(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0016088
(43) 공개일자 2025년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C07D 251/70* (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
(52) CPC특허분류
*C07D 251/70* (2013.01)
*C09D 7/63* (2018.01)
(21) 출원번호 10-2024-7035079
(22) 출원일자(국제) 2023년05월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/023335
(87) 국제공개번호 WO 2023/230122
국제공개일자 2023년11월30일
(30) 우선권주장
22175292.6 2022년05월25일
유럽특허청(EPO)(EP)

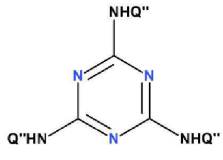
(71) 출원인
**알넥스 유에스에이 인크.**
미국 30009 조지아주 알파레타 웨스트사이드 파크웨이 9005
(72) 발명자
**마하잔 랄릿**
미국 30009 조지아주 알파레타 가드너 드라이브 31014
**프륄리히 거트**
미국 30009 조지아주 알파레타 우드랜드 레인 1116
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **트리아진 카르바메이트 가교제**

## (57) 요 약

하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물



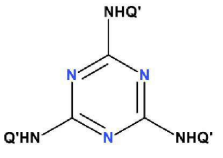
(II)

을 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

$HO-[X-]_iR^1$ (III)

과 반응시킴으로써 수득 가능한 가교제로서,

여기에서, 가교제는 하기 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물을 포함하는 가교제:



(I)

[식 중, Q' 는 식 $COO-[X-]_iR^1$ 의 라디칼이고,

각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하며,

각각의 X 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

각각의 $R^1$ 은 $C_1-C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다].

(72) 발명자
**플러드 로렌스**
미국 30189 조지아주 우드스탁 아이언힐 웨이 3017

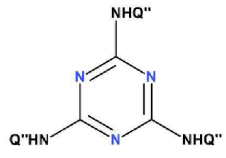
**개리어피 킴벌리**
미국 30040 조지아주 커밍 브룩미어 웨이 1525

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물



(II)

을 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

$HO-[X-]_iR^1$ (III)

[식 중, 각각의 Q" 는 식 $COOR^2$ 의 라디칼이고,

각각의 $R^2$ 는 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고,

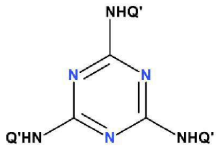
각각의 X 는 $CH_2$-$CH_2$-O, $CH_2$-$CH(CH_3)$-O, $CH(CH_3)$-$CH_2$-O-, $CH_2$-$C(CH_3)_2$-O-, $CH_2$-CHVin-O, CHVin-$CH_2$-O, $CH_2$-CHPh-O- 및 CHPh-$CH_2$-O 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

각각의 i 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고,

각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다]

과 반응시킴으로써 수득 가능한 가교제로서,

여기에서, 가교제는 하기 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물을 포함하는 가교제:



(I)

[식 중, Q' 는 식 $COO-[X-]_iR^1$ 의 라디칼이고,

각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하며,

각각의 X 는 $CH_2$-$CH_2$-O, $CH_2$-$CH(CH_3)$-O, $CH(CH_3)$-$CH_2$-O-, $CH_2$-$C(CH_3)_2$-O-, $CH_2$-CHVin-O, CHVin-$CH_2$-O, $CH_2$-CHPh-O- 및 CHPh-$CH_2$-O 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다].

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 혼합물의 화합물의 70 mol% 이상이 0 과 상이한 i 를 갖는 하나 이상의 Q' 라디칼을 가지는 가교제.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 각각의 i 가 혼합물 내의 Q' 의 59 내지 77 mol% 에 대해 1 과 50 사이의 정수

에서 독립적으로 선택되고, i 가 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일한 가교제.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, i 가 혼합물 내의 Q' 의 59 내지 77 mol% 에 대해 2 와 동일하고, i 가 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일한 가교제.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 X 가 $-CH_2-CH_2-O$ 및 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되는 가교제.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, $R^1$ 이 $C_1-C_4$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되는 가교제.

**청구항 7**

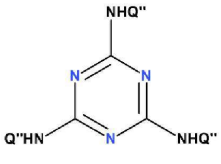
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 이상이 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가지는 가교제.

**청구항 8**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 포함하는 수성 조성물.

**청구항 9**

하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물



(II)

을 촉매의 부재하에서 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

$HO-[X-]_iR^1$ (III)

[식 중, Q'' 는 식 $COOR^2$ 의 라디칼이고,

각각의 $R^2$ 는 $C_1-C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고,

각각의 X 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

각각의 i 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고,

각각의 $R^1$ 은 $C_1-C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다]

과 반응시키는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 가교제의 형성 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 가교제를 자체적으로 반응시키는 것을 포함하는 코팅의 형성 방법으로서, 단, 상기 반응은 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt% 의, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물의 존재하에서 수행되는

방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는 추가의 화합물이 하기의 관능기: 알데히드, 히드록실, 에폭시드, 카르복실 및 무수물 중 하나 이상을 가지는 방법.

**청구항 12**

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 반응 단계가 가교제를 120 ℃ 이상의 온도에 적용하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 13**

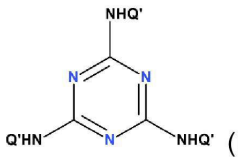
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 가교된 가교제를 포함하는 코팅으로서, 단, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물이 일반식 (I) 의 화합물과 축합되지 않거나, 또는 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt% 의, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물이 일반식 (I) 의 화합물과 축합되는 코팅.

**청구항 14**

가교제 및 추가의 화합물을 100 내지 150 ℃ 의 온도에서 가열하는 단계를 포함하는, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 가교제와 추가의 화합물의 공-가교 방법.

**청구항 15**

Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 a), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 b), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 c), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 d), 및 Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 e) 로 이루어진 목록에서 선택되는 하기 일반식 (I) 의 화합물:



(I) .

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 특히 코팅을 형성하는 코팅 조성물에서 사용하기 위한, 및 보다 특히 수성 제제에서 사용하기 위한 트리아진 카르바메이트 가교제에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 트리스(알콕시카르보닐아미노) 트리아진은 상업적으로 입수 가능한 가교제이다. 이들은 전형적으로 화학 구조 내에 다양한 알킬 카르바메이트 관능기의 조합을 포함한다. 이들은 전형적으로 수용성이 아니기 때문에, n-부탄올과 같은 유기 용매에 공급된다. 그러므로, 이들을 수성 코팅 제제에서 사용하는 것은 어렵다. 이러한 화합물의 흥미로운 특징은 이들이 경화시에 포름알데히드를 함유하지 않거나 방출하지 않는다는 것이다. 그러므로, 이들의 인체 독성은 더욱 낮다. 이들은 또한 특히 자체 가교 반응에 적합하지 않으며, 즉, 이들은 다른 반응성 화합물의 부재하에서 필름을 형성하지 않는다. 히드록시- 및 에폭시-함유 중합체와 같은 반응성 화합물을 가교시키는데 사용되는 경우, 이들은 경도와 유연성의 바람직한 균형을 나타내는, 내구성이 뛰어나고 내산성이 뛰어난 필름을 제공한다. 이러한 필름은 전형적으로 자동차 탑코트, 외부 캔 바니시 및 코

일 코팅에서 용도가 발견된다. 트리스(알콕시카르보닐아미노) 트리아진은 코팅 또는 잉크 제제에서 유일한 가교제로서 사용될 수 있거나, 또는 특성의 균형을 수득하기 위해서 아미노 수지 또는 이소시아네이트와 같은 다른 가교제와 조합하여 낮은 수준으로 사용될 수 있다.

[0003] 트리스(알콕시카르보닐아미노) 트리아진 외에도, 카르바메이트 관능기를 제공하는 몇가지 다른 이용 가능한 비-포름알데히드 가교제가 이용 가능하다. 이러한 대안의 예는 이소시아네이트 및 블록화된 이소시아네이트이다. 이들은 우수한 특성을 제공할 수 있지만, 위험한 블로킹제와 유리 이소시아네이트를 생성할 수 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0004] 그러므로, 본 발명의 목적은 상기 단점 중 적어도 일부를 극복하는 카르바메이트 가교제를 제공하는 것이다.

