



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0025400
(43) 공개일자 2023년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 167/08 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) C09D 191/00 (2006.01)
C09F 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 167/08 (2013.01)
C08K 5/0091 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7044023
(22) 출원일자(국제) 2021년06월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년12월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2021/067205
(87) 국제공개번호 WO 2021/260037
국제공개일자 2021년12월30일
(30) 우선권주장
PV 2020-366 2020년06월24일 체코(CZ)

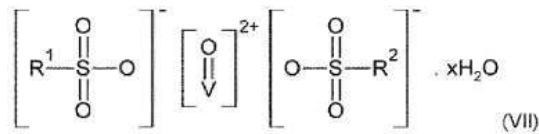
(71) 출원인
보르헤르스 게엠베하
독일 40764 랑엔펠트, 베르크하우제너 스트라세 100
(72) 발명자
클루스만 마르틴
독일 47804 크레펠트 캠페너 알레 60
심슨 닐 존
독일 40764 코르센브로이히 슬뢰메르베그 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **술폰산의 음이온을 반대 이온으로서 갖는 바나듐 화합물 기반의 건조제를 함유하는 페인트**

(57) 요약

본 발명은 일반적으로, 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제 및 하기 화학식 (VII)의 바나듐의 술포네이트 화합물을 포함하는 적어도 하나의 건조제를 함유하는 페인트에 관한 것이다:



상기 식에서, R¹ 및 R²는 수소, C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 할로젠화 알킬, C₆-C₁₀ 아릴, 벤질을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 아릴 및 벤질은 C₁-C₂₀ 알킬 및 히드록시(C₁-C₂)알킬을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된 최대 3개의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/42 (2013.01)

C09D 191/005 (2013.01)

C09F 9/00 (2013.01)

(72) 발명자

혼지체크 안

체코 53002 파르두비체 크 블라호비투 1889

칼렌다 페트르

체코 55221 라소스키 라소스키146

빈클라레크 야로미르

체코 53009 파르두비체 론코바 482

하람조바 이바

체코 53401 보레크 보레크 34

명세서

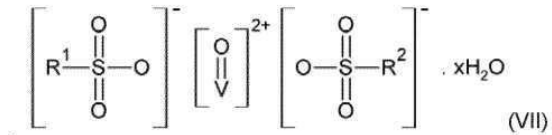
청구범위

청구항 1

페인트 제형으로서,

자동산화(autoxidation) 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제; 및

하기 화학식 (VII)의 바나듐 화합물을 포함하는 적어도 하나의 건조제를 포함하는 페인트 제형:



상기 식에서, R^1 및 R^2 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 할로젠화 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 벤질을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 아릴 및 벤질은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 및 히드록시($\text{C}_1\text{-C}_2$)알킬을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된 최대 3개의 치환기에 의해 선택적으로(optionally) 치환될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서, 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 상기 결합제가 알키드 수지, 에폭시 에스테르 수지, 및 식물성 오일 또는 지방산에 의해 개질된 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된, 페인트 제형.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 페인트 제형이 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 전체 농도로 화학식 (VII)의 바나듐의 하나 이상의 술포네이트 화합물을 포함하는, 페인트 제형.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 페인트 제형이 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.003 내지 0.1 중량%의 전체 농도로 화학식 (VII)의 바나듐의 하나 이상의 술포네이트 화합물을 포함하는, 페인트 제형.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 페인트 제형이 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.006 내지 0.06 중량%의 전체 농도로 화학식 (VII)의 바나듐의 하나 이상의 술포네이트 화합물을 포함하는, 페인트 제형.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 할로젠화 알킬이 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 플루오르화 알킬인, 페인트 제형.

청구항 7

제1항에 있어서, 물을 추가로 포함하는 페인트 제형.

청구항 8

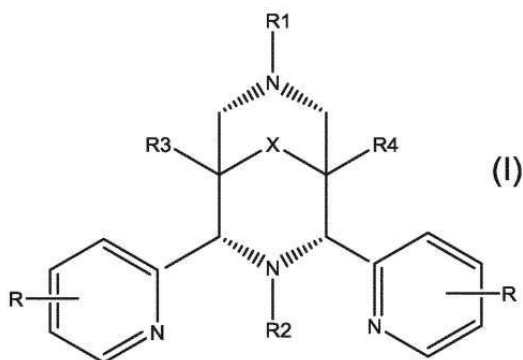
제1항에 있어서, 비수성인 페인트 제형.

청구항 9

제1항에 있어서, 비스피돈(Bispidon), N4py 유형, TACN 유형, 사이클람(Cyclam) 및 가교 리간드, 및 트리spi센(Trispicen) 유형 리간드로 이루어지는 군으로부터 선택된 리간드를 추가로 포함하는 페인트 제형.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 리간드가 하기 화학식 (I)의 비스피돈 리간드이거나, 또는 상기 리간드가 하기 화학식 (II)의 N4py 유형 리간드이거나, 또는 상기 리간드가 하기 화학식 (III)의 TACN 유형 리간드이거나, 또는 상기 리간드가 하기 화학식 (IV)의 사이클램 또는 가교 리간드이거나, 또는 상기 리간드가 하기 화학식 (V)의 가교된 리간드이거나, 또는 상기 리간드가 하기 화학식 (VI)의 트리스피센-유형 리간드인, 페인트 제형:



[상기 식에서:

각각의 R은 수소, F, Cl, Br, 히드록실, C₁₋₄-알킬, -NH-CO-H, -NH-CO-C₁₋₄알킬, -NH₂, -NH-C₁₋₄알킬 및 C₁₋₄알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

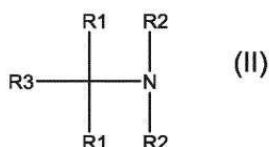
R1 및 R2는 C₁₋₂₄알킬, C₆₋₁₀아릴, 및 전이 금속에 배위결합할 수 있는 1개 또는 2개의 헤테로원자 (예를 들어, N, O 또는 S)를 함유하는 기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

R3 및 R4는 수소, C₁₋₈알킬, C₁₋₈알킬-O-C₁₋₈알킬, C₁₋₈알킬-O-C₆₋₁₀아릴, C₆₋₁₀아릴, C₁₋₈히드록시알킬 및 -(CH₂)_nC(O)OR5로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R5는 수소 및 C₁₋₄알킬로부터 독립적으로 선택되고,

n은 0 내지 4이고;

X는 C=O, -[C(R6)₂]_y-로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 y는 0 내지 3이고;

각각의 R6은 수소, 히드록실, C₁₋₄알콕시 및 C₁₋₄알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택됨]



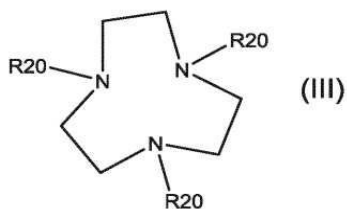
[상기 식에서:

각각의 R1 및 R2는 -R4-R5를 독립적으로 나타내고;

R3은 수소, C₁₋₈-알킬, 300 미만의 분자량을 갖는 호모방향족 화합물로부터 선택된 아릴, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알킬, 또는 -R4-R5를 나타내고,

각각의 R4는 단일 결합, 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₈-알킬-치환된-C₂₋₆-알킬렌, C₂₋₆-알케닐렌, C₂₋₆-옥시알킬렌, C₂₋₆-아미노알킬렌, C₂₋₆-알케닐 에테르, C₂₋₆-카복실산 에스테르 또는 C₂₋₆-카복실산 아마이드를 독립적으로 나타내고,

각각의 R5는 선택적으로 N-알킬-치환된 아미노알킬 기 또는 선택적으로 알킬-치환된 헤테로아릴을 독립적으로 나타내고, 상기 선택적으로 알킬-치환된 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴놀살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있음]



[상기 식에서:

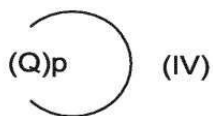
각각의 R20은 C₁₋₈-알킬, C₃₋₈-시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 아릴 또는 C₇₋₄₀-아릴알킬 기로부터 독립적으로 선택되고, 상기 헤테로시클로알킬은 피롤리닐; 피롤리디닐; 모르폴리닐; 피페리디닐; 피페라지닐; 헥사메틸렌 이민; 1,4-피페라지닐; 테트라히드로티오펜; 테트라히드로푸라닐; 1,4,7-트리아자시클로노나닐; 1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데카닐; 1,4,7,10,13-펜타아자시클로펜타데카닐; 1,4-디아자-7-티아-시클로노나닐; 1,4-디아자-7-옥사-시클로노나닐; 1,4,7,10-테트라아자시클로도데카닐; 1,4-디옥사닐; 1,4,7-트리티아-시클로노나닐; 테트라히드로피라닐; 및 옥사졸리디닐로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로시클로알킬은 상기 선택된 헤테로시클로알킬의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고; 상기 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고, 상기 아릴은 300 미만의 분자량을 갖는 호모방향족 화합물로부터 선택되고, 상기 C₇₋₄₀-아릴알킬 기는 히드록시, 알콕시, 페녹시, 카복실레이트, 카르복스아미드, 카복실산 에스테르, 술포네이트, 아민, 알킬아민 및 N⁺(R21)₃으로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환되고,

R21은 수소, C₁₋₈-알킬, C₂₋₆-알케닐, C₇₋₄₀-아릴알킬, 아릴알케닐, C₁₋₈-옥시알킬, C₂₋₆-옥시알케닐, C₁₋₈-아미노알킬, C₂₋₆-아미노알케닐, C₁₋₈-알킬 에테르, C₂₋₆-알케닐 에테르 및 -CY₂-R22로부터 선택되고,

Y는 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇로부터 독립적으로 선택되고,

R22는 C₁₋₈-알킬-치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, 상기 C₁₋₈-알킬-치환된 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고;

여기서 R20 중 적어도 하나는 -CY₂-R22임]



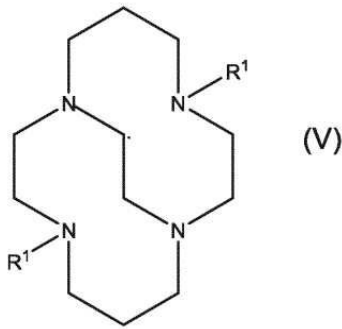
[상기 식에서:

Q는 $\text{---N---[CR}_1\text{CR}_2\text{CR}_3\text{R}_4\text{]---}$ 및 $\text{---N---[CR}_1\text{CR}_2\text{CR}_3\text{R}_4\text{CR}_5\text{R}_6\text{]---}$ 로부터 독립적으로 선택되고;

p는 4이고;

R은 수소, C₁₋₆-알킬, CH₂CH₂OH, 피리딘-2-일메틸 및 CH₂COOH로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 R 중 하나는 에틸렌 가교를 통해 또 다른 Q의 N에 연결되고;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 H, C₁₋₄-알킬 및 C₁₋₄-알킬히드록시로부터 독립적으로 선택됨]



[상기 식에서:

R¹은 H, C₁₋₂₀ 알킬, C₇₋₄₀-알킬아릴, C₂₋₆-알케닐 또는 C₂₋₆-알키닐로부터 독립적으로 선택됨]

R₁₇R₁₇N-X-NR₁₇R₁₇ (VI)

[상기 식에서:

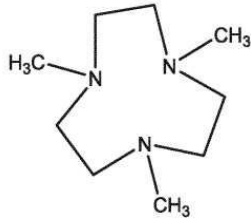
X는 -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂C(OH)HCH₂-로부터 선택되고;

각각의 R₁₇은 R₁₇, C₁₋₈-알킬, C₃₋₈-시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 아릴 및 C₇₋₄₀ 아릴알킬 기로부터 선택된 기를 독립적으로 나타내고, 상기 헤테로시클로알킬은 피롤리닐; 피롤리디닐; 모르폴리닐; 피페리디닐; 피페라지닐; 헥사메틸렌 이민; 1,4-피페라지닐; 테트라히드로티오펜; 테트라히드로푸라닐; 1,4,7-트리아자시클로노나닐; 1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데카닐; 1,4,7,10,13-펜타아자시클로펜타데카닐; 1,4-디아자-7-티아-시클로노나닐; 1,4-디아자-7-옥사-시클로노나닐; 1,4,7,10-테트라아자시클로데카닐; 1,4-디옥사닐; 1,4,7-트리티아-시클로노나닐; 테트라히드로피라닐; 및 옥사졸리디닐로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로시클로알킬은 상기 선택된 헤테로시클로알킬의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고; 상기 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고, 상기 아릴은 300 미만의 분자량을 갖는 호모방향족 화합물로부터 선택되고, 상기 C₇₋₄₀ 아릴알킬 기는 히드록시, 알콕시, 페녹시, 카복실레이트, 카르복스아미드, 카르복실 에스테르, 술포네이트, 아민, 알킬아민 및 N⁺(R₁₉)₃으로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환되고, 여기서

R₁₉는 수소, C₁₋₈-알킬, C₂₋₆-알케닐, C₇₋₄₀-아릴알킬, C₇₋₄₀-아릴알케닐, C₁₋₈-옥시알킬, C₂₋₆-옥시알케닐, C₁₋₈-아미노알킬, C₂₋₆-아미노알케닐, C₁₋₈-알킬 에테르, C₂₋₆-알케닐 에테르 및 -CY₂-R₁₈로부터 선택되고, 여기서 각각의 Y는 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇로부터 독립적으로 선택되고, R₁₈은 선택적으로 치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, 상기 선택적으로 치환된 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고; R₁₇ 중 적어도 2개는 -CY₂-R₁₈임].

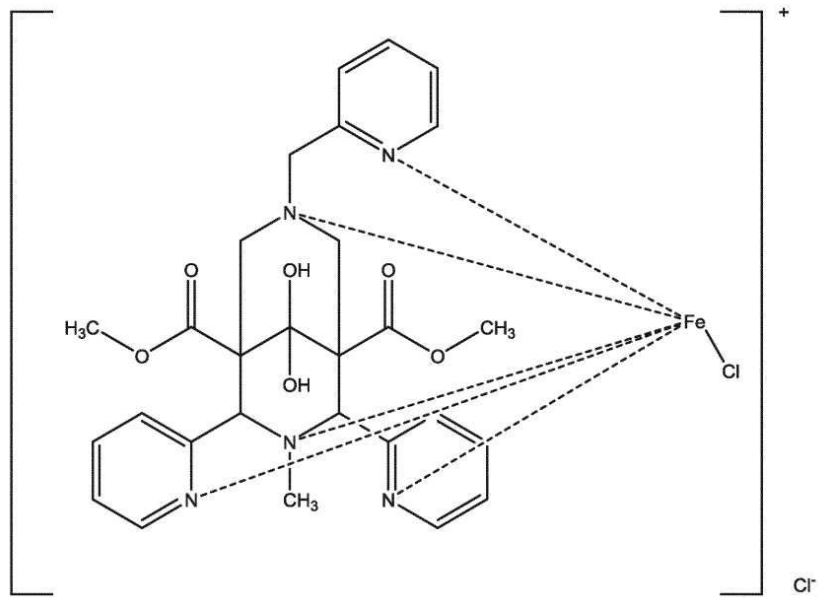
청구항 11

제10항에 있어서, 상기 적어도 하나의 리간드가 하기의 N,N,N-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난인, 페인트 제형:



청구항 12

제11항에 있어서, 하기 도식된 철(1+), 클로로[디메틸 9,9-디히드록시-3-메틸-2,4-디(2-피리디닐-kN)-7-[(2-피리디닐-kN)메틸]-3,7-디아자비시클로[3.3.1]노난-1,4-디카복실레이트-kN3,kN7]-, 클로라이드(1:1)를 추가로 포함하는 페인트 제형:



청구항 13

제1항에 있어서, 안료를 추가로 포함하는 페인트 제형.

청구항 14

제1항에 있어서,

첨가된 C_1-C_{18} 모노카복실산이 없는 페인트 제형과 비교하여 코팅의 경도를 증가시키기 위한 C_1-C_{18} 모노카복실산; 또는

첨가된 C_2-C_{18} 디카복실산이 없는 페인트 제형과 비교하여 코팅의 경도를 증가시키기 위한 C_2-C_{18} 디카복실산을 추가로 포함하는 페인트 제형.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 C_2-C_{18} 디카복실산이 옥살산인, 페인트 제형.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 알키드 수지가 유성(solvent-borne) 또는 수성(water-borne) 수지인, 페인트 제형.

청구항 17

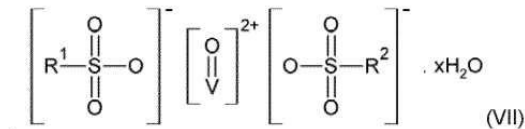
페인트에서의 화학식 (VII)의 술포네이트 바나듐 제형의 적용.

청구항 18

제1항의 화학식 (VII)의 용도로서, 화학식 (VII)의 상기 화합물이 페인트 내로 혼입되기 전에 디메틸 술폭시드 또는 알콜 또는 이들의 혼합물 중에 용해되는, 용도.

