

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.<sup>8</sup>  
C07C 237/06 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년01월16일  
(11) 등록번호 10-0541591  
(24) 등록일자 2005년12월30일

(21) 출원번호	10-2000-7015016	(65) 공개번호	10-2001-0053293
(22) 출원일자	2000년12월29일	(43) 공개일자	2001년06월25일
번역문 제출일자	2000년12월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/006788	(87) 국제공개번호	WO 2000/01665
국제출원일자	1999년03월29일	국제공개일자	2000년01월13일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 가나, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 그라나다, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

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

(30) 우선권주장 09/109,588 1998년07월02일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처링 캄파니  
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 한센리처드쥬  
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

모렌던엠  
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

퍼게트마크디  
미국미네소타주55133-3427세인트폴피.오.박스33427

(74) 대리인                      김태홍  
   김승호  
   김진희  
   김성기

심사관 : 이숙주

## (54) 2차 아스파르트산 아미드 에스테르

### 요약

본 발명은 값싼 시판 재료로부터 제조되며, 실온에서 안정하고, 친전자체에 대해 반응성이 있는 신규의 2차 아민에 관한 것이다. 이 2차 아민은 1종 이상의 아민을 1종 이상의 말레(아미드/에스테르) 및 푸마르(아미드/에스테르) 마이클 수용체와 첨가반응시킴으로써 제조된다. 상기 아민은 폴리우레아 피복물에 대한 지방족 폴리이소시아네이트와의 공반응물로서 사용될 수 있다. 또한, 이 신규의 2차 아민은 도로 표지용 2액형 액상 도로 표지 조성물 부분으로서 특히 유용하다.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 일반적으로 신규의 2차 아민 및 이것을 피복물, 예컨대 폴리우레아 피복물 및 액상 도로 표지 조성물에 사용하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

다작용성 아민은 많은 용도에서 다작용성 이소시아네이트와의 공반응물로서 사용된다. 이 반응은 그 인성, 높은 강도 및 동역학적 성능 및 고온 성능으로 유명한 중합체 부류로 주목되는 폴리우레아를 생성한다. 이들 반응은 아민과 이소시아네이트의 높은 반응성으로 인해 일반적으로 전문 장치에서 수행된다. 이에 따라, 전통적인 접착제, 피복물 및 밀봉제 타입 생성물 용도로 그 사용이 한정된다.

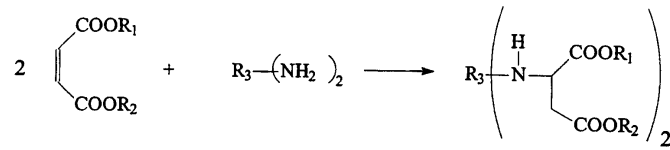
전형적인 일차 아민 및 이차 아민은 다양한 친전자체와의 반응성이 매우 커서, 가사시간이 거의 또는 전혀 없는 매우 짧은 겔화시간을 갖는다. 일차 아민과 이소시아네이트의 반응은 고도의 발열반응으로, 강하게 수소 결합된 디히드로-우레아 결합을 생성한다. 강하게 수소 결합된 기는 생성물의 점도를 증가시키고 나아가 부착된 작용기의 이동도 및 반응성을 저해하는 단점을 지닌다.

본 발명의 아민의 유용성은 폴리이소시아네이트 성분과 이소시아네이트 반응성 성분, 구체적으로 2차 아미노기 함유 폴리 아민간의 첨가 반응에 근거한다. 이 반응은 원칙적으로 DE-OS 2,158,945(독일연방, 1973)을 통해 공지되어 있으나, 이 공개 문헌에 따르면 상기 반응은 고온에서 복소환 최종 생성물로 전환하는 중간체 생성물을 제조하기 위한 것이라기 보다 비교적 낮은 온도에서의 2-성분 피복 조성물의 가교에 사용된다.

베이어 코포레이션(Bayer Corp.)에서는 최근 DESMOPHEN™이라는 상표의 폴리아스파르트산 디에스테르를 생산하였다. 이들 2차 아민은 대응하는 1차 아민보다 친전자체와 더 우수한 제어력으로 반응한다. 그러나, 이들 아민과 이소시아네이트의 부가반응 생성물은 추가로 변형하여 히단토인 고리 구조를 형성하여, 피복물을 수축시키고 불필요한 알코올 부산물을 생성한다.

US 5,126,170호에는 1차 아민과 말레산 또는 푸마르산 에스테르 마이클 수용체의 마이클형 반응으로 형성되는 "폴리아스파르트산 유도체"로 언급되는 2차 아민이 기재되어 있다. 상기 반응은 하기 반응식 I로서 도시된다:

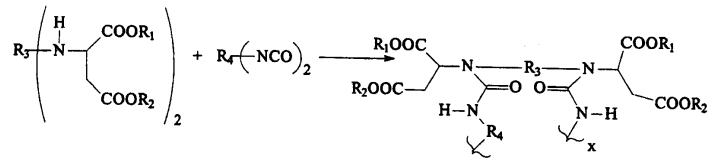
반응식 I



상기 반응식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 인용 문헌에서 정의되어 있다.

이들 아스파르트산 에스테르 디에스테르는 이소시아네이트와 반응하여 우레아-디에스테르 결합을 형성한다. 이 반응은 하기 반응식 II로 도시된다:

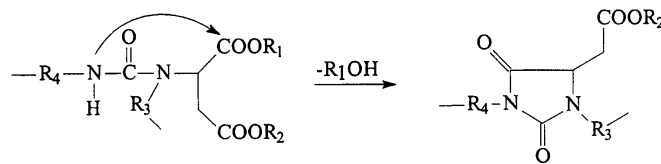
반응식 II



상기 반응식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 인용 문헌에 정의되어 있다.

그러나, 우레아-디에스테르 결합은 불안정하여 알코올 추출을 동반하는 히단토인으로 고리화하는 것으로 보고되어 있다. 추출된 알코올은 일부 계, 예컨대 이소시아네이트 말단 예비중합체에서 잔류 이소시아네이트기와 불필요한 반응을 진행하여 문제를 일으킨다. 히단토인 형성시 상기 중합체의 치수 변화 또한 중요한 문제가 된다. 이 반응은 하기 반응식 III으로 도시된다:

반응식 III



상기 반응식에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 인용 문헌에 정의되어 있다.

미국 특허 제5,126,170호 외에, 전술한 아스파르트산 에스테르 디에스테르는 미국 특허 제5,236,741호, 제5,243,012호, 제5,412,056호, 제5,516,873호 및 제5,580,945호에 구체적인 최종 용도로서 고성능 폴리우레탄 또는 폴리우레아 피복물의 제조에 적합한 것으로 기술되어 있다.

히단토인 형성을 억제하는 아민 성분을 갖는 개선된 폴리우레아 및 폴리우레탄 피복물에 대한 요구가 존재한다.

표면 도포 후 건조 또는 경화시켰을 때 개선된 내구성과 보유된 반사도를 제공하는 액상 도료 표지 조성물에 대한 뚜렷한 요구가 존재한다. 더우기, 기존의 조성물로 가능한 것보다 더 광범위한 기후 조건에서 표지물을 도포하는 것이 유리하다. 또한, 기관 침윤성과 빠른 트랙 프리 타임을 보장하는 개선된 경화 프로파일을 갖는 표지 조성물에 대한 요구도 존재한다. 휘발성 유기 성분들을 실질적으로 함유하지 않는 조성물을 제조하기 위해서는 개선이 이루어져야 한다. 이러한 유형의 조성물은 전형적으로 도료, 고속도료, 주차장 및 레크레이션 트레일에 사용되어 레인, 횡단 보도, 주차 공간, 기호 및 범례 등을 위한 선, 막대 및 표지를 형성한다. 이들은 전형적으로 도료 표면에 분무 피복법(즉, 도장)으로 도포된다. 또한, 상기 처리된 도료 표지 시트 또는 테이프는 포장도로 또는 교통 관련 표면을 표지하는 데도 사용되어 왔다.

