(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08F 293/00

(45) 공고일자 2004년03월02일
(11) 등록번호 10-0420816
(24) 등록일자 2004년02월18일

(21) 출원번호 10-2001-7002612
(22) 출원일자 2001년02월28일
번역문 제출일자 2001년02월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/019797
(86) 국제출원출원일자 1999년08월30일
(65) 공개번호 10-2001-0074871
(43) 공개일자 2001년08월09일
(87) 국제공개번호 WO 2000/12566
(87) 국제공개일자 2000년03월09일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카연방, 남아프리카, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 짐바브웨, 유고슬라비아,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장
60/098,616 1998년08월31일 미국(US)
09/375,020 1999년08월16일 미국(US)

(73) 특허권자
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트 143 스트리이트

(72) 발명자
앤더슨로렌스지
미국펜실바니아주15237피츠버그화이트오크드라이브165

오드와이어제임스비
미국펜실바니아주16059발렌시아스프링밸리로드117

심슨데니스에이
미국펜실바니아주15090웩스포드밍고로드204

화이트다니엘라
미국펜실바니아주15237피츠버그우드랜드로드494

(74) 대리인 김창세
장성구

심사관 : 김장강

(54) 원자 전이 라디칼 중합을 이용하여 제조된카바메이트-작용성 중합체를 함유하는 열경화성 조성물

요약

(a) 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제; 및 (b) 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제의 존재하에서 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된, 비-겔화된 카바메이트 작용성 중합체를 포함하는 열경화성 조성물이 개시되어 있다. 상기 중합체는 하기 화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유한다:
화학식 I
$-[(M)_p-(G)_q]_x-$
화학식 II
$-[(G)_q-(M)_p]_x-$
상기 식에서, M은 카바메이트 작용기를 갖지 않는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이고; G는 카바메이트 작용기를 갖는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이며; p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조 중의 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타내고; p, q 및 x는 각각 독립적으로 상기 카바메이트 작용성 중합체가 250 이상의 수평균 분자량을 갖도록 각각의 구조에 대해 선택된다. 본 발명에 의하면 또한 본 발명의 조성물을 사용하여 기재를 코팅하는 방법 및 상기 방법에 의해 코팅된 기재 뿐 아니라, 색상을 띄며 투명한 복합 코팅제가 제공된다.

명세서

기술분야

본 발명은 하나 이상의 가교결합제와 하나 이상의 카바메이트 작용성 중합체의 열경화성(경화성) 조성물에 관한 것이다. 카바메이트 작용성 중합체는 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조되며, 잘 정의된 중합체 쇄 구조, 분자량 및 분자량 분포를 갖는다. 본 발명은 또한 기재를 코팅하는 방법, 상기 방법에 의해 코팅된 기재 및 색상을 띄며 투명한(color-plus-clear) 복합 코팅 조성물에 관한 것이다.