청구항 19

경화성 결합제를 함유하는 페인트를 위한 건조제로서의, 디메틸 술폭시드, 알콜 또는 이들의 혼합물 중 하기 화학식 (VII)의 술포네이트 바나듐 화합물의 용도:



상기 식에서, R^1 및 R^2 는

수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_8 플루오르화 알킬, C_6 - C_{10} 아릴, 벤질로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서

C_6 - C_{10} 아릴 및 벤질은 C_1 - C_{20} 알킬 및 히드록시(C_1 - C_2)알킬을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 3개의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본원에 기술된 본 발명은 "술포산의 음이온을 반대 이온으로서 갖는 바나듐 화합물 기반의 건조제를 함유하는 페인트"로서 번역되는 "Naterove hmoty obsahující sikativy na bázi sloučenin vanadu s kompenzujícími anionty sulfonových kyselin"의 발명의 명칭을 갖는, 2020년 6월 24일에 제출된 체코 특허 출원 번호 PV 2020-366의 일부계속출원(continuation-in-part application)이며, 인용으로 상기 체코 특허 출원을 완전히 포함한다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본원에 기술된 본 발명은 일반적으로, 공기 건조 페인트의 제형 및 이러한 제형에 적합한 1차 건조제에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 알키드 수지로서 알려져 있는 식물성 오일에 의해 개질된 폴리에스테르 수지를 포함하는 공기 건조 결합제는 저렴한 가격, 생물학적으로 재생가능한 자원의 높은 함량 및 비교적 용이한 생분해성으로 인하여 페인트 제조 산업에서 널리 사용된다 (Hofland, A., Prog. Org. Coat., 73, 274-282 (2012)). 건조 및 반건조 식물성 오일에 의해 개질된 합성 수지는 공기 산소의 작용에 의해 경화된다. 자동산화(autoxidation)로서 알려져 있는 화학적 과정은, 견고하며 내구성 있는 코팅으로의 액체 페인트 층의 변형을 담당한다. 자동산화는 주위 조건에서 느리게 진행되기 때문에, 이는 통상적으로, 1차 건조제로서 알려져 있는 특수 촉매의 작용에 의해 가속화된다. 이러한 화합물은, 경화 공정의 제1 단계에서 생성된 자동산화의 반응 속도론적으로 안정한 중간체인 히드로퍼옥시드의 더 빠른 분해를 가능하게 한다. 이는 경화된 수지의 최종 구조를 결정하는 라디칼을 생성하는 자동산화의 전과 단계에서 후속 반응의 상당한 가속화를 낳는다. 공기 건조 페인트의 가교는, 이중 결합 시스템 상에의 라디칼의 첨가 및 중결 단계에서의 라디칼 재결합을 통해 진행된다 (Soucek, M. D. et. al; Prog. Org. Coat., 73, 435-454 (2012)).

[0006] 유기 용매 중에 가용성인 코발트 카복실레이트, 예컨대 코발트 2-에틸헥사노에이트, 코발트 네오데카노에이트 및 코발트 나프테네이트는 유성(solvent-borne) 및 고 고체(high solid) 공기 건조 결합제에서의 높은 촉매 활성으로 인하여, 현재 페인트 제조 산업에서 1차 건조제로서 널리 사용된다 (Honzicek, J.; Ind. Eng. Chem.

Res. 58, 12485-12505 (2019)). 그러나, 코발트 화합물의 적용은 건강 및 생태학적 문제로 인하여 가까운 장래에 법적으로 제한되어야 한다 (Leyssens, L. et al.; Toxicology 387, 43-56 (2017); Simpson, N. et al; Catalysts, 9, 825 (2019)). 현재, 코발트 카복실레이트는 유럽 화학물질청(European Chemicals Agency)의 심층 조사를 받고 있으며, 예비적으로 의심되는 생식 독성물질로서 분류된다.

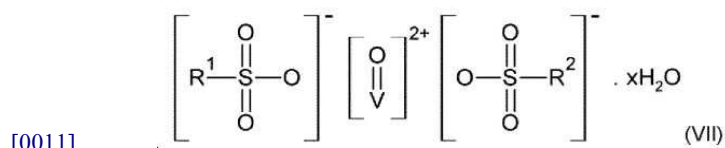
[0007] 진행 중인 독성학적 조사는 발암물질로의 재분류 및 상업용 페인트에서의 이들의 사용에 대한 금지를 낳을 수 있다. 이러한 상황은 코발트-기반 건조제를 대체할 수 있는 철- 및 망간-기반 촉매 분야에서의 연구를 가속화한다 (WO 2008/003652 A1; Simpson, N. et al; Catalysts, 9, 825 (2019), Matuskova, E. et al; Materials, 13, 642 (2020). 유기 용매 중에 가용성인 바나듐-기반 화합물은 연구 및 특허 문헌에 보고된 코발트 카복실레이트의 또 다른 대안이다. 이들은, 카복실레이트 (EP 0304149 B1, US 6063841 A, Preininger, O. et al; J. Coat. Technol. Res. 13, 479-487 (2016)), 아세틸아세토네이트 (US 6063841 A, Preininger, O. et al; Prog. Org. Coat. 88, 191-198 (2015), Preininger, O. et al; Inorg. Chim. Acta 462, 16-22 (2017), Charamzova, I. et al; Inorg. Chim. Acta 492, 243-248 (2019)), 케티미네이트(ketimate) (US 6063841 A), 유기포스페이트 (US 6063841 A) 및 디티오카바메이트 (CZ 307597 B6, Charamzova, I. et al; J. Coat. Technol. Res. 2020, 17, 1113-1122.)를 갖는 옥시도바나듐 화합물을 포함한다. 이들 화합물 중 일부는 최종 페인트 필름의 시각적 및 기계적 성질을 개선하는 2차 건조제로서 적합한 것으로 밝혀졌다 (WO 2015/082553 A1, WO 2017/085154 A1, WO 2010/106033 A1). 보고된 바나듐-기반 건조제 중 어떠한 것도 낮은 용해도, 높은 제조 비용 또는 저장 시 낮은 안정성으로 인하여 상업적 적용을 갖지 않았음이 주목할 만하다. 본 발명은, 수성 및 유성 페인트 둘 모두에 사용될 수 있는 독성 코발트를 대체한다. 수성 알키드 사용을 가능하게 하는 것은 환경을 위한 휘발성 유기 화합물을 감소시키는 것에 있어서 매우 중요하다. 유기 용매 및 독성 촉매 둘 모두의 대체는, 화학 산업이 기존 기술에 대한 보다 지속가능하고 환경 친화적인 대안을 찾고 있기 때문에 매우 중요하다.

[0008] 본 발명은, 간단한 1단계 경로를 통해 용이하게 입수가 가능한 원료로부터 이용가능한 개선된 성질을 갖는 바나듐 기반 건조제 (문헌 [M. Petranikova, A.H. Tkaczyk, A. Bartl, A. Amato, V. Lapkovskis and C. Tunsu, "Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development", Waste Management 113 (2020) 521,544] 참조)에 관한 것이다. 발명된 건조제는 공기-산소에 대해 높은 안정성을 추가로 나타내야 한다. 이들의 용해도는 주어진 술포네이트 음이온의 치환 패턴을 통해 용이하게 개질되어 다른 건조제가 다양한 유기 용매 및 물 중에 용해되는 것을 허용해야 한다. 이들은 다양한 유형의 공기 건조 페인트에 적합해야 한다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은 바나듐 기반 건조제에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 측면은 페인트 제형을 제형화하는 것을 포함하며, 상기 페인트 제형은 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제; 및 하기 화학식 (VII)의 바나듐 화합물을 포함하는 적어도 하나의 건조제를 포함한다:



[0012] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 수소, C1-C12 알킬, C1-C12 할로젠화 알킬, C6-C10 아릴, 벤질을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 아릴 및 벤질은, C1-C20 알킬 및 히드록시(C1-C2)알킬을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된 최대 3개의 치환기에 의해 선택적으로(optionally) 치환될 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면에서, 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제는 알키드 수지, 에폭시 에스테르 수지, 및 식물성 오일 또는 지방산에 의해 개질된 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

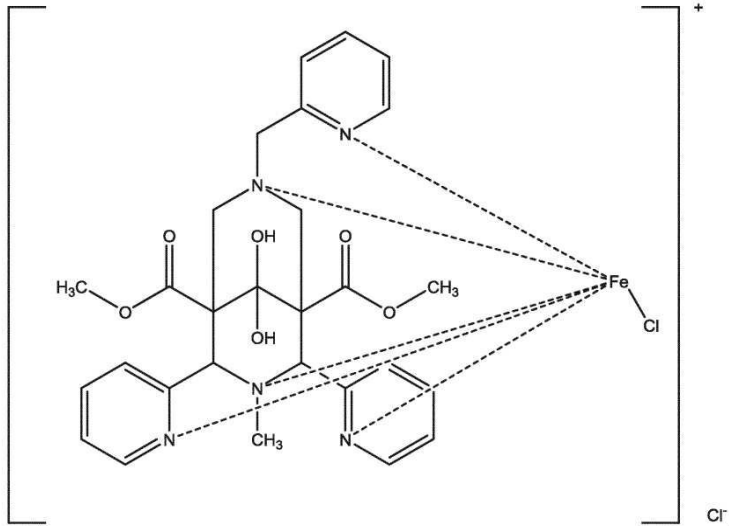
[0014] 본 발명의 또 다른 측면에서, 제형은 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.001 중량% 내지 0.1 중량%, 보다 바람직하게는 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.003 내지 0.1 중량%, 가장 바람직하게는 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.006 내지 0.06 중량%의 전체 농도로 화학식 (VII)의 바나듐의 하나 이상의 술포네이트 화합물을 포함한다.

[0015] 페인트 제형에서, C1-C12 할로젠화 알킬은 C1-C12 플루오르화 알킬이다.

[0016] 본 발명의 일 측면에서, 페인트 제형은 물을 포함하는 반면, 본 발명의 또 다른 측면에서, 페인트 제형은 비수성이다.

[0017] 페인트 제형은 비스피돈(Bispidon), N4py 유형, TACN 유형, 사이클램(Cyclam) 및 가교 리간드, 및 트리스피센(Trispicen) 유형 리간드로 이루어지는 군으로부터 선택된 리간드를 추가로 포함한다.

[0018] 페인트 제형은 금속-리간드 착물, 예를 들어 하기 도식된 철(1+), 클로로[디메틸 9,9-디히드록시-3-메틸-2,4-디(2-피리디닐-kN)-7-[(2-피리디닐-kN)메틸]-3,7-디아자비시클로[3.3.1]노난-1,4-디카복실레이트-kN3,kN7]-, 클로라이드(1:1)를 추가로 포함한다:

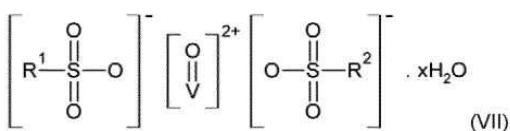


[0019] 페인트 제형은 안료를 선택적으로 포함할 수 있고, 옥살산을 선택적으로 포함할 수 있다.

[0021] 페인트 제형 알키드 수지는 유성 또는 수성 수지일 수 있고, 최종 용도는 종종 페인트를 위한 제형이다.

[0022] 본 발명은 하기 화학식 (VII)의 용도를 포함하며, 여기서 화학식 (VII)의 화합물은 페인트 내로 혼입되기 전에 디메틸 술폰옥시드 또는 알콜 또는 이들의 혼합물 중에 용해된다.

[0023] 본 발명은, 경화성 결합체를 함유하는 페인트를 위한 건조제로서의, 디메틸 술폰옥시드, 알콜 또는 이들의 혼합물 중 하기 화학식 (VII)의 술포네이트 바나듐 화합물의 용도를 추가로 포함한다.



[0024] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬, $\text{C}_1\text{-C}_8$ 플루오르화 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴, 벤질로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 아릴 및 벤질은 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 및 히드록시($\text{C}_1\text{-C}_2$)알킬을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 최대 3개의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

[0026] 본 발명의 이들 및 다른 목적은 상세한 설명 및 첨부된 청구범위에 비추어 볼 때 명백해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 발명의 상세한 설명

[0028] 이제, 본 발명을 수행하기 위한 최선의 방식이 본 발명의 출원 당시 출원인에게 알려진 최선의 방식을 예시하는 목적으로 기술될 것이다. 실시예 및 도면은 예시적일 뿐이며, 청구범위의 범위 및 취지에 의해 측정되는 바와 같이 본 발명을 제한하도록 의도되지 않는다.

[0029] 문맥이 명확히 달리 나타내지 않는 한, 단어 "및"은 접속사를 나타내고; 단어 "또는"은 이접사를 나타내고; 관사가 이접사로 표현되고, 단어 "또는 둘 모두" 또는 "이들의 조합"이 뒤따르는 경우, 접속사 및 이접사 둘 모두

가 의도된다.

- [0030] 본 출원에 사용된 용어 "약"은, 언급된 경우를 제외하고, 명시된 값의 10% 이내이다.
- [0031] 본 발명은 매우 다양한 유성 및 수성 코팅 조성물 (이 용어는 본원에서 광범위하게 해석되어야 함)과 관련하여 광범위한 유용성을 갖는다. 코팅 조성물의 예는 투명 또는 유색 바니시(vernish), 1차 코트(coat), 충전 페이스트, 유약, 에멀전 및 바닥 깔개, 예를 들어 리놀륨 바닥 깔개를 포함한다. 본 발명의 구현에는 유성 및 수성 페인트 및 잉크, 특히 가정용으로 의도된 고사양 페인트 및 일반 산업 적용을 위해 의도된 페인트와 같은 페인트에 관한 것이다.
- [0032] 따라서, 본원에서 용어 "산화 경화성 코팅 조성물"의 사용은, 산화 반응의 과정을 통한 연속 코팅을 형성하여, 전형적으로 가교 및 다른 결합 형성을 형성하는, 오일 및 결합제를 포함하는 매우 다양한 유색 (예를 들어, 안료 또는 잉크에 의함) 및 무색 재료를 포함하도록 의도된다. 일반적으로, 이러한 코팅 조성물은, 반응하여 기재 상에 고체 필름을 형성하는 전형적으로 (다중) 불포화 수지의 존재를 특징으로 할 수 있으며, 상기 수지는 초기에 유기 용매 중에 용해된 액체로서 또는 연속 액체 상에 분산된 고체로서 산화 경화성 유성 코팅 조성물 중에 존재한다. 경화 시 목적하는 코팅을 형성하는 반응은 산화에 의해 개시된 중합 반응으로부터 발생한다. 산화 경화성 코팅 조성물의 예는 알키드-, 아크릴레이트-, 우레탄-, 폴리부타디엔- 및 에폭시 에스테르 기반-수지를 포함한다. 전형적으로, 경화성 조성물의 경화성 (예를 들어, 알키드 수지) 부분은 산화 경화성 유성 코팅 조성물의 총 중량의 약 1 내지 약 90 중량%, 예를 들어 산화 경화성 유성 코팅 조성물의 총 중량의 약 20 중량% 내지 약 70 중량%를 차지할 것이다.
- [0033] 알키드 수지는 산화 경화성 코팅 조성물의 부류의 특히 중요한 구성원이고, 본 발명이 적용될 수 있는 잘 연구된 부류의 수지이다. 이하, 본 발명의 구현에는, 알키드-기반 수지 또는 알키드(-기반) 결합체로서 또한 지칭되는 알키드 수지의 용도와 관련하여 기술된다. 이들은 본 발명의 특히 중요한 구현예를 나타내지만, 본 발명은 이에 제한되지 않는다. 명확히 하기 위해, 본 발명은 광범위한 산화 경화성 코팅 조성물, 전형적으로 적어도 1 또는 2 중량%의 불포화 화합물 (예를 들어, 불포화 (비방향족) 이중 또는 삼중 탄소-탄소 결합을 포함함)을 포함하는 산화 경화성 코팅 조성물에 적용가능하다.
- [0034] 본원에 사용된 용어 "알키드 결합체" 또는 "알키드 수지"는 상호교환적으로 사용된다. 본 발명에 사용하기에 적합한 자동산화성 알키드 수지는 일반적으로 다가 알콜과 다가산(polybasic acid) (또는 이들의 무수물) 및 불포화 지방산 (또는 이의 글리세롤 에스테르)의 에스테르화의 반응 생성물, 예를 들어 아마인유(linseed oil), 동유(tung oil), 툴유(tall oil)로부터 뿐만 아니라 다른 건성유 또는 반건성유로부터 유도된 것이다. 알키드 수지는 당업계에 잘 알려져 있으며, 본원에서 추가로 기술될 필요는 없다. 성질은 주로, 사용되는 알콜 및 산의 성질 및 비(ratio)에 의해 그리고 축합 정도에 의해 결정된다. 적합한 알키드 수지는, 예를 들어 45 중량% 내지 70 중량%의 지방산으로부터 유도된 장유(long oil) 및 중유(medium oil) 알키드 수지를 포함한다. 수지의 성능을 개선하기 위해, 장유 및 중유 알키드의 조성이 개질될 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄 개질된 알키드, 실리콘 개질된 알키드, 스티렌 개질된 알키드, 아크릴 개질된 알키드 (예를 들어, (메트)아크릴 개질된 알키드), 비닐화 알키드, 폴리아미드 개질된 알키드 및 에폭시 개질된 알키드 또는 이들의 혼합물이 또한, 본 발명의 조성물에 사용하기에 적합한 알키드 수지이다.
- [0035] 바람직하게는, 적어도 하나의 자동산화성 알키드 결합체는 중유 또는 장유 비개질된 알키드, 실리콘 개질된 알키드, 폴리우레탄 개질된 알키드 또는 이들의 조합으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 알키드 결합체는 장유 (비개질된) 알키드, 실리콘 개질된 알키드, 폴리우레탄 개질된 알키드 또는 이들의 조합이다.
- [0036] 본 발명의 조성물 중 알키드 결합체의 양은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 약 20 중량% 내지 98 중량%, 예컨대 약 30 중량% 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 35 중량% 내지 70 중량% 범위일 수 있다.
- [0037] 본원에 사용된 용어 "건조제" (이는 용액 상태인 경우, 또한 "시카티브(siccatif)"와 동의어로서 지칭됨)는 유기 용매 및 결합체 중에 가용성인 유기금속 화합물을 지칭한다. 이들은, 이들의 건조 시간, 즉 이들의 필름이 고체 상(phase)으로 전이되는 것을 눈에 띄게 감소시키기 위해 불포화 오일 및 결합체에 첨가된다. 건조제는 고체로서 또는 용액 상태로 이용가능하다. 적합한 용매는 유기 용매 및 결합체이다. 건조제는 달리 언급되지 않는 한, 결합체 고체 (또는 수지)의 중량을 기준으로 금속의 중량%로서 표현되는 양으로 존재한다.
- [0038] 본원에 사용된 용어 "건조제 조성물"은 본원에 청구된 바와 같은 건조제의 혼합물을 지칭한다. 본 발명에 따른 건조제 조성물은 여러 건조제 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명자들은, 코팅 조성물 중 건조제의 본 발명의 선택이 코팅 조성물의 건조 속도를 개선한다는 것을 발견하였다.