도로 표지선 또는 기타 모양의 도로 표지물은 결합제에 의해 도로 표면에 부착되는 반사 광학 부품을 포함할 수 있다. 현재 교통 도장 시스템은 전형적으로 재귀 반사성 증가를 위해 종래의 1.5n<sub>D</sub> 유리 미소구를 사용한다. 이 미소구는 전형적으로 피복 직후 습식 표지물 위에 플러드(flood) 피복된다. 이로써 페인트에 개선된 재귀 반사성을 제공하며 또한 미경화 또는

미건조 피복물의 상부 표면이 미소구 보호층으로 덮인다. 이 보호층은 표면 위의 미소구층이므로 그 표지물은 교통에 더 빨리 노출된다. 이는 피복물이 자동차 타이어의 표면으로 이동하는 것을 막는다. 이는 표지물 도포 속도에 있어서 중요하다. 도포 후 재료가 더 이상 자동차 타이어로 이동하지 않게 될 때까지의 시간을 "트랙 프리(track free)" 시간으로 정의하였다. 트랙 프리 시간이 더 짧을수록 골목을 막거나 또는 상기 표지물을 보호하기 위해 교통 제어 장비를 설치하는 것과 같은 방법에 의한 교통 체증을 감소시키거나 또는 없앴으로써 표지 효율이 증가된다.

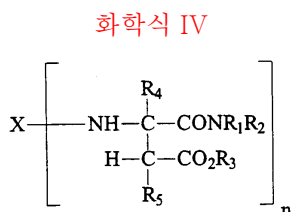
미국 특허 제5,478,596호는 알키드계 및 에폭시계 도로 표지 조성물의 여러가지 문제를 해결한 액체 도로 표지 조성물을 개시하고 있다. 이러한 도로 표지 조성물은 이소시아네이트 반응성 기를 함유하는 제1 성분(폴리올) 및 이소시아네이트 기를 함유하는 제2 성분으로 된 2액형 폴리우레탄 형성 시스템으로부터 제조된다. 이러한 조성물은 더 빨리 건조되며, 더 우수한 내후성을 지니고, 알키드계 및 에폭시계 조성물과 같이 쉽게 변색되지 않는 것으로 개시되어 있다. 그러나, 예시된 조성물들은 폴리올 및 촉매와 병용하는 방향족 이소시아네이트를 필요로 한다. 임의의 무색 또는 밝은색의 방향족 폴리이소시아네이트는 반응성을 증가시키고 이소시아네이트 성분의 점도를 감소시키며 더 단단한 폴리우레탄을 제공한다. 방향족 이소시아네이트는 제조된 폴리우레탄이 환경상 분해되고 변색되기 쉬우므로 특히 바람직하지 않다. 또한, 점도를 감소시키고 반응성 또는 필름성을 개질시킨 많은 저분자량 방향족 이소시아네이트는 현저한 흡입의 위험성 및 증기압과 관련한 유독성을 잠정적으로 지닐 수 있다. 또한, 촉매의 사용은 폴리우레탄의 분해를 촉진시킬 수 있으므로 바람직하지 않다. 방향족 이소시아네이트의 단점을 극복하기 위해, 지방족 이소시아네이트를 폴리올과 함께 사용할 수 있다. 그러나, 충분한 경화속도를 얻기 위해서는 촉매 또는 방향족 이소시아네이트를 지방족 이소시아네이트와 함께 사용하여야 한다. 따라서, 이들 모든 특성(즉, 휘발성 유기물 함량이 낮은 제제 또는 실질적으로 무용매성 제제를 통해 환경에 의한 영향을 감소시키는 특성, 도포 및 필름 형성과정 중 피복물 유동성의 균형을 개선시켜서 기판 침윤성을 증대시키고 트랙 프리 필름으로 신속히 경화시키는 특성, 피복물용 기후 조건 범위를 증가시키는 특성, 및 증가된 내구성 및 보유된 반사성을 통해 표지 성능을 개선시키는 특성)을 단일 재료로 동시에 제공할 수 있는 액체 도로 표지 조성물에 대한 요구는 여전히 존재한다. 특히, 내수축성이 있어서 균열, 피복물 결함 및 파손을 막는 액상 도로 표지 조성물이 요구된다.

삭제

## 발명의 개요

본 발명자들은 이소시아네이트와 반응하여 안정한 우레아 결합을 형성하는 신규의 2차 아민을 발견하였다. 이들 아민은 1차 아민과 다양하게 치환된 말레(아미드/에스테르) 및 푸마르(아미드/에스테르)의 마이클형 반응을 거쳐 깨끗하게 형성될 수 있다.

따라서, 본 발명의 제1 특징은 하기 화학식 IV로 표시되는 신규의 2차 아민이다:



상기 화학식에서, X는 원자가가 n인 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아릴렌이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 아릴이며, R<sub>3</sub>은 알킬 또는 아릴이고, n은 1 이상의 정수이다.

본 발명의 제2 특징은 촉매로서 유기 주석 염을 사용하여 후술된 화학식 V의 아미드-에스테르 전구체를 제조하는 개선된 방법이다.

본 발명의 제3 특징은 폴리이소시아네이트 성분과, 본 발명의 신규한 2차 아민에 해당하는 1종 이상의 화합물을 포함하는 이소시아네이트 반응성 성분으로부터 유도된 폴리우레아 피복 조성물이다.

본 발명의 제4 특징은 폴리우레아 피복물을 제조하는 방법이다. 이 방법은 폴리이소시아네이트 성분과, 본 발명의 신규한 2차 아민에 해당하는 1종 이상의 화합물을 포함하는 이소시아네이트 반응성 성분으로 기판을 피복한 후, 이 조성물을 10 내지 80℃의 온도로 경화시키는 것으로 이루어진다.

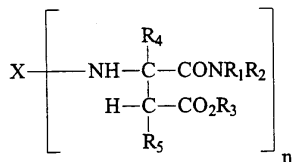
또한, 본 발명은 폴리우레아 기를 함유하는 결합제를 포함하는 2액형 액상 도로 표지물을 제공하는데, 상기 결합제는 앞에서 정의한 1종 이상의 2차 아민과 임의로 1종 이상의 아민 작용성 공반응물을 포함하는 아민 성분 및 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트 성분을 포함하는 2-성분 피복 조성물로부터 제조된다. 바람직하게는, 상기 도로 표지는 우레아 기를 함유하는 결합제를 포함하며, 이 결합제는 앞에서 정의한 1종 이상의 2차 아민과 임의로 1종 이상의 아민 작용성 공반응물을 포함하는 아민 성분 및 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트를 포함하는 2-성분 피복 조성물로부터 제조되고, 이 피복 조성물은 약 10℃ 이상의 최저 도포 온도를 가지며 약 5 분 이하의 트랙 프리 타임을 갖는다. 또한, 본 발명은 교통 관련 표면에 적용 가능한 기관 위에 상기 조성물이 피복되어 있는, 도로 표지물 및 예비성형된 도로 표지를 표면에 구비한 교통 관련 표면을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 조성물의 도포 방법도 제공한다. 예컨대, 교통 관련 표면의 표지 방법이 제공된다. 이 방법은 교통 관련 표면에, 1종 이상의 2차 아민과 임의의 1종 이상의 아민 작용성 공반응물을 포함하는 아민 성분 및 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트 성분을 포함하는 2-성분 피복 조성물을 도포하는 단계를 포함한다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 2차 아민은 하기 화학식 IV의 2차 아민이다:

화학식 IV



상기 화학식에서, X는 원자가가 n인 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아릴렌이고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 H, 알킬 또는 아릴이며, R<sub>3</sub>은 알킬 또는 아릴이고, n은 1 이상의 정수이다.

