이상의 양이온 중합성 화합물(a),

광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 하나 이상의 요오도늄 염(b),

하나의 안료(c) 및

하나 이상의 감광제(d)를 포함하는 UV-경화성 피복물을 사용하여 피복시킨 다음, 파장이 200 내지 600nm인 광을 사용하여 조사한 후, 열경화성 피복물을 기판의 다른 한쪽 표면에 도포하고, 후속적으로 열경화시켜, 열경화와 동시에 방사선 경화된 피복물을 표백시킴을 포함하여, 기판의 양면을 피복하는 방법에 관한 것이다.

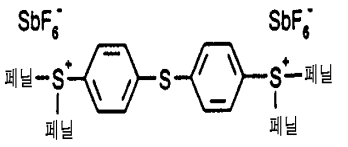
본 발명의 신규한 방법에서, 광 개시제(b)의 기능은 편리하게는 감광제의 첨가로 인해 강화된다.

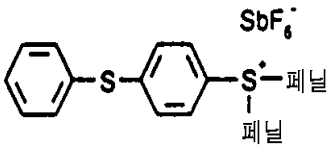
적합한 감광제는, 예를 들면 방향족 탄화수소 부류의 화합물, 통상적으로는 안트라센 및 이의 유도체, 크산톤 그룹의 화합물, 벤조페논 및 이의 유도체[예: 미흘러(Michler's) 케톤, 만니히(Mannich) 염기 또는 비스(p-N,N-디메틸아미노벤질리덴)아세톤]이다. 티오크산톤 및 이의 유도체로는 또한, 통상적으로 이소프로필티오크산톤 또는 염료, 예를 들면 아크리딘, 트리아릴메탄(예: 말라카이트 그린), 인돌린, 티아진(예: 메틸렌 블루), 옥사진, 페나진, 통상적으로 사프라닌 또는 로다민이 적합하다. 방향족 카보닐 화합물은, 예를 들면 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실쿠오마린 유도체가 특히 적합하고, 에오신, 로다민 및 에리트로신 염료 이외에 3-(아로일-메틸렌) 티아졸린이 또한 적합하다. 바람직한 감광제는 안트라센, 크산톤, 벤조페논 및 티오크산톤으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 감광제, 바람직하게는 이소프로필티오크산톤이다.

적합한 감광제의 통상의 예는,

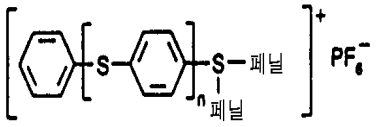
2,4-디에틸티오크산톤;

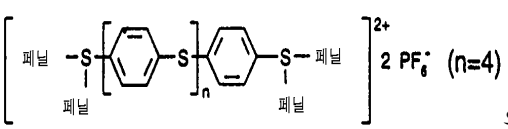
이소프로필티오크산톤;



과


의 혼합물;



과


의 혼합물이다.

감광제(d)는 편리하게는 0.1 내지 10중량%, 예를 들면, 0.3 내지 5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2중량%의 양으로 경화될 제형에 첨가된다.

성분(a), (b), (c) 및 (d) 이외에, 본 발명의 방법에서 추가의 첨가제를 가할 수 있다. 이러한 추가의 첨가제는 당해 기술분야에서의 통상적이고, 숙련인에게 일반적으로 공지된 양으로 조성물에 가한다. 이러한 첨가제의 통상의 예는 UV 흡수제와 같은 광 안정화제, 통상적으로는 하이드록시페닐벤즈트리아졸, 하이드록시페닐벤조페논, 옥살산 아미드 또는 하이드록시페닐-s-트리아진 유형의 안정화제이다. 이러한 화합물은 입체 장애 아민(HALS)의 존재 또는 부재하에 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

기타 통상의 첨가제는 -목적하는 최종 용도에 따라 좌우되나- 형광 표백제, 충전제, 염료, 습윤제 또는 유동 조절제이다.