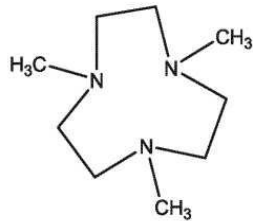
- [0039] 본원에서 중량 백분율 (중량% 또는 % w/w)이 지칭되는 경우, 이는 문맥이 명확히 반대로 지시하지 않는 한, 경화로부터 생성된 고체 수지, 즉 경화 시 코팅을 제공하는 역할을 하는 산화 경화성 유성 코팅 조성물의 성분에 관한 중량 백분율을 의미한다. 따라서, 산화 경화성 알키드 코팅 조성물의 경우, 알키드 수지 코팅이 되는, 즉 알키드 수지 코팅 내로 혼입되는, 즉 경화된 조성물의 성분의 조합된 중량은 본원의 중량 백분율이 기준으로 하는 것이다. 예를 들어, 본 발명의 제1 측면 또는 본 발명의 제2 측면에 따른 방법을 수행하는 것으로부터 생성된 조성물은, 경화 시 코팅으로부터의 조성물의 성분을 기준으로 전형적으로 약 0.0001 내지 약 1% w/w, 예를 들어 약 0.0005 내지 약 0.5% w/w의 물, 또는 약 0.01 내지 약 1% w/w, 예를 들어 약 0.05 내지 약 0.5% w/w의 물을 포함한다.
- [0040] 본원에서 산화 경화성 유성 조성물은, 당업계에서 사용되는 명명법과 일치하면서, 유기 (즉, 비수성) 용매를 기반으로 하는 조성물을 의미한다. 적합한 용매의 예는 지방족 (지환족 및 분지형 포함) 탄화수소, 예컨대 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 및 이소파라핀; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 케톤, 예를 들어 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤; 알콜, 예컨대 이소프로필 알콜, n-부틸 알콜 및 n-프로필 알콜; 글리콜 모노에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜의 모노에테르; 모노에테르 글리콜 아세테이트, 예컨대 2-에톡시에틸 아세테이트; 뿐만 아니라 이들의 혼합물을 포함한다. 이성질체 변형체가 포함된다. 따라서, 용어 헥산은 헥산의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 구현예에 따르면, 용매는 히드로카빌 (즉, 탄화수소) 용매, 예를 들어 지방족 히드로카빌 용매, 예를 들어 탄화수소의 혼합물을 포함하는 용매이다. 예는 Shell Chemicals로부터 상표명 Shellsol 및 Exxon으로부터 상표명 Solvesso 및 Exxsol 하에 입수가능한 백유 및 용매를 포함한다.
- [0041] 본 발명에 의한 조성물은, 전이 금속 이온 및 술폰산 반대 이온의 착물인 전이 금속 건조제를 포함한다. 이제, 이들 각각이 기술될 것이다.
- [0042] 본 발명에 사용된 전이 금속 이온은 바나듐이다. 금속의 원자가는 +2 내지 +5 범위일 수 있다. 본 발명의 구현예는 전이 금속 이온의 혼합물이다. 바나듐-함유 건조제가 제공되는 경우, 이는 통상적으로 V(II), (III), (IV) 또는 (V) 화합물과 같으며, 철-함유 건조제가 제공되는 경우, 이는 통상적으로 Fe(II) 또는 Fe(III) 화합물과 같다. 망간 건조제가 제공되는 경우, 이는 통상적으로 Mn(II), (III) 또는 (IV) 화합물과 같다.
- [0043] 전이 금속 이온의 활성을 향상시키기 위해, 소위 가속화 화합물, 예컨대 카복실산 또는 펜타덴테이트 아민이 또한 포함된다. 상기 언어가 시사하는 바와 같이, 카복실산 또는 여러자리(polydentate) 아민 가속화제 리간드는 리간드 내의 하나 초과와 공여체 부위에 의해 전이 금속 이온에 배위결합할 수 있는 화합물이며, 적용 후 산화 경화성 코팅 조성물의 건조 (경화 공정)를 가속화하는 역할을 한다.
- [0044] 본 발명의 일부 구현예에 따르면, 여러자리 아민 가속화제 리간드는 질소 및/또는 산소 공여체 원자를 통해 배위결합하는 두자리, 세자리, 네자리, 다섯자리 또는 여섯자리 리간드이다. 본 발명의 특정한 구현예에서, 리간드는 두자리, 세자리, 네자리, 다섯자리 또는 여섯자리 질소 공여체 리간드, 특히 세자리, 네자리, 다섯자리 또는 여섯자리 질소 공여체 리간드이다. 그러나, 본 발명은 이와 같이 제한되지 않는다. 매우 다양한 여러자리 가속화제 리간드의 예가 하기에서 논의된다.
- [0045] 예를 들어 전이 금속 이온(들) 및 여러자리 가속화제 리간드(들)의 사전형성된 착물로서 본원에 기술된 바와 같은 금속 건조제는 물의 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.001 내지 약 10 중량%, 예를 들어 약 0.01 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.001 내지 약 1 중량%의 농도로 물 중에 용해된다. 수용액 중 금속 건조제의 농도를 증가시키는 것은 상대적으로 더 작은 부피의 금속 건조제-함유 수용액이 코팅 조성물에 첨가되는 것을 허용한다. 이는 당업계의 통상의 기술자에 의해 목적될 수 있다. 금속 건조제의 실제 양은 금속 건조제 분자 중에 존재하는 금속 원자의 수 및 이의 총 분자량, 뿐만 아니라 이의 혼입의 목적하는 정도에 따라 달라진다. 예를 들어, 목적하는 착물의 분자량이 560이고, 하나의 철 이온 (mw 56)을 함유하고, 0.1% 수준의 철이 언급되는 경우, 물 중에 용해된 화합물의 양은 1% (w/w) 또는 10 그램/kg-물이다. 착물이 사전형성되지 않고 계내(in-situ) 형성되는 경우, 금속 염은 또한, 금속 이온 대 물 비를 기준으로 전형적으로 약 0.001 내지 약 1 중량%의 농도로 물 중에 용해될 것이다. 이어서, 적절한 양의 여러자리 가속화제 리간드가 첨가되어, 목적하는 착물을 형성할 수 있다.
- [0046] 제조 후, 이어서 금속 건조제의 용액은 코팅 조성물과 접촉될 수 있으며, 예를 들어 코팅 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0047] 금속 건조제, 및 전형적으로 산화 경화성 코팅의 중량을 기준으로 0.0001 내지 1%의 물을 포함하는 생성된 조성물은 전형적으로 용액, 즉 단일 균질 상일 것이다. 그러나, 이는 또한, 예를 들어 전이 금속 건조제를 포함하

는 수용액의 불연속 영역을 포함하는 에멀전 또는 분산액일 수 있다.

[0048] 본 출원에 사용된 용어 "결합제 용액 (알키드)"은 하기 중 하나를 의미한다: SYNAQUA 4804 (수성 단유(short oil) 알키드, Arkema); SYNAQUA 2070 (수성 중유 알키드, Arkema); Beckosol AQ101 (수성 장유 알키드, Polyont Composites USA Inc.); WorleeKyd S 351 (유성 중유 알키드, Worlee); 및 TOD 3AK0211Y (물 환원성 (water-reducible) 알키드, TOD, China) 및 상기 명명된 것과 유사한 특성을 갖는 다른 결합제 용액. 보다 일반적인 의미에서, "알키드 수지(들)"는 다가 알콜 (글리세롤 등) 및 이가 산 (또는 프탈산 무수물) 사이의 축합 반응 (물의 방출)에 의해 제조된 합성 수지를 의미한다. 이는 페인트의 비히클(vehicle)의 비휘발성 부분이다. 건조 후, 이는 안료 입자를 페인트 필름과 함께 전체로서 결합시킨다.

[0049] 본 출원에 사용된 용어 "촉매"는 하기를 의미한다: Borch Oxy-Coat 1101 (BOC 1101, 물 중, Borchers); Borch Oxy-Coat (BOC, 프로필렌 글리콜 중, Borchers); Borchers Deca Cobalt 7 aqua (Co-네오데카노에이트 건조제, 유기 용매 중, Borchers); Borchers Deca Cobalt 10 (Co-네오데카노에이트 건조제, 탄화수소 용매 중, Borchers); Cur-Rx (바나듐 2-에틸헥사노에이트 건조제, Borchers); 바나딜 아세틸아세토네이트 (VO(acac)₂) (99%, CAS: 14024-18-1, Acros); V-TS (바나듐 기반 건조제, 9.4% V); V-DS (바나듐 기반 건조제, 5.5% V) 및 상기 명명된 것과 유사한 특성을 갖는 다른 촉매.

[0050] 본 출원에 사용된 용어 "리간드"는 바람직하게는 TMTACN - *N,N,N'*-트리메틸-1,4,7-트리아자시클로노난 및 상기에 명명되고 하기에 도시된 것과 유사한 특성을 갖는 다른 리간드를 의미한다:

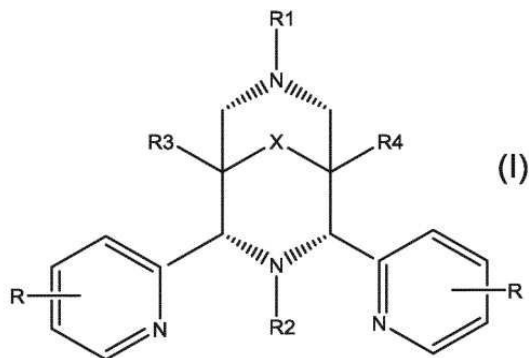


[0051]

다른 적용가능한 "리간드"는 하기를 포함할 것이다:

[0053] 비스피돈

[0054] 비스피돈 부류는 전형적으로 철 전이 금속 촉매의 형태이다. 비스피돈 리간드는 바람직하게는 하기 화학식을 갖는다:



[0055]

상기 식에서:

[0057] 각각의 R은 수소, F, Cl, Br, 히드록실, C₁₋₄-알킬O-, -NH-CO-H, -NH-CO-C₁₋₄알킬, -NH₂, -NH-C₁₋₄알킬 및 C₁₋₄알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0058] R1 및 R2는 C₁₋₂₄알킬, C₆₋₁₀아릴, 및 전이 금속에 배위결합할 수 있는 1개 또는 2개의 헤테로원자 (예를 들어, N, O 또는 S)를 함유하는 기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0059] R3 및 R4는 수소, C₁₋₈알킬, C₁₋₈알킬-O-C₁₋₈알킬, C₁₋₈알킬-O-C₆₋₁₀아릴, C₆₋₁₀아릴, C₁₋₈히드록시알킬 및 -(CH₂)_nC(O)OR₅로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되며, 여기서 R5는 수소 및 C₁₋₄알킬로부터 독립적으로

선택되고;

[0060] n은 0 내지 4이고;

[0061] X는 C=O, $-[C(R_6)_2]_y$ -로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 여기서 y는 0 내지 3이고;

[0062] 각각의 R6은 수소, 히드록실, C₁₋₄ 알콕시 및 C₁₋₄ 알킬로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된다.

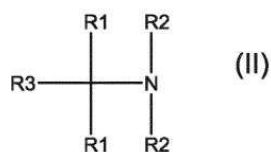
[0063] 종종, R3 = R4이고, -C(O)-O-CH₃, -C(O)-O-CH₂CH₃, -C(O)-O-CH₂C₆H₅ 및 CH₂OH로부터 선택된다. 종종, 전이 금속에 배위결합할 수 있는 헤테로원자는 C₁₋₄알킬에 의해 선택적으로 치환된 피리딘-2-일메틸 또는 C₁₋₈알킬에 의해 선택적으로 치환된 지방족 아민에 의해 제공된다. 종종, X는 C=O 또는 C(OH)₂이다.

[0064] R1 및 R2에 대한 전형적인 기는 -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -벤질, -C₄H₉, -C₆H₁₃, -C₈H₁₇, -C₁₂H₂₅, 및 -C₁₈H₃₇ 및 -피리딘-2-일이다. 비스피돈의 부류의 예는, R1 또는 R2 중 적어도 하나가 피리딘-2-일메틸 또는 벤질 또는 선택적으로 알킬-치환된 아미노-에틸, 예를 들어 피리딘-2-일메틸 또는 N,N-디메틸아미노-에틸인 것이다.

[0065] 비스피돈의 2종의 예는 디메틸 2,4-디-(2-피리딜)-3-메틸-7-(피리딘-2-일메틸)-3,7-디아자-비시클로[3.3.1]노난-9-온-1,5-디카복실레이트 (N2py3o-C1) 및 디메틸 2,4-디-(2-피리딜)-3-메틸-7-(N,N-디메틸-아미노-에틸)-3,7-디아자-비시클로[3.3.1]노난-9-온-1,5-디카복실레이트 및 이의 상응하는 철 착물이다. FeN2py3o-C1은 WO 02/48301에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다. 비스피돈의 다른 예는, 3-위치에 메틸 기를 갖는 대신에 더 긴 알킬 사슬 (예를 들어, C₄-C₁₈알킬 또는 C₆-C₁₈알킬 사슬), 예컨대 *n*-소부틸, (*n*-헥실) C6, (*n*-옥틸) C8, (*n*-도데실) C12, (*n*-테트라데실) C14, (*n*-옥타데실) C18을 갖는 것이며; 이들은 유사한 방식으로 제조될 수 있다.

[0066] N4py 유형

[0067] N4py 유형 리간드는 전형적으로 철 전이 금속 촉매의 형태이다. N4py 유형 리간드는 전형적으로 하기 화학식 (II)를 갖는다:



[0068]

[0069] 상기 식에서:

[0070] 각각의 R1 및 R2는 -R4-R5를 독립적으로 나타내고;

[0071] R3은 수소, C₁₋₈-알킬, 300 미만의 분자량을 갖는 호모방향족 화합물로부터 선택된 아릴, 또는 C₇₋₄₀ 아릴알킬, 또는 -R4-R5를 나타내고,

[0072] 각각의 R4는 단일 결합, 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₈-알킬-치환된-C₂₋₆-알킬렌, C₂₋₆-알케닐렌, C₂₋₆-옥시알킬렌, C₂₋₆-아미노알킬렌, C₂₋₆-알케닐 에테르, C₂₋₆-카복실산 에스테르 또는 C₂₋₆-카복실산 아마이드를 독립적으로 나타내고,

[0073] 각각의 R5는 선택적으로 N-알킬-치환된 아미노알킬 기 또는 선택적으로 알킬-치환된 헤테로아릴을 독립적으로 나타내고, 상기 선택적으로 알킬-치환된 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있다.