배경기술

경화성 조성물의 환경적 영향, 예를 들어, 경화성 코팅 조성물의 적용 도중에 휘발성 유기 화합물의 공기 중으로의 방출과 관련된 환경적 영향을 감소시키는 것은 최근 수년간 진행중인 연구 및 개발 분야였다. 따라서, 고형물 고함량 액체 코팅 조성물에 대한 관심은 부분적으로, 적용 공정 도중의 공기 방출을 상당히 감소시키는, 그의 비교적 낮은 휘발성 유기물질 함량(VOC)으로 인해 증가되어 왔다.
저 VOC 코팅 조성물은 사용되는 코팅제의 비교적 큰 부피로 인해 자동차 주문자 상표 부착(original equipment manufacture, OEM) 시장에서 특히 바람직하다. 그러나, 저 VOC 수준이라는 필요조건 이외에, 자동차 제조업자는 사용되는 코팅제에 대한 매우 엄격한 성능 필요조건을 갖는다. 예를 들면, 자동차 OEM 투명 상도막은 전형적으로 우수한 외면 내구성, 산 에칭 및 물 얼룩 내성, 및 탁월한 광택 및 외관의 조합을 갖는 것이 필요하다.
카바메이트 작용성 중합체를 함유하는 열경화성 코팅이 최근 수년간 자동차 OEM 투명 상도막으로 사용하기 위해 개발되었다. 상기 코팅 조성물은 전형적으로 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제, 및 카바메이트 작용성 중합체를 포함한다. 상기 코팅 조성물에 사용된 카바메이트 작용성 중합체는 전형적으로 표준, 즉, 비-리빙(non-living) 라디칼 중합법에 의해 제조되는데, 상기 방법은 분자량, 분자량 분포 및 중합체 쇄 구조에 대한 제어를 거의 제공하지 못한다.
주어진 중합체의 물리적 성질, 예를 들어, 점도는 그의 분자량과 직접 관련될 수 있다. 고분자량은 전형적으로, 예를 들면, 높은 Tg 값 및 점도와 연관된다. 넓은 분자량 분포를 갖는, 예를 들면, 2.5를 초과하는 다분산 지수(polydispersity index, PDI)를 갖는 중합체의 물리적 성질은 그를 이루고 있는 다양한 중합체 종들의 개별적인 물리적 성질 및 상기 중합체 종들 사이의 불확실한 상호작용의 평균으로서 특징지어질 수 있다. 따라서, 넓은 분자량 분포를 갖는 중합체의 물리적 성질은 변할 수 있으며 제어하기 어렵다.
중합체의 중합체 쇄 구조 또는 구성은 중합체 주쇄 또는 중합체 쇄를 따라 있는 단량체 잔기들의 서열로서 나타낼 수 있다. 표준 라디칼 중합 기법에 의해 제조된 카바메이트 작용성 공중합체는 변하는 개개의 카바메이트 당량 및 중합체

쇄 구조를 갖는 중합체 분자들의 혼합물을 함유할 것이다. 상기 공중합체에서, 카바메이트 작용기는 중합체 쇄를 따라 불규칙하게 위치한다. 더욱이, 작용기의 수는 중합체 분자 중에 동등하게 나뉘지 않아서, 일부 중합체 분자는 실제로 카바메이트 작용기를 갖지 않을 수도 있다. 열경화성 조성물에서, 3차원 가교결합 망상구조의 형성은 그를 이루는 개개의 중합체 분자들의 작용기 당량 및 구조에 따라 달라진다. 반응성 작용기를 거의 또는 전혀 갖지 않는(또는 중합체 쇄를 따라 존재하는 그 위치로 인해 가교결합 반응에 참여하기 쉽지 않은 작용기를 갖는) 중합체 분자는 3차원 가교결합 망상구조의 형성에 거의 또는 전혀 기여하지 않을 것이므로, 최종적으로 생성된 중합물, 예를 들면, 경화 또는 열경화된 코팅의 감소된 가교결합 밀도 및 최적보다 못한 물리적 성질이 야기될 것이다.

낮은 VOC 수준 및 유리한 성능 특성들의 조합을 갖는 새롭고 개선된 열경화성 조성물의 지속적인 개발이 바람직하다. 특히, 잘 정의된 분자량 및 중합체 쇄 구조, 및 좁은 분자량 분포, 예를 들면, 2.5 미만의 PDI 값을 갖는 카바메이트 작용성 공중합체를 포함하는 열경화성 조성물을 개발하는 것이 바람직하다.

국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호 및 미국 특허 제 5,763,548 및 5,789,487 호는 원자 전이 라디칼 중합(ATRP)으로 지칭되는 라디칼 중합 공정을 기술하고 있다. ATRP 공정은 예측가능한 분자량 및 분자량 분포를 갖는 중합체를 생성하는 리빙 라디칼 중합인 것으로 기술되어 있다. 상기 공개공보의 ATRP 공정은 또한 제어된 구조(즉, 제어가능한 형태, 조성 등)를 갖는 매우 균일한 생성물을 제공하는 것으로 기술되어 있다. 상기 특허 공보들은 또한, 예를 들면, 페인트 및 코팅제와 함께 매우 다양한 용도에 유용한, ATRP에 의해 제조된 중합체들을 기술하고 있다.

원자 전이 라디칼 중합을 이용하여 제조되어 잘 정의된 분자량 및 중합체 쇄 구조 및 좁은 분자량 분포를 갖는 카바메이트 작용성 공중합체를 포함하는 열경화성 조성물을 개발하는 것이 바람직하다. 상기 조성물은 낮은 점도로 인한 낮은 VOC 수준, 및 특히 코팅 용도에 있어 유리한 성능 특성들의 조합을 가질 것이다.

