



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월20일

(11) 등록번호 10-1586763

(24) 등록일자 2016년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 77/00 (2006.01) C07C 271/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01) C09D 177/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7017137

(22) 출원일자(국제) 2008년12월29일

심사청구일자 2013년12월30일

(85) 번역문제출일자 2010년07월30일

(65) 공개번호 10-2010-0114889

(43) 공개일자 2010년10월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/088460

(87) 국제공개번호 WO 2009/088834

국제공개일자 2009년07월16일

(30) 우선권주장

61/009,633 2007년12월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US5627240 A

DE000019523175 A

US5504242 A

FR2728567 A1

(73) 특허권자

바스프 코팅스 게엠베하

독일 데-48165 뮌스터 글라수리트스트라체 1

(72) 발명자

오봄, 왈터 에이치.

미국 48353 미시건 하트랜드 타운쉽 플로버 13938

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

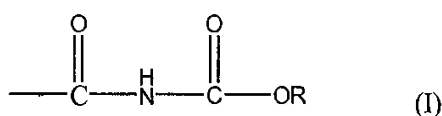
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 경화성 알콕시카르보닐아미노 조성물, 코팅, 및 방법

(57) 요약

하기 화학식 (I)의 작용기를 갖는 화합물, 올리고머, 또는 폴리머는 기 (I)과 반응적인 활성 수소 작용기를 갖는 경화성 조성물에 유용하다. 화학식 (I)의 작용기 및 활성 수소 작용기는 동일한 물질 또는 상이한 물질의 일부일 수 있다. 일부 구체예에서, 화학식 (I)의 작용기를 갖기 위하여 충전제가 표면개질된다. 또한, 하기 화학식 (I)의 작용기를 갖는 물질을 제조하는 방법이 기재되어 있다:



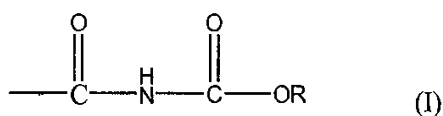
상기 식에서, R은 1개 내지 12개의 탄소를 가지고 산소, 질소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 기이다.

명세서

청구범위

청구항 1

각각이 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자에 결합되는 복수의 하기 작용기 (I)을 갖고, 비닐 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 이들의 그래프트 및 블록 폴리머, 스타 폴리머(star polymer), 및 (메트)아크릴레이트 모노머로 이루어진 군으로부터 선택된 제 1 물질, 및 에폭시드 기, 활성 수소-함유 작용기 및 활성화된 메틸렌 기로 이루어진 군으로부터 선택된 복수의 작용기를 갖고, 비닐 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 에스테르, 작용성 알칸 및 이량체 지방산으로 구성된 군으로부터 선택된 제 2 물질을 포함하는 경화성 코팅 조성물:



상기 식에서, R은 1개 내지 12개의 탄소를 가지고 산소, 질소 또는 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 기이다.

청구항 2

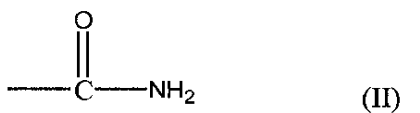
제 1항에 있어서, 경화성 조성물이 코팅 조성물인 경화성 코팅 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서, 작용기 (I)을 갖는 물질이 하기 기 (II)를 추가로 포함하는 경화성 코팅 조성물:



청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서, R이 1개 내지 4개의 탄소를 갖는 경화성 코팅 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, R이 산소를 포함하는 경화성 코팅 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서, 제 1 물질이 2개 내지 8개의 화학식 (I)의 작용기를 포함하는 경화성 코팅 조성물.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1항에 있어서, 폴리머 또는 올리고머가 에폭시드 기, 활성 수소-함유 작용기 및 활성화된 메틸렌 기로 이루어진 군으로부터 선택된 복수의 작용기를 포함하며, 비폴리머성 물질이 복수의 작용기 (I)을 포함하는 경화성 코팅 조성물.

청구항 13

제 1항에 있어서, 비폴리머성 물질이 에폭시드 기, 활성 수소-함유 작용기 및 활성화된 메틸렌 기로 이루어진 군으로부터 선택된 복수의 작용기를 포함하며, 폴리머 또는 올리고머가 복수의 작용기 (I)을 포함하는 경화성 코팅 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알콕시카르보닐아미노 물질, 이러한 물질을 함유한 경화성 조성물, 특히 코팅 조성물, 및 관련된 방법에 관한 것이다.

배경 기술

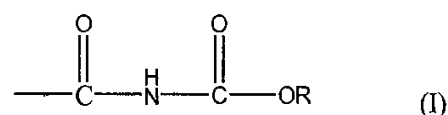
[0002] 본 섹션에서의 서술은 단지 본 명세서와 관련된 배경 기술을 제공하는 것이고, 선행 기술을 구성하지 않을 수 있다.

[0003] 아미노-1,3,5-트리아진의 유도체는 경화성 조성물에서 가교제로서 널리 사용되고 있지만, 이들의 사용에는 문제가 있다. 예를 들어, 알콕실화된 멜라민 포름알데히드 수지는 경화 공정의 휘발성 부산물로서 포름알데히드를 배출시키는 단점으로 가지고 있다. 수많은 적용에서, 아미노-1,3,5-트리아진의 유도체는 트리스(알콕시 카르보닐아미노) 트리아진 (TACT)을 포함한, 트리아진 카르바메이트 (또한 카르바메이트 작용성 1,3,5-트리아진으로서 알려짐)로 대체되었다[참조, Flood et al., 미국특허번호 제6,506,898호]. 트리아진 카르바메이트는 에폭시 기 및/또는 활성 수소를 지닌 다양한 올리고머 및 폴리머와 반응적이다. 그러나, 트리아진 카르바메이트는 많은 유기 용매 중에서 제한된 용해도를 갖는다. 이에 따라, 트리아진 카르바메이트의 묽은 용액이 사용되어서 코팅 조성물 중에서 보다 덜 요망되는 휘발성 유기 화합물 (VOC) 함량을 초래해야 한다. 부가적으로, 트리아진 카르바메이트의 환경적 영향과 관련하여 몇 가지가 우려된다.

[0004] 이에 따라, 당해 분야에서 경화 동안 포름알데히드 또는 다른 휘발성 화합물을 거의 또는 전혀 배출시키지 않는 경화성 조성물이 요구되고 있다.

발명의 내용

[0005] 종래 기술의 상기 논의된 단점 및 결함, 및 다른 단점 및 결함은 하기 작용기 (I)을 갖는 화합물, 올리고머, 또는 폴리머인 물질에 의해 극복되거나 완화된다:

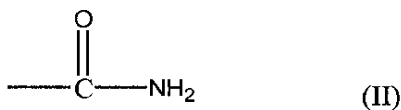


[0006]

[0007] 상기 식에서, R은 1개 내지 12개의 탄소를 가지고 산소, 질소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 기이다.

[0008] 상기 물질은 활성 수소 작용성을 지닌 작용기를 갖는 화합물, 올리고머 또는 폴리머와 조합하여, 코팅 조성물을 포함한 경화성 조성물에서 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 단일 물질은 화학식 (I)의 제 1 작용기 및 활성 수소를 갖는 제 2 작용기를 포함한다. 특정 구체예에서, 작용기 (I)은 전기음성 원자, 예를 들어 산소 원자, 황 원자, 또는 질소 원자에 결합된다. 여러 구체예에서, 본 물질은 하나 이상의 하기 화학식 (I)의 기 및 하나

이상의 카르보닐아민 기 (II)를 갖는다:



또한, 본원에서는 화학식 (I)의 작용기를 갖는 화합물을 제조하는 방법이 기술된다.

올리고머는 상대적으로 적은 모노머 단위를 갖는 폴리머이며; 일반적으로 "올리고머"는 10개 이하의 모노머 단위를 갖는 폴리머를 칭한다.

"화합물"은 비폴리머성 물질을 칭하는 것으로서, 즉 두개 이상의 반복 모노머 단위를 갖지 않는 물질을 칭하는 것이다. 물질의 분자량은 겔투과크로마토그래피 (gel permeation chromatography; GPC)에 의해 측정될 수 있으며, 특히 물질이 올리고머 또는 폴리머일 때에는 폴리스티렌 표준물을 이용함으로써 측정될 수 있다.