알킬기는 상기 화학식으로부터 하나의 수소를 제거함으로써 알칸으로부터 유도된 파라핀계 탄화수소기이다. 탄화수소기는 직쇄형, 분지쇄형이거나 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>가 질소와 함께 결합하는 경우 고리형이 될 수 있고, 탄소 원자수는 1 내지 20개이다. 탄화수소는 탄소 원자수가 1 내지 5개인 것이 바람직하다. 간단한 예는 메틸(-CH<sub>3</sub>) 및 에틸(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)이다.

아릴기는 벤젠, 나프탈렌 등의 방향족 고리 구조 특징을 지닌 불포화 탄화수소기로서, 즉 벤젠의 6원 탄소 고리 또는 기타 방향족 유도체들의 축합된 6원 탄소 고리이다. 방향족 고리는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 가능한 치환기로는 알킬, 아미노, 니트로, 히드록실, 할로젠 및 메톡시 기를 들 수 있다. (치환되지 않은)아릴기의 간단한 예는 페닐(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)이다.

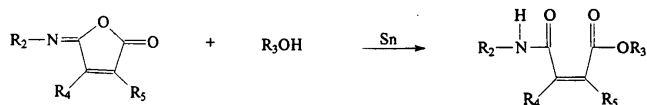
이소시아네이트기는 이소시아네이트 라디칼(-NCO)을 함유하는 화합물이다. 상기 용어 이소시아네이트란 폴리이소시아네이트, 바람직하게는 다이이소시아네이트 또는 트라이이소시아네이트를 말한다.

아릴렌기는 방향족 핵 상의 두개 이상의 탄소 부위로부터 수소를 제거함으로써 형성되는 다가 라디칼이다.

알킬렌기는 지방족 탄화수소 상의 두개 이상의 탄소 부위로부터 수소를 제거함으로써 형성되는 유기 라디칼이다. 간단한 예로는 에틸렌 라디칼, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-가 있다.

앞에서 논의된 바와 같이, 본 발명의 신규한 2차 아민은 1차 아민과 다양한 아미드-에스테르의 마이클형 반응을 거쳐 생성될 수 있다. 전구체로서 유용한 마이클 수용체로는 알코올과 이소말레이미드의 부가반응 생성물을 들 수 있다. 이 반응은 하기 반응식 V의 화합물을 제공하는 것으로 이하에 도시된다.

반응식 V



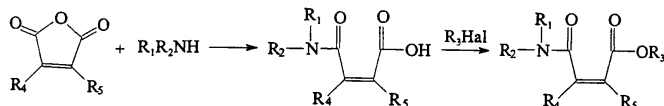
삭제

촉매로서 유기주석 염을 사용함으로써 목적하는 생성물의 수율을 증가시켰다. 본 발명의 방법은 유기주석 촉매의 존재하에서 상기 이소말레이미드를 알코올,  $\text{R}_3\text{OH}$ 와 반응시켜서 상기 반응식 V(반응식에서,  $\text{R}_2$ 은 알킬기 또는 아릴기이고,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 은 앞에서 정의함)의 화합물을 제공하는 것을 포함한다.

이소말레이미드와 알코올의 반응은 약 0 내지 약  $100^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 상온, 즉 약 25 내지 약  $70^\circ\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 촉매로서 사용 가능한 유기주석 염의 예로는 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 디아세테이트, 디메틸주석 디라우레이트, 옥토산제1주석, 비스(라우릴디부틸주석) 산화물, 디부틸주석 디메르캡타이드 및 디부틸주석 디메르캡타이드가 있다. 바람직한 촉매는 디부틸주석 디아세테이트이다. 사용된 촉매의 양은 알코올의 양을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 몰%까지 다양할 수 있다. 이소말레이미드 출발 물질은 공지 방법으로 제조될 수 있다.

아미드 에스테르 전구체를 제조하는 대안의 방법은 말레산무수물을 아민과 반응시킨 후, 카르복실산기를 소정의 에스테르로 전환시키는 것을 포함한다. 이 반응은 하기 반응식 VI과 같다.

반응식 VI

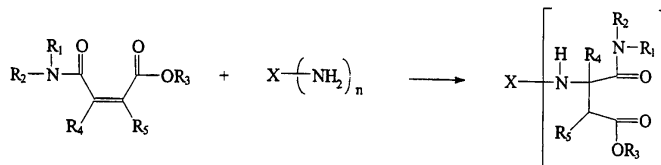


삭제

상기 화학식에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  및  $\text{R}_5$ 는 앞에서 정의한 바와 같고, Hal은 할로젠화물 이온, 바람직하게는 요오드화물을 나타낸다.

1차 아민과 아미드-에스테르 마이클 수용체의 반응은 종종 자발적이며, 빠르고, 거의 정량적으로 일어난다. 이 부가반응 생성물은 1차 아민과 마이클 수용체의 혼합물을 촉매 부존재하에서 약  $70^\circ\text{C}$ 에서 약 96 시간동안 방치시킴으로써 간단히 합성될 수 있다. 이 반응은 하기 반응식 IV와 같다.

반응식 IV



삭제

상기 화학식에서, X, n 및  $\text{R}_1$  내지  $\text{R}_5$ 는 앞에서 정의한 바와 같다.

본 발명의 2차 아민을 제조하는 데 유용한 아민의 예에는, 에틸렌 디아민, 1,2-디아미노프로판, 2,5-디아미노-2,5-디메틸헥산, 1,11-디아미노운데칸, 1,12-디아미노도데칸, 2,4'-디아미노-디시클로헥실 메탄, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산, 2,4- 또는 2,6-디아미노톨루엔, 2,4'- 또는 4,4'-디아미노디페닐 메탄 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 본 발명의 신규한 2차 아민을 제조하기 위한 바람직한 아민에는 1,4-디아미노부탄, 1,6-디아미노헥산, 2,4,4'-트리

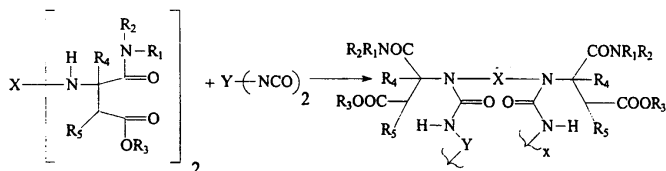


메틸-1,6-디아미노헥산, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸-시클로헥산, 4,4'-디아미노-디시클로헥실 메탄, 3,3-디메틸-4,4'-디아미노-디시클로헥실 메탄 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 특히 바람직한 아민은 4,4'-메틸렌-비스(시클로헥실아민), 2-메틸-1,5-펜탄디아민, 1,6-디아미노헥산 및 이들의 혼합물을 포함한다.

반응은 일반적으로 96 시간내에 80 ~ 99%가 진행된다. 반응이 깨끗하기 때문에 반응 생성물의 정제는 불필요하다.

이들 입체장애구조의 2차 아민은 대응하는 1차 아민보다 친핵체와 더욱 우수한 제어도로 반응하며, 이 부가반응 생성물 내 수소 결합은 현저히 감소되거나 제거된다. 본 발명의 신규한 2차 아민은 이소시아네이트와 반응하여 우레아-아미드/에스테르 결합을 형성한다. 이 반응은 하기 반응식 VII과 같이 도시된다:

반응식 VII



삭제

상기 화학식에서, X, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 앞에서 정의한 바와 같고, Y는 X이다.

