

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B05D 3/06
C09D 5/03

(11) 공개번호 특1999-0077018
(43) 공개일자 1999년10월25일

(21) 출원번호	10-1998-0705149		
(22) 출원일자	1998년07월03일		
번역문제출일자	1998년07월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1996/05864	(87) 국제공개번호	WO 1997/25157
(86) 국제출원출원일자	1996년12월30일	(87) 국제공개일자	1997년07월17일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
국내특허 : 아일랜드 캐나다 중국 일본 대한민국 멕시코			
(30) 우선권주장	19600147.1 1996년01월14일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 코팅스 악티엔게젤샤프트 알레르스, 피셔		
(72) 발명자	독일 데-48165 윈스터 글라수리트스트라세 1 블룸, 라이너 독일 데-67069 루드빅샤펜 퀴디게르스트라세 64 힐거, 크리스토퍼 독일 데-48151 윈스터 암 크루크 9 볼테링, 요아힘 독일 데-48145 윈스터 루돌프스트라세 24		
(74) 대리인	김영, 위혜숙		

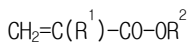
심사청구 : 없음

(54) 방사선 경화성 분말 코팅을 사용하는 제품의 코팅 방법

요약

본 발명은 중합체를 함유하고, 피복될 기판에 도포되며 용융되고 UV 방사선에 의해 가교되는 분말 코팅으로 제품의 코팅 방법에 관한 것이다. 사용되는 중합체는 (a) 1종 이상의 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 단량체 및 (b) (a)와는 상이한 하나 이상의 다른 공중합성 에틸렌계 불포화 유기 화합물로 부분적으로 대체할 수 있는, 1종 이상의 하기 화학식 (A)의 공중합가능한 에틸렌계 불포화 유기 화합물을 함유하는 공중합체이다.

<화학식 I>

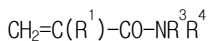


상기 식에서,

$\text{R}^1 = \text{H}$ 또는 CH_3 이고,

$\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 지환족, 아르알리파틱 또는 헤테로시클릭기, 히드록시알킬, 알콕시알킬, 글리시딜 또는 아미노알킬이다.

<화학식 II>

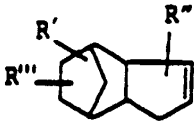


상기 식에서,

$\text{R}^1 = \text{H}$ 또는 CH_3 이고,

R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H , CH_2OH , $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 CH_2OR^5 (식 중, $\text{R}^5 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m = 1$ 내지 12))이다.

<화학식 A>



상기 식에서,

R' 및 R''은 동일하거나 상이할 수 있으며, C_pH_{2p+1} (식 중, $p = 1$ 내지 6), 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬 이고,

R'''은 아크릴로일, 메타크릴로일, 에타크릴로일 또는 시나모일기이다.

명세서

본 발명은 중합체를 함유하며 피복될 기판의 표면에 도포되어, 용융된 후 UV 방사선으로 가교되는 분말 코팅으로의 제품의 코팅 방법에 관한 것이다.

방사선 경화성 분말 코팅이란 용어는 일반적으로 저장 동안 함께 달라붙지 않고 (즉, 내차단성이고), 일반적으로 전자기적으로 하전될 수 있고, 전기장에서 기판에 분무시킴으로써 도포되거나, 다른 방법, 예를 들면 유동화 베드 소결에 의해 피복될 기판에 도포될 수 있는 미립자 유기 중합체 분말을 의미한다. 기판상에 분말은 가열로 용융되어 그들이 고른 코팅으로 전환된 다음, 광화학적으로 개시된 반응에 의해 가교된다.

사용되고 있는 분말 코팅에는 부분적으로 가교된 코팅 물질 및 순수하게 열가소성 거동을 나타내면서 용융될 수 있는 물질 둘다 포함된다. 고도의 내후성, 내스크래치, 부식 방지, 탄성 및 광택 보유를 필요로 하는 용품, 예를 들면 자동차 마무리 제품에서는 단지 가교된 계가 적절하고, 순수하게 열가소성 소결된 분말은 이들 필요조건을 만족시킬 수 없다. 현재 사용되는 분말 코팅의 가교는 거의 지배적으로 중합 필름 형성 결합제와 그들 자체와 또는 첨가된 가교제와의 열적으로 개시된 반응에 의한 것이다. 이러한 열적으로 활성화된 가교 반응의 예는 공중합된 에폭시기와 프탈산 무수물과 같은 고체 디카르복실산 무수물과의 반응 (예를 들면, 미국 특허 제A-3 919 347호 참조) 또는 공중합된 히드록실기와 차단된 이소시아네이트와의 반응이다.

분말 코팅의 주요 문제는 액상계과 비교하여 유동이 불량하다는 것이다. 이 불량함은 열적으로 활성화된 계가 용융 과정 및 가교 반응 사이에 분명한 분할을 할 수 없기 때문에 야기되며, 점도의 증가를 일으키는 가교 반응은 용융 동안에도 일어나므로 최적 유동에 바람직한 저점도가 달성되지 않거나, 달성되는 경우 충분한 기간 동안 유지되지 않는다. 이 문제는 저융점을 갖는 중합체를 사용하여 해결할 수 없는데, 이는 이러한 중합체로부터 생성되는 분말 코팅이 저장 동안 함께 부착되는, 즉 이들은 적절한 내차단성을 갖지 않기 때문이다.

따라서, 가교 과정을 위해 열적으로 활성화되지 않는 반응을 사용하여, 가교 반응으로부터 용융 과정을 분리하기 위한 시도가 있어 왔다. 이 목적을 위해, 주로 아크릴 이중 결합을 갖는 결합제가 광개시제와 배합하여 제안되어 왔다. 의도는 먼저 이들 혼합물을 충분히 높은 온도에서 용융시킨 다음, UV 광으로 가교시킨다.

그러나, 아크릴 이중 결합도 열적 중합을 행할 수 있기 때문에, 이 방법은 또한 충분한 정도로 열적 가교 반응을 용융 과정으로부터 분리할 수 없다. 다른 문제가 분말의 제조 동안 이중 결합의 열적으로 개시된 중합의 가능성으로부터 야기되고, 이 때문에 일반적으로 용융 과정, 즉 비교적 고온을 사용하는 것이 필요하다.

유럽 특허 공개 제346 734호, 제367 054호, 제377 199호, 제395 990호, 제417 564호, 제448 741호, 제458 164호 및 제486 897호에는 UV 가교 접착제, 특히 접촉 접착제의 제조에 사용할 수 있는 특정 방향족 케톤이 개시되어 있다. 이들 문헌에는 분말 코팅과 관련하여 용융 및 가교 과정의 분리에 대한 원리의 이용이 개시되어 있지 않다.

독일 특허 공개 제24 36 186호에는 1000 분자량 단위 당 0.5 내지 3.5 중합성 C-C 이중 결합을 함유하는 중합체로부터 UV 가교성 분말 코팅을 제조하는 것이 기재되어 있다. 이들 중합체는 분말로 전환되고, 필요한 경우 광개시제 0.1 % 내지 0.5 %와 혼합되고 피복될 기판에 도포된 다음, 용융되고, 이온화 또는 UV 방사선에 의해 가교된다. 그러나, 이 문헌에는 가교 원리로서 수소 추출을 언급하고 있지 않다.

미국 특허 제A-3-926 639호는 내재된 광개시제를 갖는 물질로서 벤조페논카르복실산으로부터 유도되는 중합 화합물에 관한 것이다. 이중 결합이 존재하는 경우 이들 화합물은 자동 광중합성이거나 또는 예를 들면, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트와 같은 아크릴 불포화를 함유하는 물질과 함께 중합 광개시제로서 사용될 수 있다. 그러나, 이 문헌에는 가교 원리로서 수소 추출이 개시되어 되지 않고, 또한 분말 코팅을 언급하고 있지 않다.

미국 특허 제A-4 129 488호 및 제A-4 163 810호는 에틸렌계 불포화 중합체를 기재로 하고 광개시제를 함유할 수 있는 UV 가교성 분말에 관한 것으로, 이는 특정 블록 조성물을 갖는 중합체에 화학적으로 결합될 수도 있다. 이 문헌에도 실질적으로 이중 결합이 없는 코팅 재료에 대한 가교 원리로서 수소 추출에 대해 언급되어 있지 않다.

유럽 특허 공개 제286 549호에는 공지된 UV 가교성 코팅 재료를 사용하여 특정 과정으로 생성되는 광구조화된 회로판이 기재되어 있다. UV 가교성 중합체의 2개의 군으로는 UV 활성화가능한 개시제를 사용하여 양이온적으로 중합되는 에폭시 수지, 및 이러한 계에 대해 공지된 UV 개시제를 사용하여 중합되는 에틸렌

계, 바람직하게는 아크릴, 불포화를 함유하는 중합체가 언급된다. 이 문헌은 또한 가교 원리로서 수소 추출에 대해 또는 가교가 이 원리를 기초로 하는 분말 코팅에 대해 언급하고 있지 않다.