[0005] 보다 구체적으로, 본 발명의 목적은 높은 가교 밀도를 가능하게 하며, 낮은 환경 또는 독성 문제와 관련된 안정한 수-상용성 카르바메이트 가교제를 제공하는 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0006] 제 1 양태의 가교제, 제 2 양태의 혼합물 및 제 3 양태의 화합물은 하기의 이점 중 하나 이상을 가질 수 있다:

[0007] ● 이들은 자체 가교 가능할 수 있다. 이것은 이들이 자체적으로 반응하여 가교된 생성물 (전형적으로 필름) 을 형성할 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로, 가교제, 혼합물 또는 화합물 자체 이외의 추가의 반응성 화합물은 가교된 생성물을 수득하는데 필요하지 않다. 따라서, 필름은 전형적으로 단지 소량의 추가의 반응성 화합물의 존재하에서, 또는 심지어 이의 부재하에서 수득될 수 있다.

[0008] ● 이들은 포름알데히드를 함유하지 않을 수 있다. 이것은 이들이 포름알데히드를 함유할 필요가 없으며, 이들이 전형적으로 포름알데히드를 함유하지 않는다는 것을 의미한다. 또한, 이들은 경화시에 포름알데히드를 방출하지 않는다. 그러므로, 이들의 인체 독성은 낮다.

[0009] ● 이들은 물 중에서 분산 가능한 경향이 있기 때문에, 낮은 VOC (휘발성 유기 화합물) 제제를 형성하는데 특히 충분히 적합하다.

[0010] ● 이들은 높은 가교 밀도를 갖는 코팅을 형성할 수 있다.

[0011] ● 이들은 수성 아크릴, 폴리에스테르 및 에폭시 결합제와 상용 가능할 수 있다.

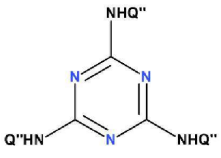
[0012] 제 4 양태의 수성 분산액은 하기의 이점 중 하나 이상을 가질 수 있다:

[0013] ● 이것은 안정할 수 있다.

[0014] ● 이것은 VOC 가 매우 낮을 수 있다.

[0015] ● 이것은 금속, 유리 및 종이를 포함한 다수의 기판 상에 우수한 내용매성을 갖는 코팅을 형성할 수 있다.

[0016] 제 1 양태에 있어서, 본 발명은 하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물

[0017] 

(II)

[0018] 을 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

[0019] $HO-[X-]_iR^1$ (III)

[0020] [식 중, 각각의 Q" 는 식 $COOR^2$ 의 라디칼이고,

[0021] 각각의 $R^2$ 는 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고,

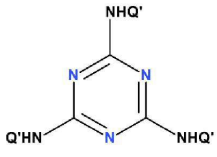
[0022] 각각의 X 는 $CH_2$-$CH_2$-O, $CH_2$-CH($CH_3$)-O, CH($CH_3$)-$CH_2$-O-, $CH_2$-C($CH_3$)$_2$-O-, $CH_2$-CHVin-O, CHVin-$CH_2$-O, $CH_2$-CHPh-O- 및 CHPh-$CH_2$-O 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

[0023] 각각의 i 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고,

[0024] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다]

[0025] 과 반응시킴으로써 수득 가능한 가교제에 관한 것이며,

[0026] 여기에서, 가교제는 하기 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물을 포함한다:

[0027] 

(I)

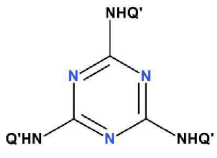
[0028] [식 중, Q' 는 식 COO-[X-]$_i$$R^1$ 의 라디칼이고,

[0029] 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하며,

[0030] 각각의 X 는 $CH_2$-$CH_2$-O, $CH_2$-CH($CH_3$)-O, CH($CH_3$)-$CH_2$-O-, $CH_2$-C($CH_3$)$_2$-O-, $CH_2$-CHVin-O, CHVin-$CH_2$-O, $CH_2$-CHPh-O- 및 CHPh-$CH_2$-O 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

[0031] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다].

[0032] 제 2 양태에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물에 관한 것이다:

[0033] 

(I)

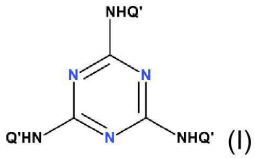
[0034] [식 중, Q' 는 식 COO-[X-]$_i$$R^1$ 의 라디칼이고,

[0035] 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하며,

[0036] 각각의 X 는 $CH_2$-$CH_2$-O, $CH_2$-CH($CH_3$)-O, CH($CH_3$)-$CH_2$-O-, $CH_2$-C($CH_3$)$_2$-O-, $CH_2$-CHVin-O, CHVin-$CH_2$-O, $CH_2$-CHPh-O- 및 CHPh-$CH_2$-O 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

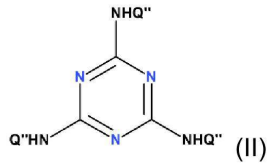
[0037] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다].

[0038] 제 3 양태에 있어서, 본 발명은 Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 COO-[$CH_2$-$CH_2$-O-]$_2$$CH_3$ 의 라디칼인 화합물 a), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 COO-[$CH_2$-$CH_2$-O-]$_2$$CH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 b), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 COO-[$CH_2$-CH($CH_3$)-O-]$_2$$CH_3$ 의 라디칼인 화합물 c), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 d), 및 Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 COO-[$CH_2$-$CH_2$-O-]$_2$$CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 e) 로 이루어진 목록에서 선택되는 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다.

[0039] 

[0040] 제 4 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물 중 하나를 포함하는 수성 (코팅) 조성물에 관한 것이다.

[0041] 제 5 양태에 있어서, 본 발명은 하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물

[0042] 

[0043] 을 촉매의 부재하에서 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

[0044] $HO-[X-]_iR^1$ (III)

[0045] [식 중, Q" 는 식 $COOR^2$ 의 라디칼이고,

[0046] 각각의 $R^2$ 는 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고,

[0047] 각각의 X 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

[0048] 각각의 i 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고,

[0049] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다]

[0050] 과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 양태에 따른 가교제, 제 2 양태에 따른 혼합물 또는 제 3 양태에 따른 화합물의 형성 방법에 관한 것이다.

[0051] 제 6 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물을 자체적으로 반응시키는 것을 포함하는 코팅의 형성 방법에 관한 것으로서, 단, 반응은 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt% 의, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물의 존재하에서 수행된다.

[0052] 제 7 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 화합물을 포함하는 코팅에 관한 것으로서, 단, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물은 일반식 (I) 의 화합물과 축합되지 않거나, 또는 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt% 의, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물은 일반식 (I) 의 화합물과 축합된다.

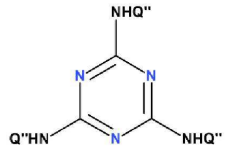
[0053] 제 8 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물과 추가의 화합물의 공-가교 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 혼합물 및 추가의 화합물을 100 내지 150 ℃ 의 온도에서 가열하는 단계를 포함한다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0054] 본원에서 사용되고 달리 규정되지 않는 한, 용어 "수성 조성물" 은 수성 용액, 수성 분산액 및 수성 에멀젼을 지칭하는 것을 의미한다. 기술 분야에서 전형적으로 알려진 바와 같이, 용어 "수성 용액" 은 화합물 및 전형적으로 올리고머 및/또는 중합체 입자가 연속적인 상에서 수성 매질과 혼합됨을 지칭하는 것을 의미한다. 용어 "수성 분산액" 은 화합물이 수성 매질에 불용성 입자로서 분산된 혼합물을 지칭하는 것을 의미한다.

용어 "수성 에멀젼" 은 화합물이 수성 매질 전체에 액체 방울로서 현탁된 혼합물을 지칭하는 것을 의미한다.

[0055] 제 1 양태에 있어서, 본 발명은 하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물




(II)

[0056]

[0057] 을 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

[0058] $HO-[X-]_iR^1$ (III)

[0059] [식 중, 각각의 Q'' 는 식 $COOR^2$ 의 라디칼이고,

[0060] 각각의 $R^2$ 는 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고,

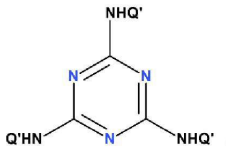
[0061] 각각의 X 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

[0062] 각각의 i 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고,

[0063] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다]

[0064] 과 반응시킴으로써 수득 가능한 가교제에 관한 것이며,

[0065] 여기에서, 가교제는 하기 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물을 포함한다:




(I)

[0066]

[0067] [식 중, Q' 는 식 $COO-[X-]_iR^1$ 의 라디칼이고,

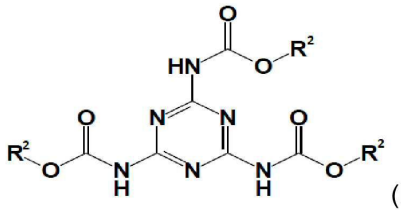
[0068] 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하며,

[0069] 각각의 X 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

[0070] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다].