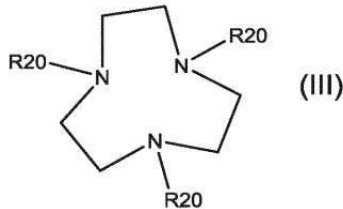
[0074] 따라서, 일부 구현예에 따르면, R1 또는 R2는 피리딘-2-일을 나타내거나; 또는 R2 또는 R1은 2-아미노-에틸, 2-(N-(m)에틸)아미노-에틸 또는 2-(N,N-디(메)에틸)아미노-에틸을 나타낸다. 치환된 경우, R5는 종종 3-메틸 피리딘-2-일을 나타낸다. R3은 바람직하게는 수소, 벤질 또는 메틸을 나타낸다.

[0075] N4Py 리간드의 예는 N4Py 그 자체 (즉, WO 95/34628에 기술된 N,N-비스(피리딘-2-일-메틸)-비스(피리딘-2-일)메틸아민); 및 MeN4py (즉, N,N-비스(피리딘-2-일-메틸)-1,1-비스(피리딘-2-일)-1-아미노에탄) 및 BzN4py (EP

0909809에 기술된 N,N-비스(피리딘-2-일)-메틸-1,1-비스(피리딘-2-일)-2-페닐-1-아미노에탄)를 포함한다.

[0076] TACN 유형

[0077] TACN-Nx는 바람직하게는 철 전이 금속 촉매의 형태이다. 이들 리간드는 1,4,7-트리아자시클로노난 (TACN) 구조를 기반으로 하지만, 전이 금속과 착물을 형성하여 네자리, 다섯자리 또는 여섯자리 리간드를 제공하는 역할을 하는 하나 이상의 펜던트 질소 기를 갖는다. TACN-Nx 유형의 리간드의 일부 구현예에 따르면, TACN 스캐폴드 (scaffold)는 전이 금속과 착물 (TACN-N₂)을 형성하는 2개의 펜던트 질소-함유 기를 갖는다. TACN-Nx 리간드는 전형적으로 하기 화학식 (III)을 갖는다:



[0078] 상기 식에서,

[0079] 각각의 R20은 C₁₋₈-알킬, C₃₋₈-시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 아릴 또는 C₇₋₄₀-아릴알킬 기로부터 독립적으로 선택되며, 상기 헤테로시클로알킬은 피롤리닐; 피롤리디닐; 모르폴리닐; 피페리디닐; 피페라지닐; 헥사메틸렌 이민; 1,4-피페라지닐; 테트라히드로티오펜; 테트라히드로푸라닐; 1,4,7-트리아자시클로노나닐; 1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데카닐; 1,4,7,10,13-펜타아자시클로펜타데카닐; 1,4-디아자-7-티아-시클로노나닐; 1,4-디아자-7-옥사-시클로노나닐; 1,4,7,10-테트라아자시클로도데카닐; 1,4-디옥사닐; 1,4,7-트리티아-시클로노나닐; 테트라히드로피라닐; 및 옥사졸리디닐로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로시클로알킬은 상기 선택된 헤테로시클로알킬의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고; 상기 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고, 상기 아릴은 300 미만의 분자량을 갖는 호모방향족 화합물로부터 선택되고, 상기 C₇₋₄₀-아릴알킬 기는 히드록시, 알콕시, 페녹시, 카복실레이트, 카르복스아미드, 카복실산 에스테르, 술포네이트, 아민, 알킬아민 및 N⁺(R21)₃으로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환되고,

[0081] R21은 수소, C₁₋₈-알킬, C₂₋₆-알케닐, C₇₋₄₀-아릴알킬, 아릴알케닐, C₁₋₈-옥시알킬, C₂₋₆-옥시알케닐, C₁₋₈-아미노알킬, C₂₋₆-아미노알케닐, C₁₋₈-알킬 에테르, C₂₋₆-알케닐 에테르 및 -CY₂-R22로부터 선택되고,

[0082] Y는 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇로부터 독립적으로 선택되고,

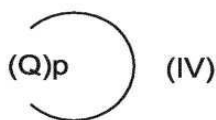
[0083] R22는 C₁₋₈-알킬-치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, 상기 C₁₋₈-알킬-치환된 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴녹살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고;

[0084] 여기서 R20 중 적어도 하나는 -CY₂-R22이다.

[0085] R22는 전형적으로, 선택적으로 알킬-치환된 피리딘-2-일, 이미다졸-4-일, 피라졸-1-일, 퀴놀린-2-일 기로부터 선택된다. R22는 종종 피리딘-2-일 또는 퀴놀린-2-일이다.

[0086] 사이클램 및 가교 리간드

[0087] 사이클램 및 가교 리간드는 바람직하게는 망간 전이 금속 촉매의 형태이다. 사이클램 리간드는 전형적으로 하기 화학식 (IV)을 갖는다:



상기 식에서:

Q는 $\text{---N---[CR}_1\text{CR}_2\text{CR}_3\text{R}_4\text{]---}$ 및 $\text{---N---[CR}_1\text{CR}_2\text{CR}_3\text{R}_4\text{CR}_5\text{R}_6\text{]}$ 로부터 독립적으로 선택되고;

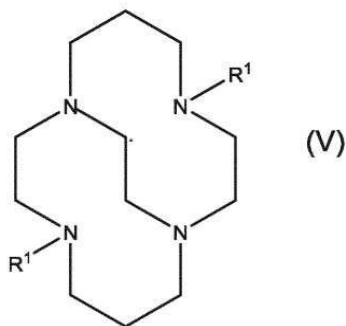
p는 4이고;

R은 수소, C₁₋₆-알킬, CH₂CH₂OH, 피리딘-2-일메틸 및 CH₂COOH로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 R 중 하나는 에틸렌 가교를 통해 또 다른 Q의 N에 연결되고;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 H, C₁₋₄-알킬 및 C₁₋₄-알킬히드록시로부터 독립적으로 선택된다.

비가교 리간드의 예는 1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데칸 (사이클램), 1,4,8,11-테트라메틸-1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데칸 (Me4사이클램), 1,4,7,10-테트라아자시클로도데칸 (사이클렌(cyclen)), 1,4,7,10-테트라메틸-1,4,7,10-테트라아자시클로도데칸 (Me4사이클렌) 및 1,4,7,10-테트라키스(피리딘-2일메틸)-1,4,7,10-테트라아자시클로도데칸 (Py4사이클렌)이다. Py4사이클렌의 경우, 철 착물이 바람직하다.

바람직한 가교 리간드는 하기 화학식 (V)을 갖는다:



상기 식에서,

R¹은 H, C₁₋₂₀ 알킬, C₇₋₄₀-알킬아릴, C₂₋₆-알케닐 또는 C₂₋₆-알킬닐로부터 독립적으로 선택된다.

거대폴리시클릭 고리 내의 모든 질소 원자는 전이 금속과 배위결합될 수 있다. 화학식 (VI)에서, 각각의 R¹은 동일할 수 있다. 각각의 R¹이 Me인 경우, 이는 리간드 5,12-디메틸-1,5,8,12-테트라아자-비시클로[6.6.2]헥사데칸 (L)을 제공하며, 이의 착물 [Mn(L)Cl₂]은 W098/39098에 따라 합성될 수 있다. 각각의 R¹ = 벤질인 경우, 이는 리간드 5,12-디벤질-1,5,8,12-테트라아자-비시클로[6.6.2]헥사데칸 (L')이며, 이의 착물 [Mn(L')Cl₂]은 W098/39098에 기술된 바와 같이 합성될 수 있다. 추가의 적합한 가교 리간드는 W098/39098에 기술되어 있다.

트리스피센 유형

트리스피센은 바람직하게는 철 전이 금속 촉매의 형태이다. 트리스피센 유형 리간드는 바람직하게는 하기 화학식 (VI)을 갖는다:

R17R17N-X-NR17R17(VI)

상기 식에서:

X는 -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂C(OH)HCH₂-로부터 선택되고;

각각의 R17은 R17, C₁₋₈-알킬, C₃₋₈-시클로알킬, 헤테로시클로알킬, 헤테로아릴, 아릴 및 C₇₋₄₀ 아릴알킬 기로부터

선택된 기를 독립적으로 나타내고, 상기 헤테로시클로알킬은 피롤리닐; 피롤리디닐; 모르폴리닐; 피페리디닐; 피페라지닐; 핵사메틸렌 이민; 1,4-피페라지닐; 테트라히드로티오펜; 테트라히드로푸라닐; 1,4,7-트리아자시클로노나닐; 1,4,8,11-테트라아자시클로테트라데카닐; 1,4,7,10,13-펜타아자시클로펜타데카닐; 1,4-디아자-7-티아-시클로노나닐; 1,4-디아자-7-옥사-시클로노나닐; 1,4,7,10-테트라아자시클로도데카닐; 1,4-디옥사닐; 1,4,7-트리티아-시클로노나닐; 테트라히드로피라닐; 및 옥사졸리디닐로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로시클로알킬은 상기 선택된 헤테로시클로알킬의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고, 상기 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴놀살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고, 상기 아릴은 300 미만의 분자량을 갖는 호모방향족 화합물로부터 선택되고, 상기 C₇₋₄₀ 아릴알킬 기는 히드록시, 알콕시, 페녹시, 카복실레이트, 카르복스아미드, 카르복실 에스테르, 술포네이트, 아민, 알킬아민 및 N⁺(R19)₃으로부터 선택된 치환기로 선택적으로 치환되고, 여기서

[0106] R19는 수소, C₁₋₈-알킬, C₂₋₆-알케닐, C₇₋₄₀-아릴알킬, C₇₋₄₀-아릴알케닐, C₁₋₈-옥시알킬, C₂₋₆-옥시알케닐, C₁₋₈-아미노알킬, C₂₋₆-아미노알케닐, C₁₋₈-알킬 에테르, C₂₋₆-알케닐 에테르 및 -CY₂-R18로부터 선택되며, 여기서 각각의 Y는 H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇로부터 독립적으로 선택되고, R18은 선택적으로 치환된 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, 상기 선택적으로 치환된 헤테로아릴은 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴놀살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 카르바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 헤테로아릴은 상기 선택된 헤테로아릴의 고리 내의 임의의 원자를 통해 상기 화합물에 연결될 수 있고; R17 중 적어도 2개는 -CY₂-R18이다.

[0107] 헤테로원자 공여체 기는 바람직하게는, -C₁-C₄-알킬에 의해 선택적으로 치환된 피리디닐, 예를 들어 2-피리디닐이다.

[0108] 다른 바람직한 헤테로원자 공여체 기는 이미다졸-2-일, 1-메틸-이미다졸-2-일, 4-메틸-이미다졸-2-일, 이미다졸-4-일, 2-메틸-이미다졸-4-일, 1-메틸-이미다졸-4-일, 벤즈이미다졸-2-일 및 1-메틸-벤즈이미다졸-2-일이다. 바람직하게는, R17 중 3개는 CY₂-R18이다.

[0109] 리간드 Tpen (N,N,N',N'-테트라(피리딘-2-일-메틸)에틸렌디아민)은 WO 97/48787에 개시되어 있다. 다른 적합한 트리스피센은 WO 02/077145 및 EP 1001009A 에 기술되어 있다.

[0110] 바람직하게는, 리간드는 디메틸 2,4-디-(2-피리딜)-3-메틸-7-(피리딘-2-일메틸)-3,7-디아자-비시클로[3.3.1]노난-9-온-1,5-디카복실레이트, 디메틸 2,4-디-(2-피리딜)-3-메틸-7-(N,N-디메틸-아미노-에틸)-3,7-디아자-비시클로[3.3.1]노난-9-온-1,5-디카복실레이트, 5,12-디메틸-1,5,8,12-테트라아자-비시클로[6.6.2]헥사데칸, 5,12-디벤질-1,5,8,12-테트라아자-비시클로[6.6.2]헥사데칸, N,N-비스(피리딘-2-일-메틸-1,1-비스(피리딘-2-일)-1-아미노에탄 및 N,N-비스(피리딘-2-일-메틸-1,1-비스(피리딘-2-일)-2-페닐-1-아미노에탄)으로부터 선택된다.

[0111] 다른 리간드

[0112] 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 다른 여러자리 가속화제 리간드가 또한 사용될 수 있으며, 이들은 하기에 논의된다. 전형적으로, 이들 리간드는 여러자리 가속화제 리간드를 포함하는 사전형성된 전이 금속 착물에 사용될 수 있다.

[0113] 먼저, 여러자리 가속화제 리간드는 두자리 질소 공여체 리간드, 예컨대 2,2'-비피리딘 또는 1,10-페난트롤린일 수 있으며, 이들 둘 모두는 시카티브 금속 건조제에서 여러자리 가속화제 리간드로서 사용되며, 당업계에 알려져 있다. 종종, 2,2'-비피리딘 또는 1,10-페난트롤린이 망간- 또는 철-함유 착물에서 리간드로서 제공된다. 다른 두자리 여러자리 가속화제 리간드는 두자리 아민-함유 리간드를 포함한다. 2-아미노메틸피리딘, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌-디아민, 디아미노프로판 및 1,2-디아미노시클로헥산.

[0114] 혼합된 산소- 및 질소-함유 공여체 리간드를 포함하는 다양한 두자리 내지 여섯자리 산소 공여체-함유 리간드가 또한 알려져 있다. 예를 들어, WO 03/029371 A1은 하기 화학식의 네자리 다이민을 기술한다:

[0115] $R_1-C(A_1-O)=N-R_2-N=C(A_2-O)-R_3$

[0116] 상기 식에서:

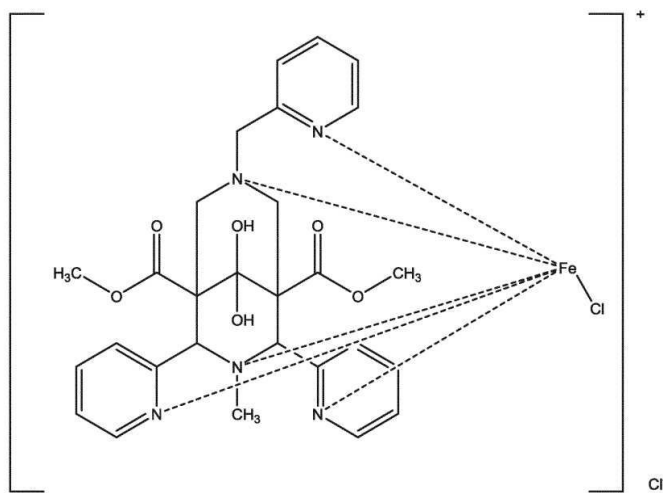
[0117] A_1 및 A_2 는 둘 모두 방향족 잔기이고;

[0118] R_1 및 R_3 은 공유 결합된 기, 예를 들어 수소 또는 유기 기이고;

[0119] R_2 는 2가 유기 라디칼이다.

[0120] 여러자리 가속화제 리간드로서 1,3-디케톤의 사용은 EP 1382648 A1 및 WO 00/11090 A1 둘 모두에 기술되어 있고, EP 1382648는 또한, 1,3-디케톤 (또는 1,3-디이민), 및 비피리딘 및 페난트롤린을 포함하는 두자리 디아민을 포함하는 착물의 사용을 기술한다.

[0121] 본 출원에 사용된 BOC는 하기 도시된 철(1+), 클로로[디메틸 9,9-디히드록시-3-메틸-2,4-디(2-피리디닐-kN)-7-[(2-피리디닐-kN)메틸]-3,7-디아자비시클로[3.3.1]노난-1,4-디카복실레이트-kN3,kN7]-, 클로라이드(1:1)이다:



[0122]

[0123] 본 출원에 사용된 용어 "2차 건조제" (동의어로 "보조 건조제")는 Calcium-Hydrochem (유기 용매 중 칼슘 네오데카노에이트 기반, Borchers); 및 Octa Soligen Zirconium 10 aqua (유기 용매 중 Zr-2-에틸헥사노에이트, Borchers) 및 상기 명명된 것과 유사한 특성을 갖는 다른 2차 건조제를 의미한다. 또한, 하나 이상의 보조 건조제가, 완전히 제형화된 산화 경화성 코팅 조성물에 첨가될 수 있다. 이러한 보조 건조제는 본 발명의 제형 내의 선택적인(optional) 추가 성분일 수 있지만, 종종 이에 존재하지 않는다. 이러한 보조 건조제는 지르코늄, 비스무트, 바륨, 세륨, 칼슘, 리튬, 스트론튬 및 아연의 지방산 비누를 포함한다. 전형적으로, 지방산 비누는, 선택적으로 치환된 옥타노에이트, 헥사노에이트 및 나프테네이트이다. 이론에 의해 얽매이지 않으면서, 보조 건조제 (때때로 경화 건조제(through drier)로서 지칭됨)는 일반적으로, 산화 경화성 코팅 조성물에 종종 존재하는 고체 입자 상의 주(main) 건조제의 흡착 효과를 감소시키는 것으로 이해된다. 목적하는 경우 다른 비(non)금속 기반 보조 건조제가 또한 존재할 수 있다. 산화 경화성 코팅 조성물 (또는 본 발명의 제형) 내의 보조 건조제의 CZ농도는 당업계에 알려져 있는 바와 같이 전형적으로 약 0.01 중량% 내지 2.5 중량%이다.