유럽 특허 공개 제0 237 312호에는 방사선 가교성 회로판의 제조를 위한 에틸렌계 불포화 조성물이 기재되어 있고, 이들 조성물은 부착력을 개선하기 위해 디시클로펜타디엔 유사 구조를 갖는 분획을 포함한다. 이 경우에서, 가교는 이중 결합을 통하여 행해지지만, 가교 원리로서 수소 추출은 여기에 언급되어 있지 않다.

상기한 어느 문헌도 본 발명에 따른 화학식 (A) 및 (B)의 화합물을 언급하고 있지 않다.

공보 영국 특허 공개 제2 010 248호, 독일 특허 공개 제25 41 641호, 제26 35 122호, 제26 35 123호, 제26 41 662호, 제27 57 375호 및 제27 57 420호는 시클로펜타디엔 수지가 성분인 인쇄 잉크용 방사선 경화성 결합제에 관한 것이지만, 방사선 가교에 대한 능력은 모든 경우에 자유 라디칼 중합성 이중 결합, 일반적으로 아크릴 이중 결합의 도입으로 야기된다. 수소 추출에 의해 가교될 수 있지만 용이하게 중합 가능한 이중 결합을 함유하지 않은 계에 대해서는 언급되어 있지 않고, 용이하게 중합 가능한 이중 결합이란 용어는 본 발명의 목적을 위해 예를 들면 (메트)아크릴, 비닐 또는 알릴기를 의미한다. 마찬가지로, 이들 문헌에는 분말 코팅에 대해 언급되어 있지 않다.

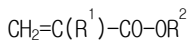
본 발명의 목적은 공지된 UV 경화 분말 코팅의 전술한 문제를 해결하는 것이다.

본 발명자들은 이 목적이, 용이하게 중합 가능한 이중 결합을 함유하지 않기 때문에 열적으로 활성화될 수 없고, 공지된 광화학적으로 여기된 페논 유도체의 수소 추출 작용 및 수소를 추출할 수 있는 다른 구조를 기초로 하는 가교 원리의 응용으로 달성된다는 것을 발견하였다.

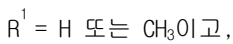
용융 과정의 가교 반응으로부터 정확한 분리를 위해, UV 가교성 분말 코팅에서 이 원리를 사용하는 것은 놀라운 기술적 이점을 이끈다.

본 발명은 중합체를 함유하고 피복될 기판에 도포되며 용융되고 UV 조사에 의해 가교되는 분말 코팅으로 제품의 피복 방법을 제공하며, 사용되는 중합체는 (a) 1종 이상의 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 단량체와 (b) (a)와는 상이한 하나 이상의 다른 공중합성 에틸렌계 불포화 유기 화합물로 부분적으로 대체할 수 있는, 1종 이상의 하기 화학식 (A)의 공중합성 에틸렌계 불포화 유기 화합물과의 공중합체이며, 광개시제 또는 광개시제계가 분말 코팅에 추가로 존재한다.

화학식 I

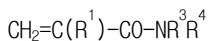


상기 식에서,



$\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 지환족, 아르알리파틱 또는 헤테로시클릭 라디칼, 히드록시알킬, 알콕시알킬, 글리시딜 또는 아미노알킬이다.

화학식 II

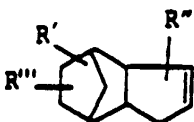


상기 식에서,



R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H , CH_2OH , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 CH_2OR^5 (식 중, $\text{R}^5 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m = 1$ 내지 12))이다.

화학식 A



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H , $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ (식 중, $p = 1$ 내지 6), 시클로알킬, 아릴 또는 아릴킬이고,

R^1 '은 아크릴로일, 메타크릴로일, 에타크릴로일 또는 시나모일이다.

신규 방법의 한 실시태양에서, 사용되는 공중합체는 공중합된 단위에 성분 (a) 및 (b) 뿐만 아니라, 여기

된 삼중 상태에서 수소를 추출할 수 있는 공중합성 에틸렌계 불포화 방향족 또는 부분 방향족 케톤 1종 이상의 성분 (c)가 포함되는 공중합체이다.

이 경우, 광개시제 또는 광개시제계의 첨가는 일반적으로 불필요하다.

바람직한 공중합체는 공중합된 단위가 성분 (b)로서 화학식 (A)의 유기 화합물, 특히 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 디히드로디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트, 디히드로시클로펜타디에닐 에타크릴레이트 또는 디히드로디시클로펜타디에닐 시나메이트를 포함하는 공중합체이다.

유리 전이 온도가 20 내지 140 °C인 공중합체, 특히 공중합된 단위의 적어도 일부가 성분 (a)로서 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 에타크릴레이트, 이소보르닐 시나메이트, 아다만탄 아크릴레이트, 아다만탄 메타크릴레이트, 아다만탄 에타크릴레이트 및 아다만탄 시나메이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 공중합체가 또한 바람직하다.

신규의 방법에는 중합으로 혼합되는 성분 (a)가 알킬 라디칼의 탄소 원자가 1 내지 10인 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트 또는 이들과 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및(또는) (메트)아크릴산과의 혼합물을 포함하는 공중합체, 마찬가지로 중합에 의해 혼합되는 성분 (b)가 화학식 (A)의 화합물 뿐만 아니라 스티렌, 4-t-부틸스티렌 및(또는) 1-메틸스티렌을 포함하는 공중합체가 특히 바람직하다.

바람직하게는, 성분 (c)는 성분 (a), (b) 및 (c)의 총량을 기준으로 10 내지 50 중량%의 양으로 중합에 의해 혼합된다. 신규 방법의 바람직한 실시태양은 공중합체를 자유 라디칼 중합 개시제와 함께 또는 없이, 또는 통상적인 방법에 의해 제거되는 용매의 존재하에 고온 중합의 방법에 의해 제조하는 것을 포함한다.

신규 방법의 다른 실시태양은 공중합체를 용액 중에 중합시키고 분무 건조시키고, 이어서 필요한 경우 안료 및 보조제를 첨가하여 코팅 분말을 용액으로부터 제조하는 것을 포함한다.

신규 방법의 바람직한 실시태양은 중합에 의해 혼합되는, 사용되는 공중합체의 성분 (c)가 여기된 삼중 상태에서 수소를 추출할 수 있고 폐는 모 구조의 카르보닐기에 대해 오르토 위치에 유리 히드록실을 갖는 페닐기를 갖지 않는 공중합성 에틸렌계 불포화 아세토펜은 유도체 및(또는) 벤조페논 유도체 1종 이상을 포함하는 것이다.

본 발명에 따라 사용될 분말 코팅은 피복될 기관의 표면에 정전기적 분무, 유동화 베드 소결에 의해 또는 분말 코팅의 가공을 위한 통상적인 다른 방법에 의해 도포시킬 수 있고, 한번 도포된 그들을 가열하여 용융시키고, 평탄하게 유연 (流延)되나 여전히 액상인 코팅을 형성시킨 후, UV 방사선으로 가교시킬 수 있다.

UV 조사는 또는 미리 용융된 코팅을 부분적으로 또는 완전히 냉각시킨 후 행할 수 있다.

분말 코팅을 얻기 위해 더 가공하기 전에, 공중합체를 고상 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머 또는 중합체 물질과 90:1 내지 10:90의 비율로 혼합시킬 수 있다.

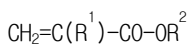
공중합체는 이중 결합을 또한 함유할 수 있거나, 중합에 의해 혼합되는 성분 (c)의 본래의 UV 광개시제 이외에, 통상의 다른 UV 광개시제 및 필요한 경우 통상의 UV 안정화제를 함유할 수 있다.

신규 방법에 사용될 공중합체의 구조 성분에 대한 세부 사항은 하기에 제공된다.

본 발명에 따라 사용될 공중합체는 중합으로 혼합되는

a) 1종 이상의 하기 화학식 (I) 또는 하기 화학식 (II)의 단량체를 함유한다.

<화학식 I>

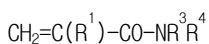


상기 식에서,

$\text{R}^1 = \text{H}$ 또는 CH_3 이고,

$\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 지환족, 방향족, 아르알리파틱 또는 헤테로시클릭 라디칼, 히드록시알킬, 예를 들면 C_1-C_4 -히드록시알킬, 알콕시알킬, 예를 들면 C_1-C_4 -알콕시- C_1-C_4 -알킬, 글리시딜 또는 예를 들면 탄소 원자 1 내지 4개의 아미노알킬이다.

<화학식 II>



상기 식에서,

$\text{R}^1 = \text{H}$ 또는 CH_3 이고,

R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H , CH_2OH , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 CH_2OR^5 (식 중, $\text{R}^5 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m = 1$ 내지 12))이다.