본 방법은 광범위한 분야, 예를 들면 착색제(printing colours), 투명 피복 제형, 백색 에나멜로 나무 또는 금속과 같은 피복 재료를 피복시 또는 예를 들면 종이, 나무, 금속 또는 플라스틱을 페인트로 피복시 사용될 수 있다.

모든 종류의 기판, 예를 들면, 바람직하게는 필름 형태의, 나무, 직물, 종이, 세라믹, 유리, 플라스틱(예: 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로즈 아세테이트), 뿐만 아니라 보호층으로 피복될 금속(예: Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg 또는 Co) 및 GaAs, Si 또는 SiO_2은 본 발명의 신규한 방법에 의해 피복시킬 수 있다.

기판은 액체 제형, 용액 또는 현탁액을 도포함으로써 피복시킬 수 있다. 용매 및 농도는 주로 조성물의 종류 및 피복 방법에 따라 선택된다. 용매는 불활성이어야 하고, 즉 성분과 화학적으로 반응하지 않아야 하고, 피복후 건조시 제거될 수 있어야 한다. 적합한 용매는, 예를 들면 케톤, 에테르 및 에스테르, 예를 들면 메틸 에틸 케톤, 이소부틸 메틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, N-메틸-피롤리돈, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1,2-디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 에틸 3-에톡시-프로피오네이트이다. 조성물은 공지된 피복 방법, 예를 들면 스피닝법, 침지법, 나이프 피복법, 커텐 피복법, 부러쉬 피복법, 분무법, 특히 정전기적 분무법 및 역 로울 피복법으로 기판에 균일하게 도포한다.

도포된 양(층 두께) 및 사용된 기판의 유형(층 기판)은 목적하는 적용 분야에 따른다. 층 두께는 일반적으로 약 0.1㎛ 이상 30㎛ 이하, 예를 들면 4㎛ 내지 15㎛의 범위이다.

본 발명의 신규한 방법의 또 다른 적용 분야는 통상적으로 금속 쉬이트 및 관, 캔 또는 병 뚜껑을 페인팅하기 위한 금속 피복 분야이다. 이러한 경우, 적합한 기판은 특히, 알루미늄 또는 주석판과 같은 금속이다. 따라서, 본 발명은 알루미늄 캔을 기판으로서 사용하는 방법 및 당해 신규한 방법으로 피복된 알루미늄 캔에 관한 것이기도 하다.

본 발명의 신규한 방법에서, UV-조사는 일반적으로 200 내지 600nm 범위의 파장을 갖는 광을 사용하여 수행된다. 적합한 방사선은, 예를 들면 태양광 또는 인공 광원으로부터의 광을 포함한다. 사용될 광원은 다수의 매우 광범위한 유형을 포함한다. 적합한 광원은 일련의 반사구 램프(램프 카페트)뿐 아니라, 점 광원이다. 통상적인 예는, 탄소 아 램프, 크세논 아크 램프, 수은(중, 고 및 저압) 램프, 경우에 따라 금속 할라이드로 도핑된 것(금속 할라이드 램프), 마이크로웨이브-여기된 금속 증기 램프, 엑시머 램프, 슈퍼악티늄(superactinic) 네온 램프, 형광 램프, 아르곤 필라멘트 램프, 섬광 전구, 사진 투광 램프, 전자 빔 및 X-레이이다. 램프와 조사될 기판 사이의 거리는 목적으로 하는 사용 요건 및 램프의 유형 또는 램프 세기에 따라 변할 수 있는데, 예를 들어, 2㎝ 내지 150㎝이다. 레이저 광원, 예를 들면, 엑시머 레이저도 적합하다. 또한 가시광 범위의 레이저를 사용할 수도 있다.

하기 실시예는 본 발명을 더욱 자세히 예시한다. 명세서 및 청구의 범위뿐 아니라 실시예에서 다른 언급이 없는 한, 부 또는 %는 중량 기준이다.