[0071] 본 발명에 따른 가교제는 식 $[X-]_iR^1$ 의 라디칼을 식 (II) 의 히드로카르빌 사슬 $R^2$ 로 대체하여 식 (I) 을 생성하는 트랜스-카르바모일화 반응에 의해 수득 가능하다. 본원에서 사용하기 위한 화합물 (II) 는 순수한 화합물 또는 일반식 (II) 에 속하는 화합물의 혼합물일 수 있다. 일반식 (II) 의 화합물은 일반식 (II) 에 속하는 화합물의 혼합물로서 가장 용이하게 입수 가능하며, 이러한 화합물의 혼합물은 본 발명에 따른 가교제, 혼합물 또는 화합물을 제조하기 위한 허용 가능한 출발 물질이다.

[0072] 식 (II) 는 또한 다음과 같이 확장된 형태로 표현될 수 있다:

[0073] 
(II)

[0074] 일반식 (II) 의 화합물은 트리스(알콕시카르보닐아미노)트리아진 (때때로, TACT 라고도 함) 이라고 불린다.

[0075] $R^2$ 는 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서, 바람직하게는 $C_1$-$C_{15}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서, 보다 바람직하게는 $C_1$-$C_{12}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서, 더욱 바람직하게는 $C_1$-$C_8$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서, 더욱 바람직하게는 $C_1$-$C_6$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서, 더욱 바람직하게는 $C_1$-$C_4$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서, 더욱 바람직하게는 $C_1$ 및 $C_4$ (예를 들어, n-부틸) 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다.

$R^2$ 는 선형 히드로카르빌 사슬이 바람직하다. $R^2$ 가 비교적 짧은 히드로카르빌 사슬인 화합물 (II) 로부터 수득된 제 1 양태에 따른 가교제의 이점은, 이들이 $R^2$ 가 비교적 긴 히드로카르빌 사슬인 화합물 (II) 로부터 수득된 제 1 양태에 따른 가교제보다 더 물과 상용성일 것으로 예상된다는 것이다. 그럼에도 불구하고, 더 긴 $R^2$ 사슬의 경우에도, 출발 물질에 비해 물과의 상용성이 향상될 것이다.

[0076] 하나 이상의 일반식 (II) 의 화합물의 예는 모든 기 $R^2$ 가 메틸인 화합물, 모든 기 $R^2$ 가 n-부틸인 화합물, 및 일부 기 $R^2$ 가 메틸이고, 다른 기 $R^2$ 가 n-부틸인 화합물을 포함하는 일반식 (II) 의 화합물의 혼합물이다. 이러한 혼합물의 특정한 예는 allnex USA, Inc. 에서 상업적으로 입수 가능한 CYMEL® NF 2000 이다.

[0077] 화합물 (I) 에 존재하는 라디칼 $[X-]_iR^1$ 의 정확한 특성은 이의 유리한 특성을 유지하면서, 정의된 범위 내에서 다양할 수 있다는 것이 관찰되었다. 그러므로, 화합물 (I) 의 제조를 위해 2 개 이상의 상이한 화합물 (III) 을 사용하는 것이 허용된다. 그러나, 단일 화합물 (I) 을 사용하는 것이 더 간단하다.

[0078] 다양한 가능한 X 는 친수성 특성 및 길이를 공유한다.

[0079] 구현예에 있어서, 각각의 X 는 $-CH_2-CH_2-O$ 및 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0080] 혼합물의 경우에서 X 의 특성 및 이의 비율은 전형적으로 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물 및 가교제 (I) 에 포함된 화합물의 혼합물에 대해 동일하다.

[0081] 혼합물의 경우에서 i 및 이의 비율은 전형적으로 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물 및 가교제에 포함된 화합물 (I) 의 혼합물에 대해 동일하며, i 가 0 과 상이한 경우는 예외이다.

[0082] 구현예에 있어서, 0 과 상이한 각각의 i 는 1 과 50 사이, 바람직하게는 1 과 30 사이, 보다 바람직하게는 1 과 15 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 10 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 5 사이, 더욱 바람직하게는 2 와 3 사이의 정수에서 독립적으로 선택될 수 있으며, 가장 바람직하게는 0 과 상이한 각각의 i 는 2 이다.

[0083] 혼합물의 경우에서 $R^1$ 의 특성 및 이의 비율은 전형적으로 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물 및 가교제에 포함된 화합물 (I) 의 혼합물에 대해 동일하며, i 가 0 과 상이한 경우는 예외이다.

[0084] 혼합물의 경우에서 $R^1$ 의 특성 및 이의 비율은 전형적으로 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물 및 가교제에 포함된 화합물 (II) 의 혼합물에 대한 $R^2$ 의 특성 및 이의 비율과 동일하며, i 가 0 과 동일한 경우는 예외이다.

[0085] $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다. 구현예에 있어서, $R^1$ 은 시클릭 부분, 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬을 포함하거나 포함하지 않는 알킬, 선형 또는 분지형일 수 있다. 선형 알킬이 바람직하다.

[0086] 구현예에 있어서, $R^1$ 은 $C_1$-$C_{20}$ 히드로카르빌, 바람직하게는 $C_1$-$C_{10}$ 히드로카르빌, 보다 바람직하게는 $C_1$-$C_6$ 히드로카르빌, 및 가장 바람직하게는 $C_1$-$C_4$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택될 수 있다. 물과의 상용성이 보다 양호한 점을 고려할 때, 더 짧은 히드로카르빌이 바람직하다.

[0087] 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물의 예는 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-부톡시에톡시)에탄올, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 2-부톡시에탄올이다.

[0088] 전형적으로, 본 발명의 가교제는 포름알데히드를 포함하지 않는다.

[0089] 전형적으로, 가교제에 포함된 화합물의 혼합물은 또한 포름알데히드를 포함하지 않는다.

[0090] 제 1 양태에 따른 가교제 및 이것에 포함된 화합물의 혼합물은 하나 이상의 일반식 (II) 의 화합물을 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물과 반응시킴으로써 수득 가능한 화합물을 포함하지만, 또한 반응의 종료시에 반응 매질에 잔류할 수 있는 미반응 출발 물질 (예를 들어, 각각의 Q' 가 0 과 동일한 i 를 갖는 일반식 (I) 의 화합물) 을 포함할 수 있다. 구현예에 있어서, 가교제의 화합물의 70 mol% 이상, 바람직하게는 80 mol% 이상, 보다 바람직하게는 90 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 95 mol% 이상, 및 보다 바람직하게는 실질적으로 전부는 일반식 (I) 에 따를 수 있다. 가교제는 액체 매질 중에 있을 수 있으며, 즉, 용매와 접촉할 수 있다. 예를 들어, 이것은 용매 중에 현탁, 분산 또는 용해될 수 있다. 용매는 바람직하게는 물을 포함하며, 이 경우 가교제는 수성 분산액에 포함된다. 이것은 제 4 양태의 요지이다.

[0091] 구현예에 있어서, 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물의 화합물의 70 mol% 이상, 바람직하게는 80 mol% 이상, 보다 바람직하게는 90 mol% 이상, 보다 바람직하게는 95 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 99 mol% 이상, 및 가장 바람직하게는 실질적으로 전부는 0 과 상이한 i 를 갖는 하나 이상의 Q' 라디칼을 가질 수 있다. 다시 말해서, 이들 구현예에 있어서, 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물의 화합물의 최대 30 mol%, 바람직하게는 최대 20 mol%, 보다 바람직하게는 최대 10 mol%, 보다 바람직하게는 최대 5 mol%, 더욱 바람직하게는 최대 1 mol% 는 0 과 동일한 이들의 모든 Q' 라디칼을 가지며, 가장 바람직하게는 이러한 화합물은 이러한 라디칼을 실질적으로 갖지 않는다. 0 과 동일한 모든 이들의 Q' 라디칼을 갖는 이들 일반식 (I) 의 화합물은 전형적으로 일반식 (II) 의 미반응 화합물이다.

[0092] 구현예에 있어서, 각각의 X 는 $-CH_2-CH_2-O$ 및 $-CH_2-CH(CH_3)-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택될 수 있다.

[0093] 구현예에 있어서, 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이, 바람직하게는 1 과 30 사이, 보다 바람직하게는 1 과 15 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 10 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 5 사이, 더욱 바람직하게는 2 와 3 사이의 정수에서 독립적으로 선택될 수 있으며, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하다.

[0094] 바람직한 구현예에 있어서, 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 50 내지 80 mol% 에 대해 1 과 50 사이, 바람직하게는 1 과 30 사이, 보다 바람직하게는 1 과 15 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 10 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 5 사이, 더욱 바람직하게는 2 와 3 사이의 정수에서 독립적으로 선택될 수 있으며, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하다.