적절한 성분 (a)의 예는 탄소 원자 1 내지 30개, 바람직하게는 1 내지 20개의 지방족, 지환족, 아르알리파틱 및 방향족 알콜과 아크릴산 및 메타크릴산과의 에스테르, 예를 들면 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴

레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 아밀 (메트)아크릴레이트, 이소아밀 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 운데실 (메트)아크릴레이트, , 도데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 메틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페녹시알킬 (메트)아크릴산의 에스테르 및 그의 다양한 이성질 형태, 예를 들면 메틸 시나메이트, 에틸 시나메이트, 부틸 시나메이트, 벤질 시나메이트, 시클로헥실 시나메이트, 이소아밀 시나메이트, 테트라히드로푸르푸릴 시나메이트, 푸르푸릴 시나메이트, 아크릴산, 메타크릴산, 3-페닐아크릴산, 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 에틸글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 부틸글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 헥산디올 모노(메트)아크릴레이트, 글리콜 에테르 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 메톡시에틸글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 에틸옥시에틸글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 부틸옥시에틸글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 페닐옥시에틸글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 및 또한 2-아미노에틸 (메트)아크릴레이트와 같은 아미노 (메트)아크릴레이트이다. 적절한 화학식 (11)의 화합물의 예는 (메트)아크릴아미드, 예를 들면 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 메틸롤아크릴아미드 및 메틸롤메타크릴레이트이다.

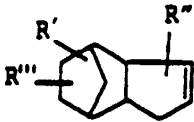
감광도를 더 개선시키는 것은 단량체 (a) 중에 다양한 이성질 형태의 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 에타크릴레이트, 이소보르닐 시나메이트, 아다만탄 아크릴레이트, 아다만탄 메타크릴레이트, 아다만탄 에타크릴레이트 및 아다만탄 시나메이트를 추가로 사용하여 달성한다.

이중 결합으로부터 떨어진 다른 관능기를 갖는 단량체 (a)는 추가의 열적으로 활성화가능한 가교 반응에 사용할 수 있고, 이 경우 단량체 (a)의 10 내지 40 %의 비율로 존재한다. 그러나, 일반적으로 이들을 예를 들면, 부착력, 정전기적 하전력, 분말의 유동성 및 표면 균질성을 개선하는 최소량으로 사용한다. 더욱이, 본래의 안정화제로서 3-페닐아크릴산의 유도체는 코팅의 내후성을 개선한다.

성분 (a)는 본 발명에 따라 사용될 공중합체에 일반적으로, 성분 (a) + (b) + (c)의 총량을 기준으로 20 내지 80 중량%, 바람직하게는 40 내지 60 중량%의 양으로 중합에 의해 혼합시킨다.

성분 (b)는 본 발명에 따라 하기 화학식 (A)의 공중합성 에틸렌계 불포화 유기 화합물을 포함하고, 이 화합물은 (a)와는 상이한 하나 이상의 다른 공중합성 에틸렌계 불포화 유기 화합물로 부분적으로 대체할 수 있다.

<화학식 A>

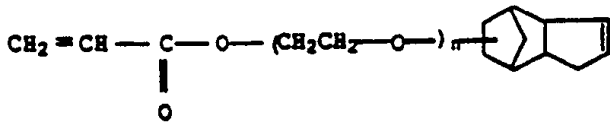
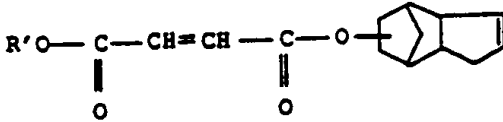
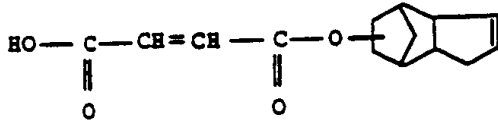
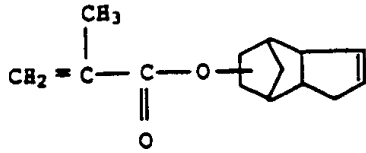


상기 식에서,

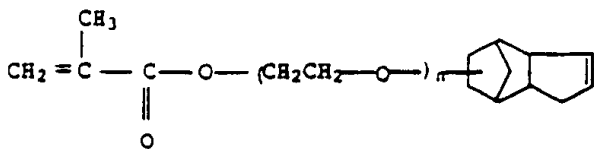
R' 및 R''은 동일하거나 상이할 수 있으며, H, C_pH_{2p+1} (식 중, p = 1 내지 6), 예를 들면 탄소 원자 5 내지 6개의 시클로알킬, 아릴, 예를 들면 페닐 또는, 예를 들면 탄소 원자 7 내지 9개의 아랄킬이고,

R'''은 아크릴로일, 메타크릴로일, 에타크릴로일 또는 시나모일이고, 또는 말산, 푸마르산 또는 크로톤산으로부터 유도되는 라디칼이다.

화학식 (A)의 화합물의 예는



식중 $n = 1-8$



식중 $n = 1-8$

이다.

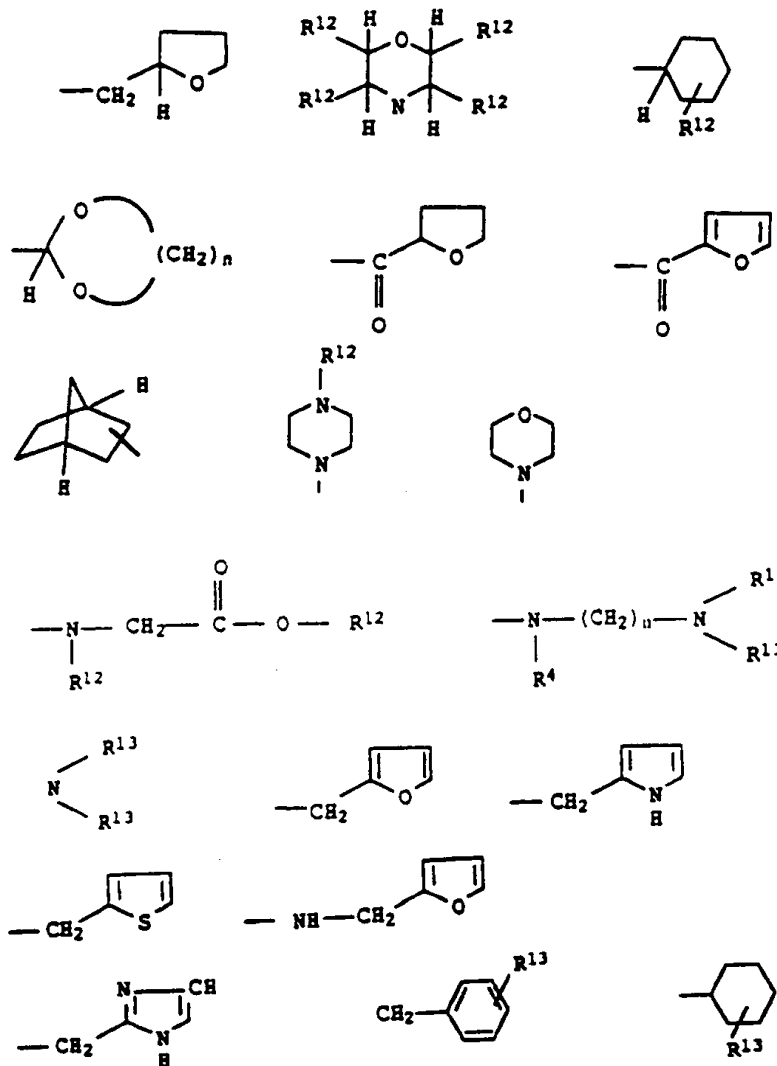
화학식 (A)의 화합물을 추가로 사용함으로써 놀랍게도 코팅의 광도가 매우 특이하게 증가한다.

디히드로디시클로펜타디에닐 에타크릴레이트 및 디히드로디시클로펜타디에닐 시나메이트가 성분 (b)로서 또한 적절하다. 마찬가지로 아크릴 에스테르와 함께 공중합할 수 있는, 디시클로펜타디엔, 말산 무수물 및 물의 부가물, 및 이 부가물과 모노 또는 다관능 알콜과의 에스테르가 중요하다.