[0124] 본 발명의 제형은, 완전히 제형화된 산화 경화성 코팅 조성물의 제조에 사용될 수 있고, 일반적으로 사용될 것이다. 용어 "완전히 제형화된 산화 경화성 코팅 조성물"은, 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 바와 같이, 결합제 (주로 본 발명에 따른 산화 경화성 알키드 수지인 산화 경화성 재료), 수성 또는 비수성 용매/액체 연속 상(phase) 및 경화 공정을 가속화하기 위한 임의의 금속 건조제에 더하여 추가 성분을 포함하는 산화 경화성 제형을 의미한다. 이러한 추가 성분은 일반적으로, 코팅 조성물에 바람직한 성질, 예컨대 색상, 또는 광택 또는 무광택과 같은 다른 시각적 특성, 물리적, 화학적 및 심지어 생물학적 안정성 (예를 들어, 살생물제(biocides)의 사용에 의해 코팅 조성물에 향상된 생물학적 안정성이 부여됨), 또는 개질된 질감, 가소성, 점착력 및 점도를 부여하기 위해 포함된다.

[0125] 예를 들어, 이러한 선택적인 추가 성분은 용매, 산화방지제 (때때로, 스킨링 방지제(antiskinning agent)로서 지칭됨), 추가 시카티브, 보조 건조제, 착색제 (잉크 및 유색 안료를 포함함), 충전제, 가소제, 점도 개질제,

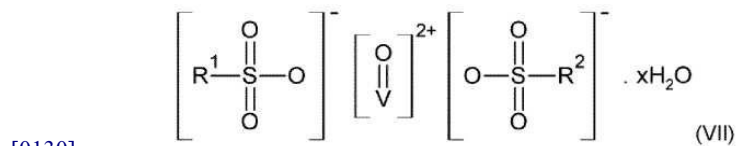
UV 광 흡수제, 안정화제, 정전기 방지제, 난연제, 윤활제, 유화제 (특히, 본 발명의 산화 경화성 코팅 조성물 또는 제형이 수성인 경우), 소포제, 점도 개질제, 방오제(antifouling agent), 살생물제 (예를 들어, 살균제, 살진균제, 살조제 및 살충제), 부식 방지제, 반사 방지제, 동결 방지제, 왁스 및 증점제로부터 선택될 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 제2 측면의 방법의 구현예에 따라 제조된 제형은, 본 발명의 제형 중에 존재하는 알키드 및 선택적으로 다른 결합제 및 킬란트(chelant)에 더하여, 적어도, 상술한 용매의 목록으로부터 선택된 유기 용매, 충전제 및 일반적으로 스키닝 방지제를 포함할 것이다. 당업계의 통상의 기술자는 이러한 조성물의 성질을 최적화하기 위해 산화 경화성 코팅 조성물 내에 이들 및 다른 성분을 혼입하는 것에 익숙하다.

[0126] 이러한 선택적인 추가 성분 중 일부는 하나 초과 기능적 성질을 가지고 있음을 알 것이다. 예를 들어, 일부 충전제는 또한 착색제로서 작용할 수 있다. 임의의 추가 성분의 성질 및 사용되는 양은 당업계의 통상의 기술자의 지식에 따라 결정될 수 있고, 경화성 코팅 조성물이 의도되는 적용에 따라 달라질 것이다. 선택적인 추가 성분의 예는 하기 단락에서 논의되며, 이는 제한적인 것이 아닌 예시적인 것으로 의도된다.

[0127] 본 출원에 사용된 용어 "주위 조건"은 온도 및 습도 둘 모두, 즉 기후 제어된 조건과 대조되는 실험실의 조건을 지칭한다.

[0128] 본 발명은, 술폰산의 음이온을 반대 이온으로서 갖는 바나듐 화합물을 함유하는 공기 건조 페인트 및 공기 건조 페인트에서의 이들 화합물의 적용을 제공한다. 이들 건조제는 알키드 수지의 건조 및 경화를 상당히 가속화한다. 이들은 유성뿐만 아니라 수성 고 고체 페인트에 적합할 뿐만 아니라, 다른 단량체에 의해 개질된 알키드 페인트에 적합하다. 또한, 이들은 잉크 및 복합 코팅에서 유용성을 찾을 수 있다.

[0129] 본 발명에 따른 건조제는 하기 화학식 (VII)의 화합물이다:



[0131] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 수소, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_8 플루오르화 알킬, C_6 - C_{10} 아릴, 벤질을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택되고; 여기서 아릴 및 벤질은 C_1 - C_{20} 알킬, 히드록시(C_1 - C_2)알킬을 포함하는 군으로부터 독립적으로 선택된 1개 내지 최대 3개의 치환기에 의해 선택적으로 치환될 수 있다.

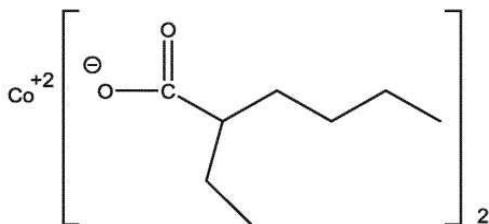
[0132] 본 출원에 사용된 "알킬"은 선형 또는 분지형일 수 있다. 바람직하게는, 알킬은 C_1 - C_{12} 알킬, 보다 바람직하게는 C_1 - C_6 알킬이다. 적합한 알킬의 대략적인 목록은 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_7H_{15} , C_8H_{17} , C_9H_{19} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 이다. 일부 구현예에서, 알킬은 C_{13} - C_{20} 알킬일 수 있다. 알킬은 할로젠, 특히 플루오린으로 치환될 수 있다. 플루오르화 알킬은 바람직하게는 선형 플루오르화 알킬일 수 있으며, 이의 비제한적 예는 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , C_6F_{13} , C_7F_{15} 및 C_8F_{17} 을 포함한다.

[0133] 본 출원에 사용된 "아릴"은, 예를 들어 페닐 (C_6H_5) 또는 나프틸 (C_{10}H_7)일 수 있다. 치환된 아릴은, 예를 들어 p-톨릴 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), 1,4-디메틸페닐 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$), 2,4,6-트리메틸페닐 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$), 4-에틸페닐 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$), 4-이소프로필페닐 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4$), 4-운데실페닐 ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}_6\text{H}_4$), 4-도데실페닐 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4$), 4-트리데실페닐 ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{C}_6\text{H}_4$), 4-헥사데실페닐 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_6\text{H}_4$), 4-옥타데실페닐 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{C}_6\text{H}_4$), 4-메톡시페닐 ($(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$)을 포함할 수 있다.

[0134] 본 출원에 사용된 "벤질"은 화학식 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 의 치환기이다.

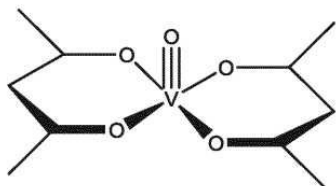
[0135] 본 발명의 대상은, 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제 및 적어도 하나의 건조제를 함유하는 페인트 제형이며, 이의 예는 화학식 (I)의 바나듐 화합물이다.

[0136] 본 출원에 사용된 바와 같이, 코발트 2-에틸헥사노에이트 ("Co-2EH")의 제형은 하기에 나타낸 바와 같다:



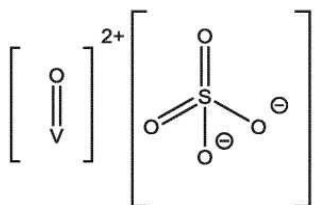
[0137]

[0138] 본 출원에 사용된 바와 같이, 바나딜 아세틸아세토네이트 ("V-acac")의 제형은 하기에 나타낸 바와 같다:



[0139]

[0140] 본 출원에 사용된 바와 같이, "V-SO"의 제형은 하기에 도시된 바와 같다:



[0141]

[0142] 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제는 알키드 수지 또는 알키드 수지의 변형체, 예를 들어 아크릴 개질된 알키드 수지, 에폭시 에스테르 수지, 및 식물성 오일 또는 지방산에 의해 개질된 수지일 수 있다.

[0143] 바람직하게는, 페인트는 페인트의 건조 재료 함량 중 적어도 0.001 중량%, 바람직하게는 0.003 내지 0.1 중량%, 보다 바람직하게는 0.006 내지 0.1 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.01 내지 0.06 중량%의 바나듐의 전체 농도로 화학식 (I)의 하나 이상의 건조제를 함유한다.

[0144] 페인트는, 예를 들어 화학식 (I)의 건조제를 용해시키고, 후속으로 공기 건조 결합제로 처리하고, 혼합물을 균질화함으로써 제조된다. 촉매는 임의의 순서로 페인트 제형에 첨가되거나, 또는 심지어 바나듐 공급원 및 술폰산 공급원을 사용하여 별도의 성분으로서 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 건조제는 극성 유기 용매, 예를 들어 디메틸 술폰(DMSO) 및 알콜, 또는 이들의 혼합물 중에 용해된다. 대안적으로, 페인트는 건조제를 물 중에 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 이는 결합제가 수성 수지인 경우 특히 유용하다.

[0145] 화학식 (VII)에서 R¹ 및 R² 기의 선택에 의해, 건조제는 임의의 유기 용매 중에 용해될 수 있다. 화학식 (VII)의 건조제를 제조하는 것은 수성 제형에서 불안정할 수 있고, 물 중에 희석되는 경우 분해되거나 또는 침전되는 경향이 있다는 것이 발견되었다. 이는 이들을 다수의 적용에 적합하지 않도록 한다. 이 문제는, 수산화성 용매 혼합물, 예컨대 알콜-에스테르 용매 혼합물을 사용함으로써, 예를 들어 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트, 뿐만 아니라 카복실산, 예컨대 아세트산을 조합함으로써 해결되었다. 건조제의 비활성화로 이어질 수 있는 바나데이트 올리고머화는 pH 및 농도에 민감성이란 것이 잘 알려져 있기 때문에 (문헌 [J. J. Cruywagen, in Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 49 (Ed.: A. G. Sykes), Academic Press, 1999, pp. 127-182] 참조), 산은 촉매의 안정화에 필수적인 기능을 제공하는 것으로 믿어진다. 용매 혼합물은 착물의 장기 안정성 및 페인트 내로의 이의 혼입을 개선한다.

[0146] 적용에 따라, 화학식 (VII)을 기반으로 하는 건조제는 물 또는 극성 유기 용매, 예를 들어 디메틸 술폰(DMSO), 아세트산, 알콜, 에스테르 및 이들의 혼합물 중에 용해될 수 있다.

[0147] R¹ 및 R²가 동일하거나 또는 상이한 C₁₀-C₂₀ 알킬 사슬 (예를 들어, 4-도데실페닐)을 함유하는 화학식 (VII)의 건조제는 방향족 탄화수소 용매, 예를 들어 톨루엔 및 크실렌과 혼화성인 점성 액체인 것으로 밝혀졌다. 이는,

페인트 제조 산업에서 통상적으로 사용되는 용매만 요구되기 때문에 건조제를 산업용으로도 실제적으로 취급할 수 있게 한다. 이는, 결합제가 유성 또는 고 고체 수지(high-solid resin)인 경우에 특히 유용하다.

[0148] 대안적으로, 페인트는 건조제를 공기 건조 결합제 중에 직접 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 이는, 건조제가 R^1 및 R^2 가 동일하거나 또는 상이한 C_{10} - C_{20} 알킬 사슬 (예를 들어, 4-도데실페닐)을 함유하는 화학식 (VII)의 화합물인 경우에 특히 유용하다.

[0149] 본 발명의 대상은, 자동산화 메커니즘에 의해 경화가능한 결합제를 함유하는 페인트를 위한 건조제로서의 화학식 (VII)의 바나듐 화합물의 용도이다.

[0150] 화학식 (VII)의 건조제는 공기 건조 페인트의 건조 재료 함량 중 0.001 내지 0.1 중량%의 농도 범위에서 활성인 것으로 밝혀졌다.

[0151] 현재 알려져 있는 바나듐 기반 건조제와 비교하여 본 발명에 따른 화학식 (VII)의 건조제의 주요 이점 중 하나는, 용이하게 입수가능하며 저렴한 원료로부터 이들의 간단한 1단계 합성이다. 화학식 (I)의 화합물은 치환기 R^1 및 R^2 의 대체를 통해 용이하게 개질되며, 이는 페인트 제조에 사용되는 유기 용매 중 만족스러운 용해도를 보장하는 것을 가능하게 한다. 또한, 화학식 (VII) 기반 화합물은 안정성 및 효능을 보장하기 위해 추가적인 용매 및 카복실산에 더하여, 용이하게 입수가능하며 무독성의 용매인 물 중에 용이하게 용해될 수 있다. 화학식 (VII)의 건조제는 종종 청색 또는 녹색을 갖는다.

[0152] 화학식 (VII)의 건조제의 또 다른 이점은, 화학식 (VII)의 건조제의 저장 용액(stock solution)이 촉매 활성의 손실 없이 공기 분위기 하에 보관될 수 있다는 점이다. 이는 불활성 분위기 및/또는 무산소 조건이 요구되지 않기 때문에, 산업 용도로도 저장 용액을 실용적으로 취급하는 것을 가능하게 한다.

[0153] 현재 알려져 있는 바나듐 기반 건조제와 비교하여 공기 산소에 대한 개선된 안정성 및 더 넓은 범위의 알키드 기반 페인트를 경화할 수 있는 능력이 추가의 이점이다. 화학식 (I)의 화합물은, 현재 널리 사용되는 코발트 기반 건조제보다 상당히 더 낮은 농도에서 촉매 활성을 나타낸다. 놀랍게도, 화학식 (VII)의 건조제는 코발트 및 비스피돈 기반 촉매, 예컨대 Borchio® OxyCoat와 비교하는 경우 개선된 경도를 제공할 수 있음이 관찰되었다. 또한, 추가 촉매 및 아민 기반 리간드와의 바람직한 조합이 경도를 더욱 개선하는 것을 돕는다는 것이 주목되었다.

[0154] 또 다른 이점은 상대 독성이며, 화학식 (VII)의 생성물은 기존의 바나듐 촉매, 예컨대 바나딜 아세틸아세토네이트에 대한 무독성 대체물을 생성할 것으로 예상된다.

[0155] 화학식 (VII)의 건조제는, 바나듐(V) 산화물과 비 1 : 2 (부피 기준)의 물-에탄올 혼합물 중 적절한 술폰산 또는 술폰산의 혼합물 (R^1SO_3H , R^2SO_3H , 여기서 R^1 및 R^2 는 동일하거나 또는 상이할 수 있음)의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0156] 화학식 (VII)로 주어진 유형의 화합물은 이전에 여러 방법에 의해 합성되었다. 옥시도바나듐 술포네이트와 적절한 술폰산의 바륨 염의 반응은 옥시도바나듐 트리플루오로메탄술포네이트 (Krakowiak; Inorg. Chem. 51, 9598-9609 (2012)) 및 옥시도바나듐 p-톨루엔술포네이트 (Movius, W. G. Et al; J. Am. Chem. Soc. 92, 2677-2683, (1970))의 제조에 사용되었다.

[0157] 또 다른 문헌 절차는 p-톨루엔술폰산을 사용한 옥시도바나듐 아세틸아세토네이트의 가용매분해(solvolysis)를 이용한다 (Holmes, S. M. et al; Inorg. Synth. 33, 91-103, (2002)). 무수 옥시도바나듐 메탄술포네이트는 클로로벤젠 중 옥시도바나듐(V) 클로라이드와 메탄술폰산의 반응에 의해, 또는 옥시도바나듐(IV) 클로라이드와 메탄술폰산의 직접적인 가용매분해 (Kumar, S. et al; Indian J. Chem. 23A, 200-203, (1984))에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 주어진 절차는 바나듐(V) 산화물 (CAS: 1314-62-1)을 바나듐의 공급원으로서 사용하며, 이는 상기 언급된 원료와 비교하는 경우 경제적 관점으로부터 상당히 유익하다. 암모늄 메타바나데이트는 화합물의 제조를 위한 바나듐의 또 다른 경제적인 공급원으로서 사용될 수 있다.

[0158] 본 발명은 화학식 (VII)에 상응하는 화합물 옥시도바나듐 p-도데실벤젠술포네이트를 추가로 포함하며, 상기 식에서 R^1 및 R^2 는 도데실페닐이다. 이 화합물은 본 발명의 틀(framework) 내에서 제조된 신규한 화합물을 나타낸다.

[0159] 본 발명의 실시예

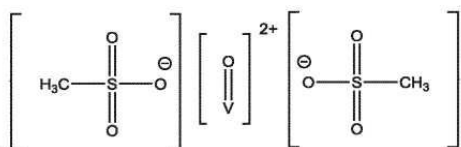
[0160] 알키드 수지 CHS-Alkyd S 471 X 60 (오일 길이 = 47%, 산가 6 mg KOH/g), S471, CHS-Alkyd TI 870 (오일 길이 = 87%, 산가 8 mg KOH/g), TI870을 Spolchemie a.s.로부터 입수하였다. 알키드 수지 NEBORES® SPS 15-60 D (오일 길이 = 50%, 산가 10 mg KOH/g, 실리콘 함량 = 30%), SPS15는 Safic-Alcan Cesko, s.r.o.로부터 입수하였다.