[0095] 보다 바람직한 구현예에 있어서, 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 57 내지 77 mol% 에 대해 1 과 50 사이, 바람직하게는 1 과 30 사이, 보다 바람직하게는 1 과 15 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 10 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 5 사이, 더욱 바람직하게는 2 와 3 사이의 정수에서 독립적으로 선택될 수 있으며, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하다.

[0096] 더욱 바람직한 구현예에 있어서, 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 59 내지 77 mol% 에 대해 1 과 50 사이, 바람직하게는 1 과 30 사이, 보다 바람직하게는 1 과 15 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 10 사이, 더욱 바람직하게는 1 과 5 사이, 더욱 바람직하게는 2 와 3 사이의 정수에서 독립적으로 선택될 수 있으며, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하다.

[0097] 더욱 바람직한 구현예에 있어서, i 는 혼합물 내의 Q' 의 59 내지 77 mol% 에 대해 1 또는 2 와 동일할 수 있으며, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하다.

[0098] 가장 바람직한 구현예에 있어서, i 는 혼합물 내의 Q' 의 59 내지 77 mol% 에 대해 2 와 동일할 수 있으며, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하다.

[0099] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 이상, 바람직하게는 10 mol% 이상, 보다 바람직하게는 15 mol% 이상, 더욱 바람직하게는 20 mol% 이상은 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 0 과 상이한, 예를 들어 1 과 50 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

[0100] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 0 과 상이한, 예를 들어 1 과 50 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

[0101] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 1 과 30 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

[0102] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 1 과 15 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

[0103] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 1 과 10 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

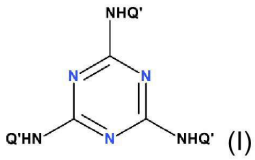
[0104] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 1 과 5 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

[0105] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 2 와 3 사이의 정수에서 선택되는 i 를 가진다.

[0106] 구현예에 있어서, 혼합물 중의 식 (I) 의 화합물의 5 mol% 내지 40 mol%, 바람직하게는 10 내지 32 mol%, 보다 바람직하게는 16 내지 26 mol%, 더욱 바람직하게는 19 내지 23 mol%, 및 가장 바람직하게는 20 내지 22 mol% 는 이의 3 개의 Q' 기 모두에 대해 2 와 동일한 i 를 가진다.

[0107] 제 1 양태의 임의의 특징은 제 5 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0108] 제 2 양태에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물의 혼합물에 관한 것이다:

[0109] 

(I)

[0110] [식 중, Q' 는 식 $COO-[X-]_iR^1$ 의 라디칼이고,

[0111] 각각의 i 는 혼합물 내의 Q' 의 35 mol% 이상에 대해 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, i 는 혼합물 내의 나머지 Q' 에 대해 0 과 동일하며,

[0112] 각각의 X 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

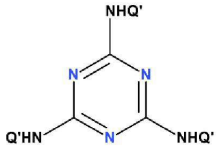
[0113] 각각의 $R^1$ 은 $C_1-C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다].

[0114] 구현예에 있어서, 제 2 양태의 혼합물의 조성은 제 1 양태의 가교제의 조성과 동일할 수 있다.

[0115] 제 2 양태의 임의의 특징은 제 1 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0116] 제 3 양태에 있어서, 본 발명은 Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 a), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는

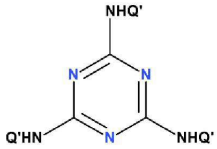
식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 b), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 c), Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 d), 및 Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$ 의 라디칼인 화합물 e) 로 이루어진 목록에서 선택되는 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다.

[0117] 

(I)

[0118] 이들 화합물은 일부 구현예에 있어서, 제 1 양태의 가교제 또는 제 2 양태의 혼합물에 존재하는 개별 화합물의 예이다.

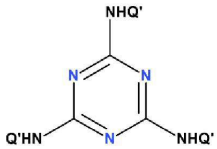
[0119] 제 1 의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:

[0120] 

(I)

[0121] [식 중, Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_3$ 의 라디칼이다].

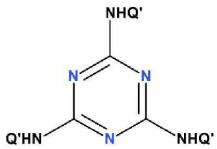
[0122] 제 2 의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:

[0123] 

(I)

[0124] [식 중, Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이다].

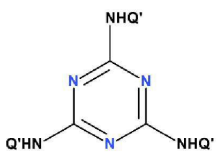
[0125] 제 3 의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:

[0126] 

(I)

[0127] [식 중, Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH(CH_3)-O-]_2CH_3$ 의 라디칼이다].

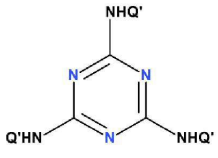
[0128] 제 4 의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:

[0129] 

(I)

[0130] [식 중, Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COOCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이다].

[0131] 제 5 의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명은 하기 일반식 (I) 의 화합물에 관한 것이다:

[0132] 

(I)

[0133] [식 중, Q' 기 중 하나는 식 $COOCH_2CH_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이고, Q' 기 중 2 개는 식 $COO-[CH_2-CH_2-O-]_2CH_2CH_3$ 의 라디칼이다].

[0134] 제 4 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물을 포함하는 수성 (코팅) 조성물에 관한 것이다.

[0135] 구현예에 있어서, 수성 조성물은 5 내지 50 wt% 의 물, 바람직하게는 10 내지 25 wt% 의 물을 포함할 수 있다.

[0136] 바람직하게는, 수성 조성물은 임의의 유기 용매를 포함하지 않는다. 구현예에 있어서, 수성 조성물은 0 내지 10 wt%, 바람직하게는 0 내지 4 wt% 의 수-혼화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 이들 낮은 양의 유기 용매는 수성 조성물을 낮은 VOC 수성 조성물로서 여전히 적격하게 한다.

[0137] 바람직하게는, 물의 양과 수-혼화성 유기 용매의 양의 합은 50 wt% 를 초과하지 않는다.

[0138] 구현예에 있어서, 수성 조성물은 5 내지 50 wt% 의 물 및 0 내지 50 wt%, 바람직하게는 0 내지 10 wt%, 보다 바람직하게는 0 내지 4 wt% 의 수-혼화성 유기 용매를 포함할 수 있으며, 여기에서 물의 양과 수-혼화성 유기 용매의 양의 합은 50 wt% 를 초과하지 않는다.

[0139] 바람직하게는, 수성 조성물은 10 내지 25 wt% 의 물 및 0 내지 10 wt%, 바람직하게는 0 내지 4 wt% 의 수-혼화성 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0140] 존재하는 경우, 임의의 수-혼화성 유기 용매가 적합하다. 바람직하게는, 유기 용매는 하기 식을 갖는 화합물을 포함할 수 있다:

[0141] $X=HO-[-X'-]_j-R^3$

[0142] [식 중, $R^3$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 $R^1$ 과 동일하며,

[0143] X' 는 $CH_2-CH_2-O$, $CH_2-CH(CH_3)-O$, $CH(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $CH_2-CHVin-O$, $CHVin-CH_2-O$, $CH_2-CHPh-O-$ 및 $CHPh-CH_2-O$ 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고, 바람직하게는 X 와 동일하며,

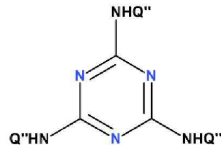
[0144] j 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고, 바람직하게는 i 와 동일하다].

[0145] 구현예에 있어서, 수성 분산액은 50 내지 95 wt% 의 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물을 포함할 수 있다.

[0146] 구현예에 있어서, a) 물, b) 임의적인 수-혼화성 유기 용매, 및 c) 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물의 합은 물 분산액의 90 wt% 이상, 바람직하게는 95 wt% 이상, 보다 바람직하게는 99 wt% 이상, 가장 바람직하게는 실질적으로 전부에 이른다.

[0147] 제 4 양태의 임의의 특징은 제 1 양태, 제 2 양태 또는 제 3 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0148] 제 5 양태에 있어서, 본 발명은 하나 이상의 하기 일반식 (II) 의 화합물

[0149] 

(II)

[0150] 을 촉매의 부재하에서 하나 이상의 하기 일반식 (III) 의 화합물

[0151] $HO-[X-]_iR^1$ (III)

[0152] [식 중, Q" 는 식 $COOR^2$ 의 라디칼이고,

[0153] 각각의 $R^2$ 는 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고,

[0154] 각각의 X 는 $CH_2$-$CH_2$-O, $CH_2$-CH($CH_3$)-O, CH($CH_3$)-$CH_2$-O-, $CH_2$-C($CH_3$)$_2$-O-, $CH_2$-CHVin-O, CHVin-$CH_2$-O, $CH_2$-CHPh-O- 및 CHPh-$CH_2$-O 로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 여기에서 Ph 는 페닐이며, Vin 은 비닐이고,

[0155] 각각의 i 는 1 과 50 사이의 정수에서 독립적으로 선택되고,

[0156] 각각의 $R^1$ 은 $C_1$-$C_{30}$ 히드로카르빌로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된다]

[0157] 과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 양태에 따른 가교제, 제 2 양태에 따른 혼합물 또는 제 3 양태에 따른 화합물의 형성 방법에 관한 것이다.