필요한 경우 추가로 사용할 수 있고 성분 (a)와는 상이한, 성분 (b)로서 적절한 다른 단량체의 예는 자유 라디칼에 의해 중합시킬 수 있는 것, 특히 성분 (a)와 자유 라디칼 공중합을 행할 수 있는 것, 예를 들면 스티렌, 1-메틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 2-클로로스티렌, 탄소 원자 2 내지 20개의 지방산의 비닐 에스테르, 예를 들면 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 탄소 원자 2 내지 20개의 알칸올의 비닐 에테르, 예를 들면 비닐 이소부틸 에테르, 및 또한 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 알킬 케톤, 부타디엔 및 이소프렌과 같은 디엔, 및 말산 및 크로톤산의 에스테르이다. 임의로 사용하는, 다른 적절한 단량체 (b)는 시클릭 비닐 화합물, 예를 들면 비닐피리딘, 2-메틸-1-비닐이미다졸, 1-비닐이미다졸, 5-비닐 피롤리돈 및 N-비닐피롤리돈이다. 알릴 불포화를 함유하는 단량체, 예를 들면 알릴 알콜, 알릴 알킬 에테르, 모노알킬 프탈레이트 및 디알릴 프탈레이트를 또한 사용할 수 있다. 다른 적절한 단량체는 아크롤레인, 메타크롤레인 및 중합성 이소시아네이트이다.

성분 (b)는 성분 (a) + (b) + (c)의 총량을 기준으로 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%의 양으로, 본 발명에 따라 사용될 공중합체 중에 중합에 의해 혼입시킨다.

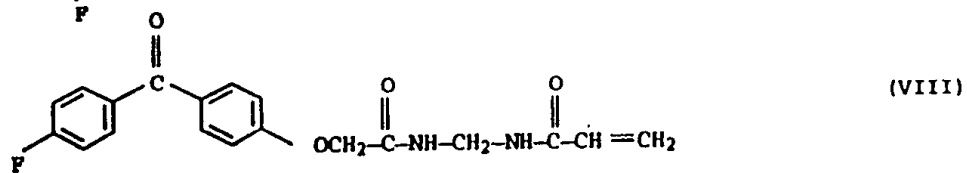
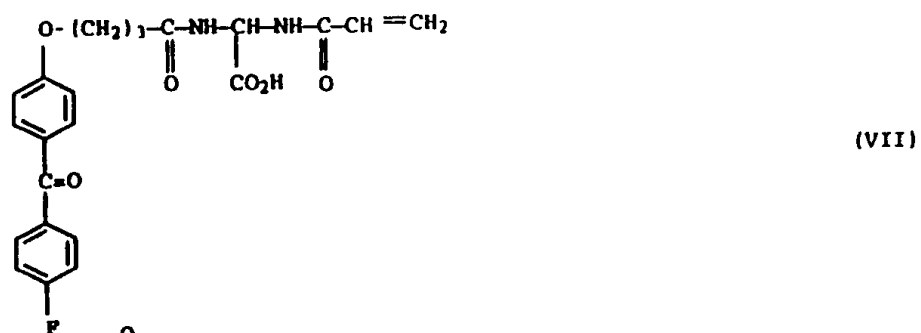
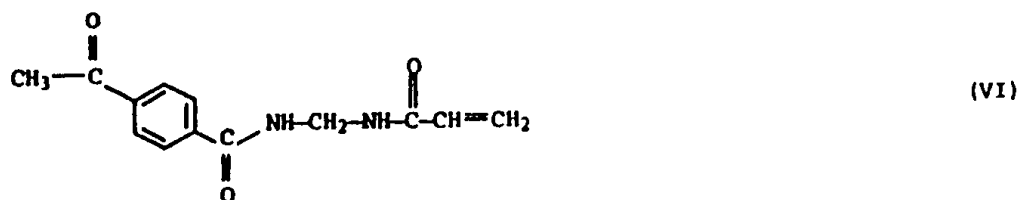
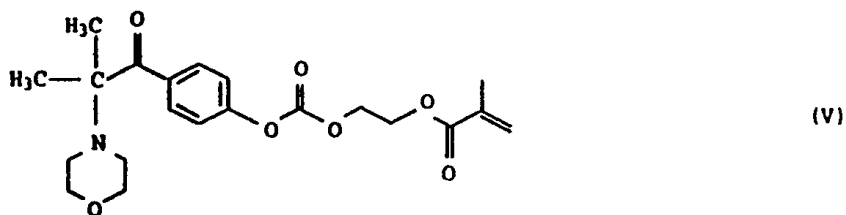
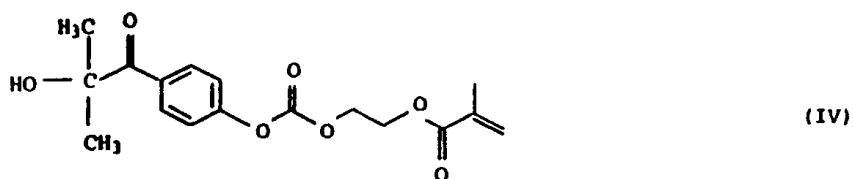
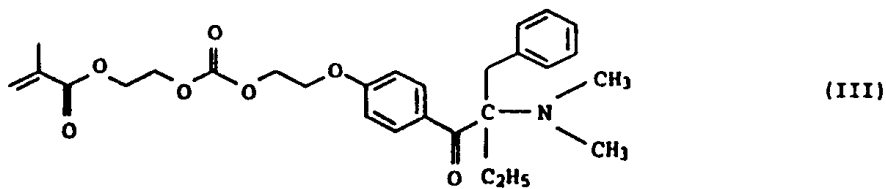
매우 용이하게 추출할 수 있는 수소 원자를 갖는 성분 (단량체) (a) 또는 (b), 특히 C_3 - C_{12} -이소알킬, 예를 들면 이소프로필, 이소부틸 또는 에틸헥실, C_3 - C_{12} -아미노이소알킬, 예를 들면 디이소프로필아미노에틸, N-이소부틸이소프로필아미노알킬, C_5 - C_8 -시클로이소알킬, 예를 들면 메틸시클로헥실, 이소프로필시클로헥실, 시클로알킬, 푸르푸릴 및 테트라히드로푸르푸릴, 및 또한 p-멘틸, 테르핀 및 티몰기 또는 화학식

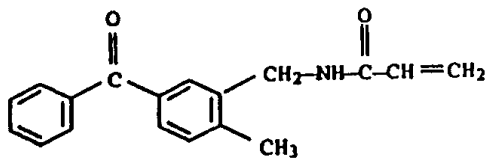
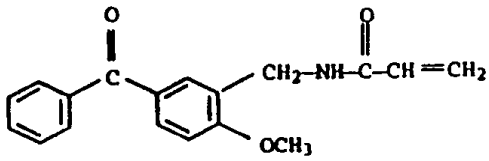
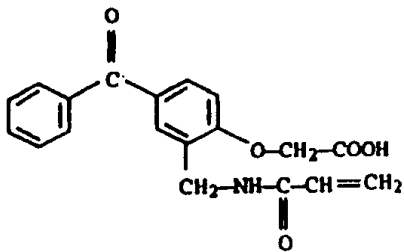
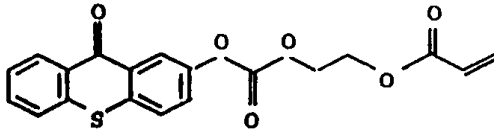
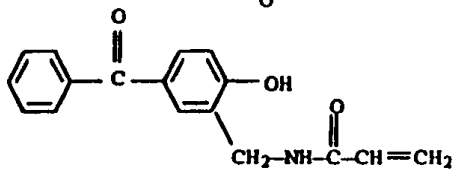
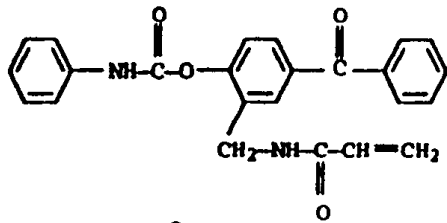


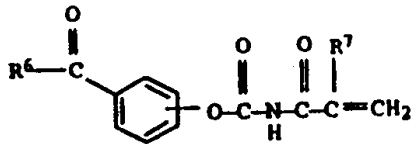
(식 중, $n = 2$ 또는 3이고, $R^{12} = H$, 직쇄 C_1-C_{15} -알킬, 분지쇄 C_1-C_{15} -알킬, 할로겐 (예를 들면, Cl, F, Br)에 의해 치환된 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 예를 들면 $-C(CF_3)$ 또는 이소프로필이며, $R^{13} = C_1-C_{15}$ -알킬, 예를 들면 이소프로필, 이소부틸 또는 이소아밀, 아릴, 예를 들면 이소아밀페닐, F, Cl 또는 Br과 같은 할로겐으로 치환된 C_1-C_{15} -알킬, 또는 F, Cl 또는 Br과 같은 할로겐으로 치환된 아릴임)의 기를 함유하는 단량체가 중요하다.

마찬가지로, 이러한 단량체를 사용하여 본 발명에 따라 제조되는 코팅 물질의 감광도를 증가시킬 수 있다.

성분 (c)는 여기된 삼중 상태에서 중합 전 및(또는) 후에 수소를 추출할 수 있는 공중합성 에틸렌계 불포화 방향족 또는 부분 방향족 케톤을 포함한다. 특히 유용한 물질은 하기 구조 화학식을 갖는 것이다.