우레아-디에스테르 결합과 달리, 우레아-아미드/에스테르 결합은 안정하다. 아미드-에스테르는 좀처럼 히단토인으로 고리화되지 않는다. 히단토인은 수축을 일으키며, 전술한 바와 같이 우레아-디에스테르 결합을 갖도록 형성된다.

## 폴리우레아 피복물

또한, 본 발명은 폴리이소시아네이트와, 전술한 바와 같이 본 발명의 신규한 2차 아민에 해당하는 1종 이상의 화합물을 함유하는 이소시아네이트 반응성 성분들을 갖는 폴리우레아 피복 조성물에 관한 것이다. 본 발명 방법에서 일어나는 가교결합은 폴리이소시아네이트 성분과 이소시아네이트 반응성 성분, 특히 본 발명의 신규한 2차 아민간의 부가반응에 근거한다.

폴리이소시아네이트는 하나 이상의 이소시아네이트기를 지닌 화합물을 말하는 것으로 폴리우레탄 화학의 공지 폴리이소시아네이트를 포함한다. 분자량이 168 내지 5000인 적당한 저분자량 폴리이소시아네이트에는 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트리메틸-1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-디이소시아네이토시클로헥산, 1-이소시아네이토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아네이토메틸시클로헥산(IPDI), 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실 메탄, 2,4'- 및 4,4'-디이소시아네이토-디페닐 메탄 및 이들 이성질체와, 아닐린/포름알데히드 축합체, 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이토톨루엔 및 이들 화합물의 임의 혼합물의 포스겐화에 의해 제조되는 고급 동족체와의 혼합물이 포함된다.

그러나, 이들 단량체성 폴리이소시아네이트의 유도체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 유도체에는, 예컨대 미국 특허 제 3,124,605호, 제3,201,372호, 제DE-OS 1,101,394호에 기재된 바와 같이 뷰렛(카르바밀우레아)기를 함유하는 폴리이소시아네이트; 예컨대, 미국 특허 제3,001,973호, 제DE-PS 1,022,789호, 제1,333,067호 및 제1,027,394호 및 제DE-OS 1,929,034호 및 제2,004,048호에 기재된 바와 같이 이소시아나우레이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트; 예컨대, 제DE-OS 953,012호, 제BE-PS 752,261호, 및 미국 특허 제3,394,164호 및 제3,644,457호에 기재된 바와 같이 우레탄기를 함유하는 폴리이소시아네이트; 예컨대, 제DE-OP 1,092,007호, 미국 특허 제3,152,162호 및 제DE-OS 2,504,400호, 제2,537,685호 및 제2,552,350호에 기재된 바와 같이 카르보디이미트기를 함유하는 폴리이소시아네이트; 및 예컨대, 제GB-PS 994,890호, 제BE-PS 761,626호 및 제NL-OS 7,102,524호에 기재된 바와 같이 알로파네이트기를 함유하는 폴리이소시아네이트가 포함된다.

개질된 폴리이소시아네이트가 특히 바람직하다. 예컨대, N,N',N"-트리스-(6-이소시아네이토헥실)-뷰렛 및 이것과 고급 동족체의 혼합물, 및 N,N',N"-트리스-(6-이소시아네이토헥실)-이소시아나우레이트 및 이것과 1 보다 많은 이소시아나우레이트 고리를 함유하는 고급 동족체의 혼합물이 있다.

앞에서 예시한 단량체성의 단순한 또는 개질된 폴리이소시아네이트 및 유기 폴리히드록실 화합물을 주성분으로 하는 이소시아네이트기 함유 예비중합체 및 반-예비중합체(semi-prepolymer)는 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용하기에 바람직하다. 이들 예비중합체 및 반-예비중합체는 일반적으로 약 140 ~ 8400 당량, 바람직하게는 약 210 ~ 420 당량을 가지며, 약 1.05:1 내지 10:1, 바람직하게는 약 1.1:1 내지 3:1의 NCO/OH 당량비로 전술한 출발 물질들을 반응시킨 다음, 여전히 존재하는 임의의 미반응 휘발성 출발 폴리이소시아네이트를 증류 제거하는 공지된 방법으로 제조된다.

예비중합체 및 반-예비중합체는 분자량 62 내지 299의 저분자량 폴리히드록실 화합물, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸올 프로판, 1,6-디히드록시헥산; 이들 폴리올과 디카르복실산의 후술되는 유형의 저분자량 히드록실 함유 에스테르; 이들 폴리올의 저분자량 에톡실화 및/또는 프로폭실화 생성물; 및 전술한 다가의 개질되거나 개질되지 않은 알코올의 혼합물로부터 제조될 수 있다.

그러나, 예비중합체 및 반-예비중합체는 관능기 및 OH수로 측정시, 300 내지 약 8000, 바람직하게는 약 1000 내지 5000의 분자량을 갖는 폴리우레탄 화학의 공지된 비교적 고분자량의 폴리히드록실 화합물로부터 제조되는 것이 바람직하다. 이들 폴리히드록실 화합물은 한 분자당 두개 이상의 히드록실기를 가지며, 일반적으로 약 0.5 내지 17 중량%의 히드록실기 함량을 갖는다.

예비중합체 및 반-예비중합체의 제조에 사용될 수 있는 적당한 비교적 고분자량의 폴리히드록실 화합물의 예에는 전술한 저분자량의 단량체성 알코올 및 다염기 카르복실산(예, 아디프산, 세박산, 프탈산, 이소프탈산, 테트라-히드로프탈산, 헥사히드로프탈산, 말레산), 이들 산의 무수물 및 이들 산 및/또는 산 무수물의 혼합물을 주성분으로 하는 폴리에스테르 폴리올이 포함된다. 히드록실기-함유 폴리락톤, 특히 폴리-ε-카프롤락톤 또한 예비중합체 및 반-예비중합체의 제조에 적합하다.

적당한 출발 분자의 알콕시화에 의해 공지된 방법으로 제조되는 폴리에테르 폴리올 또한 이소시아네이트기 함유 예비중합체 및 반-예비중합체의 제조에 적합하다. 폴리에테르 폴리올의 적당한 출발 분자의 예에는 전술한 단량체성 폴리올, 물, 두개 이상의 NH 결합을 갖는 유기 폴리아민 및 이들 출발 분자들의 임의의 혼합물이 포함된다. 에틸렌 산화물 및/또는 프로필렌 산화물은 알콕시화 반응에 특히 적합한 알킬렌 산화물이다. 이들 알킬렌 산화물은 임의 순서로 또는 혼합물 상태로 알콕시화 반응에 도입될 수 있다.

전술한 단량체성 디올과 포스젠 및 디아릴 카보네이트(예, 디페닐 카보네이트)의 반응에 의해 제조될 수 있는 히드록실기 함유 폴리카보네이트 또한 예비중합체 및 반-예비중합체의 제조에 적합하다.

상기 기타 임의 사용되는 이소시아네이트 반응성 화합물은 폴리우레탄 화학으로부터 공지된 유기 폴리히드록실 화합물이 바람직하며, 폴리이소시아네이트 성분으로서 사용하기에 적당한 예비중합체 및 반-예비중합체의 제조용으로 전술한 저분자량의 폴리히드록실 화합물과 비교적 고분자량의 폴리히드록실 화합물 양자를 모두 포함한다.