실시예 1:

광경화성 제형은,

아랄디트 CY 179(지환족 디에폭사이드, 시바 스페셜티 케미칼즈 제품) 40.9부,

톤(Tone®) 0301(폴리카프로락톤트리올, 연쇄 이동제, UCC 제품) 5.0부,

디프로필렌 글리콜 2.0부,

R-TC2Ⓡ(이산화티탄, 금홍석 유형, Tioxide 제품) 35.0부로부터 제조된다.

본 제형에 (4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 1.5% 및 콴타큐어(Quantacure Ⓡ) ITX(이소프로필티오크산톤; 옥텔 케미칼즈 제품) 0.5%를 혼입시킨다. 조성물의 샘플을 24㎛ 나선형 도포기(spiral applicator)를 사용하여 두께가 300㎛인 알루미늄 판에 도포한다. 경화는 120 W/㎝ 퓨전 V 램프를 사용하여 조사함으로써 수행되고, 샘플은 벨트 상에서 10m/분의 속도로 램프 아래로 통과시킨다. 이러한 방식으로, 점성 없는 표면이 수득되는데, 즉 표면에 손가락을 살짝 댔을 때 지문이 남지 않는다. ASTM D 1925-70에 따른 샘플의 황색 지수(YI)는 2.4이다. 이어서 샘플을 180℃의 공기 순환 오븐에서 5분 동안 후경화시킨다. 황색 지수를 다시 측정하면 이 시점에서 -1.8인데, 이는 경화 표면의 현저한 표백을 나타내는 것이다.

실시예 2:

광경화성 제형은,

아랄디트 CY 179(지환족 디에폭사이드, 시바 스페셜티 케미칼즈 제품) 75.00부,

아랄디트 GY 250(비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 시바 스페셜티 케미칼즈 제품) 15.00부,

톤 0301(폴리카프롤락톤트리올, 연쇄 이동제, UCC 제품) 10.00부,

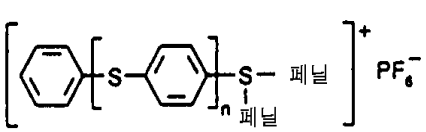
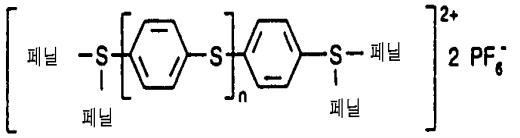
Byk Ⓡ 307(표면 평탄성 강화제 및 습윤제, Byk-Mallinckrodt 제품) 0.25부,

R-TC2Ⓡ(이산화티탄, 금홍석 유형, Tioxide 제품) 72.0부로부터 제조된다.

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로안티모네이트 1.5% 및 콴타큐어 ITX(이소프로필티오크산톤; 옥텔 케미칼즈 제품) 0.5%를 본 제형에 혼입시킨다. 조성물의 샘플을 12㎛ 나선형 도포기를 사용하여 두께가 300㎛인 알루미늄 판에 도포한다. 경화는 120 W/㎝ 퓨전 D 램프를 사용하여 조사함으로써 수행되고, 샘플은 벨트 상에서 25m/분의 속도로 램프 아래로 통과시킨다. 이러한 방식으로, 점성 없는 표면이 수득되는데, 즉 손가락을 살짝 댔을 때 지문이 남지 않는다. ASTM D 1925-70에 따른 샘플의 황색 지수(YI)는 3.0이다. 이어서 샘플을 180℃의 공기 순환 오븐에서 5분 동안 후경화시킨다. 황색 지수를 다시 측정하면 이 시점에서 -1.0인데, 이는 경화 표면의 현저한 표백을 나타내는 것이다.

실시예 3:

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 2.0% 및 시라큐어(Cyracure Ⓡ) UVI 6990*(프로필렌카보네이트중의 50% 트리아릴설포늄 헥사플루오로포스페이트 염의 혼합물; UCC 제품) 6.0%를 실시예 2의 제형에 혼입시킨다. 이의 샘플을 12㎛ 나선형 도포기를 사용하여 두께가 300㎛인 알루미늄 판에 도포한다. 경화는 120 W/㎝ 퓨전 V 램프를 사용하여 조사함으로써 수행되고, 샘플은 벨트 상에서 12.5m/분의 속도로 램프 아래로 통과시킨다. 이러한 방식으로, 점성 없는 표면이 수득되는데, 즉 표면에 손가락을 살짝 댔을 때 지문이 남지 않는다. ASTM D 1925-70에 따른 샘플의 황색 지수(YI)는 5.0이다. 이어서 샘플을 180℃의 공기 순환 오븐에서 5분 동안 후경화시킨다. 황색 지수를 다시 측정하면 이 시점에서 -2.0인데, 이는 경화 표면의 현저한 표백을 나타내는 것이다.