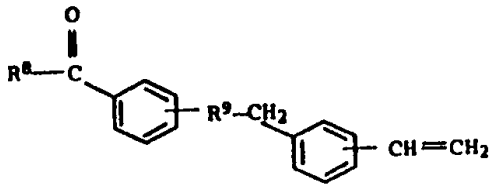




(XV)

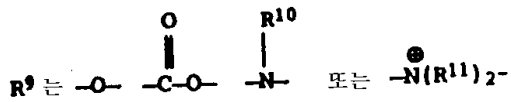
식 중
 R^6 은 $-CH_3$ 또는 $-C_6H_5$, 및
 R^7 은 $-H$ 또는 $-CH_3$

=



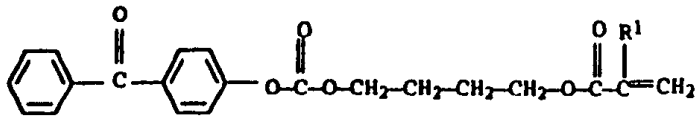
(XVI)

식 중,
 R^8 은 $-C_nH_{2n+1}$ (식 중, $n=1$ to 3) 또는 $-C_6H_5$

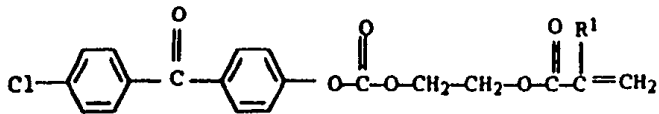


R^{10} 은 $-H$ 또는 $-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1$ 내지 8), 및

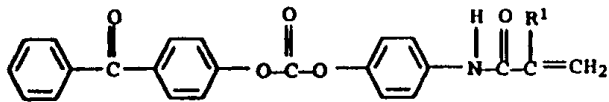
R^{11} 은 $-C_nH_{2n+1}$ ($n = 1$ 내지 4)



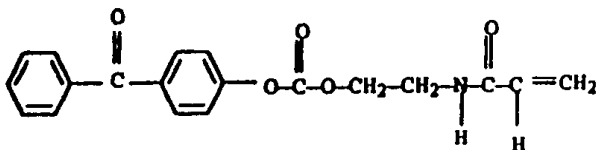
(XVII)



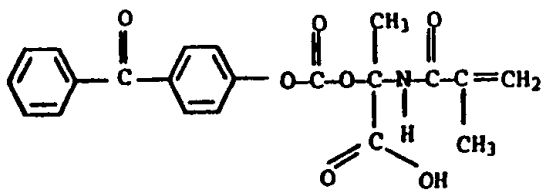
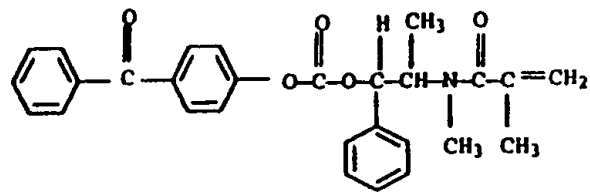
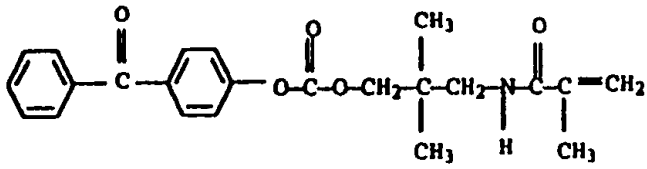
(XVIII)

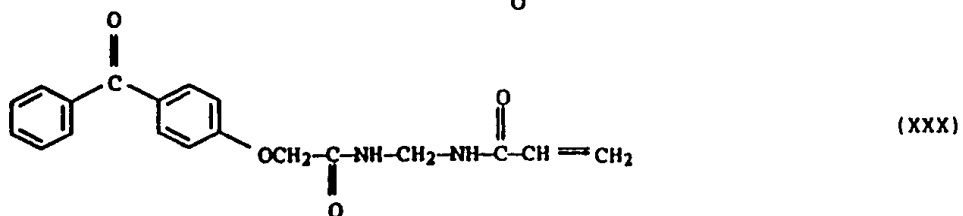
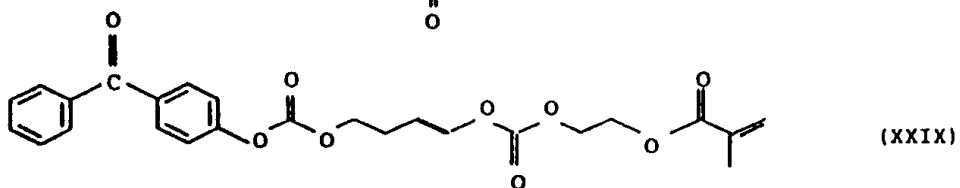
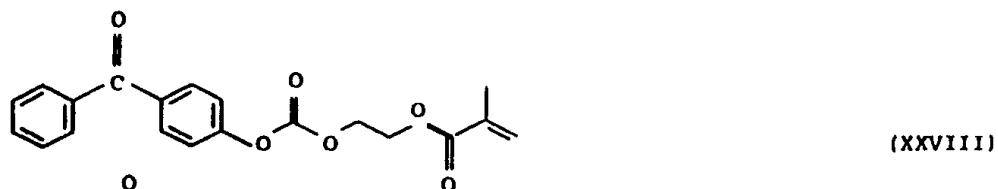
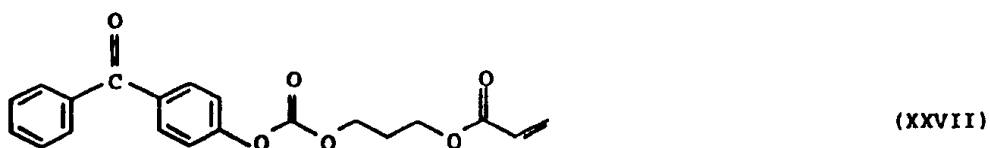
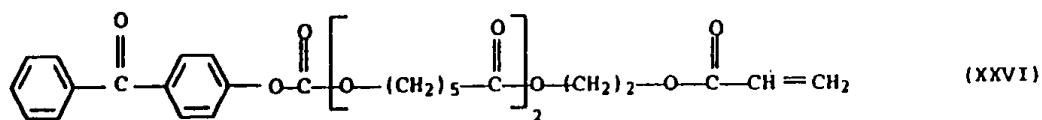
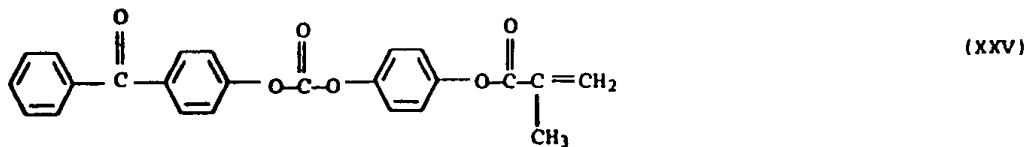
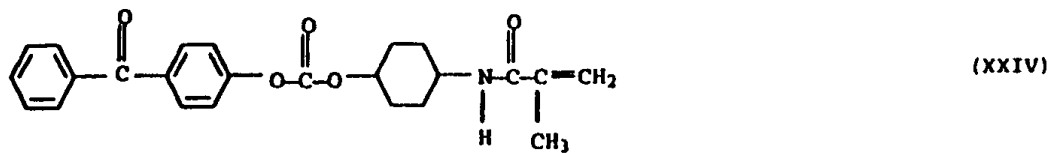