[0161] 바나듐(V) 옥시드, 메탄술폰산, p-톨루엔술폰산 모노히드레이트, 옥시도바나듐 술페이트 히드레이트 (V-SO), 2-메틸-1-펜탄올 및 디메틸 술폭시드 (DMSO)는 Acros-Organics로부터 입수하였다. 코발트 2-에틸헥사노에이트 (Co-2EH)는 Sigma-Aldrich로부터 입수하였다. 아세트산은 Riedel-de-Haen으로부터 입수하였다. 이소부틸아세테이트는 Alfa Aesar로부터 입수하였다.

[0162] Borchy Oxy-Coat 1101 (BOC 1101, 물 중), Borchy Oxy-Coat (BOC, 프로필렌 글리콜 중), Borchers Deca Cobalt 7 aqua (유기 용매 혼합물 중), Borchers Deca Cobalt 10 (탄화수소 용매 중) 및 N,N,N'-트리메틸-1,4,7-트리아자사클로노난 (TMTACN)은 Borchers로부터 입수하였다.

[0163] 결합제 용액 SYNAQUA 4804 (수성 단유 알키드) 및 SYNAQUA 2070 (수성 중유 알키드)은 Arkema로부터 입수하였고; Beckosol AQ101 (수성 장유 알키드)는 Polyont Composites USA Inc.로부터 입수하였고, WorleeKyd S 351 (유성 중유 알키드)은 Worlee로부터 입수하였고, TOD 3AK0211Y (물 환원성 알키드)는 TOD China로부터 입수하였다.

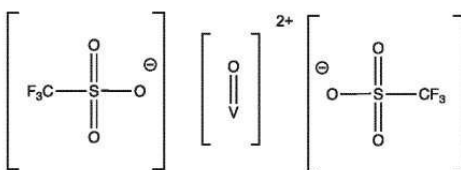
[0164] 실시예 1 - 옥시도바나듐 메탄술포네이트 ("V-MS")의 합성



[0165]

[0166] 에탄올 (30 mL) 및 증류수 (15 mL)의 혼합물 중 바나듐(V) 옥시드 (5.6 g)의 현탁액을 메탄술폰산 (16 mL)으로 처리하고, 3시간 동안 110°C에서 가열하였다. 암청색으로 나타나는 용액을 여과하고, 휘발성 물질을 증발시켰다. 생성물을 디에틸 에테르로 세척하고, 진공 건조시켜 청색 고체를 얻었다. 수율: 15.9 g. 원소 분석 (C₂H₁₆O₁₂S₂V): 계산치: C, 6.92; H, 4.64; S, 18.47. 실측치: C, 6.78; H, 4.81; S, 18.11. EPR (H₂O): |A_{iso}| = 116.4 X 10⁻⁴ T; g_{iso} = 1.966.

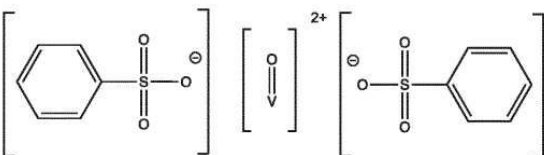
[0167] 실시예 2 - 옥시도바나듐 트리플루오로메탄술포네이트, V-FS의 합성



[0168]

[0169] 에탄올 (30 mL) 및 증류수 (15 mL)의 혼합물 중 바나듐(V) 옥시드 (5.6 g)의 현탁액을 트리플루오로메탄술폰산 (22 mL)으로 처리하고, 6시간 동안 110°C에서 가열하였다. 녹색으로 나타나는 용액을 여과하고, 휘발성 물질을 증발시켰다. 생성물을 디에틸 에테르로 세척하고, 진공 건조시켜 녹색-청색 고체를 얻었다. 수율: 21.8 g. 원소 분석 (C₂H₁₀F₆O₁₂S₂V): 계산치: C, 5.28; H, 2.21; S, 14.09. 실측치: C, 5.37; H, 1.99; S, 14.22. EPR (H₂O): |A_{iso}| = 116.4 X 10⁻⁴ T; g_{iso} = 1.966.

[0170] 실시예 3 - 옥시도바나듐 벤젠술포네이트, V-Bs의 합성



[0171]

[0172] 에탄올 (30 mL) 및 증류수 (15 mL)의 혼합물 중 바나듐(V) 옥시드 (5.6 g)의 현탁액을 벤젠술폰산 (39 g)으로

처리하고, 3시간 동안 110℃에서 가열하였다. 암청색으로 나타나는 용액을 여과하고, 휘발성 물질을 증발시켰다. 생성물을 디에틸 에테르로 세척하고, 진공 건조시켜 청색 고체를 얻었다. 수율: 27.5 g. 원소 분석 ($C_{12}H_{20}O_{12}S_2V$): 계산치: C, 30.58; H, 4.28; S, 13.61. 실측치: C, 30.72; H, 4.39; S, 13.80. EPR (H_2O): $|A_{iso}| = 116.4 \times 10^{-4} T$; $g_{iso} = 1.966$.

[0173] 실시예 4 - 옥시도바나듐 p-톨루엔술포네이트 ("V-TS")의 합성

[0174] 에탄올 (300 mL) 및 증류수 (150 mL)의 혼합물 중 바나듐(V) 옥시드 (56 g)의 현탁액을 p-톨루엔술포산 모노히드레이트 (700 g)로 처리하고, 3시간 동안 110℃에서 가열하였다. 암청색으로 나타나는 용액을 여과하고, 휘발성 물질을 증발시켰다. 생성물을 디에틸 에테르로 세척하고, 진공 건조시켜 청색 고체를 얻었다. 수율: 290 g. 원소 분석 ($C_{14}H_{24}O_{12}S_2V$): 계산치: C, 33.67; H, 4.84; S, 12.84. 실측치: C, 33.48; H, 4.96; S, 12.51. EPR (H_2O): $|A_{iso}| = 116.4 \times 10^{-4} T$; $g_{iso} = 1.966$.

[0175]

[0176] 실시예 5 - 옥시도바나듐 p-도데실벤젠술포네이트, V-DS의 합성

[0177]

[0178] 에탄올 (30 mL) 및 증류수 (15 mL)의 혼합물 중 바나듐(V) 옥시드 (5.6 g)의 현탁액을 p-도데실벤젠술포산 (48 g)으로 처리하고, 6시간 동안 110℃에서 가열하였다. 암청색으로 나타나는 용액을 여과하고, 휘발성 물질을 증발시켰다. 생성물을 -20℃에서 헥산으로 세척하고, 진공 건조시켜 방향족 탄화수소 용매 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌)와 혼화성인 청색 고점성 액체를 얻었다. 수율: 44.3 g. 원소 분석 ($C_{36}H_{68}O_{12}S_2V$): 계산치: C, 53.51; H, 8.48; S, 7.94. 실측치: C, 53.85; H, 8.84; S, 7.67. EPR (acetone): $|A_{iso}| = 117.3 \times 10^{-4} T$; $g_{iso} = 1.966$.

[0179] 실시예 6 - 유성 알키드 수지의 경화에 대한 치환기의 효과

[0180] 옥시도바나듐 술포네이트의 촉매 활성을 식물성 건성유 S471에 의해 개질된 중유 길이의 알키드 수지 상에서 결정하였다. 치환기의 효과를 5종의 유도체에서 연구하였다. 주어진 건조제를 DMSO (100 μL)에 중에 용해시키고, 알키드 수지 S471 (5 g)에 의해 처리하고, 나타나는 혼합물을 2분 동안 균질화하였다. 제형을 76 μm 간격의 프레임 어플리케이터(frame applicator)에 의해 유리 플레이트 (치수: 305 x 25 x 2 mm) 상에 캐스팅하였다. 지촉 건조 시간 (set-to-touch time; T_1), 고착 건조 시간 (tack-free time; T_2), 고화 건조 시간 (dry-hard time; T_3) 및 경화 건조 시간 (dry-through time; T_4)의 결정은 CSN EN ISO 9117-4에 따른 B.K. 건조 기록계 (BYK) 상에서 수행하였다. 150 μm 간격의 프레임 어플리케이터에 의해 유리 플레이트 (치수: 200 x 100 x 4 mm) 상에 캐스팅된 제형 상에서 상대 경도의 결정을 수행하였다. 상대 경도는 CSN EN ISO 1522에 따라 페르소즈(Persoz) 유형 진자와 함께 진자 경도 시험기 (Elcometer)를 사용하여 적용 후 100일에 결정하였다. 건조 시간 및 상대 경도의 결정은 표준 실험실 조건 ($t = 23^\circ C$, 상대 습도 = $50 \pm 10 \%$) 하에 수행하였다. V-acac 및 V-SO의 제형을 유사한 방식으로 제조하였다. Co-2EH는 공급자로부터 입수한 상태로 사용하였다.

[0181] 하기 표 1에 주어진 건조 시간은 건조 재료 함량 중 0.01 내지 0.06 중량%의 바나듐의 농도 범위에서 옥시도바나듐 술포네이트의 높은 촉매 활성을 나타낸다. 연구 중인 모든 유도체는 이 범위의 농도에서 13.0시간 이내에 완전히 건조된 필름을 제공한다 ($T_4 \leq 13.0 h$). 최적의 투여량 (0.03 중량%)에서, 건조는 3.4시간 이내에 단단한 표면을 갖는 필름을 제공하고 ($T_3 \leq 3.4 h$), 5.3시간 이내에 완전히 건조된 필름을 제공한다 ($T_4 \leq 5.3 h$). V-TS는 농도 0.003 중량%까지 매우 활성인 상태를 유지한다. 이 투여량에서, 캐스팅 후 14.1시간에, 완전히 건조된 필름이 관찰되었다. V-TS의 건조 활성이 매우 낮은 농도에서도 관찰되었다는 점은 주목할 만하다.

0.001 중량%에서, 고착 건조 시간은 12.9시간을 초과하지 않는다 ($T_2 = 12.9$ h). 본 발명자들은, V-TS가 매우 낮은 농도에서 관찰된 촉매 활성으로 인하여 다른 결합제에 대한 연구를 위해 선택되었음을 주목한다.

[0182] 제형의 캐스팅 후 100일에 측정된, 옥시도바나듐 술포네이트에 의해 경화된 필름의 상대 경도는 32.6% 및 52.8% 사이에서 변화였다.

[0183] 코발트 기반 건조제 (Co-2EH)와의 건조 시간의 비교는, V-MS, V-FS, V-Bs, V-TS 및 V-DS가 이 상업용 건조제보다 상당히 더 낮은 농도에서 성능을 발휘한다는 것을 입증한다. 바나듐 기반 건조제 V-acac은 0.03 중량%의 농도에서, 연구 중인 모든 옥시도바나듐 술포네이트보다 더 낮은 활성을 나타낸다. 술포이트 음이온 (V-SO)을 갖는 본원의 제시된 화합물의 구조적 유사체는 완전히 비활성이다.

[0184] 하기 표 1에 주어진 건조 시간은 건조 재료 함량 중 0.006 내지 0.06 중량%의 바나듐의 농도 범위에서 술포네이트 음이온을 함유하는 바나듐 화합물의 높은 촉매 활성을 나타낸다. 2종의 유도체 (V-MS 및 V-TS) 둘 모두는 이 범위의 농도에서 13.9시간 이내에 완전히 건조된 필름을 제공한다 ($T_4 \leq 13.9$ h). 최적의 투여량에서, 지방족 기를 갖는 유도체 (V-MS; 0.03 중량%)는 3.4시간 이내에 단단한 표면을 갖는 필름을 제공하고 ($T_3 = 3.4$ h), 4.4시간 이내에 완전히 건조된 필름을 제공한다 ($T_4 = 4.4$ h).

[0185] 최적의 농도 (0.03 중량%)에서, 방향족 고리를 갖는 건조제 (V-TS)의 사용은 1.2시간 이내에 단단한 표면을 갖는 필름을 낳고 ($T_3 = 1.2$ h), 이미 2.4시간 후 완전히 건조된 필름을 낳는다 ($T_4 = 2.4$ 시간). 이미 매우 낮은 농도 (0.001 중량%)에서 건조 활성이 관찰되었다는 점은 주목할 만하다. 이 경우, 고착 건조 시간은 12.9시간을 초과하지 않는다 ($T_2 = 12.9$ h).

[0186] 제형의 캐스팅 후 100일에 측정된 필름의 상대 경도는 43.0 및 52.8% 사이에서 변한다. V-TS는 매우 낮은 농도 (0.003 중량%)에서 관찰된 촉매 활성으로 인하여 다른 결합제에 대한 연구를 위해 선택되었다. 이는 14.1시간 이내에 완전히 건조된 필름을 제공한다.

[0187] 코발트 기반 건조제 (Co-2EH)와의 건조 시간의 비교는, V-MS 및 V-TS가 상업용 건조제보다 상당히 더 낮은 농도에서 성능을 발휘한다는 것을 입증한다. 바나듐 기반 건조제 V-acac은 농도 0.03 중량%에서, V-MS 및 V-TS 둘 모두보다 더 낮은 활성을 나타낸다. 술포이트 음이온 (V-SO)을 갖는 제시된 화합물의 구조적 유사체는 완전히 비활성이다.

표 1

[0188]

S471 및 주어진 건조제로 이루어지는 알키드 필름의 건조 시간 및 상대 경도					
건조제	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T_2 (h)	T_3 (h)	T_4 (h)	상대 경도 (%)
V-MS	0.06	0.2	3.1	3.1	48.0
	0.03	0.4	3.4	4.4	46.3
	0.01	0.9	6.6	7.4	43.9
	0.006	1.6	9.7	13.9	43.8
	0.003	5.9	>24	>24	43.0
	0.001	>24	>24	>24	43.0
V-FS	0.06	0.2	2.3	6.0	48.9
	0.03	0.4	2.5	5.3	47.1
	0.01	0.8	5.9	9.7	44.9
	0.006	3.9	16.3	>24	41.6
V-Bs	0.06	0.1	1.5	3.9	51.9
	0.03	0.1	1.5	2.5	49.3
	0.01	0.2	3.9	3.9	45.3
	0.006	0.5	6.0	7.2	44.9
	0.003	2.1	11.9	>24	44.3
	0.001	9.5	>24	>24	44.6
V-TS	0.06	0.2	2.8	9.3	52.8
	0.03	0.2	1.2	2.4	51.9
	0.01	0.4	2.9	4.1	45.4
	0.006	0.9	4.5	4.9	45.3
	0.003	1.6	8.3	14.1	45.1
	0.001	12.9	>24	>24	43.3

V-DS	0.06	_a	1.1	7.9	40.5
	0.03	_a	0.9	3.2	38.3
	0.01	0.4	4.4	13.0	34.6
	0.006	0.7	4.6	17.0	34.1
	0.003	0.8	13.1	>24 h	32.6
	0.001	7.6	>24 h	>24 h	_b
Co-2EH	0.1	0.4	6.5	11.3	47.3
	0.06	2.1	4.5	19.6	48.9
	0.03	8.6	11.5	21.7	45.0
	0.01	18.0	>24	>24	42.2
	0.005	>24	>24	>24	_b
V-acac	0.03	1.3	6.7	6.7	45.3
V-SO	0.06	>24	>24	>24	_b
건조제 없음	-	>24	>24	>24	_b

^a 제형은 캐스팅 직후 지축 건조되었음

^b 낮은 고착 건조 또는 표면 결함으로 인하여 측정되지 않음.

실시예 7 - 고 고체 알키드 수지의 경화

고 고체 결합제에서의 촉매 효과의 평가는 건조제 V-TS 및 고 고체 결합제 TI870을 사용하여 수행하였다. 건조제를 DMSO (100 μ L) 중에 용해시키고, 주어진 알키드 수지 (5 g)에 의해 처리하였다. 혼합물을 탈방향족 백유에 의해 희석하여 90 중량%의 건조 재료를 얻었고, 2분 동안 균질화하였다. 76 μ m 간격의 프레임 어플리케이션에 의해 유리 플레이트 상에 캐스팅된 제형 상에서 건조 시간의 결정을 수행하였다. 상대 경도의 결정을 위해 의도된 플레이트 상에의 제형의 적용을 위해 90 μ m 간격의 프레임 어플리케이션을 사용하였다. 제형 Co-2EH, V-acac 및 V-SO를 유사한 방식으로 제조하였다.

측정된 건조 시간 및 상대 경도의 값은 하기 표 2에 주어지 있다. 제형 V-TS/TI870은 건조 재료 함량 중 0.01 내지 0.1 중량%의 바나듐의 범위에서 촉매 활성을 나타낸다. 건조제의 최적 농도는 이 고 고체 결합제에 대해 0.06 중량%인 것으로 결정되었다. 제형의 캐스팅 후 100일에 측정된 필름의 상대 경도는 17.1% 및 24.9% 사이에서 변한다.