[0158] 하나 이상의 일반식 (II) 의 화합물이 유기 용매에 용해된 상태로 수득되는 경우 (예를 들어, 구입되는 경우), 이러한 용매의 90 wt% 이상, 바람직하게는 95 wt% 이상은 유리하게는 당업자에게 충분히 공지된 기술에 따라서 하나 이상의 일반식 (III) 의 화합물을 첨가하기 전에 제거될 수 있다.

[0159] 이러한 예비적인 용매 제거 단계의 실시는 (III) 이 140 ℃ 이하의 비점을 갖는 경우에 특히 유리하다.

[0160] 구현예에 있어서, 일반식 (II) 의 화합물 대 일반식 (III) 의 화합물의 몰비는 1:4.5 내지 1:1.5 일 수 있다. 바람직하게는, 이러한 비는 1:4 내지 1:2 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 이러한 비는 1:3.5 내지 1:2.5 일 수 있다. 가장 바람직하게는, 이러한 비는 1:3 이다. 이러한 비는 이들이 가장 양호한 자체 가교 성능을 제공하며, 공-가교 후에 일반적으로 매우 양호한 내수성 및 내용매성 특성을 제공하기 때문에 유리하다.

[0161] (II) 와 (III) 사이의 반응은 바람직하게는 당업자에게 충분히 공지된 기술에 따라서 불활성 분위기 하에서, 예를 들어 질소 중에서 수행된다. 반응 온도는 전형적으로 60 내지 180 ℃ 의 범위에 포함되는 반면, 반응 압력은 전형적으로 50 내지 500 mbar 의 범위에 포함된다.

[0162] 제 5 양태에 따른 방법에는 촉매가 필요하지 않다. 본 발명자들은 놀랍게도 촉매를 사용하지 않을 때, 더욱 양호한 결과가 수득된다는 것을 인지하였다.

[0163] 반응의 종료시에, 수성 조성물, 특히 수성 분산액을 형성하기 위해서 물을 첨가할 수 있다. 물은 바람직하게는 점진적으로 첨가한다. 물은 바람직하게는 수성 조성물 중의 고체 함량이 75 내지 95 wt% 에 도달할 때까지 첨가한다.

[0164] 물 외에도, 40 내지 94 wt% 범위의 최종 고체 함량에 도달하기 위해서 수-혼화성 유기 용매를 첨가하는 것이 또한 가능하다. 적합한 수-혼화성 유기 용매의 예는 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르이다. 이러한 용매의 첨가는 분산액의 점도를 감소시키는데 도움이 될 수 있다.

[0165] 제 5 양태의 임의의 특징은 제 1 양태, 제 2 양태 또는 제 3 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0166] 제 6 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물을 자체적으로 반응시키는 것을 포함하는 코팅의 형성 방법에 관한 것으로서, 단, 반응은 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt%, 최대 25 wt%, 최대 20 wt%, 최대 15 wt%, 최대 10 wt%, 최대 5 wt%, 최대 3 wt%, 또는 심지어 최대 1 wt% 의, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물의 존재하에서 수행된다. 이것은 100 g 의 일반식 (I) 의 화합물이 반응 매질에 존재하는 경우, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 화합물 30 g 이하, 25 g 이하, 20 g 이하, 15 g 이하, 10 g 이하, 5 g 이하, 또는 심지어 1 g 이하가 반응 매질에 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

[0167] 전형적으로, 제 6 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물을 자체적으로 반응시키는 것을 포함하는 코팅의 형성 방법에 관한 것으로서, 단, 반응은 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt%, 최대 25 wt%,

최대 20 wt%, 최대 15 wt%, 최대 10 wt%, 최대 5 wt%, 최대 3 wt%, 또는 심지어 최대 1 wt% 의, 일반식 (I) 에 속하지 않지만, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는 추가의 화합물의 존재하에서 수행된다.

[0168] 달리 말하면, 제 6 양태에 있어서, 본 발명은 자체 가교에 의해 코팅을 형성하기 위한, 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.

[0169] 구현예에 있어서, 코팅은 하기의 제 7 양태에서 기술한 바와 같을 수 있다.

[0170] 제 6 양태에서 언급된 반응은 자체 가교 반응, 즉, a) 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물과 b) 그 자체 사이에서 발생하는 가교 반응이다. 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 및 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물은 모두 이들 자체와 반응하여 가교된 네트워크를 형성하고, 이로써 가교된 생성물 (전형적으로 필름 또는 코팅) 을 형성할 수 있는 특성을 가진다.

[0171] 구현예에 있어서, 자체 가교 반응은 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt%, 바람직하게는 최대 25 wt%, 보다 바람직하게는 최대 20 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 15 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 10 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 5 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 3 wt%, 및 더욱 바람직하게는 최대 1 wt% 의, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물의 존재하에서 수행된다.

[0172] 이것은 이들 구현예에 있어서, 일반식 (I) 에 속하지 않지만, 가교제, 혼합물 또는 일반식 (I) 에 따른 화합물과 축합할 수 있는 화합물 (1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외에) 최대 30 wt%, 최대 25 wt%, 최대 20 wt%, 최대 15 wt%, 최대 10 wt%, 최대 5 wt%, 최대 3 wt%, 또는 심지어 최대 1 wt% 가 반응 동안에 존재할 수 있다는 것을 의미한다. 일반식 (I) 에 속하지 않는 화합물 최대 30 wt% 를 허용하는 이유는 이러한 소량의 다른 반응성 화합물의 존재하에서, 반응이 주로 자체 가교 반응을 유지한다는 것이다.

[0173] 가장 바람직하게는, 자체 가교 반응은 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물의 부재하에서 수행된다. 이것은 이들 구현예에 있어서, 자체 가교 반응 동안에 존재할 수 있는 유일한 추가의 화합물이 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하지만, 일반식 (I) 에 속하지 않는 화합물이라는 것을 의미한다. 이것은 또한 이들 구현예에 있어서, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는 (1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외에) 추가의 화합물이 반응 동안에 존재할 수 없다는 것을 의미한다. 이러한 예외는 제 1 양태에 따른 가교제의 형성시에, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하지만, 일반식 (I) 에 속하지 않는 소량의 부산물이 형성될 수 있다는 사실에서 비롯된다. 이러한 부산물의 존재는 전형적으로 제 1 양태에 따른 가교제, 제 2 양태에 따른 혼합물 또는 제 3 양태에 따른 화합물의 특성을 크게 방해하지 않는다. 더욱이, 이러한 부산물의 제거는 시간 소모적이고, 에너지 소모적이며, 낭비적이다. 그러므로, 전형적으로 합성 후에 제 1 양태에 따른 가교제로부터 제거되지 않는다.

[0174] 구현예에 있어서, 반응 단계는 가교제를 120 ℃ 이상, 또는 심지어 130 ℃ 이상의 온도에 적용하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 반응 단계는 가교제를 120 ℃ 내지 190 ℃ 의 온도에 적용하는 것을 포함할 수 있다.

[0175] 구현예에 있어서, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는 추가의 화합물은 하기의 관능기 중 하나 이상을 가질 수 있다: 알데히드, 히드록실, 에폭시드, 카르복실 및 무수물.

[0176] 제 6 양태의 임의의 특징은 제 1 양태, 제 2 양태, 제 3 양태 또는 제 7 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0177] 제 7 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 화합물을 포함하는 코팅에 관한 것으로서, 단, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물은 일반식 (I) 의 화합물과 축합되지 않거나, 또는 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt%, 바람직하게는 최대 25 wt%, 보다 바람직하게는 최대 20 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 15 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 10 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 5 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 3 wt%, 및 더욱 바람직하게는 최대 1 wt% 의, 1,3,5-트리아진 카르바메이트 부분을 포함하는 화합물 이외의 추가의 화합물은 일반식 (I) 의 화합물과 축합된다.