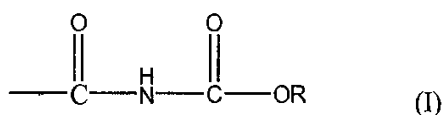
화학식 (I)의 작용기를 갖는 화합물은 트리아진 카르바메이트의 반응성과 유사한 반응성을 갖지만, 트리아진 카르바메이트의 단점을 줄이거나 제거할 수 있다. 예를 들어, 작용기 (I)을 포함하는 화합물은 예를 들어 코모노머 선택, 수성 조건 중에서의 분산성을 개선시키기 위한 이온성 기의 도입, 전체 분자 크기의 제한 등에 의해 용해도 문제를 처리하기 위해 구성된 폴리머 또는 올리고머일 수 있다. 기 (I)의 포함은 경화성 조성물에 대한 분자 디자인에 있어 광범위한 유연성(flexibility)을 가능하게 하고, 특히 코팅 시스템 디자인에 있어 광범위한 유연성을 가능하게 한다.

편의상, "수치"는 본 명세서에서 수치, 올리고머 및 폴리머를 포함하는 것으로 사용되며, "결합제"는 코팅 조성물의 막-형성 성분을 칭하는 것이다. 단수, "적어도 하나" 및 "하나 이상의"는 상기 항목 중 적어도 하나가 기술되게 명시되도록 교호적으로 사용되며; 복수의 상기 항목들이 기술될 수 있다. 상세한 설명의 말미에는 실시예 이외의 것이 제공되는데, 첨부된 청구범위를 포함한 본 명세서에서 파라미터들 (예를 들어, 양 또는 조건)의 모든 수치는 모든 경우에서 수치 앞에 실제로 "약"이 있든지 없든지 간에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해될 것이다. "약"은 기술된 수치가 약간의 부정확성을 허용함을 명시하는 것이다 (수치에서 정확한 값에 어느 정도 접근; 수치에 대략 또는 상당히 근접함; 거의). "약"에 의해 제공된 부정확성이 당해 분야에서 이러한 통상적인 의미를 갖는 것으로 달리 이해되지 않는 경우, 본원에서 사용되는 "약"은 이러한 파라미터를 측정하고 사용하는 일반적인 방법으로부터 발생할 수 있는 최소 편차를 명시하는 것이다. 또한, 범위의 설명은 모든 수치들, 및 전체 범위내에서의 추가의 분할된 범위의 설명을 포함한다.

본 발명의 상기 논의된 특징과 장점, 및 다른 특징 및 장점들은 하기 상세한 설명으로부터 당업자에 의해 인식되고 이해될 것이다. 적용가능성의 또다른 영역은 본원에 제공된 상세한 설명으로부터 명확하게 될 것이다. 상세한 설명 및 특정 실시예는 단지 예시를 목적으로 하는 것으로서 본 명세서의 범위를 제한하려 하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

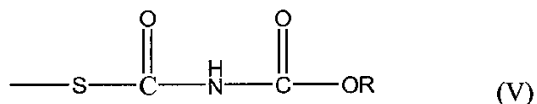
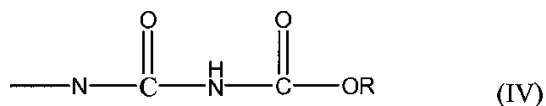
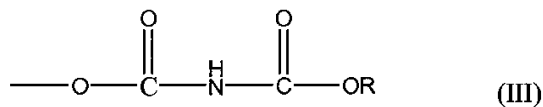
본 경화성 조성물은 하기 작용기 (I)을 갖는 화합물, 올리고머, 또는 폴리머인 물질을 포함한다:



상기 식에서, R은 1개 내지 12개의 탄소를 가지고 산소, 질소 및 황으로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 기이다.

일부 구체예에서, R은 1개 내지 8개의 탄소, 또는 더욱 상세하게 1개 내지 4개의 탄소를 갖는다. R은 포화되거나 불포화된, 직쇄, 환형 또는 분지된 지방족; 방향족; 또는 이들의 조합, 즉 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있다. 특별한 구체예에서, R은 카르보닐기, 카르복실산 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 기, 히드록실 기, 알콕실 기, 할로 기, 니트로 기, 시아노 기, 설폰일 기, 설폭실 기, 설포아미드 기, 설파모일 기 및 이들의 조합으로부터 선택된 기의 일부로서 헤테로원자를 포함한다. 이들 중 특정한 헤테로원자 기 (예를 들어, 히드록실 기)는 작용기 (I) 자체와 잠재적으로 반응적인 것으로 인식될 것이다. 특정한 헤테로원자 기는 알콕시 카르보닐아미노기가 형성된 후에 다른 기의 부가 또는 변환에 의해 R기로 제공될 수 있다. 여러 구체예에서, 기

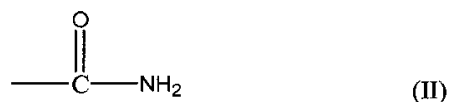
(I)은, 화합물, 올리고머, 또는 폴리머가 하기 작용기 (III) 내지 하기 작용기 (V) 중 하나를 갖도록 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자와 같은 전기음성 원자에 직접적으로 결합될 수 있다:



상기 식에서, R은 상기에서 정의된 바와 같다.

화학식 (I)의 작용기를 포함하는 물질은 화합물, 올리고머 또는 폴리머일 수 있다. 상기 화합물, 올리고머 또는 폴리머는 1개를 초과하는 화학식 (I)의 작용기를 포함할 수 있다 (그리고 유리하게는 포함한다). 예를 들어, 상기 화합물, 올리고머, 또는 폴리머는 2개 내지 8개의 화학식 (I)의 작용기를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 상기 올리고머 또는 폴리머는 화학식 (I)의 작용기 이외에 올리고머 또는 폴리머의 골격에 연결된 다른 작용기를 포함한다. 다른 작용기가 존재하는 경우에, 이러한 것들은 화학식 (I)의 작용기와 비-반응적일 수 있거나, 이러한 것들은 화학식 (I)의 작용기와 반응적일 수 있다. 추가적인 작용기가 화학식 (I)의 작용기와 반응적인 경우에, 상기 폴리머 또는 올리고머는 추가 기가 경화 조건하에서 화학식 (I)의 작용기와 반응하여 가교된 네트워크를 형성시키는 것을 의미하는 "자가 가교"로서 기술될 수 있다. 이소시아네이트 (-NCO)와 반응적인 기는 화학식 (I)의 작용기와 반응적이다. 화학식 (I)의 작용기와 반응적인 대표적인 작용기는 에폭시드 및 활성 수소를 지닌 기, 예를 들어, 히드록실 기, 티오 기, 아민 기 등이다.

하나의 특별한 구체예에서, 화학식 (I)의 작용기를 갖는 화합물, 올리고머 또는 폴리머는 또한 하나 이상의 하기 화학식 (II)의 카르바메이트 기를 갖는다:



작용기 (I)을 포함하는 물질은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 상기 물질은 사전형성된 화합물, 올리고머 또는 폴리머에 기 (I)을 부가하거나, 상기 화합물, 올리고머, 또는 폴리머의 전구체에 기 (I)을 부가한 후에, 상기 부가물을 추가로 개질시켜 기 (I)을 지닌 화합물, 올리고머 또는 폴리머를 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 제 2의 일반적인 방법의 예로서, 모노머에 기 (I)이 부가될 수 있으며, 이후에 부가 모노머는

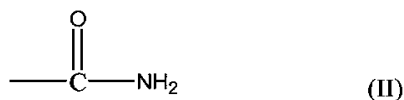
중합되어 기 (I)을 지닌 올리고머 또는 폴리머를 형성시킨다. 1차 카르바메이트 기 $\text{---O---C(=O)---NH}_2$ 를 부가하는 것을 참고로 하는, 기 (I)을 지닌 화합물, 올리고머 또는 폴리머를 제조하는 특별한 방법이 수행되지만,

본 방법은 일반적으로 1차 아미드 ---C(=O)---NH_2 , 1차 우레아 $\text{---N---C(=O)---NH}_2$, 및 1차 티오우레아

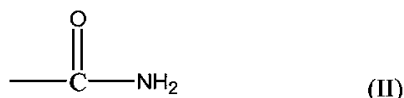
$\text{---S---C(=O)---NH}_2$ 기로부터 선택된 기에도 적용된다.