*는  (여기서, n 은 1 내지 4이다)과  의 혼합물이다.

실시예 4:

광경화성 제형은

아랄디트 GY 250(비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 시바 스페셜티 케미칼즈 제품) 60.00부,

페닐글리시딜 에테르 30.00부,

톤 0301(폴리카프롤락톤트리올, 연쇄 이동제, UCC 제품) 10.00부,

Byk Ⓡ 307(표면 평탄성 강화제 및 습윤제, Byk-Mallinckrodt 제품) 0.25부,

R-TC2Ⓡ(이산화티탄, 금홍석 유형, Tioxide 제품) 72.0부로부터 제조된다.

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 1.5% 및 콴타큐어 ITX(이소프로필티오크산톤; 옥텔 케미칼즈 제품) 0.5%를 본 제형에 혼입시킨다. 본 조성물의 샘플을 12㎛ 나선형 도포기를 사용하여 두께가 300㎛인 알루미늄 판에 피복시킨다. 경화는 120 W/㎝ 퓨전 V 램프를 사용하여 조사함으로써 수행되고, 샘플은 벨트 상에서 5m/분의 속도로 램프 아래로 통과시킨다. 이러한 방식으로, 점성 없는 표면이 수득되는데, 즉 표면에 손가락을 살짝 댔을 때 지문이 남지 않는다. ASTM D 1925-70에 따른 샘플의 황색 지수(YI)는 -0.3이다. 이어서 샘플을 180℃의 공기 순환 오븐에서 5분 동안 후경화시킨다. 황색 지수를 다시 측정하면 이 시점에서 -2.3인데, 이는 경화 표면의 현저한 표백을 나타내는 것이다.

실시예 5:

(4-옥틸옥시페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트를 (4-데실페닐)페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트 1.5%로 대체하는 것을 제외하고는, 실시예 4의 일반적인 방법을 반복한다. 제형의 열경화 전 황색 지수는 -0.3이고, 열경화 후의 황색 지수는 표백으로 인해 -2.5이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

알킬- 또는 아릴- 함유 양이온 또는 양성자를 사용하여 양이온적으로 중합시킬 수 있는 화합물(a),

광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 요오도늄 염 0.05 내지 15 중량% (b),

하나의 유기 또는 무기 안료 5 내지 60 중량% (c) 및

방향족 탄화수소, 방향족 카보닐 화합물 또는 염료 그룹으로부터 선택된 감광제 0.1 내지 10 중량% (d)를 (a), (b), (c) 및 (d)의 합계가 100%가 되도록 포함하는 경화성 조성물을 기판에 도포하고, 파장이 200 내지 600nm인 광을 조사하는데, 광에 노출시킨 후 조성물을 열처리하는 단계를 포함함으로써 제형을 표백시킴을 포함하는, 양이온 중합성 수지의 경화 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 광 개시제(b)가 화학식 Ⅰ 또는 Ⅱ의 화합물인 방법.