폴리이소시아네이트 성분의 일부로서 사용될 수 있는 이소시아네이트 반응성 화합물은 폴리우레탄 피복물에 사용하는 것으로 공지된 히드록시 작용성 폴리아크릴레이트이다. 이들 화합물은 증기압 또는 막 삼투압 측정법으로 측정되는 수평균 분자량( $M_n$ )이 약 800 내지 50,000, 바람직하게는 약 1000 내지 20,000, 더욱 바람직하게는 약 5000 내지 10,000이고, 히드록실기 함량이 약 0.11 내지 12 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 약 2 내지 6 중량%인 올레핀계 불포화 화합물들의 히드록실 함유 공중합체이다. 이 공중합체는 히드록실기를 함유하는 올레핀계 단량체 및 히드록실기가 존재하지 않는 올레핀계 단량체를 주성분으로 한다. 적당한 단량체의 예에는 비닐 및 비닐리덴 단량체(예, 스티렌, α-메틸스티렌, o- 및 p-클로로스티렌, o-, m- 및 p-메틸 스티렌, p-tert-부틸 스티렌), 아크릴산, (메틸)아크릴로니트릴, 탄소 원자수가 1 내지 8개인 알코올의 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르(예, 에틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, n- 및 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이소-옥틸 메타크릴레이트), 알코올 성분내 탄소 원자수가 4 내지 8개인 푸마르산, 이타콘산 또는 말레산의 디에스테르, (메틸)아크릴산 아마이드, 탄소 원자수가 2 내지 5개인 알칸 모노카르복실산의 비닐 에스테르(예, 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트), 및 히드록시 알킬기내 탄소 원자수가 2 내지 4개인 아크릴산 또는 메타크릴산의 히드록시알킬 에스테르(예, 2-히드록시에틸-, 2-히드록시프로필-, 4-히드록시부틸-아크릴레이트 및 메타크릴레이트 및 트리메틸올 프로판-모노- 또는 펜타에리트리토모노-아크릴레이트 또는 메타크릴레이트)가 포함된다. 또한, 이상 예시한 단량체들의 혼합물도 히드록시 작용성 폴리아크릴레이트의 제조에 사용할 수 있다. 전술한 폴리히드록시 화합물의 혼합물을 폴리이소시아네이트 성분의 일부로서 사용할 수 있다.



본 발명의 방법에 사용하고자 하는 피복 조성물에서, 결합제 성분들의 총량 대 용매량의 중량비는 약 40:60 내지 100:0, 바람직하게는 약 60:40 내지 100:0이다.

또한, 본 발명의 방법에 사용하고자 하는 피복 조성물은 폴리우레탄 피복물에 종래 사용된 기타 보조제 및 첨가제, 특히 안료, 충전제, 균염제, 촉매, 침강 방지제, 항산화제, UV 안정화제 등을 포함할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 피복물의 성질은 조절될 수 있는데, 특히 출발 성분들의 성질 및 비율을 적절히 선택함으로써 조절될 수 있다. 따라서, 예컨대 비교적 고분자량의 직쇄형 폴리히드록실 화합물이 각 성분의 예비중합체 또는 반-예비중합체에 존재하는 경우 피복물의 탄성이 증가되는 반면, 이러한 출발 성분이 존재하지 않으면 제조된 피복물의 가교 밀도 및 경도가 증가된다.

본 발명의 방법을 수행하기 위해, 본 발명의 방법에 사용하고자 하는 피복 조성물을 공지의 방법, 예를 들면 분무법, 브러쉬 피복법, 함침 또는 플러드법, 또는 롤러 또는 닥터 도포기를 사용하여 1 이상의 층으로서 기판에 도포한다. 본 발명의 방법은 피복물을 임의의 기판(예, 금속, 플라스틱, 목재 또는 유리)에 형성시키는 데 적합하다. 본 발명의 방법에 의해 피복물 하고자 하는 기판을 적당한 프라이머로 먼저 처리한 후, 본 발명의 방법을 수행할 수 있다.

앞에서 예시한 기판을 피복물한 후, 그 피복물을 본 발명의 방법에 따라 약 -20 내지 100℃의 온도에서 경화시킨다. 경화는 약 10 내지 80℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

### 액상 도로 마커

본 발명은 폴리우레아기를 갖는 결합제를 함유하는 2-성분 액상 도로 표지를 제공하며, 이 결합제는 앞에서 정의한 본 발명의 신규한 1종 이상의 2차 아민과 임의로 1종 이상의 아민 작용성 공반응물을 포함하는 아민 성분과, 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트 성분을 포함하는 2-성분 피복 조성물로부터 제조된다. 바람직하게는, 상기 도로 표지는 우레아기를 갖는 결합제를 함유하며, 이 결합제는 1종 이상의 2차 아민과 임의로 1종 이상의 아민 작용성 공반응물을 갖는 아민 성분과, 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트 성분을 포함하는 2-성분 피복 조성물로부터 제조되고, 이 피복 조성물은 약 10℃ 이상의 최저 도포 온도를 가지며 약 5 분 이하의 트랙 프리 타임을 갖는다.

본 발명에 따라 사용된 결합제에서 이소시아네이트 기 대 이소시아네이트 반응성 기의 당량비는 약 0.8:1 내지 20:1, 바람직하게는 약 0.8:1 내지 2:1, 더욱 바람직하게는 약 0.8:1 내지 1.2:1, 가장 바람직하게는 약 1:1이다. 임의의 폴리히드록실 화합물은 20개 이하의 히드록실기가 각각의 2차 아미노에 대해 존재하는 분량으로, 바람직하게는 히드록실기 대 2차 아미노기의 당량비가 약 10:1 내지 약 1:10이 되게 하는 분량으로 아민 성분내에 존재한다.

본 발명에서 사용하고자 하는 결합제는 각각의 성분들을 함께 혼합함으로써 제조된다. 결합제의 제조는 용매 없이 또는 폴리우레탄 피복물에 종래 사용되는 용매의 존재하에 수행된다. 사용된 용매의 양은 공지의 2-성분 시스템에서 요구되는 것과 비교하는 경우, 크게 감소될 수 있다는 것이 본 발명 방법의 잇점이다.

적당한 용매의 예로는 크실렌, 부틸 아세테이트, 메틸 이소부틸 케톤, 메톡시프로필 아세테이트, N-메틸 피롤리돈, 페트를름 탄화수소, 이소부탄올, 부틸 글리콜, 부톡시에탄올, 클로로벤젠 및 이 용매들의 혼합물이 있다. 전술한 알코올계 용매를 사용할 수 있으나, 이 경우 임의의 폴리히드록실 화합물은 사용되지 않는다.

본 발명의 도로 표지 조성물은 우레아기를 함유하는 결합제를 함유한다. 이 결합제는 아민 화합물과 이소시아네이트 성분을 포함하는 2-성분 시스템으로부터 제조된다. 바람직하게는, 아민 성분은 2차 아민을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 아민 성분은 본 발명의 2차 아민을 포함한다. 가장 바람직하게는 아민 성분은 1종 이상의 아미드-에스테르 아민을 포함하는데, 임의로 1종 이상의 아미드-에스테르 아민 이외에 1종 이상의 아민 작용성 공반응물과 블렌딩시킬 수 있다. 이 아민 작용성 공반응물은 중합체성 폴리아민인 것이 바람직하고, 실질적으로 중합체성인 디아민인 것이 보다 바람직하다. 이들 아민 작용성 공반응물은 경화 공정 중의 피복물의 성질과 그 최종 형태의 피복물의 성질을 조화시키도록 선택된다.

아민 및 이소시아네이트 성분들은 제조된 도로 표지가 일반적으로 내성이 있고 환경 및 차량 응력에 대해 내구성이 있으며 양호한 주간 가시성을 갖도록 선택된다. 양호한 야간 가시성도 갖는 것이 바람직하다. 내구성은 도로 표지와 기판이 동일한 재료이든 또는 상이한 재료이든 간에 콘크리트, 아스팔트 및 기타 표지를 비롯한 다양한 기판면에 대한 우수한 접착성(즉, 정착성)으로 나타난다. 또한, 내구성은 표지에 대한 임의의 반사 부품의 우수한 접착성(즉, 정착성)으로도 나타난다.