[0178] 전형적으로, 제 7 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 가교제, 제 2 양태의 임

의의 구현예에 따른 가교된 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 가교된 화합물을 포함하는 코팅에 관한 것으로서, 단, 일반식 (I) 에 속하지 않는 추가의 화합물은 일반식 (I) 의 화합물과 축합되지 않거나, 또는 일반식 (I) 의 화합물의 양에 대해서 최대 30 wt%, 바람직하게는 최대 25 wt%, 보다 바람직하게는 최대 20 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 15 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 10 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 5 wt%, 더욱 바람직하게는 최대 3 wt%, 및 더욱 바람직하게는 최대 1 wt% 의, 일반식 (I) 에 속하지 않는 추가의 화합물은 일반식 (I) 의 화합물과 축합된다.

[0179] 구현예에 있어서, 코팅은 실시예 부문에 기재된 시험 방법에 따라서 측정할 때, 70 회 이상, 바람직하게는 80 회 이상, 보다 바람직하게는 100 회 이상, 더욱 바람직하게는 120 회 이상, 더욱 바람직하게는 150 회 이상, 더욱 바람직하게는 175 회 이상, 더욱 바람직하게는 200 회 이상의 MEK 이중 문지름을 견딜 수 있다.

[0180] 구현예에 있어서, 일반식 (I) 의 화합물과 축합할 수 있는 추가의 화합물은 하기의 관능기 중 하나 이상을 가진다: 알데히드, 히드록실, 에폭시드, 카르복실 및 무수물.

[0181] 제 7 양태의 임의의 특징은 제 1 양태, 제 2 양태, 제 3 양태 또는 제 6 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0182] 제 8 양태에 있어서, 본 발명은 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물과 추가의 화합물의 공-가교 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 가교제, 혼합물 또는 화합물 및 추가의 화합물을 100 내지 150 ℃, 또는 심지어 110 내지 150 ℃ 의 온도에서 가열하는 단계를 포함한다.

[0183] 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물은 다양한 추가의 화합물과 공-가교될 수 있다. 적합한 추가의 화합물의 예는 공단량체, 올리고머, 및 중합체, 예컨대 히드록실-함유 단량체, 올리고머, 및 중합체; 에폭시드-함유 단량체, 올리고머, 및 중합체; 및 카르복실 함유 단량체, 올리고머, 및 중합체이다.

[0184] 제 1 양태의 임의의 구현예에 따른 가교제, 제 2 양태의 임의의 구현예에 따른 혼합물 또는 제 3 양태의 임의의 구현예에 따른 화합물의 혼합물은 한편으로는 추가의 화합물과, 다른 한편으로는 코팅 조성물, 및 특히 낮은 VOC 수성 조성물에 포함될 수 있다.

[0185] 유리한 양태에 있어서, 본원에서 사용하기 위한 추가의 화합물은 아크릴 폴리올이다. 본원에서 사용하기 위한 예시적인 적합한 아크릴 폴리올 중합체는 allnex USA, INC 에서 상표명 Viacryl®, Setaqua® 또는 Macrynal® 로 상업적으로 입수 가능한 것을 포함한다.

[0186] 이러한 공-가교는 촉매의 유무에 관계없이 일어날 수 있으며, 전형적으로 가열을 필요로 한다.

[0187] 생성된 코팅은 전형적으로 표면을 보호하는데 적합하다.

[0188] 제 8 양태의 임의의 특징은 제 1 양태, 제 2 양태 또는 제 3 양태에서 상응하게 기술한 바와 같을 수 있다.

[0189] **실시예**

[0190] 본 발명은 하기의 실시예에 의해 추가로 설명된다. 이들 실시예는 단지 설명을 위한 목적일 뿐이며, 첨부된 청구항의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

[0191] **실시예 1: 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진과 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 사이의 반응 (몰비 1:3 의 트리아진 대 알코올).**

[0192] 유리 교반기, 열전쌍, 증류 브리지 및 Liebig 응축기를 갖춘 500 ml 4-목 유리 플라스크에 부틸 및 메틸 카르바메이트 관능기의 조합을 포함하는 1,3,5-트리아진 (부탄올 중에 50 중량% 로 존재하고, 상표명 Cymel® NF2000A 로 allnex 에서 상업적으로 입수 가능) 242 g (0.32 mole) 을 충전하였다. 100 mbar 의 감압하에서 증류를 수행하였으며, 유리 플라스크에 존재하는 화합물의 중량이 136 g 으로 감소하고, 부탄올 용매의 거의 완전한 제거를 나타낼 때까지, 온도를 70 ℃ 에서 150 ℃ 로 점진적으로 상승시킨다.

[0193] 이어서, 플라스크 및 이의 내용물을 질소 분위기 하에서 대기압으로 되돌리고, 100 ℃ 로 냉각시켰다. 이어서, 118 g (0.98 mole) 의 2-(2-메톡시에톡시)에탄올을 1,3,5-트리아진과 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를 질소 분위기와 함께 대기압 하에서 점진적으로 상승시키고, 120 ℃ 와 130 ℃ 사이에서 30 분 동안 유지시켜, 1,3,5-트리아진 상에 존재하는 알킬 사슬의 2-(2-메톡시에톡시)에탄올에 의한 교환을 용이하게 하였

다. 이어서, 진공을 질소 분위기 하에서 350 mbar 에서 80 mbar 까지 점진적으로 증가시키고, 이어서 온도를 150 ℃ 로 점진적으로 상승시켰다. 반응을 증류물의 추가의 응축이 관찰되지 않을 때까지 교반하면서 80 mbar 및 150 ℃ 에서 유지시켜, 173 g 의 최종 생성물을 수득하였다. 모든 용매가 증류되면, 반응 온도를 80 ℃ 로 낮추고, 48 g 의 물을 단계적으로 첨가하여, 물 중 78 wt% 부가물을 수득하였다.

[0194] C NMR 로부터, 알킬화된 종의 ~ 65 mol% 대체 (각각의 트리아진 분자 상에서 2-(2-메톡시에톡시)에틸 카르바메이트 관능기의 평균 2 치환) 가 달성되었다.

[0195] LC-MS 로부터, 유사한 치환도가 확인되었다 (64 mol%). 또한, LC-MS 에서, 트리아진 중의 트리스(2-(2-메톡시에톡시)에틸카르바메이트)의 비율이 21 mol% 로 평가되었다.

[0196] **실시예 2: 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진과 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 사이의 반응 (몰비 1:4.5 의 트리아진 대 알코올).**

[0197] 유리 교반기, 열전쌍, 증류 브리지 및 Liebig 응축기를 갖춘 500 ml 4-목 유리 플라스크에 부틸 및 메틸 카르바메이트 관능기의 조합을 포함하는 1,3,5-트리아진 (부탄올 중에 50 중량% 로 존재하고, 상표명 Cymel® NF2000A 로 allnex 에서 상업적으로 입수 가능) 201 g (0.27 mole) 을 충전하였다. 100 mbar 의 감압하에서 증류를 수행하였으며, 유리 플라스크에 존재하는 화합물의 중량이 113 g 으로 감소하고, 부탄올 용매의 거의 완전한 제거를 나타낼 때까지, 온도를 70 ℃ 에서 150 ℃ 로 점진적으로 상승시킨다.

[0198] 이어서, 플라스크 및 이의 내용물을 질소 분위기 하에서 대기압으로 되돌리고, 100 ℃ 로 냉각시켰다. 이어서, 147 g (1.22 mole) 의 2-(2-메톡시에톡시)에탄올을을 1,3,5-트리아진과 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를 질소 분위기와 함께 대기압 하에서 점진적으로 상승시키고, 120 ℃ 와 130 ℃ 사이에서 30 분 동안 유지시켜, 1,3,5-트리아진 상에 존재하는 알킬 사슬의 2-(2-메톡시에톡시)에탄올에 의한 교환을 용이하게 하였다. 이어서, 진공을 질소 분위기 하에서 350 mbar 에서 80 mbar 까지 점진적으로 증가시키고, 온도를 150 ℃ 로 점진적으로 상승시켰다. 반응을 증류물의 추가의 응축이 관찰되지 않을 때까지 교반하면서 80 mbar 및 150 ℃ 에서 유지시켜, 150 g 의 최종 생성물을 수득하였다. 모든 용매가 증류되면, 반응 온도를 80 ℃ 로 낮추고, 36 g 의 물을 단계적으로 첨가하여, 물 중 81 wt% 부가물을 수득하였다.

[0199] C NMR 로부터, 알킬화된 종의 ~ 77 mol% 대체 (각각의 트리아진 분자 상에서 2-(2-메톡시에톡시)에틸 카르바메이트 관능기의 평균 2.3 치환) 가 달성되었다.