일반적으로, 화학식 (I)의 작용기를 포함하는 물질은 슈나이더 등(Schneider et al.)의 미국특허 7,371,856 및 플로드(Flood)의 미국특허 6,506,898 및 6,121,446호에 기술된 합성 공정을 포함한, 알콕시카르보닐아미노-1,3,5-트리아진 화합물을 제조하기 위해 사용된 공지된 합성 공정에 의해 하기 화학식 (II)의 기 또는 기들 (예를 들어, 언급된 1차 카르바메이트, 1차 아미드, 1차 우레아, 및 1차 티오우레아 기)을 지닌 물질 (화합물, 올

리고머, 또는 폴리머)을 반응시킴으로써 제조될 수 있다:



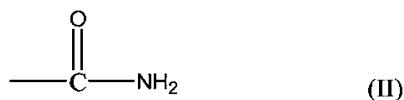
하나의 방법에서, 화학식 (I)의 작용기를 포함하는 물질은 하기 화학식 (II)의 기 또는 기들을 지닌 물질 (화합물, 올리고머, 또는 폴리머)을 적합한 온도에서, 일산화탄소 및 알코올, R-OH와 반응시킴으로써 제조될 수 있으며, 출발 성분들에 따라, 2시간 내지 24시간 사이에 거의 완전한 변환이 일어날 수 있다:



상기 출발 물질이 복수의 기 (I)을 갖는 경우, 완료전 소정의 시점에서 반응이 정지되어 화학식 (I) 및 화학식 (II) 둘 모두의 혼합된 작용성을 갖는 물질을 제공할 수 있다. 상기 성분들은 배치 또는 연속 흐름 시스템에 의해 반응될 수 있다. 일부 구체예에서, 배치 반응기, 예를 들어 오토클레이브에서 반응이 수행된다.

일산화탄소는 순수한 일산화탄소일 수 있거나 다른 가스 또는 "불순물," 예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소, 산소, 공기, 탄화수소 또는 할로겐화된 탄화수소를 함유할 수 있다. 일반적으로, 임의의 상업적으로 입수가능한 일산화탄소가 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 일산화탄소는 실질적으로 물이 존재하지 않는다.

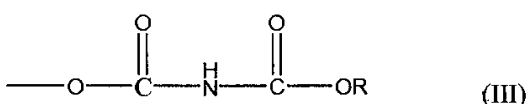
다른 방법에서, 화학식 (I)의 작용기를 포함하는 물질은 하기 화학식 (II)의 기 또는 기들을 지닌 물질 (화합물, 올리고머 또는 폴리머)을 알칼리 금속 메톡사이드 또는 알칼리토 금속 메톡사이드의 존재하에 디메틸 카르보네이트 및 ROH (여기서, R은 상기에서 정의된 같으나, 단 임의의 존재하는 헤테로원자가 1개 또는 2개의 에테르 산소 원자임)와 반응시킴으로써 제조될 수 있다:



디메틸 카르보네이트는 일반적으로 카르보닐아미노 기 1 몰 당 0.1 내지 10 몰, 바람직하게 1 내지 3 몰의 양으로 사용된다. 알코올은 예를 들어, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, 2차-부탄올, 3차-부탄올, 2-메톡시 에탄올, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시프로판올 등일 수 있다. 다른 알코올이 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 알코올은 일반적으로 카르보닐아미노기에 대해 최대 50배 몰 과량으로, 바람직하게 카르보닐아미노기 1 몰 당 3 내지 30 몰로 사용된다. 적합한 알칼리 금속 메톡사이드 또는 알칼리토 금속 메톡사이드의 예는 리튬 메톡사이드, 소듐 메톡사이드, 칼륨 메톡사이드, 마그네슘 메톡사이드 및 칼슘 메톡사이드를 포함하지만, 이에 제한되지 않으며, 카르보닐아미노기 1 몰 당 0.1 내지 10 몰, 바람직하게 1 내지 3 몰의 양으로 사용될 수 있다. 상기 메톡사이드는 요망되는 경우, 조합하여 사용될 수 있고, 고체 응집 상태로 또는 반응 매질 중에 용해되거나 현탁된 상태로 사용될 수 있다. 상기 알코올은 유용한 반응 매질이지만 불활성 용매 및 희석제가 알코올 대신에 또는 알코올과 조합하여 사용될 수 있다. 리튬 클로라이드, 마그네슘 클로라이드, 또는 소듐 카르보네이트와 같은 촉매가 사용될 수 있다.

20℃ 내지 180℃의 온도에서, 통상적으로 대기압하에서 반응이 수행될 수 있지만, 압력은 일반적으로 8 bar 이하일 수 있다.

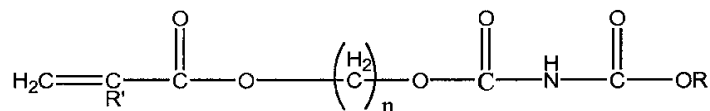
이러한 방법들의 여러 구체예에서, 카르보닐아미노기는 하기 구조를 갖는다:



이러한 구체예에서, 반응은 소정의 완료 정도 이후에 정지되어 구조 (I) 및 구조 (II) 둘 모두의 기를 갖는 부가물을 제공할 수 있다.

기 (II)를 지닌 화합물의 비제한적인 예는 카르바메이트 에틸 (메트)아크릴레이트, 카르바메이트 프로필 (메트)아크릴레이트, 1-카르바메이트-2-에틸헥산, 디카르바메이트, 디에틸옥탄, 및 이량체화된 지방산의 디카르바

메이트를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물 둘 모두를 칭하는 것이다. 기 (I)을 갖는 화합물이 중합가능한 기 또는 중합가능한 기들, 예를 들어 하기 구조를 갖는 카르바메이트 에틸 (메트)아크릴레이트 또는 카르바메이트 프로필 (메트)아크릴레이트를 이용하여 제조된 화합물을 갖는 경우, 이는 임의적으로 코모노머와 함께 중합되어 기 (I)을 갖는 올리고머 또는 폴리머를 제조할 수 있다:



[0040]

[0041]

상기 식에서, R'는 H 또는 메틸이며, n은 2 또는 3이며, R은 상기에서 정의된 바와 같이 중합가능한 에틸렌성기를 갖는다.

[0042]

화학식 (I)의 작용기를 포함하는 올리고머 또는 폴리머는 하나 이상의 유형의 반복 구조 단위를 포함할 수 있다. 대표적인 반복 구조 단위는 우레탄, 아마이드, 에스테르, 지방족, 방향족 에테르, 및 하나 이상의 상기의 단위들을 포함하는 조합을 포함한다. 작용기 (I)을 갖는 올리고머 및 폴리머의 비제한적인 예는 비닐 폴리머, 예를 들어 아크릴릭 폴리머, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트 등, 뿐만 아니라 이러한 것들의 조합을 갖는 그래프트 및 블록 폴리머를 포함한다. 올리고머의 한 유형은 과분지된 코어(hyperbranched core)를 이용하여 제조된 소위 "스타(star)" 폴리머이다.

[0043]

화학식 (I)의 작용기를 포함하는 올리고머 또는 폴리머는 1차 카르바메이트 기 (II)를 갖는 올리고머 또는 폴리머를 부가시켜(adduct) 이러한 기들을 기 (III)으로 변환시킴으로써 제조될 수 있다.