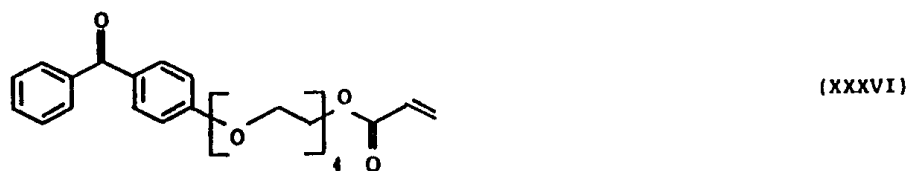
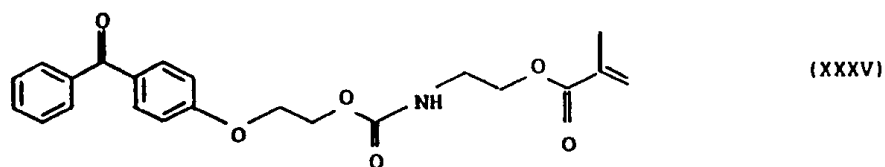
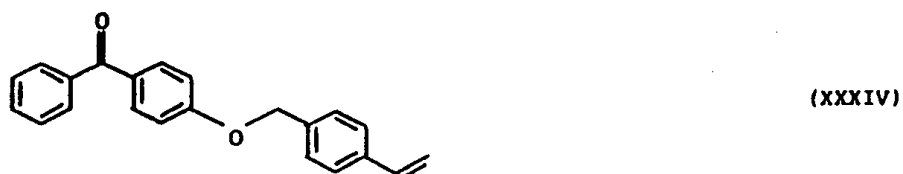
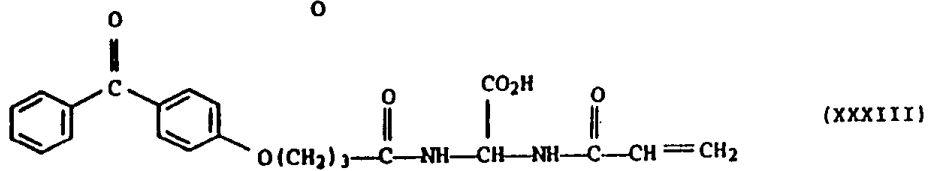
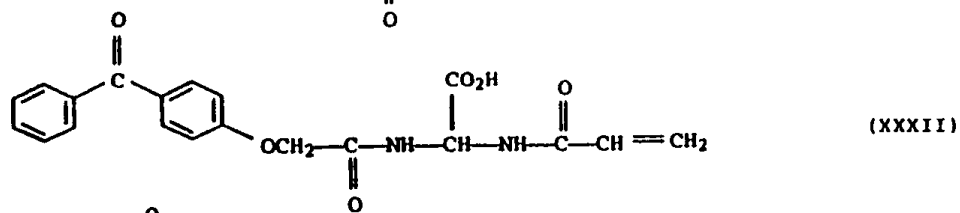
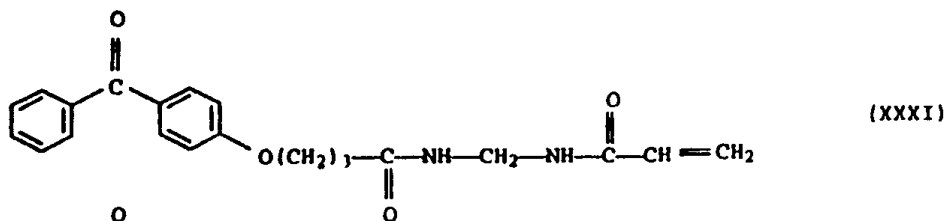
(XIX)

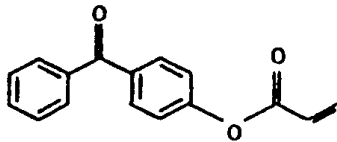


(XX)

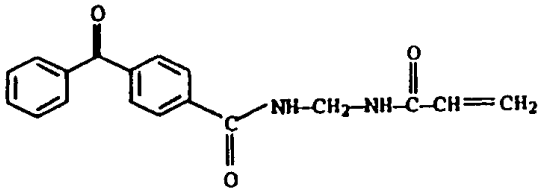




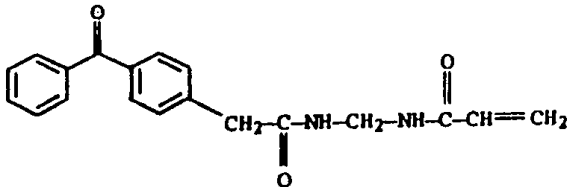




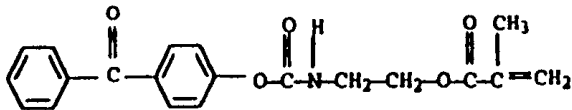
(XXXVII)



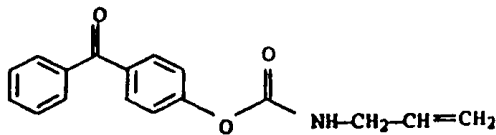
(XXXVIII)



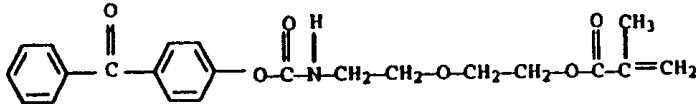
(XXXIX)



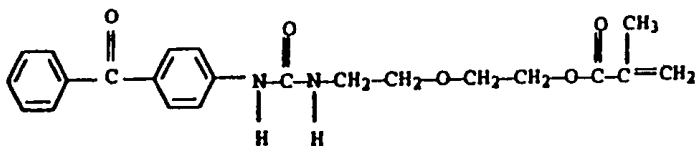
(XL)



(XLI)



(XLII)



(XLIII)

바람직한 성분 (c)는 벤조페논으로부터 유도된 것, 특히 에틸렌계 불포화 기가 분자 스페이서에 의해 벤조페논기로부터 케톤기 ... 스페이서 ... 에틸렌계 불포화 기의 형태로 분리되는 것이다.

이러한 특히 바람직한 성분 (c)의 예는 상기 구조 화학식 (VIII), (XVII), (XX), (XXI), (XXII), (XXIII), (XXIV), (XXV), (XXVI), (XXVII), (XXVIII), (XXXIX), (XL), (XLI) 및 (XLIII)로 나타낸 것이다.

성분 (c)는 성분 (a) + (b) + (c)의 총량을 기준으로 5 내지 80 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%의 양으로, 본 발명에 따라 사용될 공중합체 중에 중합에 의해 혼합시킨다

배합될 단량체 (a) 내지 (c)는 유리하게는 분말 코팅이 저장 동안 양호한 안정성을 갖는, 즉 특히 내차단성이고, 도포시킬 수 있는, 즉 양호한 정전기적 분무성을 보유하며, UV 광에 의해 경화되는 코팅이 이들에 대한 필요조건을 충족시키도록 선택한다. 이들 필요조건은 매우 상이할 수 있는데, 예를 들면 투명 합코트 또는 금속성 자동차 마무리제는 매우 고도의 내황변 및 내후성, 내스크래치 및 고도의 경도와 결합되는 광택 보유력을 갖는 것이 요구된다. 코일 코팅 재료, 즉 시트 금속 웹에 도포된 다음 감고 후에 변형 과정에 도입되는 재료의 경우, 중요한 인자는 최대 탄성 및 부착력이다. 단량체의 가격은 저가의 코팅의 질 보다 더 우선적인 특정 도포의 경우 또다른 선택 기준일 수 있다.

예를 들면, 스티렌 및 메틸메타크릴레이트는 유리 전이 온도를 증가시키고 중합체의 연화점 및 코팅의 경도를 증가시키는 경질 단량체인 반면, 부틸 아크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트 및 트리데실 아크릴레이트는 이들 특성을 감소시키지만 탄성을 개선하는 연질 단량체인 것으로 공지되어 있다. 또한, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴아미드의 최소 비율은 부착력을 개선하는 것으로 공지되어 있다.

코팅 재료의 기본 특성을 이루기 위한 단량체의 선택 및 혼합을 지배하는 이들 기본 원리는 중합체 화학

자 및 코팅 기술자에게 공지되어 있다.

화학적 (A)의 성분 (b)의 비율은 가교 밀도에 직접적으로 영향을 주기 때문에, 의도된 도포에 적절한 최적의 비율을 결정하기 위해서는 실험을 행하는 것이 유리하다.

단량체 혼합물의 다른 조성은 단량체 (c)를 통한 수소 추출에 의한 가교 이외에, 추가의 가교 반응으로 이중 결합의 UV 가교를 이용하도록 작용할 수 있다. 이 목적을 위해 필요한 이중 결합은 예를 들면 공중합된 (메트)아크릴산을 글리시딜 메타크릴레이트와 반응시키거나 공중합된 글리시딜 메타크릴레이트를 (메트)아크릴산과 반응시키거나, 또는 바람직하게는 공중합된 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 아크릴산 무수물 또는 메타크릴산 무수물과 반응시켜 중합체 중으로 도입시킬 수 있다.

H를 추출할 수 있는 성분 (c)의 공중합된 본래의 UV 광개시제 이외에, 공중합체는 통상의 다른 UV 광개시제 및 필요한 경우 통상의 UV 안정화제를 또한 포함할 수 있다.

중합체는 통상적으로 열적으로 및(또는) 자유 라디칼 개시제에 의해 개시되는, 자유 라디칼 용액 또는 벌크 중합으로 제조할 수 있고, 중합체의 분자량을 조절하기 위한 조절제를 또한 첨가할 수 있다.

신규 방법의 바람직한 실시태양은 초대기압하에 벌크 또는 용매의 존재하에 고온 중합 방법에 의해, 자유 라디칼 중합 개시제와 함께 또는 없이 공중합체를 제조하는 것을 포함한다.

중합을 용매 중에 행하는 경우 용매는 후속적으로 통상적인 방법으로 제거한다.