본 명세서에서, "내구성"이란 교통 환경에 노출될 도로 표면에 도로 표지를 도포하고 시간에 따른 표지의 성능을 모니터링 함으로써 측정될 수 있다. 반사도 및 백색도는 당해 기술 분야의 기기를 사용하여 측정될 수 있으며, 표지의 마모 및 부식에 대한 내성은 주관적으로 평가될 수 있다. 내구성이 있는 표지는 기관에 계속해서 존재하며 우수한 가시성 및 바람직하게는 연장된 시간에 걸쳐 우수한 반사도를 갖는다.

본 발명의 조성물로부터 형성된 도로 표지는 약 2년 이상, 더욱 바람직하게는 약 3년 이상, 가장 바람직하게는 약 4년 이상 내구성이 있다(즉, 유용한 수명을 갖는다). 반사 부품이 사용되는 경우, 도로 표지는 유효 수명 기간동안 약 100 mcd/m<sup>2</sup>/lux 이상, 더욱 바람직하게는 약 150 mcd/m<sup>2</sup>/lux 이상의 반사도를 보유한다. 본 명세서에서, "보유 반사도"란 용어는 그것의 유효 수명 기간동안 유지된 도로 표지의 재귀반사 성능의 효율을 나타내는 데 사용된다. 재귀반사도는 현재 전형적으로 ASTM D 4061-94에 따라 고정된 입사각 및 관찰각에서 실험실 기기에 의해 측정된다. 최근 연구(수송 연구기관에서 1994년에 발행한 수송 리서치 기록 1409)에서는 "대략의 운전자 기하학"으로도 일컬어지는, 광선이 입사하는 입사각과 운전자가 실제로 도로 표지를 보는 관찰각은 도로 표지의 재귀반사성능의 척도로서 적합하다.

아민 및 이소시아네이트 성분들은 다음과 같은 특징을 갖는 도로 표지 조성물이 되도록 선택하는 것이 바람직하다:

- (1) 실질적으로 용매를 함유하지 않고(바람직하게는 조성물 총중량을 기준으로 약 5 중량% 미만의 용매), 높은 고형분 함량(바람직하게는 조성물의 총중량을 기준으로 약 75 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 90 중량% 이상)을 갖는 액체이고,
- (2) 빠른 경화 프로파일을 가지며, 트랙 프리 시간(즉, 피복물이 도포될 때 주위 도로 조건에서의 건조)이 바람직하게는 약 5 분 이하, 더욱 바람직하게는 약 4 분 이하, 가장 바람직하게는 약 3분 이하이고, 유용한 개방 시간(즉, 적당한 기관 습윤 및 입자 또는 반사 부품 위킹(wicking)/정착을 위해 기관에 도포된 후 조성물이 자유 유동상태를 유지하는 시간)이 바람직하게는 약 30 초 이상, 더욱 바람직하게는 약 1분 이상이고,
- (3) 광범위한 도포 창(즉, 넓은 범위의 온도(특히, 저온)에 걸쳐 도포될 수 있음)을 갖는데, 바람직하게는 최대 도포 온도가 약 7°C(45°F) 이상, 더욱 바람직하게는 4°C(40°F) 이상, 보다 더 바람직하게는 약 2°C(35°F) 이상, 가장 바람직하게는 약 -4°C(25°F) 이상이며,
- (4) 2-성분 정적 혼합 도포 장치 또는 무공기 고압 충돌 혼합 도포 장치와 상용할 수 있고,
- (5) 시판하는 저가의 원료로 이루어지고,
- (6) 일반적으로 저장 안정성이 있으며, 바람직하게는 6달 이상, 더욱 바람직하게는 1년 이상, 가장 바람직하게는 2년 이상의 유용한 보존 수명을 갖는다.

본 발명의 도로 표지 조성물이 2-성분 조성물로 일컬어지기는 하나, 많은 첨가제도 포함될 수 있다. 이들 첨가제로는 내후성 첨가제, 항산화제, 분산 보조제, 연마 보조제, 수화제, 충격 조절제, 소포제, 안료, 충전제, 증량제, 희석제, 가소제, 균열제 및 계면활성제가 있다.

안료는 낮 동안 소정의 가시 외관성을 부여하고, 야간 표지의 반사성에 기여하는 것으로 도로 표지 분야에 공지되어 있다. 충전제 및 증량제는 액체 피복물의 유동성을 변성시키는 데 사용될 수 있으며, 최종 피복물의 벌크 부피에 기여할 수 있다. 충전제 또한 반응 화학에 크게 영향을 미치지 않고 특성의 부피비를 달성하는 데 사용될 수 있다. 안료, 충전제 및 증량제는 미경화 제형 및 경화 필름 밀도, 필름 경화 프로파일 및 트랙 프리 시간, 경화된 필름 모듈러스, 기관에 대한 피복물 접착성, 열순환 주기에 대한 응답, 마모 및 피복물 내구성에 큰 영향을 미칠 수 있다.

## 교통 관련 표면

교통 관련 표면에, 본 발명의 신규한 1종 이상의 2차 아민과 임의로 1종 이상의 아민 작용성 공반응물을 포함하는 아민 성분 및 1종 이상의 폴리이소시아네이트를 함유하는 이소시아네이트 성분을 포함하는 2액형 피복 조성물을 도포하는 것을 포함하는 교통 관련 표면을 표지하는 방법이 제공된다.

상기 2액형 피복 조성물은 전형적으로 분무 피복 기법을 사용하여 도포된다. 전형적으로, 상기 2 성분은 분무 장치를 사용하여 도포되는데, 분무 장치로부터 배출하기 직전에 혼합한다. 예컨대, 2-성분, 고압, 무공기, 충돌 혼합 시스템이 사용될

수 있다. 무공기, 충돌 혼합 분무 시스템의 예는 Gusmer에 의해 제조된다. 이 시스템은 성분들을 계측하고 압력을 약 10.3 MPa(1500 psi) 이상으로 증가시키는 비례 구간과, 각 성분의 점도를 제어하는 가열 구간과, 두성분을 합하여 분무 직전에 혼합시키는 충돌 분무 충을 포함한다.

또 다른 유용한 시스템은 두성분 배합을 달성하기 위해 정적 혼합 관을 사용하는 것을 제외하고는 상기 충돌 유닛과 유사하다. 이 혼합관은 분무 전에 성분들을 혼합하도록 설계된 다수의 날개를 구비한다.

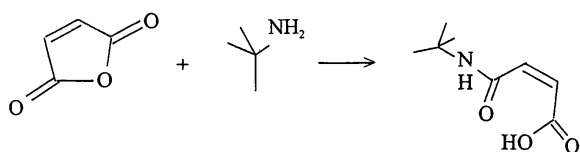
이 액상 도로 표지 조성물은 종래의 주간 가시성을 갖는 폴리우레아 피복물을 제공하는 것이 주목할 만하다. 또한, 이 조성물은 반사 광학 부품을 정착시키는 결합체로서 작용할 수도 있다. 반사 부품이 유리 또는 세라믹 미소구인 경우, 그것은 전형적으로 약 200  $\mu\text{m}$  내지 약 600  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있으며, 피복물내로 혼입될 수 있거나 또는 바람직하게는 습식 피복물 상에 적하될 수 있다.

분무후 도포된 유리 또는 세라믹 미소구 형태의 부품 또한 야간 반사도를 제공함과 아울러 결합체 충전체로서 사용될 수 있다. 이들은 마모면위에서 광물입자와 유사하게 작용한다. 전형적인 커버율은 페인트 3.8  $\ell$ (1 갤런)당 유리 비드 약 1.8 kg(4 파운드) 이상이 바람직하고, 4.5 kg(10 파운드) 이상이 더욱 바람직하며, 11.3 kg(25 파운드) 이상이 보다 더 바람직하고, 13.6 kg(30 파운드) 이상이 가장 바람직하다.