[0044]

일 예에서, 부가된 폴리머는 1차 카르바메이트 기를 포함하는 아크릴릭 폴리머이다. 상기 카르바메이트 기는 카르바메이트-작용성 모노머를 이용하여 중합시키거나 그 지점에 카르바메이트 기를 형성시키기 위한 추가 반응에서 형성된 폴리머 상의 작용기를 반응시킴으로써 폴리머에 도입될 수 있다. 아크릴릭 폴리머 상의 작용기 (b)가 이소시아네이트 기인 경우, 이소시아네이트 기는 히드록시알킬 카르바메이트와 반응될 수 있거나, 이후에 CO₂와의 반응 후 암모니아와의 반응에 의해 카르바메이트로 변환되는 에폭시 기를 지닌 히드록시-함유 에폭사이드와 반응될 수 있다. 바람직하게, 이소시아네이트-작용성 아크릴릭 폴리머는 히드록시에틸 카르바메이트, 히드록시프로필 카르바메이트, 히드록시부틸 카르바메이트, 또는 이들의 혼합물과 반응된다. 작용기가 히드록실인 경우, 카르바메이트-함유 화합물 상의 반응성 기는 알킬 카르바메이트 상의 카르바메이트 기의 C(=O)-O 부분 또는 메틸을, 예를 들어 메틸을 아크릴아미드 (HO-CH₂-NH-C(=O)-CH=CH₂)의 산소일 수 있다. 알킬 카르바메이트 상의 C(=O)-O 기의 경우에, 폴리머 상의 히드록실 기는 C(=O)-O 기와의 에스테르교환을 수행하여 폴리머에 부착된 카르바메이트 기를 초래한다. 메틸을 아크릴아미드의 경우에, 불포화된 이중 결합은 이중 결합과 반응되어 에폭시 기로 변환되고, 이후에 CO₂와 반응하여 환형 카르보네이트를 형성한 후에, 암모니아 또는 1차 아민과 반응되어 카르바메이트를 형성한다. 폴리머 상의 작용기가 카르복실 기인 경우, 카르복실기는 에피클로로하이드린과 반응되어 모노글리시딜 에스테르를 형성하며, 이는 CO₂, 이후 암모니아와의 반응에 의해 카르바메이트로 변환될 수 있다.

[0045]

카르바메이트 작용성은 또한 폴리머를 카르바메이트로 변환될 수 있는 기를 갖는 화합물과 반응시킨 후에 이러한 기를 카르바메이트로 변환시킴으로써 아크릴릭 폴리머에 도입될 수 있다. 카르바메이트로 변환될 수 있는 기를 지닌 적합한 화합물의 예는 암모니아와의 반응에 의해 카르바메이트로 변환될 수 있는 활성 수소-함유 환형 카르보네이트 화합물 (예를 들어, 글리시돌 및 CO₂의 반응 생성물), CO₂와의 반응 이후 암모니아와의 반응에 의해 카르바메이트로 변환될 수 있는 모노글리시딜 에테르 및 에스테르, 알코올 기가 이소시아네이트 작용성과 반응적이며 이중 결합이 과산화물과의 반응에 의해 카르바메이트로 변환될 수 있는 알릴 알코올, 및 에스테르 기가 이소시아네이트 작용성과 반응적이고 비닐 기가 과산화물, 이후 CO₂와의 반응 이후 암모니아와의 반응에 의해 카르바메이트로 변환될 수 있는 비닐 에스테르를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 화합물 중 임의의 화합물은 폴리머와의 반응 전에 기를 카르바메이트로 변환시킴으로써 카르바메이트로 변환될 수 있는 기 보다 카르바메이트 기를 함유한 화합물로서 이용될 수 있다.

[0046]

이러한 폴리머는 자유 라디칼 중합을 일으킬 수 있는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 에틸렌성 불포화 모노머로부터 제조될 수 있다. 예시적인 에틸렌성 불포화 모노머는 3개 내지 5개의 탄소 원자를 함유한 알파,베타-에틸렌성 불포화 모노카르복실산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 및 크로톤산, 및 이러한 산들의 에

스테르, 니트릴, 및 아미드; 4개 내지 6개의 탄소 원자를 함유한 알파,베타-에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 이러한 산들의 무수물, 모노에스테르 및 디에스테르; 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 케톤, 및 방향족 또는 헤테로시클릭 지방족 비닐 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 카르바메이트-작용성 에틸렌성 불포화 모노머, 환형 카르보네이트 작용성 에틸렌성 불포화 모노머, 및/또는 이소시아네이트 작용성 에틸렌성 불포화 모노머가 또한 사용될 수 있으며, 가장 바람직하게, 다른 에틸렌성 불포화 모노머와 조합하여 사용될 수 있다. 아크릴 메타크릴산, 및 크로톤산의 적합한 에스테르의 대표적인 예는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 함유한 포화된 지방족 및 지환족 알코올과의 반응으로부터의 이의 에스테르, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3차-부틸, 2-에틸헥실, 라우릴, 스테아릴, 시클로헥실, 트리메틸시클로헥실, 테트라히드로푸르푸릴, 스테아릴, 설포에틸, 및 이소보르닐 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 및 크로토네이트; 및 폴리알킬렌 글리콜 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 상기 작용기는 아크릴 모노머의 에스테르 부분에 도입될 수 있다. 예를 들어, 이러한 폴리머를 형성시키기 위해 사용될 수 있는 히드록시-작용성 아크릴 모노머는 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 아크릴레이트, 히드록시부틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 등을 포함하며; 아미노-작용성 아크릴 모노머는 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 t-부틸아미노-에틸아크릴레이트를 포함할 것이며; 산-작용성 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이타콘산을 포함할 것이며; 에폭사이드-작용성 모노머는 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트를 포함할 것이며; 에틸렌성 불포화 이소시아네이트 모노머는 메타-이소프로페닐- α , α -디메틸벤질 이소시아네이트 (American Cyanamid에서 TMI®로 판매됨) 및 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트를 포함할 것이다. 환형 카르보네이트 에틸렌성 불포화 모노머는 당해 분야에 널리 공지된 것으로서 (2-옥소-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트를 포함한다. 다른 에틸렌성 불포화 중합가능한 모노머의 대표적인 예는 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올 및 3차-부탄올을 지닌 푸마르산, 말레산, 및 이타콘산 무수물, 모노에스테르, 및 디에스테르를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 중합가능한 비닐 모노머의 대표적인 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 에테르, 예를 들어, 비닐 에틸 에테르, 비닐 및 비닐렌 할라이드, 및 비닐 에틸 케톤과 같은 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 방향족 또는 헤테로시클릭 지방족 비닐 화합물의 대표적인 예는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 3차-부틸 스티렌, 및 2-비닐 피롤리돈과 같은 화합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 대표적인 예는 아크릴 및 메타크릴 산 아미드 및 아미노알킬 아미드, 아크릴로니트릴, 및 메타크릴로니트릴을 포함한다.

[0047]

카르바메이트 작용성 아크릴릭 폴리머를 제조하기 위한 하나의 방식은 모노머의 에스테르 부분에서 카르바메이트 작용성을 갖는 아크릴릭 모노머를 제조하는 것이다. 이러한 모노머는 당해 분야에 널리 공지된 것으로서, 예를 들어 미국특허번호 3,479,328, 3,674,838, 4,126,747, 4,279,833, 및 4,340,497, 5,356,669, 및 WO 94/10211호에 기술되어 있으며, 이러한 문헌의 기술내용은 본원에 참고문헌으로 포함된다. 하나의 합성 방법은 카르바밀옥시 카르복실레이트 (즉, 카르바메이트-개질된 (메트)아크릴레이트)를 형성시키기 위한 히드록시-작용성 모노머와 시안산 (우레아의 열분해에 의해 형성될 수 있음)의 반응을 포함한다. 다른 합성 방법은 알파,베타-불포화된 산 에스테르와 히드록시 카르바메이트 에스테르를 반응시켜 카르바밀옥시 카르복실레이트를 형성한다. 또다른 기술은 1차 또는 2차 아민 또는 디아민을 에틸렌 카르보네이트와 같은 환형 카르보네이트와 반응시켜 히드록시알킬 카르바메이트를 형성함을 포함한다. 히드록시알킬 카르바메이트 상의 히드록실 기는 이후 아크릴산 또는 메타크릴산과의 반응에 의해 에스테르화되어 모노머를 형성시킨다. 카르바메이트-개질된 아크릴릭 모노머를 제조하는 다른 방법은 당해 분야에 기술되어 있으며, 또한 사용될 수 있다. 아크릴릭 모노머는 이후 요망되는 경우, 당해 분야에 널리 공지된 기술에 의해 다른 에틸렌성 불포화된 모노머와 함께 중합될 수 있다.