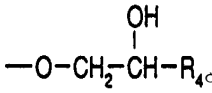
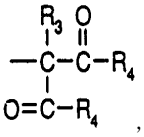
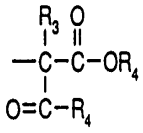
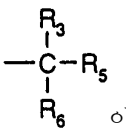
화학식 I

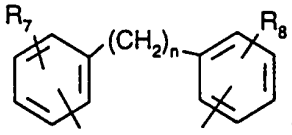
$[R_1\text{-I-}R_2]^+[MF_6]^-$

화학식 II

$[R_1\text{-I-}R_2]^+[BF_4]^-$

상기식에서,

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로, 치환되지 않거나 C_1-C_{24}알킬, C_1-C_{24}알콕시, NO_2, Cl, Br, CN, $COOR_3$, SR_3 또는  에 의해 치환된 페닐, 라디칼  ,  또는  이거나,

R_1과 R_2는 함께 라디칼  이고,

n은 0 내지 6의 수이고,

R_3은 수소 또는 C_1-C_{12}알킬이고,

R_4는 C_1-C_{18}알킬 또는 페닐이고,

R_5 및 R_6은 CN이거나, R_5는 NO_2이고 R_6은 페닐이고,

R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 C_1-C_{24}알킬, C_1-C_{24}알콕시, NO_2, Cl, Br, CN, $COOR_3$ 또는 SR_3이며,

M은 P, Sb 또는 As이다.

청구항 3.

제1항에 있어서, 감광제(d)가 안트라센, 크산톤, 벤조페논 및 티오크산톤으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 화합물인 방법.

청구항 4.

청구항 4은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 조성물 중의 성분(c)가 백색 안료를 포함하는 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

청구항 6은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 광 개시제(b)가 화학식 I의 화합물이고, 여기서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 C_1-C_{24}알킬- 또는 C_1-C_{24}알콕시-치환 페닐이고, M은 Sb 또는 P이고, 안료(c)가 백색 안료이며 감광제(d)가 티오크산톤 또는 트리아릴설포늄 염인 방법.

청구항 7.

청구항 7은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 후경화를 100℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 수행하는 방법.

청구항 8.

청구항 8은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항에 있어서, 성분(a)가 지환족 에폭사이드 또는, 비스페놀 A계 에폭사이드인 방법.

청구항 9.

알킬- 또는 아릴- 함유 양이온 또는 양성자를 사용하여 양이온적으로 중합시킬 수 있는 화합물(a),

광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 요오도늄 염 0.05 내지 15 중량% (b),

하나의 유기 또는 무기 안료 5 내지 60 중량% (c) 및

방향족 탄화수소, 방향족 카보닐 화합물 또는 염료 그룹으로부터 선택된 감광제 0.1 내지 10 중량% (d)를 (a), (b), (c) 및 (d)의 합계가 100%가 되도록 포함하는 UV-경화성 피복물을 사용하여 기판의 한쪽 표면을 피복시킨 다음, 파장이 200 내지 600nm인 광을 사용하여 조사한 후, 열경화성 피복물을 기판의 다른 한쪽 표면에 도포하고, 후속적으로 열경화시켜, 열경화와 동시에 방사선 경화된 피복물을 표백시킴을 포함하여, 기판의 양면을 피복하는 방법.

청구항 10.

청구항 10은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.

제1항 또는 제9항에 있어서, 기판이 알루미늄 캔인 방법.

청구항 11.
삭제

청구항 12.

알킬- 또는 아릴- 함유 양이온 또는 양성자를 사용하여 양이온적으로 중합시킬 수 있는 화합물(a),

광 개시제로서 SbF_6, PF_6 또는 BF_4 음이온을 함유하는 요오도늄 염 0.05 내지 15 중량% (b),

하나의 유기 또는 무기 안료 5 내지 60 중량% (c) 및

방향족 탄화수소, 방향족 카보닐 화합물 또는 염료 그룹으로부터 선택된 감광제 0.1 내지 10 중량% (d), 및

광 안정화제, 형광 표백제, 충전제, 염료, 습윤제 또는 유동 조절제로부터 선택된 추가의 첨가제를 (a), (b), (c), (d) 및 추가의 첨가제의 합계가 100%가 되도록 포함하는 경화성 조성물을 기판에 도포하고, 파장이 200 내지 600nm인 광을 조사하는데, 광에 노출시킨 후 조성물을 열처리하는 단계를 포함함으로써 제형을 표백시킴을 포함하는, 양이온 중합성 수지의 경화 방법.

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제