## 실시예

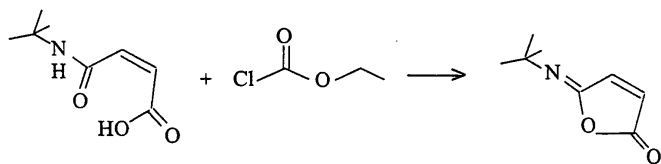
### tert-부틸이소말레이미드의 제조

#### (Z)-4-(tert-부틸아미노)-4-옥소-2-부테논산



기계적 교반기, 온도계 및 첨가 깔대기가 구비된 12  $\ell$ 들이 4목 둥근 바닥 플라스크에, 질소 분위기하에서 말레인 무수물 1072.6 g(10.9 몰)과 아세트니트릴 6062 g을 첨가하였다. 혼합물을 교반하여 고형물을 용해시키고  $-7^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시켰다. 이것에 t-부틸아민 800 g(10.9 몰)을 온도를  $0^{\circ}\text{C}$  미만으로 유지시키는 속도로 서서히 첨가하였다(약 2.5 시간 첨가). 첨가 후, 혼합물을  $-7^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 및 실온에서 밤새 교반하였다. 고형물을 여과 수집하고, 아세트니트릴 500 ml로 세척한 뒤 건조시켜서 (Z)-4-(tert-부틸아미노)-4-옥소-2-부테논산 1355 g을 백색 고체 상태로 얻었다.  $^{13}\text{C}$  NMR에 의해 이것이 94.62 중량%의 (Z)-4-(tert-부틸아미노)-4-옥소-2-부테논산 및 5.38 중량%의 t-부틸아민임을 확인하였다. 이 재료를 추가 정제하지 않고 다음 반응에 사용하였다.

#### 5-(tert-부틸아미노)-2,5-디히드로-2-푸라논



기계적 교반기, 온도계, 첨가 깔대기 및 응축기가 구비된 12  $\ell$ 들이 4목 둥근 바닥 플라스크에, 질소 분위기하에서 (Z)-4-(tert-부틸아미노)-4-옥소-2-부테논산 700 g(4.0 몰)과 디클로로메탄 7757 g을 첨가하였다. 혼합물을  $-5^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고 에틸 클로로포르메이트 438.6 g(4.0 몰)을 첨가하였다. 그 혼합물을  $-10^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고, 트리에틸아민 408.9 g(4.0 몰)을 온도를  $-7^{\circ}\text{C}$  미만으로 유지시키는 속도로 서서히 첨가하였다. 이산화탄소 방출이 관찰되는 동안인 2.5 시간 동안  $-5^{\circ}\text{C}$ 에서 교반을 지속하였다. 혼합물을  $11^{\circ}\text{C}$ 로 가온하고 증류수 3640 g 중에 용해된 중탄산나트륨 272 g의 예비혼합물을 첨가하였다. 혼합물을 10 분간 교반하여, 상 분리시킨 뒤, 수성상을 제거하였다. 유기 상을 3  $\ell$  증류수로 각각 3회 추출하였다. 유기 상을 황산나트륨 275 g으로 건조시키고, 여과한 뒤, 용매를  $30^{\circ}\text{C}$ 에서 진공중에 제거하였다. 잔류물을 증류법( $50^{\circ}\text{C}$ , 0.05 mmHg)으로 정제하여 5-(tert-부틸아미노)-2,5-디히드로-2-푸라논 550 g을 얻었다. 이 재료는 이후 tert-부틸이소말레이미드로 칭한다.  $^{13}\text{C}$ -NMR 결과, 이것은 99% 이상의 순도임이 확인되었다.

**아미드/에스테르 #1의 제조**

무수 2-프로판올(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 앨드리치(Aldrich) 제품) 2.413 g(40.1 meq)을 디부틸주석 디아세테이트(미국 펜실베이니아주 앨린타운 소재의 에어 프로덕츠 제품) 0.056 g(0.160 meq)와 합하여, 약 5 분간 혼합하였다. tert-부틸이소말레이미드 6.405 g(40.1 meq)을 첨가하고 주위 조건하에서 4일간 혼합하였다. 생성물은 저점도의, 투명한 황색 액체였다.  $^1\text{H-NMR}$  결과, 말레(아미드-에스테르) 생성물을 97% 수율로 얻었음이 확인되었다.

**실시예 1****2차 아민의 제조**

아미드-에스테르 #1 0.777 g(3.54 meq)를 바이알에 달았다. 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민)(PACM-20, 미국 펜실베이니아주 앨린타운 소재의 에어프로덕츠 제품) 0.372 g(3.54 meq)을 상기 아미드-에스테르에 첨가하고 10 분간 혼합하였다. 반응 혼합물을 4 일간 70℃의 오븐에 두었다. 생성물은 점성이 있는, 투명한 황색 액체였다.  $^1\text{H-NMR}$  결과, 목적하는 아민 생성물을 90% 수율로 얻었음이 확인되었다.

**실시예 2****2차 아민의 제조**

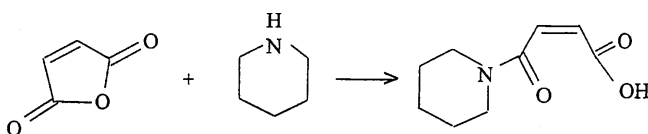
아미드-에스테르 #1 0.999 g(4.55 meq)를 바이알에 달았다. 2-메틸-1,5-펜탄디아민(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰 케미칼 제품인 Dytek A) 0.264 g(4.54 meq)을 상기 아미드-에스테르에 첨가하고 10 분간 혼합하였다. 반응 혼합물을 4 일간 70℃의 오븐에 두었다. 생성물은 점성이 있는, 투명한 황색 액체였다.  $^1\text{H-NMR}$  결과, 목적하는 아민 생성물을 88% 수율로 얻었음이 확인되었다.

**아미드/에스테르 #2의 제조**

무수 2-프로판올(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 앨드리치 제품) 193.50 g(3.22 eq)을 디부틸주석 디아세테이트(미국 펜실베이니아주 앨린타운 소재의 에어 프로덕츠 제품) 4.34 g(12.4 meq)와 합하여, 약 5 분간 혼합하였다. tert-부틸이소말레이미드 480.00 g(3.13 eq)을 첨가하고 주위 조건하에서 하루동안 혼합한 후, 70℃에서 3일간 혼합하였다. 생성물은 저점도의, 투명한 황색 액체였다.  $^1\text{H-NMR}$  결과, 말레(아미드-에스테르) 생성물을 98.6% 수율로 얻었음이 확인되었다.

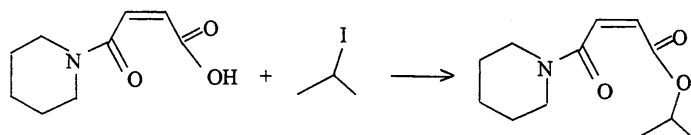
**실시예 3****2차 아민의 제조**

아미드-에스테르 #2 4.927 g(23.10 meq)(70℃에서)를 바이알에 달았다. 70℃에서, 1,6-디아미노헥산(미국 위스콘신주 밀워키 소재의 앨드리치 제품) 1.342 g(23.10 meq)을 상기 아미드-에스테르에 첨가하고 10 분간 혼합하였다. 반응 혼합물을 40 시간동안 70℃의 오븐에 두었다. 생성물은 투명한 황색 액체였다.  $^1\text{H-NMR}$  결과, 목적하는 아민 생성물을 95.5% 수율로 얻었음이 확인되었다.