특히 적절한 방법은 보조 용매를 제거할 필요가 없기 때문에 연속 반응기 중에서 고온 벌크 중합의 방법이다. 또한, 반응기의 방출 장치 중에서 또는 이 반응기의 하류에 부착된 압출기에서 보조제, 안료 및 다른 물질을 사용하기에 준비된 분말 코팅 조성에 혼합시킴으로써, 단일 과정으로 사용하기에 준비된 분말 코팅을 제조할 수 있다.

특히 유리한 분말 코팅 제조 방법은 우선 용액 중의 중합체를 제조하고, 필요한 경우 안료, 추가의 개시제, 균일 조제 및 다른 보조제를 용액에 첨가한 다음, 분무 건조 기술에 의해 용매를 제거한다.

중합 기술 및 중합체로부터의 분말 코팅의 제조는 본 발명의 주제가 아니다.

비교적 저온에서 분말로부터 최적 필름을 형성하는 경우, 비교적 저분자량 및 좁은 분자량 분포를 갖는 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

최적 필름 표면에 대해 매우 적절한 중합체는 수평균 분자량 M_n 이 1000 내지 20,000, 바람직하게는 1500 내지 8000, 특히 2000 내지 6000인 중합체이다.

다른 인자는 분자량 분포, 즉 수평균 (M_n) 및 중량평균 (M_w) 분자량의 비율이고, 최적 유동을 위해 4 이하이어야 한다.

특정 성능 필요조건, 예를 들면 수직 표면에 대한 고안정성을 충족시키기 위해 상기한 안내치로부터 유도할 수 있다.

분말 코팅은 예를 들면, 문헌 ('Powder Coating, Chemistry and Technology', Tosko Aleksandar Misev, John Wiley and Sons, Chichester (1991) (특히, pp. 224-227))에 기재된 바와 같은 당분야 방법에 의해 신규 중합체로부터 제조할 수 있다.

성분 (a) + (b) + (c)의 단량체 혼합물에 대한 다른 첨가제는 단량체 (c)를 통한 수소 추출에 의한 가교 이외에, 공 가교로서 이중 결합의 UV 가교를 이용하도록 작용할 수 있다. 이 목적을 위해 필요한 이중 결합은 전술한 바와 같이, 예를 들면 공중합된 (메트)아크릴산을 글리시딜 메타크릴레이트와 반응시키거나 공중합된 글리시딜 메타크릴레이트를 (메트)아크릴산과 반응시켜 중합체 중으로 도입시킬 수 있다.

또한, 단량체 혼합물의 성분들은 UV 광에 의한 가교에 대한 보충으로서 열적으로 개시된 공가교할 수 있도록 존재할 수 있다. 본 명세서에서 적절한 성분의 예는 외부 가교제, 예를 들면 다관능 카르복실산 또는 카르복실산 무수물과 반응할 수 있는 글리시딜 메타크릴레이트 또는 폴리에폭시 수지를 사용하여 가교될 수 있는 공중합된 (메트)아크릴산으로부터 유도된 자유 카르복실기이다. 메틸올화 생성물과 (메트)아크릴아미드의 메틸롤 에테르의 공중합은 열적 공가교를 달성하는데 또한 적절하다.

게다가, 가교는 신규하지 않고 본 발명에 따른 직접적인 수소 추출의 메카니즘과 독립적인 공지된 메카니즘을 또한 포함할 수 있다. 이들 적절한 공지 메카니즘은 광활성화된 메카니즘 및 열적으로 활성화된 메카니즘을 둘다 포함한다. 이것의 목적은 코팅 특성을 개선시키는데 제공되는 투과 망상조직을 생성하기 위한 것이다. 예를 들면, 이중을 가지며 본 발명의 일부분이 아닌 수지를 신규 공중합체에 가하여 이중 결합을 통한 공가교를 달성할 수 있다. 이러한 수지는 예를 들면 미국 특허 제A-4 064 161호 또는 독일 특허 공개 제24 36 186호에 따라서, 글리시딜 메타크릴레이트를 함유하고 아크릴산과 반응하는 중합체를 기재로 하여 얻을 수 있다. 더욱이, 본 발명의 일부분이 아니고 공중합된 에폭시기를 가지고 폴리카르복실산과 가교될 능력을 갖는 코팅 재료는 신규 코팅 재료에 가할 수 있다.

일반적으로, 성분 (c)의 가교 작용은 UV 광하에 양호하게 가교하기에 충분하다. 이들 물질의 분자 구조는 이들이 UV 광을 흡수하고 그의 삼중 상태가 여기된 상태로 전이하고, 수소 추출에 의해 가교될 수 있다는 것을 의미한다. 그러나, UV 가교를 최적화하고, 조성을 이용가능한 UV 원의 스펙트럼에 적응시키기 위해, 통상의 UV 흡수제 및 광개시제, 예를 들면 벤조인 에테르, 벤조페논 화합물, 벤조인-포스핀 옥시드 및 티옥산톤을 사용할 수 있다.

분말 코팅은 통상의 당업계 보조제, 예를 들면 공가교용 촉매, 유동 개선제, 크레이터 방지제, 부착 보강제를 또한 함유할 수 있다.

실시예에서 부 및 퍼센트는 특별한 지시가 없으면 중량을 기준으로 한다.

실험은 영역 UV 자유 조도에서 행하였다.

실시에 1

이소부탄올 400 g을 입구 깔때기, 온도계, 환류 응축기 및 교반기가 장착된 2리터 플라스크에 넣고, 이를 질소의 온화한 스트림으로 플라쉬시키고, 가열하여 환류시킨 후, 약 105-108 °C에서 교반하면서 1시간에 걸쳐 일정한 속도로, 메틸 메타크릴레이트 270 g, 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 300 g, 스티렌 200 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g, 아크릴산 30 g, R¹ = H인 화학식 (XVII)의 화합물 150 g 및 t-부틸 퍼옥토에이트 30 g의 혼합물을 첨가하였다.

첨가하고 20분 후 추가로 t-부틸 퍼옥토에이트 10 g을 15분에 걸쳐 적가하고, 이후 105-108 °C에서 3시간 동안 중합을 계속한 후, 반응조를 냉각시켰다.

대부분의 용매를 형성된 점성 수지 용액으로부터 온화한 진공하에 증류로 제거하였다. 잔류 용매를 함유한 생성된 수지를 용융시킨 다음, 알루미늄박으로 선처리된 자기 접시에 붓고, 80 °C의 진공 건조 캐비넷에서 48시간 동안 건조시켰다.

결과는 경질의 부서지기 쉬운 수지이었고, 이들의 대부분은 이들 두드려서 박으로부터 제거하고, 분쇄 매카니즘이 절단날을 포함하는 실험실용 밀에서 분쇄시켰다. 조 분획을 메쉬 크기 100 μm의 스크린을 사용하여 제거하였다.

K 값 (DIN 53726): 15.7 (에틸 아세테이트 중의 1% 농도 용액)

실시에 2

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 300 g, 이소보르닐 메타크릴레이트 150 g, 스티렌 150 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g, 아크릴산 30 g 및 R¹ = H인 화학식 (XVII)의 화합물 150 g을 사용하여 반복하였다.

실시에 3

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 메틸 메타크릴레이트 170 g, 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 300 g, 이소보르닐 아크릴레이트 150 g, 스티렌 150 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g, 아크릴산 30 g 및 R¹ = H인 화학식 (XVII)의 화합물 150 g을 사용하여 반복하였다.

실시에 4

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 메틸 메타크릴레이트 400 g, 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 300 g, 스티렌 200 g, 부틸 아크릴레이트 20 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g 및 아크릴산 30 g을 사용하여 반복하였다.

중합 종결 후, 벤조페논 50 g을 냉각시키면서 가하여 중합 용액 중에 교반시키면서 용해시켰다. 후속적으로 실시예 1과 같이 후처리하여 분말을 형성하였다.

실시에 5

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 메틸 메타크릴레이트 250 g, 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트 300 g, 이소보르닐 메타크릴레이트 150 g, 스티렌 200 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g 및 아크릴산 30 g을 사용하여 반복하였다.

중합 종결 후, 벤조페논 50 g을 냉각시키면서 가하여 중합 용액 중에 교반시키면서 용해시켰다. 후속적으로 실시예 1과 같이 후처리하여 분말을 형성하였다.

비교예 V1

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 메틸 메타크릴레이트 470 g, 스티렌 200 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 150 g, 아크릴산 50 g 및 R¹ = H인 화학식 (XVII)의 화합물 150 g을 사용하여 반복하였다.

따라서, 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트를 사용하지 않았다. 메틸 메타크릴레이트 및 에틸헥실 아크릴레이트의 비율을 증가시켰다. 이 혼합물에 의해, 경도는 감광도의 신규 개선에 필수적이지 않지만, 공중합체의 경도 (T_g, DSC로 측정)은 유사성을 개선하기 위해 다른 실시예의 공중합체의 경도에 적용시켰다.