[0048]

카르바메이트-작용성 아크릴릭 폴리머를 제조하기 위한 대안적인 경로는 미국특허번호 4,758,632호에 기술된 바와 같이, 아크릴릭 폴리머와 같은 이미-형성된 폴리머를 다른 성분과 반응시켜 폴리머 골격에 부착된 카르바메이트-작용기를 형성시키는 것이며, 상기 특허는 본원에 참고문헌으로 포함된다. 제 2 성분으로서 유용한 아크릴릭 폴리머를 제조하기 위한 하나의 기술은 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리머의 존재하에 우레아를 (암모니아 및 HNCO를 방출시키기 위해) 열분해하여 카르바메이트-작용성 아크릴릭 폴리머를 형성시킴을 포함한다. 다른 기술은 히드록시알킬 카르바메이트의 히드록실기를 이소시아네이트-작용성 아크릴릭 또는 비닐 모노머의 이소시아네이트 기와 반응시켜 카르바메이트-작용성 아크릴릭을 형성시킴을 포함한다. 이소시아네이트-작용성 아크릴릭은 당해 분야에 공지된 것으로서, 예를 들어 미국특허번호 4,301,257호에 기술되어 있으며, 이러한 특허의 명세서는 본원에 참고문헌으로 포함된다. 이소시아네이트 비닐 모노머는 당해 분야에 널리 공지된 것으로서, 불포화된 m-테트라메틸 크실렌 이소시아네이트 및 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 또다른 기술은 카르바메이트-작용성 아크릴릭을 형성시키기 위해 환형 카르보네이트-작용성 아크릴릭 상의 환형 카르보네이

트 기를 암모니아와 반응시키는 것이다. 환형 카르보네이트-작용성 아크릴릭 폴리머는 당해 분야에 공지된 것으로서, 예를 들어 미국특허번호 2,979,514호에 기술되어 있으며, 이러한 특허의 명세서에는 본원에 참고문헌으로 포함된다. 다른 기술은 히드록시-작용성 아크릴릭 폴리머를 알킬 카르바메이트와 카르바밀레이트 교환시키는 것이다. 보다 어렵지만 실행가능한, 폴리머를 제조하는 방식은 아크릴레이트 폴리머를 히드록시알킬 카르바메이트와 에스테르 교환시키는 것이다.

[0049] 아크릴릭 폴리머의 1차 카르바메이트 기는 이후에 예를 들어 상기에 개략된 공정들 중 하나에 의해 구조 (III)의 기로 변환된다.

[0050] 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 및 에폭시 수지는 1차 카르바메이트, 1차 아미드, 1차 우레아, 및/또는 1차 티오우레아 기를 지닌 이러한 폴리머 또는 올리고머를 제조한 후에 이러한 기를 화학식 (I)의 작용기로 변환시키거나 하나 이상의 화학식 (I)의 작용기를 포함하는 모노머를 이용하여 이러한 폴리머 또는 올리고머를 제조함으로써 유사하게 제조될 수 있다.

[0051] 일 구체예에서, 본 물질은 에폭시 기를 카르복실산 기와 반응시키고 얻어진 히드록실 기를 이미 기술된 방법 또는 당해 분야에 공지된 방법들 중 하나에 의해 카르바메이트 기로 변환시키는 단계에 의해 제조된 과분지된 작용성 물질이다. 특히, 과분지된 작용성 물질은 이의 구조에 과분지된 또는 스타 폴리올 코어, 폴리카르복실산 또는 환형 무수물을 기초로 한 제 1 사슬 연장부, 에폭시드-함유 화합물을 기초로 한 제 2 사슬 연장부를 가지고, 코어 상에 카르바메이트 작용기, 제 2 사슬 연장부 또는 둘 모두를 가지는 카르바메이트-작용성 수지이다. 이러한 과분지된 화합물은 이의 코어로서 폴리올의 잔부, 이의 제 1 연장부로서 폴리카르복실산 또는 환형 무수물의 잔부, 및 이의 다음 연장부로서 에폭시드의 잔부를 갖는다. 각 에폭시드 고리가 내부 또는 외부 탄소에서 개방될 수 있기 때문에, 이러한 반응 생성물은 이성질체의 혼합물일 것이다.

[0052] 카르바메이트 작용성을 지닌 스타 또는 과분지된 코어를 기초로 한 카르바메이트-작용성 수지는 상기 코어를 카르바메이트 기 및 상기 코어 상의 히드록실 기와 반응적인 작용기를 함유한 화합물과 반응시켜 코어 상에 도입함으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 이는 폴리카르복실산 또는 무수물 및 에폭시 화합물과의 일련의 연장 단계 후 카르바모일화에 의해 도입될 수 있다. 스타 코어는 스타 폴리올을 기초로 한 구조일 수 있다. 스타 폴리올은 3개 이상의 1차 또는 2차 히드록실 기를 함유한 모노머 폴리올이다. 바람직한 구체예에서, 스타 폴리올은 4개 이상의 히드록실 기를 갖는다. 스타 폴리올의 예는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 테트라키스 (2-히드록시에틸)메탄, 디글리세롤, 트리메틸올에탄, 크실리톨, 글루시톨, 들시톨, 및 수크로스를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 스타 폴리올의 혼합물은 또한 카르바메이트-작용성 수지의 스타 코어를 형성할 수 있다.

[0053] 과분지된 코어는 과분지된 폴리올을 기초로 한 구조이다. 과분지된 폴리올은 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 제 1 화합물 및 1개의 카르복실 기 및 2개 이상의 히드록실 기를 갖는 제 2 화합물의 반응에 의해 제조된다. 제 1 화합물 및 제 2 화합물은 제 1 발생 과분지된 폴리올을 형성시키기 위해 반응될 수 있다. 대안적으로, 제 2 화합물은 제 2 발생, 및 요망되는 경우 후속 발생을 형성시키기 위해 제 1 발생 과분지된 폴리올과 반응될 수 있다. 바람직하게, 제 1 발생 또는 제 2 발생 과분지된 폴리올은 카르바메이트-작용성 수지의 과분지된 코어로서 사용된다.

[0054] 제 1 화합물은 적합하게 지방족, 지환족, 또는 방향족 디올, 트리올 또는 테트라올, 당 알코올, 예를 들어, 소르비톨 및 만니톨, 디펜타에리트리톨, 알파-알킬글루코사이드, 예를 들어 알파-메틸글루코사이드, 또는 알킬렌 옥사이드 또는 이의 유도체와 상기 언급된 알코올 중 임의의 것으로부터의 하나 이상의 히드록실 기의 반응에 의해 형성된 최대 약 8,000의 분자량을 갖는 알콕실레이트 폴리머일 수 있다. 이러한 것의 혼합물이 또한 제 1 화합물로서 사용될 수 있다. 제 1 화합물로서 적합한 디올은 2개 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 선형 디올을 포함한다. 이의 예로는 1,3-프로판디올, 1,2-에탄디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 및 1,6-헥산디올을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 디올은 또한 분지형, 예를 들어 디메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 2-프로필-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2,2,4-트리메틸펜탄-1,3-디올, 트리메틸헥산-1,6-디올, 및 2-메틸-1,3-프로판디올일 수 있다. 다른 적합한 디올은 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 지환족 디올, 예를 들어 시클로헥산 디메탄올 및 펜타에리트리톨의 환형 형식, 예를 들어 1,3-디옥산-5,5-디메탄올이 또한 사용될 수 있다. 방향족 디올, 예를 들어 1,4-크실렌 글리콜 및 1-페닐-1,2-에탄디올, 및 다작용성 폐쇄성 화합물과 알킬렌 옥사이드 또는 이의 유도체의 반응 생성물이 또한 사용될 수 있다. 비스페놀 A, 히드로퀴논, 및 레소르시놀이 또한 사용될 수 있다. 에스테르 타입의

디올, 예를 들어 네오펜틸히드록시피발레이트는 또한 적합한 디올이다. 1,2-디올에 대한 치환체로서, 대응되는 1,2-에폭사이드 또는 α -올레핀 옥사이드가 사용될 수 있다. 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 및 스티렌 옥사이드는 이러한 화합물의 예로서 제공될 수 있다. 적합한 트리올은 3개의 1차 히드록실기를 함유할 수 있다. 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 트리메틸올부탄, 및 3,5,5-트리메틸-2,2-디히드록시메틸헥산-1-올은 이러한 타입의 트리올의 예이다. 다른 적합한 트리올은 두가지 타입의 히드록실기, 1차 히드록실기 및 2차 히드록실기를 갖는 트리올, 예를 들어 글리세롤 및 1,2,6-헥산트리올이다. 또한, 알킬렌 옥사이드 또는 이의 유도체를 갖는 지환족 및 방향족 트리올 및/또는 상응하는 부가물을 사용하는 것이 가능하다. 제 1 화합물로서 사용하기 위한 적합한 테트롤은 펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판, 디글리세롤 및 디트리메틸올에탄을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 또한, 알킬렌 옥사이드 또는 이의 유도체를 갖는 지환족 및 방향족 테트롤, 및 상응하는 부가물을 사용하는 것이 가능하다.