제형 V-TS/TRI841은 건조 재료 함량 중 0.01 내지 0.1 중량%의 바나듐의 범위에서 촉매 활성을 나타낸다. 건조제의 최적 농도는 이 고 고체 결합제에 대해 0.03 중량%인 것으로 결정되었다. 제형의 캐스팅 후 100일에 측정된 필름의 상대 경도는 15.5 및 21.5% 사이에서 변한다.

코발트 기반 건조제 Co-2EH와의 건조 시간의 비교는, V-TS를 함유하는 제형이 더 우수하게 경화 건조됨이 명백하다. 실제로, Co-2EH로 처리된 제형은 24시간 이내에 완전히 건조되지 않는 ($T_4 > 24$ h) 반면, V-TS의 제형은 11.5시간 이내에 경화 건조된다 ($T_4 \leq 11.5$ h). 바나듐 화합물 V-acac 및 V-SO는 결합제 TI870 및 TRI841에서 농도 0.06 중량%에서 활성이 아니다.

표 2

TI870의 알키드 페인트의 건조 시간 및 상대 경도						
건조제	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T ₁ (h)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	상대 경도 (%)
V-TS	0.1	1.3	1.8	2.2	2.2	24.9
	0.06	1.9	2.5	3.4	3.4	21.3
	0.03	2.5	3.6	4.5	4.5	19.7
	0.01	4.9	6.9	9.4	9.4	17.1
Co-2EH	0.06	1.0	6.6	>24	>24	27.4
	0.03	1.7	5.4	12.9	>24	22.8
	0.01	4.1	8.0	9.6	>24	18.1

V-acac	0.06	>24	>24	>24	>24	__ ^a
V-SO	0.06	>24	>24	>24	>24	__ ^a
건조제 없음	-	>24	>24	>24	>24	__ ^a

^a 낮은 고착 건조 또는 표면 결함으로 인하여 측정되지 않음

표 3

TRI841 및 주어진 건조제로 이루어지는 알키드 필름의 건조 시간 및 상대 정도						
건조제	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T ₁ (h)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	상대 정도(%)
V-TS	0.1	1.7	2.7	3.3	8.2	21.5
	0.06	2.2	2.9	3.5	4.5	20.4
	0.03	2.7	4.5	3.5	3.5	18.7
	0.01	5.2	6.5	11.5	11.5	15.5
Co-2EH	0.06	0.9	4.9	14.0	>24	23.5
	0.03	1.6	5.4	10.9	>24	19.1
	0.01	4.1	5.6	10.4	>24	14.6
V-acac	0.03	>24	>24	>24	>24	__ ^a
V-SO	0.06	>24	>24	>24	>24	__ ^a
건조제 없음	-	>24	>24	>24	>24	__ ^a

^a 낮은 고착 건조 또는 표면 결함으로 인하여 측정되지 않음

실시예 8 - 또 다른 단량체에 의해 개질된 알키드 수지의 경화.

실리콘 처리된(siliconized) 알키드 결합제에서의 촉매 효과의 평가는 건조제 V-TS 및 수지 SPS15를 사용하여 수행하였다. 건조제를 DMSO (100 μ L) 중에 용해시키고, 주어진 알키드 수지 (5 g)에 의해 처리하고, 2분 동안 균질화하였다. 76 μ m 간격의 프레임 어플리케이터에 의해 유리 플레이트 상에 캐스팅된 제형 상에서 건조 시간의 결정을 수행하였다. 상대 정도의 결정을 위해 의도된 플레이트 상의 제형의 적용을 위해 150 μ m 간격의 프레임 어플리케이터를 사용하였다. 제형 Co-2EH, V-acac 및 V-SO를 유사한 방식으로 제조하였다.

측정된 건조 시간 및 상대 정도의 값은 하기 표 4에 주어져 있다. 제형 V-TS/SPS15는 건조 재료 함량 중 0.003 내지 0.06 중량%의 바나듐의 범위에서 촉매 활성을 나타낸다. 건조제의 최적 농도는 이 실리콘 처리된 결합제에 대해 0.03 중량%인 것으로 결정되었으며, 이는 중유 길이의 유성 알키드 결합제 S471에 필적한다. 제형의 캐스팅 후 100일에 측정된 필름의 상대 정도는 32.8% 및 46.2% 사이에서 변한다.

코발트 기반 건조제 Co-2EH와의 건조 시간의 비교는, V-TS가 상업용 코발트 건조제보다 훨씬 더 낮은 농도에서 촉매적으로 활성임이 명백하다. 바나듐 화합물 V-acac 및 V-SO는 농도 0.06 중량%에서 활성이 아니다.

표 4

SPS15의 알키드 페인트의 건조 시간 및 상대 정도						
건조제	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T ₁ (h)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)	상대 정도 (%)
V-TS	0.06	__ ^a	0.2	0.9	1.5	46.2
	0.03	__ ^a	0.7	1.8	4.1	42.7
	0.01	__ ^a	1.4	3.9	6.6	35.8
	0.006	__ ^a	2.9	11.4	14.2	34.1
	0.003	__ ^a	6.5	14.9	17.0	32.8
	0.001	__ ^a	>24	>24	>24	__ ^b

Co-2EH	0.1	0.4	7.8	10.7	12.2	41.2
	0.06	0.4	13.2	15.7	17.0	39.2
	0.03	0.6	>24	>24	>24	__ b
	0.01	0.2	>24	>24	>24	__ b
	0.005	0.3	>24	>24	>24	__ b
V-acac	0.03	>24	>24	>24	>24	__ b
V-SO	0.06	>24	>24	>24	>24	__ b
건조제 없음	--	>24	>24	>24	>24	__ b

^a 제형은 캐스팅 직후 지축 건조되었음

^b 낮은 건조 또는 표면 결함으로 인하여 측정되지 않음

실시예 9 - 수성 알키드 수지 및 전체 페인트 제형의 경화

수성 시스템에서의 촉매 효과의 평가는 알키드 수지 FP262 및 수지 FP262를 기반으로 하는 상업용 백색 안료화 페인트 MLP 9289에서 건조제 V-TS를 사용하여 수행하였다. V-TS (1 g)를 증류수 (2 g) 중에 용해시켜 저장 용액을 제공하였으며, 이를 제형의 제조에 사용하였다. 건조 시간의 결정은 76 μ m 간격의 프레임 어플리케이션에 의해 유리 플레이트 상에 캐스팅된 제형 상에서 수행하였다. V-SO의 제형을 유사한 방식으로 제조하였다. V-acac은 사용 전에 DMSO 중에 사전 용해시켰다. Co-2EH는 공급자로부터 입수한 상태로 사용하였다.

제형 FP262 및 MLP 9289에 대한 측정된 건조 시간은 각각 하기 표 5 및 표 6에 주어지 있다.

제형 V-TS/FP262는 건조 재료 함량 중 0.03 내지 0.06 중량%의 바나듐의 범위에서 높은 촉매 활성을 나타낸다. 이 투여량에서, 고착 건조 시간 (T_2)은 2.0 및 5.6시간 사이에서 변하고; 고화 건조 시간 (T_3)은 6.0 및 11.7시간 사이에서 변한다. 건조제의 최적 농도는 수성 수지 FP262에 대해 0.06 중량%인 것으로 결정되었다. 코발트 기반 건조제 Co-2EH의 작용에 의한 FP262의 경화는 더 빠르지만, 상당히 덜 균질하다. 이는 농도 증가에 따른 T_3 의 증가에 의해 입증된다.

전체 알키드 페인트 V-TS/MLP 9289는 수지의 건조 재료 중 0.03 내지 0.06 중량%의 바나듐의 범위에서 높은 촉매 활성을 나타낸다. 건조제의 최적 농도는 MLP 9289에 대해 0.06 중량%인 것으로 결정되었으며, 이는 결합제 FP262에 필적한다. 이는 건조제 V-TS의 촉매 활성에 대한 안료 및 다른 첨가제의 미미한 영향을 입증한다.

바나듐 화합물 V-acac 및 V-SO는 농도 0.06 중량%에서 활성이 아니다. 상기 연구 하에 수성 시스템이 24시간 이내에 경화 건조되지 않았다는 점이 주목된다.

표 5

FP262 및 주어진 건조제로 이루어지는 알키드 필름의 건조 시간				
건조제	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T_2 (h)	T_3 (h)	T_4 (h)
V-TS	0.06	2.0	6.0	>24
	0.03	2.6	8.0	>24
	0.01	5.6	11.7	>24
Co-2EH	0.1	0.5	8.8	>24
	0.06	0.7	6.5	>24
	0.03	1.2	4.8	>24
V-acac	0.06	>24	>24	>24
V-SO	0.06	>24	>24	>24
건조제 없음	-	>24	>24	>24

표 6

[0214]

MLP 9289 및 주어진 건조제로 이루어지는 알키드 필름의 건조 시간				
건조제	수지의 건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)
V-TS	0.06	3.0	6.4	>24
	0.03	5.0	9.4	>24
	0.01	12.7	>24	>24
Co-2EH	0.1	1.4	5.8	>24
	0.06	2.3	4.0	>24
	0.03	3.7	6.8	>24
V-acac	0.06	>24	>24	>24
V-SO	0.06	>24	>24	>24
건조제 없음	-	>24	>24	>24

[0215]

실시예 10 - 용액 중 옥시도바나듐 술포네이트의 안정성

[0216]

건조제 V-TS 및 V-DS에 대해 용액 중 안정성의 평가를 수행하였다. V-TS (1 g)를 DMSO (4 g) 중에 용해시키고, 청색 용액을 얻었고, 밀폐된 유리 바이알 (10 mL) 내에 실온에서 대기 분위기 하에 보관하였다. 76 µm 간격의 프레임 어플리케이션에 의해 유리 플레이트 상에 캐스팅된 유성 알키드 수지 S471의 제형 상에서 건조 시간의 결정을 수행하고, V-TS의 새로 제조된 용액과 비교하였다. V-DS (1 g) 및 자일렌 (1 g)으로부터 제조된 용액을 사용하여 유사한 방식으로 V-DS의 안정성을 평가하였다. 저장 용액은 보관 시 시각적인 변화를 나타내지 않았음이 주목되었다.

[0217]

측정된 건조 시간은 하기 표 7에 주어지 있다. DMSO 중 V-TS의 용액은, 건조 재료 함량 중 0.01 내지 0.03 중량%의 바나듐의 농도 범위에서 제형 S471 상에서 입증된 바와 같이, 보관 30일 이내에 촉매 활성의 오직 미미한 변화를 나타낸다. 상기 연구 하에 V-TS의 모든 제형은 5.2시간 이내에 완전히 건조된다 ($T_4 \leq 5.2$ h). 자일렌 중 V-DS의 용액에 대해서도 촉매 활성의 허용가능한 감소가 관찰된다. 0.01 내지 0.03 중량%의 농도 범위에서, 9일 동안의 보관은 자일렌 용액의 경화 과정을 연장시킨다. 경화 건조 시간 (T_4)은 새로운(fresh) 용액에 대해 관찰된 값의 약 2배이다.

표 7

[0218]

S471 및 주어진 건조제로 이루어지는 알키드 필름의 건조 시간					
건조제	용매	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T ₂ (h)	T ₃ (h)	T ₄ (h)
새로운 V-TS	DMSO	0.03	0.1	1.0	1.5
	DMSO	0.01	0.5	2.3	3.4
보관된 (9일) V-TS	DMSO	0.03	0.1	0.7	1.0
	DMSO	0.01	0.3	2.3	4.7
보관된 (30일) V-TS	DMSO	0.03	0.3	0.9	1.5
	DMSO	0.01	0.7	2.5	5.2
새로운 V-DS	자일렌	0.03	0.2	0.3	2.8
	자일렌	0.01	0.3	0.9	3.3
보관된 (9일) V-DS	자일렌	0.03	0.1	1.0	4.9
	자일렌	0.01	0.3	1.5	7.8

[0219]

실시예 11 - 페인트 제형의 안정성

[0220]

페인트 제형 중 V-TS의 안정성을 스키닝 방지제로 처리된 알키드 수지 S471 상에서 평가하였다. V-TS의 용액 (DMSO 중) (중량 기준 1:4 혼합물)을 알키드 수지 S471 (25 g) 및 부타논 옥심 (30 mg)에 의해 처리하였다. 제형을 유리 바이알 (5 mL) 내로 투여하고, 실온에서 보관하였다. 76 µm 간격의 프레임 어플리케이션에 의해

유리 플레이트 상에 캐스팅된 제형 상에서 건조 시간의 결정을 수행하였다.

[0221] 측정된 건조 시간은 하기 표 8에 주어져 있으며, 보관된 제형은 2.1시간 이내에 완전히 건조되며 ($T_4 = 1.1$ 내지 2.1 h), 새로운 제형은 1.7시간 이내에 건조되기 ($T_4 = 1.7$ h) 때문에, 보관 시 촉매 활성의 무시할 수 있는 변화가 0.03 중량%의 금속 농도에서 V-TS에 대해 주목되었다. 더 낮은 투여량 (0.01 중량%)에서, 7.1시간에서 12.8시간으로의 T_4 의 연장에 의해 기록된 바와 같이, 7일 이내에 활성의 미미한 감소가 관찰된다. 이 기간 후, 건조 시간의 오직 무시할 만한 변화가 관찰되기 때문에 제형은 안정하다.

표 8

[0222]

S471/MEKO/V-TS로 이루어지는 알키드 필름의 건조 시간				
제형	건조 재료 중 금속 농도 (중량%)	T_2 (h)	T_3 (h)	T_4 (h)
새로운	0.03	0.5	1.0	1.7
	0.01	2.5	5.2	7.1
7일 동안 보관됨	0.03	0.2	0.5	1.9
	0.01	2.1	5.3	12.8
14일 동안 보관됨	0.03	0.3	1.5	2.1
	0.01	2.3	6.8	12.7
21일 동안 보관됨	0.03	0.2	0.7	1.1
	0.01	2.8	8.4	11.3

[0223] 실시예 #12 내지 #18에 대한 실험 상세사항:

[0224] V-TS는 몇 시간 (통상적으로 >12 내지 24시간) 동안 방치 후 상당한 양의 침전물을 형성하기 때문에, 이용 당일 새롭게 제조되어야 하는 대부분의 경우 수용액으로서 사용하였다. V-TS는 또한, 침전물의 형성 없이 극성 유기 용매 중에 용해될 수 있지만, 이들 용액의 경우 제한된 경험만 얻어졌다.

[0225] V-TS의 새로 제조된 수용액은 염기가 첨가된 경우 (에탄올아민), 다량의 침전물을 직접 발생시키는 것으로 밝혀졌다. 98:2의 물:아세트산 중에 용해된 V-TS (10%)의 안정한 용액이 2주 초과에 걸쳐 얻어졌다.

[0226] 옥시도바나톨 *p*-도데실벤젠술포네이트 ("*V-DS*")는 대부분의 유기 용매 중에 용해될 수 있으며, 이들 용액은 안정한 것으로 나타났다. SB 제형에서의 적용을 위해, 자일렌 중 용액을 사용하였다. WB 제형에서의 적용을 위해, 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트의 70:30 혼합물을 사용하였다.

[0227] 필름을 캐스팅하기 위해 사용되는 제형은, 적절한 양의 건조제, 통상적으로 정의된 농도의 저장 용액에 이어서 결합제 용액을 플라스틱 바이알 내로 칭량함으로써 제조하였다. 건조제의 양은 각각의 결합제 용액에 대해 명시된 바와 같은 건조 재료의 값을 참조하여 계산하였다. 바이알을 스피드 믹서 (SpeedMixer DAC 150.1 FVZ) 내로 위치시키고, 2분 동안 분당 2000 회전으로 이를 회전시킴으로써 혼합을 달성하였다. 일반적으로, 균질해 보이는 혼합물을 얻었다. 이를 필름을 캐스팅하기 전에 24시간 동안 주위 조건 하에 두었다.

[0228] "B.K. 건조 기록계 모델 3" (The Mickle laboratory engineering Co Ltd.) 건조 시간 기록계를 사용하여, 지축 건조 (ST, 즉 더 이상 연질 코팅을 통해 자유롭게 이동하지 않지만, 경화 필름을 벗겨내기(rip) 시작함), 고착 건조 (TF, 즉 더 이상 필름을 벗겨내지 않지만, 여전히 코팅 상에 여전히 연속 선(line)을 남김) 및 고화 건조 (DH, 즉 필름 상에 어떠한 표시(mark)도 남기지 않음)의 건조 상태를 얻는 데 요구되는 시간을 측정하였다.