비교예 V2

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 메틸 메타크릴레이트 270 g, 이소보르닐 메타크릴레이트 300 g, 스티렌 200 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g, 아크릴산 30 g 및 R¹ = H인 화학식 (XVII)의 화합물 150 g을 사용하여 반복하였다.

비교예 V3

실시에 1의 과정을 공급 스트림 중의 변경된 단량체 조성: 메틸 메타크릴레이트 270 g, 스티렌 200 g, 이소보르닐 아크릴레이트 300 g, 2-에틸헥실 아크릴레이트 50 g, 아크릴산 30 g 및 R¹ = H인 화학식 (XVII)의 화합물 150 g을 사용하여 반복하였다.

중합체의 특성

실시에 또는 비교예	K 값(DIN 53726)	T _g (DSC)	융점 (모세관에서 측정)
실시예 1	15.7	62	104 °C
실시예 2	16.8	60	94 °C
실시예 3	17.3	58	98 °C
실시예 4	19.6	63	102 °C
실시예 5	16.8	72	101 °C
비교예 V1	19.6	63	89 °C
비교예 V2	19.4	64	92 °C
비교예 V3	18.8	60	97 °C

중합체의 비교 시험

분말을 이소프로판올 및 아세톤에 용해시켜 투명 용액을 얻었고, 즉 가교되지 않았다. 시험을 위해, 분말을 갭 너비 200 μm로 의사용 칼날을 사용하여 금속 시험 패널에 도포시켰다. 이 방식으로, 느슨하고 균일한 분말층을 패널상에 얻었다. 이어서, 패널을 140 °C까지 미리 가열된 가열판상에 놓았다. 3분 후, 분말을 용해시켜 평탄하고 균일한 수지층을 형성하였다. 이들 용융물을 작은 스패들라를 사용하여 점성 액체로서 교반시킬 수 있었다.

이어서, 가열판을 고광대역의 UV 광을 갖는 청량된 중압 수은등하에 놓았다. 노출 후, 시료판을 가열판으로부터 제거하고 방치하여 냉각시켰다. 생성된 코팅 재료층은 이 순간에 약 70 μm의 두께를 가졌다. 냉각 후, 아세톤으로 적신 면화 패드를 노출된 영역 및 패널의 미리 마스크된 영역 상에 5분 동안 놓아 아세톤 내성을 시험하였다.

연속 실험에서, 수지가 노출된 영역에서 아세톤에 의해 더 이상 공격받지 않는 노출 에너지 (mJ/cm²)를 측정하였고, 인가된 최대 노출 에너지는 10,000 mJ/cm²이었다.

실시에 또는 비교예	노출 에너지 [mJ/cm ²]	아세톤 시험	
		노출 영역	비노출 영역
실시예 1	1160	공격받지 않음	용해됨
실시예 2	860	공격받지 않음	용해됨
실시예 3	820	공격받지 않음	용해됨
실시예 4	1620	공격받지 않음	용해됨
실시예 5	1450	공격받지 않음	용해됨
비교예 V1	10,000	매우 팽창됨	용해됨
비교예 V2	10,000	연함	용해됨
비교예 V3	10,000	연함	용해됨

실시예 1은 여기된 삼중 상태에서 수소를 추출할 수 있는 공중합된 벤조페논 화합물 (c)와 결합된 성분 (b)를 통하여 이중 결합이 없는 가교를 보여준다.

실시예 2 및 3은 이소보르닐 (메트)아크릴레이트와 같은 물질을 추가로 사용하여 일어나는 감광도의 증가를 보여준다.

실시예 4는 첨가된 광개시제 (벤조페논)과 결합된 성분 (b)를 통하여 이중 결합이 없는 가교를 보여준다.

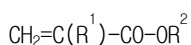
실시예 5는 이소보르닐 (메트)아크릴레이트와 같은 물질을 추가로 사용하여 실시예 4와 비교하여 감광도의 증가를 보여준다.

비교예는 인용된 유럽 특허로부터 얻는 바와 같은 공지된 선행 기술에 상응한다. 이들은 성분 (b)의 부재하에서는 분말 코팅에 대해 충분히 양호한 UV 가교가 더 이상 산업용으로 실시할 수 없는 노출 에너지 수준에서도 달성되지 않았다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

중합체를 함유하고, 피복될 기관에 도포되며 용융되어 UV 조사에 의해 가교되며, 사용되는 중합체가 (a) 1종 이상의 하기 화학식 (I) 또는 화학식 (II)의 단량체와 (b) (a)와는 상이한 하나 이상의 다른 공중합성 에틸렌계 불포화 유기 화합물로 부분적으로 대체할 수 있는, 1종 이상의 하기 화학식 (A)의 공중합 가능한 에틸렌계 불포화 유기 화합물과의 공중합체이고, 광개시제 또는 광개시제계가 추가로 존재하는 분말 코팅으로 제품의 코팅 방법.

<화학식 I>

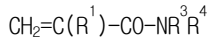


상기 식에서,

$R^1 = H$ 또는 CH_3 이고,

$R^2 = H, C_nH_{2n+1}$ (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 지환족, 아르알리파틱 또는 헤테로시클릭 라디칼, 히드록시알킬, 알콕시알킬, 글리시딜 또는 아미노알킬이다.

<화학식 II>

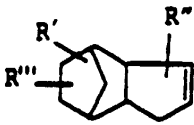


상기 식에서,

$R^1 = H$ 또는 CH_3 이고,

R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H, CH_2OH, C_nH_{2n+1} (식 중, $n = 1$ 내지 30), 또는 CH_2OR^5 (식 중, $R^5 = C_mH_{2m+1}$ ($m = 1$ 내지 12))이다.

<화학식 A>



상기 식에서,

R' 및 R'' 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H, C_pH_{2p+1} (식 중, $p = 1$ 내지 6), 시클로알킬, 아릴 또는 아릴킬이고, 아크릴로일, 메타크릴로일, 에타크릴로일 또는 시나모일이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 공중합체가 성분 (a) 및 (b) 이외에, 여기된 삼중 상태에서 수소를 추출해 낼 수 있는 공중합성 에틸렌계 불포화 방향족 또는 부분 방향족 케톤 1종 이상의 성분 (c)를 포함하고, 광개시제 또는 광개시제계가 추가로 존재하지 않는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분 (b)가 디히드로디시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 디히드로디시클로펜타디에닐 메타크릴레이트, 디히드로디시클로펜타디에닐 에타크릴레이트 또는 디히드로디시클로펜타디에닐 시나메이트를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체의 유리 전이 온도가 20 °C 내지 140 °C인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합에 의해 혼합되는 공중합체의 성분 (a)의 적어도 일부가 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 에타크릴레이트, 이소보르닐 시나메이트, 아다만탄 아크릴레이트, 아다만탄 메타크릴레이트, 아다만탄 에타크릴레이트 및 아다만탄 시나메이트 또는 알킬 라디칼의 탄소 원자가 1 내지 10개인 알킬 아크릴레이트 또는 알킬 메타크릴레이트, 또는 이들과 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및(또는) (메트)아크릴산과의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합에 의해 혼합되는 공중합체의 성분 (b)의 일부가 스티렌, 4-t-부틸스티렌 및(또는) 1-메틸스티렌을 포함하는 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 공중합체의 성분 (c)가 성분 (a), (b) 및 (c)의 총량을 기준으로 10 내지 50 중량%의 양으로 공중합되고, 특히 여기된 삼중 상태에서 수소를 추출해 낼 수 있고 페논 모 구조의 카르보닐기에 대해 오르토 위치에서 자유 히드록실기를 갖는 페닐기를 갖지 않는 공중합성 에틸렌계 불포화 아세토펜 유도체 및(또는) 벤조페논 유도체를 1종 이상 포함하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 용액 중에서 중합되고 필요한 경우 안료 및 보조제가 첨가된 분말 코팅 재료가 상기 용액으로부터 분무 건조되어 제조되는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 분말 코팅이 정전기적 분무, 유동화 베드 소결에 의해, 또는

분말 코팅의 가공을 위한 통상적인 다른 방법에 의해 도포될 기판의 표면에 도포되고, 일단 도포된 이들이 가열에 의해 용융되고, 평탄하게 유연 (流延)되나 여전히 액상인 코팅을 형성한 후, UV 조사로 가교되거나 또는 부분적으로 또는 완전히 냉각된 후 고 UV 광으로 가교되며, 추가로 분말 코팅이 특히 UV 안정 화제를 포함하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 분말 코팅을 얻기 위해 더 가공하기 전에 공중합체가 고체 에틸렌계 불포화 단량체, 올리고머 또는 중합체 물질과 90:10 내지 10:90의 비율로 혼합되고 특히 C-C 이중 결합을 함유하는 방법.