**아미드/에스테르 #3의 제조****(Z)-4-옥소-4-피페리디노-2-부테논산**

기계적 교반기, 온도계 및 첨가 깔대기가 구비된 500 ml 들이 3목 둥근 바닥 플라스크에, 질소 분위기하에서 말레산 무수물 50 g(0.51 mmol)과 아세토니트릴 363.7 ml를 첨가하였다. 고형물이 용해될 때까지 그 혼합물을 실온에서 교반한 후, 얼음 배스에서 냉각시켰다. 그 용액에, 온도가 20℃ 이상으로 상승하지 않도록 하는 속도로 피페리딘 43.4 g(0.51 mmol)을 첨가하였다. 냉각 배스를 서서히 용해시키고 그 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 용매를 진공중에 제거하여 갈색 고형물 95.7 g을 얻었다. <sup>13</sup>-C NMR에 의해 이 고체가 88.8 중량%의 (Z)-4-옥소-4-피페리디노-2-부테논산, 3.4 중량%의 아세토니트릴, 2.2 중량%의 말레산무수물, 4.4 중량%의 말레산 및 1.2 중량%의 대응하는 푸마레이트 아마이드 또는 산임을 확인하였다. 이 재료를 추가 정제하지 않고 다음 단계에 사용하였다.

#### 이소프로필(Z)-4-옥소-4-피페리디노-2-부테노에이트



250 ml 들이 3목 둥근 바닥 플라스크에, 질소 분위기하에서 (Z)-4-옥소-4-피페리디노-2-부테논산 40 g(0.22 mmol)과 아세토니트릴 800 ml를 첨가하였다. 그 혼합물을 실온에서 교반하여 고형물을 용해시켰다. 이것에 탄산세슘 106.71 g(0.33 mmol)을 첨가한 후, 2-요오도프로판 111.34 g(0.66 mmol)을 3 분간 첨가하였다. 혼합물을 1 시간동안 80℃로 가열하고, 실온으로 냉각시켰다. 그 혼합물에 물 350 ml 및 에틸아세테이트 250 ml를 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 상분리시킨 뒤, 유기 상을 분리하였다. 유기 상을 물 500 ml로 2회 추출하였다. 유기 상을 황산마그네슘 위에서 건조시키고, 여과한 뒤, 용매를 진공하에서 제거하여 갈색 액체 28 g을 얻었다. 이 액체를 Kugelrohr(105℃ 기온, 0.130 mTorr)상에서 증류시켜서 무색 액체 21.97 g을 얻었다. <sup>13</sup>-C NMR에 의해 이것이 94 중량%의 이소프로필 (Z)-4-옥소-4-피페리디노-2-부테노에이트, 이소프로필 (E)-4-옥소-4-피페리디노-2-부테노에이트, 및 2.5 중량%의 미규명 불순물임을 확인하였다.

#### 실시예 4

##### 2차 아민의 제조

1,6-디아미노헥산(70℃에서, 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 엘트치리 제품) 0.335 g(5.766 meq)를 바이알에 달았다. 아마이드-에스테르 #3(70℃) 1.299 g(5.766 meq)을 아민에 첨가하고, 10 분간 혼합하였다. 반응 혼합물을 70℃의 오븐에서 40 시간동안 두었다. 생성물은 투명한 황색 액체였다. <sup>1</sup>H-NMR 결과, 목적하는 아민 생성물을 90.2% 수율로 얻었음이 확인되었다.

#### 실시예 5

실시예 3에 기재된 바와 같이, 4가지 상이한 디이소시아네이트 및 2차 아민의 각 재료의 당량을 기준으로 대략의 화학량론을 사용하여 피복물 시료를 제조하였다. 빠른 경화 속도 때문에, 2차 아민을 비이커에 먼저 달았다. 그 후, 디이소시아네이트를 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 15 내지 30 초간 격렬히 교반한 뒤, 신속히 경화 표면에 부었다. 결과는 다음 표에 기재하였다.

**[표 1]**

아민 공반응물	당량	이소시아네이트	당량	NCO 지수	경화 프로파일 개방 시간(분)	필름 성질
실시예 3	274	N-3300	194	1.05	< 0.5	고모듈러스, 인성
실시예 3	274	N-3400	194	1.05	< 0.5	고모듈러스, 인성
실시예 3	274	Desmodur W	131	1.05	< 0.5	고모듈러스, 취성

실시예 3	274	TMXDI	122	1.05	< 0.5	고모듈러스, 취성
실시예 3	274	IPDI	111	1.05	< 0.5	고모듈러스, 취성
원료 정보						
원료		공급처		생성물 내역		
N-3300		베이어 코포레이션		헥사메틸렌 디이소시아네이트를 주성분으로 하는 다작용성 지방족 이소시아네이트 수지		
N-3400		베이어 코포레이션		헥사메틸렌 디이소시아네이트를 주성분으로 하는 다작용성 지방족 이소시아네이트 수지		
Desmodur W		베이어 코포레이션		수소화 MDI; H12MDI; 디시클로헥실메탄, 4,4'-디이소시아네이트		
TMXDI		사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드		메타-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트		
IPDI		앨드리치 케미칼 컴패니 인코포레이티드		이소포론 디이소시아네이트		

전술한 발명의 상세한 설명, 실시예 및 데이터는 본 발명 조성물의 제조 및 용도에 대한 완전한 설명을 제공한다. 본 발명의 많은 실시형태는 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않는 한 후술한 청구의 범위에 귀속한다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

삭제

##### 청구항 2.

삭제

##### 청구항 3.

삭제

##### 청구항 4.

삭제

##### 청구항 5.

삭제

##### 청구항 6.

삭제

##### 청구항 7.

삭제

##### 청구항 8.

삭제

##### 청구항 9.

삭제



청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

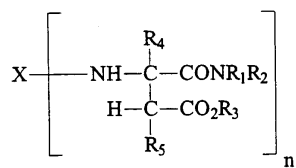
청구항 14.

(a) 폴리이소시아네이트 성분 및

(b) 1종 이상의 하기 화학식 IV의 화합물을 포함하는 이소시아네이트 반응성 성분

을 포함하는 폴리우레아 피복 조성물:

화학식 IV



상기 화학식에서,

(i) X는 원자수가 n인 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아릴렌이고,

(ii) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 수소, 탄소 원자수가 1 내지 20개인 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군에서 독립적으로 선택되며,

(iii) R<sub>3</sub>은 알킬 또는 아릴이고,

(iv) n은 1 이상의 정수이다.

청구항 15.

제14항에 있어서, n은 2이고, X는 알킬렌 또는 아릴렌인 것인 폴리우레아 피복 조성물.

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

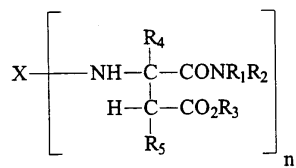
청구항 26.

(a) 하기 화학식 IV의 1종 이상의 아민을 포함하는 아민 성분 및

(b) 1종 이상의 폴리이소시아네이트

를 포함하는 2액형 액상 도료 표지 조성물:

화학식 IV



상기 화학식에서,

(i) X는 원자수가 n인 알킬, 알킬렌, 아릴 또는 아릴렌이고,

(ii) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 수소, 탄소 원자수가 1 내지 20개인 알킬기 및 아릴기로 이루어지는 군에서 독립적으로 선택되며,

(iii) R<sub>3</sub>은 알킬 또는 아릴이고,

(iv) n은 1 이상의 정수이다.

청구항 27.  
삭제

청구항 28.  
삭제

청구항 29.  
삭제

청구항 30.  
삭제

청구항 31.  
삭제

청구항 32.  
삭제

청구항 33.  
삭제

청구항 34.  
삭제

청구항 35.  
삭제

청구항 36.  
삭제

청구항 37.  
삭제