[0200] LC-MS 로부터, 유사한 치환도가 확인되었다 (76 mol%). 또한, LC-MS 에서, 트리아진 중의 트리스(2-(2-메톡시에톡시)에틸카르바메이트)의 비율이 39 mol% 로 평가되었다.

[0201] **실시예 3: 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진과 2-(2-메톡시에톡시)에탄올 사이의 반응 (몰비 1:1.5 의 트리아진 대 알코올).**

[0202] 유리 교반기, 열전쌍, 증류 브리지 및 Liebig 응축기를 갖춘 500 ml 4-목 유리 플라스크에 부틸 및 메틸 카르바메이트 관능기의 조합을 포함하는 1,3,5-트리아진 (부탄올 중에 50 중량% 로 존재하고, 상표명 Cymel® NF2000A 로 allnex 에서 상업적으로 입수 가능) 270 g (0.37 mole) 을 충전하였다. 100 mbar 의 감압하에서 증류를 수행하였으며, 유리 플라스크에 존재하는 화합물의 중량이 145.1 g 으로 감소하고, 부탄올 용매의 거의 완전한 제거를 나타낼 때까지, 온도를 70 ℃ 에서 150 ℃ 로 점진적으로 상승시킨다.

[0203] 이어서, 플라스크 및 이의 내용물을 질소 분위기 하에서 대기압으로 되돌리고, 100 ℃ 로 냉각시켰다. 이어서, 66 g (0.55 mole) 의 2-(2-메톡시에톡시)에탄올을 1,3,5-트리아진과 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를 질소 분위기와 함께 대기압 하에서 점진적으로 상승시키고, 120 ℃ 와 130 ℃ 사이에서 30 분 동안 유지시켜, 1,3,5-트리아진 상에 존재하는 알킬 사슬의 2-(2-메톡시에톡시)에탄올에 의한 교환을 용이하게 하였다. 이어서, 진공을 질소 분위기 하에서 350 mbar 에서 80 mbar 까지 점진적으로 증가시키고, 온도를 150 ℃ 로 점진적으로 상승시켰다.

[0204] 반응을 증류물의 추가의 응축이 관찰되지 않을 때까지 교반하면서 80 mbar 및 150 ℃ 에서 유지시켜, 180 g 의 최종 생성물을 수득하였다. 모든 용매가 증류되면, 반응 온도를 80 ℃ 로 낮추고, 10 g 의 물을 단계적으로 첨가하였다. 점도를 더욱 낮추기 위해서, 31 g 의 2-부톡시에탄올 용매를 첨가하여, 물 중 80 wt% 고체 부가물을 수득하였다.

[0205] C NMR 로부터, 알킬화된 종의 ~ 39 mol% 대체 (각각의 트리아진 분자 상에서 2-(2-메톡시에톡시)에틸 카르바메

이트 관능기의 평균 1.17 치환) 가 달성되었다.

[0206] LC-MS 로부터, 유사한 치환도가 확인되었다 (39 mol%). 또한, LC-MS 에서, 트리아진 중의 트리스(2-(2-메톡시에톡시)에틸 카르바메이트)의 비율이 5 mol% 로 평가되었다.

[0207] 실시예 1 내지 3 의 가교제의 화학적 조성을 하기 표 1 에 요약한다:

[0208] 표 1: 실시예 1 내지 3 의 가교제의 화학적 조성.

| 샘플 | 실시예 1 | | 실시예 2 | | 실시예 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | LC-MS | C-NMR | LC-MS | C-NMR | LC-MS | C-NMR |
| 총% 메틸 (mole %) | 4.0 | 3.0 | 2.5 | 2.0 | 7.5 | 6.8 |
| 총 % 부틸 (mole %) | 32.0 | 32.3 | 21.1 | 20.8 | 53.2 | 54.4 |
| 총 % 2- (2-메톡시에톡시)에탄올 (mole %) | 64.0 | 64.7 | 76.4 | 77.2 | 39.3 | 38.8 |
| LC-MS 결과로부터의 트리스(2-(2-메톡시에톡시)에틸 카르바메이트 트리아진) | 21 | | 39 | | 5 | |
| LC-MS 결과로부터의 잔류 트리스((메틸/부틸) 카르바메이트) 트리아진 | 7 | | 2 | | 29 | |

[0209]

[0210] **실시예 4: 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진과 2-부톡시에탄올 사이의 반응 (몰비 1:3 의 트리아진 대 알코올).**

[0211] 유리 교반기, 열전쌍, 증류 브리지 및 Liebig 응축기를 갖춘 500 ml 4-목 유리 플라스크에 부틸 및 메틸 카르바메이트 관능기의 조합을 포함하는 1,3,5-트리아진 (부탄올 중에 50 중량% 로 존재하고, 상표명 Cymel® NF2000A 로 allnex 에서 상업적으로 입수 가능) 270 g (0.37 mole) 을 충전하였다. 100 mbar 의 감압하에서 증류를 수행하였으며, 유리 플라스크에 존재하는 화합물의 중량이 145.1 g 으로 감소하고, 부탄올의 거의 완전한 증발을 나타낼 때까지, 온도를 70 ℃ 에서 150 ℃ 로 점진적으로 상승시킨다.

[0212] 이어서, 플라스크 및 이의 내용물을 질소 분위기 하에서 대기압으로 되돌리고, 100 ℃ 로 냉각시켰다. 이어서, 116 g (0.98 mole) 의 2-부톡시에탄올을 1,3,5-트리아진과 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를 질소 분위기와 함께 대기압 하에서 점진적으로 상승시키고, 120 ℃ 와 130 ℃ 사이에서 30 분 동안 유지시켜, 1,3,5-트리아진 상에 존재하는 알킬 사슬의 2-부톡시에탄올에 의한 교환을 용이하게 하였다. 이어서, 진공을 질소 분위기 하에서 350 mbar 에서 80 mbar 까지 점진적으로 증가시키고, 온도를 150 ℃ 로 점진적으로 상승시켰다.
반응을 증류물의 추가의 응축이 관찰되지 않을 때까지 교반하면서 80 mbar 및 150 ℃ 에서 유지시켜, 165 g 의 최종 생성물을 수득하였다. 모든 용매가 증류되면, 반응 온도를 80 ℃ 로 낮추고, 9 g 의 물을 서서히 첨가하였다. 점도를 더욱 낮추기 위해서, 40 g 의 2-부톡시에탄올 용매를 첨가하여, 물 및 2-부톡시에탄올 중 77 wt% 부가물을 수득하였다.

[0213] C NMR 로부터, 알킬화된 종의 ~ 53 mol% 대체 (각각의 트리아진 분자 상에서 2-부톡시에틸 카르바메이트 관능기

의 평균 1.59 치환) 가 달성되었다.

[0214] **실시예 5: 단일 증류 단계에서 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진과 2-(2-부톡시에톡시)에탄올 사이의 반응 (몰비 1:3 의 트리아진 대 알코올).**

[0215] 유리 교반기, 열전쌍, 증류 브리지 및 Liebig 응축기를 갖춘 500 ml 4-목 유리 플라스크에 부틸 및 메틸 카르바메이트 관능기의 조합을 포함하는 1,3,5-트리아진 (부탄올 중에 50 중량% 로 존재하고, 상표명 Cymel® NF2000A 로 allnex 에서 상업적으로 입수 가능) 223 g (0.30 mole) 을 충전하였다. 이어서, 147 g (0.91 mole) 의 2-(2-부톡시에톡시)에탄올을 1,3,5-트리아진과 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를 질소 분위기 하에서 80 ℃ 로 점진적으로 상승시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 서서히 80 mbar 의 감압으로 하면서, 동시에 온도를 80 ℃ 에서 150 ℃ 로 상승시켜, 증류와 반응을 동시에 수행하였다.

[0216] 이어서, 온도를 증류물의 추가의 응축이 관찰되지 않을 때까지 교반하면서 150 ℃ 및 80 mbar 의 압력에서 유지시켜, 189 g 의 최종 생성물을 수득하였다. 이어서, 반응 온도를 80 ℃ 로 낮추고, 29 g 의 물 및 41 g 의 2-부톡시에탄올 용매를 단계적으로 첨가하여, 물 및 2-부톡시에탄올 중 73 wt% 부가물을 수득하였다.

[0217] C NMR 로부터, 알킬화된 종의 ~ 63 mol% 대체 (각각의 트리아진 분자 상에서 2-(2-부톡시에톡시)에틸 카르바메이트 관능기의 평균 1.89 치환) 가 달성되었다.

[0218] LC-MS 로부터, 유사한 치환도가 확인되었다 (61 mol%). 또한, LC-MS 에서, 트리아진 중의 트리스(2-(2-부톡시에톡시)에틸 카르바메이트)의 비율이 30 mol% 로 평가되었다.