[0055]

과분지된 폴리올을 제조하기 위해 사용되는 제 2 화합물은 적어도 2개의 히드록실기를 갖는 일작용성 카르복실산일 수 있다. 이의 예로는 α , α -비스(히드록시메틸)프로피온산 (디메틸올 프로피온산), α , α -비스(히드록시메틸)부티르산, α , α -트리스(히드록시메틸)아세트산, α , α -비스(히드록시메틸)발레르산, α , α -비스(히드록시메틸)프로피온산, 또는 페닐 고리에 직접 펜던트된 적어도 2개의 히드록실기 (페놀성 히드록실기)를 갖는 α -페닐카르복실산, 예를 들어 3,5-디히드록시벤조산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0056]

과분지된 폴리올은 에스테르화 조건하에서 제 1 화합물을 제 2 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 반응온도는 일반적으로 0 내지 300°C, 바람직하게 50 내지 280°C, 및 가장 바람직하게 100 내지 250°C이다. 제 1 발생 중간체는 제 1 화합물을 제 2 화합물과 약 1:2 내지 약 2:1의 제 1 화합물 상의 히드록실 대 제 2 화합물 상의 카르복실기의 당량 몰비로 반응시킴으로써 제조된다. 바람직하게 당량비는 약 1:1.5 내지 약 1.5:1, 및 더욱 바람직하게 약 1:1.2 내지 약 1.2:1일 것이다. 제 1 발생 중간체, 및 임의의 후속 발생의 작용성 및 다분산성은 각 단계에서 반응물의 카르복실기에 대한 히드록실기의 당량비에 따른다. 제 1 발생 또는 후속 발생이 든지, 과분지된 폴리올의 작용성은 4개 또는 그 이상의 히드록실기이어야 한다. 광범위한 다분산성을 갖는 과분지된 폴리올이 유용하다. 다분산성이 약 2.5 미만, 바람직하게 약 2.0 미만, 및 가장 바람직하게 약 1.8 미만인 것이 바람직하다.

[0057]

상술된 바와 같이 스타이거나 과분지된 코어 폴리올은 이후에 폴리카르복실산 또는 무수물과 반응되어 에스테르 연결 및 자유 카르복실기를 함유한 제 1 사슬 연장부를 형성한다. 폴리카르복실산 또는 무수물로서 환형 카르복실산 무수물이 바람직하다. 이러한 단계에 대해 무수물이 유리한데, 이는 개환 에스테르화가 코어 폴리올 상의 잔류하는 히드록실기와 개환반응에 의해 유리된 카르복실기와의 반응 보다 더욱 빠르기 때문이다. 결과적으로, 제 1 사슬 연장부는 중합화 또는 폴리에스테르 형성이 거의 이루어지지 않는 절반 산 에스테르(half acid ester)이다. 적합한 무수물은 인접 탄소 상에 카르복실기를 갖는 디카르복실산의 무수물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 이러한 무수물은 지방족, 지환족, 또는 방향족일 수 있다. 이의 예로는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸 테트라히드로프탈산 무수물, 메틸헥사히드로프탈산 무수물, 및 트리멜리트산 무수물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본 발명에서 유용한 다른 무수물은 아디프산 무수물, 글루타르산 무수물, 말론산 무수물 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 폴리카르복실산 또는 무수물과 코어 폴리올의 반응은 카르복실 작용성을 가지고 코어 폴리올 상에 임의의 미반응된 히드록실기로부터 얻어진 일부 제 1 또는 2차 히드록실기를 함유할 수 있는 제 1 중간체를 형성한다. 화학양론은 코어 폴리올의 적어도 하나의 1차 히드록실기가 폴리카르복실산 또는 무수물과 반응하도록 선택된다. 바람직하게, 코어 폴리올 상의 적어도 2개의 히드록실기가 반응될 것이다. 일부 구체예에서, 코어 폴리올 상의 히드록실기 대 폴리카르복실산 또는 무수물 상의 카르복실기의 몰비는, 필수적으로 코어 폴리올 상의 모든 히드록실기가 에스테르화되도록 대략 1:1일 것이다.

[0058]

상기 기술된 바와 같이 적어도 하나의 카르복실기를 함유하고 임의적으로 1차 또는 2차 히드록실기를 갖는 제 1 중간체는 이후에 에폭사이드기를 함유한 화합물과 반응되어 네오데칸산 또는 네오노난산과 같은 (이에 제한되지 않음) 네오-산의 글리시딜 에스테르, 또는 지방산 혼합물의 글리시딜 에스테르, 또는 이들의 조합을 기초로 한 사슬 연장부를 갖는 제 2 중간체를 형성시킨다. 에폭사이드 화합물과 제 1 중간체의 반응은 바람직하게 촉매없이 수행된다. 이러한 경우에, 에폭사이드-함유 화합물의 에폭사이드기는 제 1 중간체 상에 존재할 수 있는 임의의 1차 또는 2차 히드록실기 보다 카르복실기와 더욱 빠르게 반응한다. 이에 따라, 비교적 깨끗한(clean) 사슬 연장부는 에폭사이드의 개환으로부터 얻어진 2차 히드록실기 및 제 1 중간체의 형성 중에 반응되지 않은 채 남겨진 임의의 1차 또는 2차 히드록실기를 함유한 제 2 중간체를 형성시키기 위해 달성된다. 반응 조건은 생성물의 혼합물에서 초래되는, 각 방향으로 에폭사이드기를 개방시킬 수 있도록 선택되며, 하기 반응 조건은 당해

분야에 공지된 것이다. 바람직하게, 에폭시 함유 화합물은 제 1 중간체 상의 카르복실기에 대하여 약 1:1의 몰 비로 반응된다. 그러나, 카르복실기가 최종 생성물 중에 요망되는 경우 (예를 들어, 아민과 염화시켜 수분산가 능한 코팅을 제공하기 위한 경우), 과량의 카르복실 작용성 제 1 중간체가 사용될 수 있다.

[0059]

기 (II), 명확하게 1차 카르바메이트기 —O—C(=O)—NH_2 를 갖는 수지를 제조하기 위하여, 예를 들어 카르바메이트기는, 제 2 중간체를 포스겐과 반응시킨 후에 암모니아와 반응시켜 1차 카르바메이트 기를 갖는 화합물을 형성하거나, 제 2 중간체를 포스겐과 반응시킨 후에 1차 아민과 반응시켜 2차 카르바메이트기를 갖는 화합물을 형성시킴으로써 제 2 중간체에 부가될 수 있다. 대안적으로, 제 2 중간체는 하나 이상의 우레아와 반응되어 2차 카르바메이트 기를 갖는 화합물 (즉, N-알킬 카르바메이트)를 형성시킬 수 있다. 이러한 반응은 제 2 중간체와 우레아의 혼합물을 가열함으로써 이루어진다. 다른 기술로는 제 2 중간체를 모노이소시아네이트, 예를 들어 메틸이소시아네이트와 반응시켜 2차 카르바메이트 기를 갖는 화합물을 형성시키는 것이 있다. 다른 예에서, 제 2 중간체는 우레아의 열분해에 의해 형성된 시안산과 반응되거나, 제 2 중간체 상의 히드록실기와 에스테르 교환 반응을 일으킬 수 있는 카르바메이트기를 갖는 화합물과 반응될 수 있다. 이러한 것들에는 메틸 카르바메이트, 부틸 카르바메이트, 프로필 카르바메이트, 2-에틸헥실 카르바메이트, 시클로헥실 카르바메이트, 페닐 카르바메이트, 히드록시프로필 카르바메이트, 히드록시에틸 카르바메이트 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 제 2 중간체와 카르바메이트 화합물 간의 에스테르교환 반응은 상술된 바와 같이 통상적인 에스테르교환 반응 하에서 수행될 수 있다. 과분지되거나 스타 올리고머의 1차 카르바메이트기는 이후에 예를 들어 상기에서 개략된 공정들 중 하나에 의해서 구조 (III)의 기로 변환된다.