[0229] 스틸 큐브 어플리케이터(steel cube applicator)를 사용함으로써 유리 스트립 (30×2.4 cm) 상에 100 μ m 두께의 필름을 캐스팅하였다. 이어서, 이를 건조 시간 기록계 상에 위치시키고, 바늘을 필름 상에 놓고, 24시간에 걸친 측정을 위해 기록계를 설정하고, 시작하였다. 바늘을 필름 상에 놓은 시작점을 유리 상에 표시하였다. 건조 시간은 24시간 후 필름 상에 남겨진 표시로부터 판독하였다. "24 h"로서 주어진 건조 시간은, 24시간보다 더 긴 시간이 결정될 수 없었기 때문에, ≥ 24 h의 건조 시간을 나타낸다.

[0230] 유리 스트립(strip)의 코팅 및 건조 시간의 기록은 23℃의 온도 및 약 45%의 습도를 갖는 기후 제어실에서 수행하였다.

[0231] 건조 시간 기록을 위해 필름을 캐스팅할 때와 동시에, 경도의 측정을 위해 100 μ m 두께의 필름을 유리 시트 (15×9 cm) 상에 캐스팅하였다. 이들을 주어진 건조 시간 후 진자 경도 시험기 상에서 평가하였다. TQC Sheen Pendulum Hardness Tester SP0500 상에서 Koenig 방법 (6°의 초기 진폭에서 시작하여 3°의 진폭에 도달할 때

까지 진동 시간 (초)을 측정함)을 사용함으로써 진자 경도를 측정하였다. 더 연질인 재료는 더 단단한 재료보다 진자의 진동을 더 빨리 감쇠시키므로, 더 연질인 재료는 더 단단한 재료보다 더 낮은 경도 값 (초)을 갖는다. 유리 플레이트의 코팅, 보관 및 경도의 측정은 23℃의 온도 및 약 45%의 습도를 갖는 기후 제어실에서 수행하였다.

[0232] 촉매 농도는, 각각, 이용된 결합제 및 제형의 고체 함량에 대한 촉매의 금속 양을 참조하여 금속%로 주어진다. 일반적으로, 촉매는 초기 시험을 위해 0.001 금속%, 0.01 금속% 및 0.1 금속%의 3종의 농도로 이용된다. BOC 및 Borchers Deca Cobalt 7 aqua에 대해 사용된 표준 농도는 이들 건조제에 대한 일반적인 권장사항을 기반으로 각각 0.001 및 0.03 금속%이다.

[0233] 실시예 #12 - 추가적인 제형 (표 9 내지 표 11 참조)

표 9

[0234] 11Ycc (TOD 3AK0211Y 기반 클리어 코트(clear coat), 수성)

투입물 (Entry)	구성성분	유형	양 (g)
1	TOD 3AK0211Y (72% 고체)	수지	150.0
2	디메틸에탄올아민	아민	3.3
3	에틸렌 글리콜 부틸 에테르	용매	7.5
4	탈이온수	용매	180.0
5	NaNO ₂ 20% 수용액	발청 방지제(Anti flash rust)	2.5
6	Borchi Gel 1375, Borchers	습윤제	0.3
7	Borchi Gel 0620 (50%), Borchers	레올로지 개질제(Rheology modifier)	0.6

표 10

[0235] 11Ywp (TOD 3AK0211Y 기반 백색 페인트, 수성)

투입물	재료	유형	양 (g)
1	TOD 3AK0211Y 기반 클리어 코트	수지 제형	70.0
2	탈이온수	용매	8.2
3	Borchi Gen 1252, Borchers	분산제	0.6
4	아미노프로판올 95%	아민	0.1
5	Borchers AF 1171, Borchers	첨가제	0.1
6	R996 이산화티타늄	안료	21.0

표 11

[0236] vSAcc (Synaqua 4804 기반 클리어 코트, 수성)

투입물	재료	유형	양 (g)
1	Synaqua 4804	수지	95.0
2	Borchi Gel 0435	레올로지 개질제	1.5
3	DBE-5	첨가제	3.5

[0237] 실시예 #13 - 수성 수지의 경화

[0238] 본 실시예는 수성 수지 (Synaqua 4804 단위)가 경화될 수 있음을 나타낸다. 주어진 건조제는 물 (V-TS) 또는 알콜-에스테르 혼합물 (옥시도바나눔 p-톨루엔술포네이트 ("V-TS")) 중에 용해되어, 수성 제형, 예를 들어 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트의 혼합물의 균질성을 보장한다. 상업용 건조제 BOC-1101 및 Deca Cobalt 7 aqua는 기술 데이터 시트에 제공된 바와 같이 이들의 최적화된 용량 수준에서 참조물질로서 사용되었다.

[0239] 건조 시간 및 경도 측정은 "실시예 #12 내지 #18에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다.

표 12

#	건조제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후		
			ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d
1	BOC-1101	0.001	0.5	17.8	24.0	24.3	30.8	36.5
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	1.3	18.9	24.0	21.9	37.4	49.1
4	V-TS	0.001	12.0	24.0	24.0	10.3	23.8	34.6
5	V-TS	0.010	3.0	8.1	19.8	27.1	35.0	34.1
6	V-TS	0.100	0.5	2.4	5.1	27.5	41.6	52.4
7	V-DS	0.001	3.5	24.0	24.0	6.5	22.9	29.5
8	V-DS	0.010	2.9	19.0	19.0	26.1	32.7	37.4
9	V-DS	0.100	0.3	3.3	5.4	28.9	39.2	47.7
11	BOC-1101 + V-TS ^b	0.001	0.5	14.5	24.0	17.7	32.3	42.1
12	BOC-1101 + V-DS ^c	0.001	0.4	3.3	20.4	26.1	34.2	44.0

^b: 0.01 금속%의 V-TS의 첨가를 가짐;

^c: 0.01 금속%의 V-DS의 첨가를 가짐.

상기 데이터는, V-TS 및 V-DS 둘 모두가 BOC 및 Co와 비교하여 상당히 개선된 건조 시간을 제공할 수 있음을 나타낸다. 높은 농도에서, V-건조제는 또한, 더 짧을 뿐만 아니라 더 긴 경화 시간 후 경도와 관련하여 Co 기반 건조제를 능가할 수 있다. BOC-1101 및 V-건조제의 조합은 유리할 수 있다: 상기 2종의 촉매는 상용성이며, 함께 개선된 건조 시간 및 개선된 경도를 제공한다.

실시예 #14 - 유성 중유 알키드 수지의 경화

본 실시예의 목적은, V-건조제가 표준 유성 중유 알키드 수지 (WorleeKyd S 351)의 경화에 사용될 수 있는지 여부를 알아보는 것이었다. 주어진 건조제를 DMSO (V-TS), 및 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트의 혼합물 (V-DS) 중에 용해시켰다.

건조 시간 및 경도 측정은 "실시예 #12 내지 #18에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다.

표 13

#	건조제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후		
			ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d
1	BOC	0.001	1.9	7.0	7.5	19.1	26.6	33.8
2	Deca Cobalt 10	0.030	2.0	7.0	14.3	21.0	41.2	49.5
4	V-TS	0.010	1.5	2.3	7.4	11.2	25.3	33.2
5	V-DS	0.001	2.9	24.0	24.0	7.0	32.3	30.4
6	V-DS	0.010	1.4	2.1	8.9	11.2	25.2	34.1
7	V-DS	0.030	0.8	2.0	2.8	21.9	44.0	41.2

본 실시예는, V-건조제가 표준 중유 유성 알키드에서 BOC 및 Co-건조제와 비교하여 상당히 개선된 건조 시간을 제공할 수 있고, BOC와 비교하여 개선된 경도를 제공할 수 있음을 나타낸다.

실시예 15 - 다른 수성 알키드의 경화

본 실시예의 목적은, V-건조제가 다른 수성 알키드의 경화에 사용될 수 있는지 여부를 알아보는 것이었다. 장유 (Beckosol 101) 및 중유 (Synaqua 2070)를 사용하였다. 건조제 V-TS를 물 중에 용해시켰다.

건조 시간 및 경도 측정은 "실시예 12 내지 18에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다.

표 14

#	건조제	결합제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후		
				ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d
3	V-TS	Beckosol 101	0.001	24.0	24.0	24.0	0.5	4.8	10.3
4	V-TS	Beckosol 101	0.010	7.8	19.8	24.0	0.5	11.2	8.9
5	V-TS	Beckosol 101	0.030	4.4	23.3	24.0	0.5	11.7	8.4
3	V-TS	Synaqua 2070	0.001	6.4	24.0	24.0	0.5	7.9	7.5
4	V-TS	Synaqua 2070	0.010	2.6	6.5	13.9	7.4	11.6	8.9
5	V-TS	Synaqua 2070	0.030	2.0	6.9	22.5	7.0	9.3	7.9

결과는, V-TS가 수성 장유 및 중유 알키드의 건조제로서 사용될 수 있음을 나타낸다.

실시예 #16 - 물 환원성 알키드의 전체 제형의 경화

본 실시예의 목적은, V-건조제가 전체 제형 및 물 환원성 알키드 (제형 11Ycc)의 경화에 사용될 수 있는지 여부를 알아보는 것이었다. 이 경우에 클리어 코트 제형을 사용하였다.

주어진 건조제를 DMSO (V-TS), 및 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트의 혼합물 (V-DS) 중에 용해시켰다.

건조 시간 및 경도 측정은 "실시예 12 내지 18에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다.

표 15

#	건조제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후			
			ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d	29 d
1	BOC-1101	0.001	7.0	24.0	24.0	14.0	16.4	16.8	20.6
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	8.6	24.0	24.0	21.0	29.9	29.4	37.0
3	V-TS	0.096	6.9	23.5	24.0	15.4	40.2	51.5	80.6
4	V-DS	0.010	24.0	24.0	24.0	12.6	18.2	22.5	35.1

결과는, V-건조제가 전체 클리어 코트 제형 및 물 환원성 알키드와 상용성임을 나타낸다. 중간 로딩량 (Co와 비교하여 1/3)에서, 장기 경도는 Co-건조제의 수준에 도달하였으며, BOC의 수준을 능가하였다. 높은 로딩량에서, 7일 후의 경도는 이미 29일 후의 BOC 및 Co의 경도를 능가하였으며, 이는 Co의 경우 도달한 경도의 2배 초과였다.

실시예 17 - 물 환원성 알키드의 안료화 제형의 경화

본 실시예의 목적은, V-건조제가 물 환원성 알키드 (제형 11Ywp)의 안료화 제형의 경화에 사용될 수 있는지 여부를 알아내는 것이었다.

주어진 건조제를 DMSO (V-TS), 및 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트의 혼합물 (V-DS) 중에 용해시켰다.

건조 시간 및 경도 측정은 "실시예 12 내지 18에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다.

표 16

#	건조제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후			
			ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d	29 d
1	BOC-1101	0.001	4.0	24.0	24.0	14.9	15.9	16.8	21.1
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	5.0	24.0	24.0	13.5	22.4	23.4	27.6
3	V-TS	0.100	5.0	18.4	24.0	9.8	21.5	30.4	54.8
4	V-DS	0.010	4.5	24.0	24.0	9.3	11.2	12.6	16.3

결과는, V-건조제가 전체 안료화 제형 및 물 환원성 알키드와 상용성임을 나타낸다. 중간 로딩량 (Co와 비교하여 1/3)에서, 안료의 존재 하에 약간의 건조 손실이 관찰된다. 높은 로딩량에서, 개선된 건조 시간이 관찰되었

으며, 7일 후의 경도는 BOC의 경도를 증가하였으며, Co의 경도와 동일해졌고, 14일 후, 이는 Co의 경도를 증가하여, 29일 후 Co의 경우 도달한 경도의 2배만큼 높아졌다.

[0266] 실시예 18 - 수성 알키드의 전체 제형의 경화

[0267] 본 실시예의 목적은, V-건조제가 수성 알키드 (vSAcc)의 전체 제형의 경화에 사용될 수 있는지 여부 및 이들이 각각 첨가된 리간드 및 2차 건조제와 상용성인지를 알아보는 것이었다.

[0268] 주어진 V-건조제를 2-메틸-1-펜탄올 및 이소부틸아세테이트의 혼합물 중에 용해시켰다.

[0269] 건조 시간 및 경도 측정은 "실시예 12 내지 18에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다.

표 17

[0270]

#	건조제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후			
			ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d	28 d
1	BOC-1101	0.001	0.3	5.5	16.0	23.3	32.8	33.6	31.3
3	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	0.6	5.5	19.4	25.2	39.3	44.9	46.8
5	V-DS	0.030	1.1	12.5	20.5	18.2	31.4	43.6	49.6
6	V-DS + TACN ^a	0.029	1.3	9.9	19.0	15.5	29.9	43.0	52.4
7	V-DS + Ca ^b	0.030	1.0	4.8	12.0	22.0	30.0	38.8	n.d.
8	V-DS + Zr ^c	0.030	1.5	5.4	11.4	18.7	28.0	37.9	n.d.
9	BOC-1101 + V-DS ^d	0.001	0.6	3.8	13.9	23.8	36.0	47.2	52.8

[0271] ^a: 건조제에 대해 1.0 당량의 TMTACN의 첨가를 가짐;

[0272] ^b: 0.2 금속%의 Calcium-Hydrochem의 첨가를 가짐;

[0273] ^c: 0.2 금속%의 Octa Soligen Zirconium 10 aqua의 첨가를 가짐;

[0274] ^d: 0.01 금속%의 V-DS의 첨가를 가짐.

[0275] 결과는, V-건조제가 2차 건조제 및 추가 리간드와 함께 클리어 코트 수성 제형과 상용성임을 나타낸다. 2차 건조제의 첨가는 건조 시간 및 초기 경도를 향상시킨다. 리간드 TMTACN과의 조합은 건조 시간을 개선하지만, 이는 장기 경도를 향상시킨다. Co와 동일한 로딩량에서, V-건조제는 28일 후 Co의 경우 도달한 경도를 증가한다. BOC 및 V-건조제와의 조합의 경우에 가장 높은 경도가 얻어졌으며, 14일 및 28일 후 Co의 경도를 증가하였다. 이는, 경도 및 건조 시간에 대한 전반적인 이점을 제공하는 두 촉매 사이의 상승작용을 시사한다.

[0276] 실시예 19 - 첨가제로서 옥살산을 사용한 경화

[0277] 본 실시예의 목적은, 각각 첨가제 및 리간드로서 작용하는 옥살산의 존재 하에 V-건조제가 개선될 수 있는지 여부를 알아내는 것이었다.

[0278] V-건조제를 옥살산 디히드레이트 (8%)의 수용액 중에 용해시켜, 바나듐에 대해 3몰 당량의 옥살산을 갖는 V-TS의 10 중량% 용액을 제공하였다. 옥살산은 아세트산과 유사한 방식으로 수용액을 안정화시키는 것으로 밝혀졌다.

[0279] 건조 시간 및 경도 측정을 "실시예 12 내지 19에 대한 실험 상세사항" 섹션에서 상기 언급된 바와 같이 수행하였다. 표 18에서의 실험은 제형 11Ycc에서 수행하였으며, 표 19에서의 실험은 Synaqua 4804 단유에서 수행하였다.

표 18

[0280]

#	건조제	금속%	경도 (s), 후		
			1 d	7 d	14 d
1	BOC-1101	0.001	8.8		

2	Deca Cobalt 7 aqua	0.18	7.0		
3	V-TS	0.05	5.6		
4	V-TS + 옥살산	0.05	7.0		

표 19

#	건조제	금속%	건조 시간 (h)			경도 (s), 후		
			ST	TF	DH	1 d	7 d	14 d
1	BOC-1101	0.001	0.9	24.0	24.0	14.0		
2	Deca Cobalt 7 aqua	0.030	1.3	24.0	24.0	14.4		
3	V-TS	0.05	0.6	11.8	24.0	14.0		
4	V-TS + 옥살산	0.05	0.8	15.5	24.0	15.8		

[0281]

[0282]

결과는, 옥살산이 건조 시간을 약간 증가시키며, 이는 코팅의 경도를 증가시킨다는 것을 나타낸다. 옥살산이 상기에 예시되어 있으며 C_2 디카복실산이지만, 코팅의 경도를 개선해야 하는 산의 부류는 단지 이 디카복실산에 제한되지 않는다. 실제로, 아세트산, 즉 C_1 모노카복실산이 또한 효과적인 것으로 알려져 있다. 모든 C_1 - C_{18} 모노카복실산 및 C_2 - C_{18} 디카복실산이 또한 코팅의 경도를 증가시키는 것에서 효과적일 것이라는 것은 타당하다.

[0283]

본 발명을 수행하기 위한 최선의 방식은 본 출원을 제출할 당시 알려진 최선의 방식을 예시하는 목적으로 기술되었다. 실시예는 예시일 뿐이며, 청구범위의 범위 및 장점에 의해 측정되는 바와 같이 본 발명을 제한하도록 의도되지 않는다. 본 발명은, 바람직하고 대안적인 구현예를 참조하여 기술되었다. 분명히, 본 명세서를 읽고 이해할 때 수정 및 변경이 다른 사람에게 일어날 것이다. 모든 이러한 수정 및 변경은 이들이 첨부된 청구범위 또는 이의 균등물 내에 있는 한, 포함되도록 의도된다.