[0219] **실시예 6: 단일 증류 단계에서 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진과 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 사이의 반응 (몰비 1:3 의 트리아진 대 알코올).**

[0220] 유리 교반기, 열전쌍, 증류 브리지 및 Liebig 응축기를 갖춘 500 ml 4-목 유리 플라스크에 부틸 및 메틸 카르바메이트 관능기의 조합을 포함하는 1,3,5-트리아진 (부탄올 중에 50 중량% 로 존재하고, 상표명 Cymel® NF2000A 로 allnex 에서 상업적으로 입수 가능) 221 g (0.30 mole) 을 충전하였다. 이어서, 상표명 DOWANOL™ DPM Glycol Ether 로 상업적으로 입수 가능한 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 132.8 g (0.90 mole) 을 1,3,5-트리아진과 혼합하였다. 반응 혼합물의 온도를 질소 분위기 하에서 80 ℃ 로 점진적으로 상승시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 질소 분위기 하에서 서서히 80 mbar 의 감압으로 하면서, 동시에 온도를 80 ℃ 에서 150 ℃ 로 상승시켜, 증류와 반응을 동시에 수행하였다. 이어서, 온도를 증류물의 추가의 응축이 관찰되지 않을 때까지 교반하면서 150 ℃ 및 80 mbar 의 압력에서 유지시켜, 147 g 의 최종 생성물을 수득하였다. 모든 용매가 증류되면, 반응 온도를 80 ℃ 로 낮추고, 9 g 의 물을 첨가하였다. 점도를 더욱 낮추기 위해서, 48.5 g 의 2-부톡시에탄올을 단계적으로 첨가하여, 물 및 2-부톡시에탄올 중 72 wt% 부가물을 수득하였다.

[0221] C NMR 로부터, 알킬화된 종의 ~ 40 mol% 대체 (각각의 트리아진 분자 상에서 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 카르바메이트 관능기의 평균 1.21 치환) 가 달성되었다.

[0222] **실시예 7: 수성 조성물.**

[0223] 수성 조성물은 실시예 1 내지 6 의 모든 가교제로부터 수득될 수 있다. 더욱이, 본 발명의 모든 가교제는 우수한 물 분산성 특성을 보인다. 실시예 1 및 2 의 가교제는 물에서 양호한 혼화성을 달성하기 위해서 추가의 유기 용매가 전혀 필요하지 않았다. 실시예 3 내지 6 의 가교제는 물에서 양호한 혼화성을 수득하기 위해서 약간의 양의 유기 용매가 유리하였다.

[0224] **실시예 8: 자체 가교 성능.**

[0225] 본 발명의 가교제 및 Cymel® NF2000A (비교 트리아진) 의 자체 가교 특성의 평가는 금속 패널 상에 코팅을 형성한 후, 코팅을 140 ℃ 에서 30 min 동안 가열함으로써 수행하였다. 수득한 모든 필름은 투명하였다. 자체 가교 연구에서는 촉매를 사용하지 않았다.

[0226] 내용매성 (금속에 대한 메틸 에틸 케톤 이중 문지름) 은 메틸 에틸 케톤으로 적신 코튼 천을 코팅된 표면 상에서 누르면서 앞뒤로 움직여서 평가하였다; 한번의 이중 문지름은 코팅된 표면 상에서 앞뒤로 움직이는 것과 동일하다. 보고된 숫자는 코팅을 뚫는데 필요한 이중 문지름의 횟수이다. 높은 내용매성은 임의의 가정용 또는 산업용 제품 유출로부터 코팅과 기판의 양호한 보호를 확보하는데 유리하다.

[0227] 이들 연구로부터, 비교 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진 (Cymel® NF2000A) 은 자체 가교되지 않는 반면, 본 발명의 가교제는 자체 가교된다는 결론이 도출되었다. 본 발명에 따른 모든 실시예에서 수득된 가교

제는 75 회 이상, 100 회 이상, 150 회 이상, 또는 심지어 200 회 이상의 메틸 에틸 케톤 이중 문지름에 대한 이들의 저항 능력에 의해 입증된 바와 같이, 우수한 자체 가교 특성을 나타냈다. 본 발명에 따른 가교제의 모든 다른 실시예는 40 회 메틸 에틸 케톤 이중 문지름 전에 실패한 Cymel® NF2000A 대조군보다 더 높은 메틸 에틸 케톤 이중 문지름 저항성을 갖는 더욱 양호한 자체 가교 특성을 보였다.

[0228] 결과를 하기 표 2 에 요약한다:

[0229] 표 2: 자체 가교 성능.

| 샘플 | MEK 이중 문지름 (140 °C) |
|---|---|
| 실시예 1 | 200 |
| 실시예 2 | 200 |
| 실시예 3 | 75 |
| 실시예 4 | 175 |
| 실시예 5 | 150 |
| 실시예 6 | 200 |
| Cymel® NF2000A 대조군 | 39 |

[0230]

[0231] **실시예 9: 낮은 VOC 제제에서의 공-가교.**

[0232] 비교 트리스((메틸/부틸)카르바메이트)트리아진 Cymel® NF2000A 는 많은 유익한 특성을 제공하지만, 수용성이 아니다. 이것은 물로 환원 가능한 수지에서 수성 분산액으로 사용될 수 있지만, 이는 가교될 수지와 사전 블렌딩한 후, 물 상용성 유기 용매를 첨가하는 것을 필요로 한다. 그러나, 이러한 절차는 항상 안정적인 수성 제제를 수득할 수는 없다. 더욱이, 생성된 제제는 VOC (휘발성 유기 화합물) 가 비교적 높다.

[0233] 대조적으로, 본 발명의 가교제는 전형적으로 수성이거나, 또는 투명하고 안정한 조성물을 형성하기 위해서 많은 유기 용매를 필요로 하지 않는다. 수성인 경우, 이들은 전형적으로 2 wt% 미만의 유기 용매로 수득된다. 그렇지 않으면, 물과 상용성이게 하기 위해서 15 wt% 이하의 유기 용매가 충분하다.

[0234] 이들 가교제는 코팅 제제 중의 휘발성 유기 성분 (VOC) 에 크게 기여하지 않기 때문에, 본 발명의 가교제와 전형적인 수성 결합제, 특히 수성 아크릴 수지로 제조된 제제는 Cymel® NF2000A 와 결합제로 제조된 제제에 비해서 VOC 의 커다란 감소를 보여준다.

[0235] 수성 아크릴 수지 (allnex 에서 상표명 Viacryl® 6276 으로 상업적으로 입수 가능) 와 함께 Cymel® NF2000A 및 본 발명의 가교제의 공-가교 특성의 평가는 금속 패널 상에 코팅을 형성한 후, 코팅을 115 ℃ 내지 140 ℃ 의 온도에서 30 min 동안 가열함으로써 수행하였다. 수득한 모든 필름은 투명하였다. 공-가교 연구에서는 촉매를 사용하지 않았다.

[0236] 낮은 VOC 제제를 수득할 수 있지만, 중합체성 결합제 Viacryl® 6276 이 3.2 wt% 의 유기 용매를 포함하여 전체 VOC 값이 반드시 증가한다는 점이 주목할 만하다. VOC 결과 (g/L) 및 메틸 에틸 케톤 이중 문지름 결과를 하기 표 3 에 나타낸다.

[0237] 표 3: 공-가교 성능 및 VOC 값.

| 샘플 | 결합제 Viacryl 6276 / 샘플 중량비 | T° (MEK 문지름) |
|---|---|---|
| 실시예 1 | 79/21 | 120 °C (200 회 문지름) |
| 실시예 2 | 79/21 | 140 °C (200 회 문지름) |
| 실시예 3 | 79/21 | 120 °C (200 회 문지름) |
| 실시예 4 | 79/21 | 130 °C (175 회 문지름) |
| 실시예 5 | 76/24 | 140 °C (200 회 문지름) |
| 실시예 6 | 77/23 | 120 °C (200 회 문지름) |
| Cymel® NF2000A 대조군 | 84/16 | 120 °C (200 회 문지름) |

[0238]

[0239] 표 3 에서 용이하게 관찰할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 가교제와 예시된 수성 아크릴 수지 Viacryl® 6276 의 공-가교 성능은 Cymel® NF2000A 대조군으로 수득한 성능과 동등하다.

[0240] 이들 공-가교 실험은 금속 패널 대신에 유리 및 종이 패널에 대해 반복하였다. 이들 기판 상에서도, 양호한 메틸 에틸 케톤 이중 문지름 성능이 수득되었다.