[0060]

일부 구체예에서, 화학식 (I)의 작용기를 포함한 올리고머 또는 폴리머는 또한 화학선에 의해 경화가능한 작용기를 포함한다. 본원에서 사용되는 화학선은 전자기선, 예를 들어 근적외선 (NIR), 가시광, UV선, 또는 X-선, 특히 UV선, 및 입자 방사선, 예를 들어 전자빔을 의미한다. 대표적인 기로는 화학선에 노출시에 반응적이고 이러한 부류의 다른 활성화된 결합과 함께 자유 라디칼 및/또는 이온 메커니즘에 따라 진행되는 중합 반응 및/또는 가교 반응에 관여하는 결합을 갖는 기를 포함한다. 적합한 결합의 예로는 탄소-수소 단일 결합 또는 탄소-탄소, 탄소-산소, 탄소-질소, 탄소-인 또는 탄소-규소 단일 결합 또는 이중 결합을 포함한다. 이들 중에서, 탄소-탄소 이중 결합이 특히 유리하다. 간단하게 하기 위하여, 이러한 것들은 하기에서 "이중 결합"으로서 칭하여 진다. 1개 초과인 이중 결합이 사용되는 경우, 이중 결합은 컨쥬게이트될 수 있지만, 일부 경우에서, 이중 결합이 분리하여 존재하는 경우가 유리하며, 특히 각각은 고려되는 기에서 말단에 존재하는 것이 유리하다.

[0061]

분자 당 평균적으로, 1개를 초과하는, 화학선으로 활성화될 수 있는 기가 사용되는 경우에, 기들은 구조적으로 서로 상이하거나 동일한 구조를 갖는다. 이러한 것들이 구조적으로 서로 상이한 경우, 이는 2개, 3개, 4개 이상 사용되지만, 특히 화학선으로 활성화될 수 있는 두개의 기가 사용됨을 의미하며, 이러한 기는 2개, 3개, 4개 이상, 그러나 특히 2개의 모노머 클래스로부터 유도된다. 적합한 기의 예로는 (메트)아크릴레이트, 에타크릴레이트, 크로토네이트, 신나메이트, 비닐 에테르, 비닐 에스테르, 디시클로펜타디에닐, 노르보르네닐, 이소프렌닐, 이소프로페닐, 알릴 또는 부테닐기; 디시클로펜타디에닐 에테르, 노르보르네닐 에테르, 이소프렌닐 에테르, 이소프로페닐 에테르, 알릴 에테르 또는 부테닐 에테르기; 또는 디시클로펜타디에닐 에스테르, 노르보르네닐 에스테르, 이소프렌닐 에스테르, 이소프로페닐 에스테르, 알릴 에스테르 또는 부테닐 에스테르기를 포함하며, 특히 아크릴레이트기를 포함한다. 이러한 기들은 우레탄, 우레아, 알로파네이트, 에스테르, 에테르 및/또는 아미드기, 특히 에스테르기에 의해 올리고머 또는 폴리머의 개개의 모 구조에 결합될 수 있다. 대개, 이는 통상적이고 공지된 폴리머-유사 반응, 예를 들어 측면 글리시딜기와 산 기를 함유한 올레핀적으로 불포화된 모노머의 반응, 측면 히드록실기와 이러한 모노머의 할라이드의 반응, 히드록실기와, 비닐 이소시아네이트, 메타크릴로일 이소시아네이트 및/또는 1-(1-이소시아네이트-1-메틸에틸)-3-(1-메틸에틸)벤젠 (CYTEC으로부터의 TMI®)과 같은 이중 결합을 함유한 이소시아네이트의 반응, 또는 이소시아네이트 기와 상술된 히드록실-함유 모노머의 반응의 결과로서 일어난다.

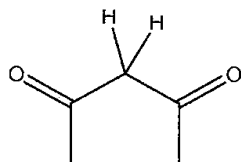
[0062]

경화성 조성물, 특히 코팅 조성물은 경화 조건하에서 화학식 (I)의 작용기와 반응성인 작용기를 포함한 동일한 물질 또는 제 2 물질과 함께 화학식 (I)의 작용기를 포함한 물질을 포함한다. 동일한 물질이 화학식 (I)의 작용기 및 경화 조건하에서 화학식 (I)의 기와 반응성인 기 둘 모두를 포함할 때, 상기 물질은 자가-가교적이라고 한다. 일부 구체예에서, 경화 조건하에서 화학식 (I)의 작용기와 반응성인 작용기는 활성 수소기이다. 일부 구체예에서, 활성 수소기를 지닌 물질은 가교제로서 작용한다. 일 구체예에서, 경화가능한 물질은 화학식 (III)의 기가 결합되는 탄소 원자에 대해 베타의 탄소 원자 상에 히드록실기를 갖는 화학식 (III)의 작용기를

포함한다.

[0063]

기 (I)을 지닌 폴리머, 올리고머, 또는 화합물은 코팅 조성물, 특히 열경화성 코팅 조성물에 도입될 수 있다. 이러한 코팅 조성물은 자동차 및 산업상 기판을 코팅하기 위해 사용될 수 있다. 산업상 및 자동차 코팅은 단일-층 톱코트 및 베이스코트/클리어코트 복합 코팅을 포함한, 프라이머 또는 톱코트일 수 있다. 포함될 수 있는 가교제와 반응성인 작용성의 적합한 예는 에폭시드 기, 활성 수소-함유 작용기, 예를 들어 카르바메이트 기, 말단 우레아 기, 히드록실, 아민, 티올, 및 활성화된 메틸렌 기, 예를 들어 하기 구조를 갖는 기이지만, 이에 제한되지 않는다:



[0064]

[0065]

이러한 기들은 조합하여 사용될 수 있다. 이러한 활성 수소를 지닌 가교가능한 물질은 화합물, 올리고머, 또는 폴리머일 수 있다. 특정 구체예에서, (a) 기 (I)을 지닌 물질 및 (b) 이러한 활성 수소를 지닌 가교가능한 물질 중 적어도 하나는 적어도 분자당 평균 3개의 이러한 작용기를 가지며 (a) 및 (b) 중 다른 하나는 분자당 평균 적어도 2개의 이러한 작용기를 갖는다.

[0066]

활성 수소를 지닌 물질의 비제한적인 예는 비닐 폴리머, 예를 들어 상기에서 언급된 임의의 활성 수소-함유 작용기를 지닌 아크릴릭 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리에테르, 및 비폴리머 물질, 예를 들어 에스테르, 작용성 알칸, 이량체 지방산 및 이량체 지방산의 유도체 등을 포함한다.

[0067]

본 코팅 조성물은 안료, 충전제, 용매, 촉매, 안정화제, 슬립 보조제, 유동성 조절제, 분산제, 접착 촉진제, UV 흡수제, 방해된 아민 광안정화제 등을 포함한 다른 통상적인 물질을 추가로 포함할 수 있다. 안료 또는 충전제는 임의의 유기 또는 무기 화합물 또는 착색된 물질, 금속성 또는 다른 무기 플레이크 물질, 예를 들어 진주광택 운모 플레이트 안료 또는 금속성 플레이크 안료, 예를 들어 알루미늄 플레이크, 및 일반적으로 이러한 코팅에 포함되는 다른 종류의 물질일 수 있다. 안료 및 다른 불용성 미립자 화합물, 예를 들어 충전제는 대개 조성물 중에 결합제 구성성분의 전체 고형물 중량을 기준으로, 1% 내지 100%의 양으로 사용된다 (즉, 0.1 내지 1의 결합제에 대한 안료의 비). 비-플레이크 충전제 또는 안료는, 먼저 안료를 분산시키기 위한 샌드그라인딩 (sandgrinding), 볼-밀링, 마찰기 그라인딩, 두개의 롤 밀링과 같은 통상적인 기술에 의해 분산 수지와 함께 밀 베이스 (mill base)를 형성시킴으로써 도입될 수 있다. 밀 베이스는 이후에 코팅 조성물에 첨가될 수 있다.

[0068]

경화성 조성물에 임의적으로 도입될 수 있는 촉매의 비제한적인 예는 p-톨루엔 설펡산, 디노닐나프탈렌 디설펡산, 도데실벤젠설펡산, 페닐 산 포스페이트, 모노부틸 말레이트, 부틸 포스페이트, 및 히드록시 포스페이트 에스테르를 포함한다. 강산 촉매는 종종 예를 들어 아민으로 블로킹된다. 본 발명의 조성물에서 유용할 수 있는 다른 촉매는 루이스산, 아연 염, 및 디부틸주석 옥사이드, 디옥틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디말레이트, 디부틸주석 디스테아레이트, 디프로필주석 디옥토에이트, 및 디옥틸주석 옥사이드를 포함한 주석 염, 지방족 비스무트 카르복실레이트, 예를 들어 비스무트 에틸헥사노에이트, 비스무트 서브살리실레이트 (실험식 $C_{12}H_{24}O_4Bi$ 를 가짐), 아연 옥토에이트, 아연 나프테네이트, 아연 탈레이트, 카르복실기에 약 8개 내지 14개의 탄소를 지닌 아연 카르복실레이트, 및 아연 아세테이트를 포함한다.

[0069]

본 발명의 코팅 조성물은 단일-층 착색된 톱코트 조성물 및 클리어코트 및 베이스코트 이중-층 톱코트 조성물을 포함한, 프라이머 또는 톱코트 조성물일 수 있다. 베이스코트-클리어코트 톱코트에서, 착색된 코팅의 하부층인 베이스코트는 투명 코팅인 클리어코트의 외부층으로 덮혀진다. 베이스코트-클리어코트 톱코트는 눈에 띄는 매끄러움과 광택을 지닌 마감재 (finish)를 제공하고 일반적으로 성능을 개선시킨다. 상기 코팅 조성물은 수계열, 용매계열 또는 분말 코팅일 수 있으며, 이는 건조 분말 또는 수성 분말 슬러리일 수 있다. 클리어코트 코팅 조성물은 투명하다.

[0070]

본 코팅 조성물은 당해 분야에 널리 공지된 다수의 기술들 중 임의의 기술에 따라 기판에 도포될 수 있다. 이러한 것들은 예를 들어, 분사 코팅, 딥 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅 등을 포함한다. 자동차 도포를 위하여, 추가 코팅층 또는 층들은 바람직하게, 분사 코팅, 특히 정전기적 분사 방법에 의해 도포된다. 1 mil (약 25 마이크론) 또는 그 이상의 코팅 층들은 대개 도포된 층으로부터 용매 또는 수성 매질의 일부를 증발 또는 "플래시

(flash)" 시키기에 충분한 시간에 의해 분리된, 두개 이상의 코트 (패스(pass))에 도포된다. 상기 플래시는 주변 온도 또는 상승된 온도에서 이루어질 수 있으며, 예를 들어 플래시는 복사열을 이용할 수 있다. 코트는 0.5 mil 내지 3 mil 건조물일 수 있으며, 소정의 최종 코팅 두께를 얻기 위하여 충분한 수의 코트가 도포된다.

[0071] 경화된 프라이머 층은, 톱코트 층이 도포되기 전에 경화될 수 있다. 상기 경화된 프라이머 층은 약 0.5 mil 내지 약 2 mil의 두께, 바람직하게 약 0.8 mil 내지 약 1.2 mil 두께일 수 있다.

[0072] 칼라-플러스-클리어(color-plus-clear) 톱코트는 대개 웨트-온-웨트(wet-on-wet)로 도포된다. 상기 조성물은 상기 기술된 바와 같이 플래시에 의해 분리되는 코트로 도포되며, 플래시는 또한 칼라 조성물의 마지막 코트와 클리어 조성물의 제 1 코트 사이에서 이루어진다. 2개의 코팅 층은 이후에 동시에 경화된다. 바람직하게, 경화된 베이스코트 층은 0.5 내지 1.5 mil 두께를 가지며, 경화된 클리어 코트층은 1 내지 3 mil, 더욱 바람직하게 1.6 내지 2.2 mil의 두께를 갖는다.

[0073] 대안적으로, 프라이머 층 및 톱코트는 "웨트-온-웨트"로 도포될 수 있다. 예를 들어, 프라이머 조성물이 도포될 수 있으며, 이후에 도포된 층이 플래시되며, 이후에 톱코트는 도포되고 플래시될 수 있으며; 이후에 프라이머 및 톱코트는 동시에 경화될 수 있다. 다시, 톱코트는 웨트-온-웨트로 도포된 베이스코트 층 및 클리어코트 층을 포함할 수 있다. 프라이머 층은 또한 경화되지 않은 전기코트 코팅 층에 도포될 수 있으며, 모든 층은 함께 경화된다.

[0074] 본원에 기술된 코팅 조성물은 바람직하게 코팅층들을 경화시키기 위한 조건으로 처리된다. 다양한 경화 방법이 사용될 수 있지만, 열경화가 바람직하다. 일반적으로, 열경화는 코팅된 물품을 주로 방사열 공급원에 의해 제공된 상승된 온도에 노출시킴으로써 이루어진다. 경화 온도는 특정한 결합제 구성요소에 따라 변경될 것이지만, 이러한 경화 온도는 일반적으로 90℃ 내지 180℃의 범위이다. 경화 시간은 사용된 특정한 구성요소, 및 층의 두께와 같은 물리적 파라미터에 따라 변경될 것이지만, 통상적인 경화 시간은 15분 내지 60분의 범위이다.

[0075] 본 발명은 하기 실시예에서 추가로 기술된다. 본 실시예는 단지 예시적인 것으로서, 어떠한 방법으로도 기술되고 청구된 바와 같은 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 모든 부(part)는 달리 기술하지 않는 한 중량부이다.

[0076] 실시예 1: 2-작용성 알콕시카르보닐아미노 물질

[0077] 100 g의, US 6962730호에 따라 제조된 310의 당량을 갖는 디카르바메이트, 0.6 g의 팔라듐 클로라이드, 4.3 g의 구리(II) 클로라이드, 4.8 g의 이염기성 소듐 포스페이트, 500 g의 1-부탄올의 혼합물을 100 PSI의 일산화탄소로 2회 가압한 후에 압력을 방출시켰다. 이후에, 상기 시스템을 97% 일산화탄소 및 3% 산소의 혼합물로 1000 psig로 가압시키고, 80℃에서 48 시간 동안 가열하였다. 이후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 압력을 방출시켰다. 이후에, 반응 혼합물을 여과하고, 과량의 부탄올을 (온도를 40℃ 미만으로 유지시키면서) 진공 증류를 이용하여 제거하여 410 g/equ의 당량을 갖는 2개의 부톡시카르보닐아미노 작용기를 지닌 생성물을 수득하였다.

[0078] 실시예 2: 알콕시카르보닐아미노-작용성 모노머

[0079] 100 g의 2-카르바메이트 에틸 메타크릴레이트, 1.0 g의 팔라듐 클로라이드, 7.2 g의 구리(II) 클로라이드, 8.0 g의 이염기성 소듐 포스페이트, 800 g의 1-부탄올의 혼합물을 100 PSI의 일산화탄소로 2회 가압한 후에 압력을 방출시켰다. 이후에, 상기 시스템을 97% 일산화탄소 및 3% 산소의 혼합물로 1000 psig로 가압시키고, 80℃에서 48 시간 동안 가열하였다. 이후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 압력을 방출시켰다. 이후에, 반응 혼합물을 여과하였다. 0.5 g의 4-메톡시 페놀을 첨가하고, 과량의 부탄올을 (온도를 40℃ 미만으로 유지시키고 소량의 산소를 흘러나오게 하면서) 진공 증류를 이용하여 제거하여 2-부톡시카르보닐아미노 에틸 메타크릴레이트를 수득하였다.

[0080] 실시예 3: 알콕시카르보닐아미노 폴리머 물질

[0081] 증류액을 제거하기 위해 장착된 반응기에서, 100 g의, US 5336566호에 따라 제조된 366의 당량을 갖는 디카르바메이트, 1000 g의 부탄올, 475 g의, 메탄올 중 소듐 메톡사이드 30% 용액, 79 g의 소듐 메톡사이드, 및 245 g의 디메틸 카르보네이트의 혼합물을 95℃에서 2 시간 동안 가열하였다. 이후에, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 350 g의 수중 30% 질산 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반하고, 수층을 제거하였다. 이후에, 반응 혼합물을 100 g의 물로 2회 이상 세척하였다. 이후에, 용매를 유기상으로부터 제거하여 혼합된 메틸 및 부틸 트리스(알콕시카르보닐아미노) 이소시아누레이트 계열 폴리머를 수득하였다.