발명의 요약

본 발명에 따라서, 다음을 포함하는 열경화성 조성물이 제공된다:

(a) 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제; 및

(b) 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제의 존재하에서 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된, 하기 화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하는 비-겔화된 카바메이트 작용성 중합체:

화학식 I

$$-[(M)_p-(G)_q]_x-$$

화학식 II

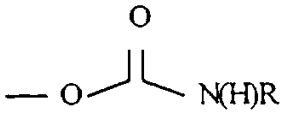
$$-[(G)_q-(M)_p]_x-$$

상기 식에서,

M은 카바메이트 작용기를 갖지 않는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이고;

G는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 펜던트 카바메이트 작용기를 갖는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이며:

화학식 III



(상기에서, R은 수소, 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 1가 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소원자를 갖는 아릴기이다);

p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조 중의 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타내고;

p, q 및 x는 각각 독립적으로 상기 카바메이트 작용성 중합체가 250 이상의 수평균 분자량을 갖도록 각각의 구조에 대해 선택된다.

본 발명에 의하면, 본 발명의 조성물을 사용하여 기재를 코팅하는 방법, 상기 방법에 의해 코팅된 기재, 및 색상을 띄며 투명한 복합 코팅 조성물이 또한 제공된다.

실시예 이외에서, 또는 달리 언급한 경우에, 명세서 및 청구의 범위에 사용된 성분들의 양, 반응 조건 등을 나타내는 모든 숫자들은 모든 경우에 "약"이라는 용어에 의해 조절되는 것으로 간주된다.

발명의 상세한 설명

본원에서 사용된 "중합체"란 용어는 단독중합체, 즉, 단일 단량체 종으로부터 제조된 중합체 및 공중합체, 즉, 2개 이상의 단량체 종으로부터 제조된 중합체 둘 다 및 올리고머를 말한다.

본 발명의 조성물에 사용된 카바메이트 작용성 중합체는 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제의 존재하에서 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된 비-겔화된 중합체이다. 상기 중합체는 하기 화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유한다:

화학식 I

$-[(M)_p-(G)_q]_x-$

화학식 II

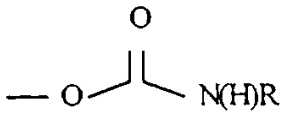
$-[(G)_q-(M)_p]_x-$

상기 식에서,

M은 카바메이트 작용기를 갖지 않는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이고;

G는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 펜던트 카바메이트 작용기를 갖는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이며:

화학식 III



(상기에서, R은 수소, 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 1가 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소원자를 갖는 아릴기로서, 수소가 바람직하다);

p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조 중의 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타내고;

p, q 및 x는 각각 독립적으로 상기 카바메이트 작용성 중합체가 250 이상, 바람직하게는 1000 이상, 보다 바람직하게는 2000 이상의 수평균 분자량(M_n)을 갖도록 각각의 구조에 대해 선택된다.

카바메이트 작용성 중합체는 또한 전형적으로 16,000 미만, 바람직하게는 10,000 미만, 보다 바람직하게는 5000 미만의 M_n을 갖는다. 카바메이트 작용성 중합체의 M_n은 열거한 값들을 포함하여, 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다. 달리 언급하지 않는 한, 명세서 및 청구의 범위에 기술된 모든 분자량은 폴리스티렌 표준을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피로 측정한 것이다. 구조 I 및 II는 중합체 내의 "x 분절"을 정의함을 주지해야 한다.

구조 I 및 II에 나타낸 바와 같은 아래 첨자 p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조의 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타낸다. 전형적으로, p 및 q는 각각 독립적으로 화학식 I 및 II의 일반 중합체 구조 각각에 대해 0 이상, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 5 이상의 값을 갖는다. 또한, 아래 첨자 p 및 q는 각각 독립적으로 화학식 I 및 II의 일반 중합체 구조 각각에 대해 전형적으로 100 미만, 바람직하게는 20 미만, 보다 바람직하게는 15 미만의 값을 갖는다. 아래 첨자 p 및 q의 값은 열거한 값들을 포함하여 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다. 더욱이, p와 q의 합은 x 분절 내에서 제로(0)보다 크고, q는 중합체 중의 하나 이상의 x 분절 내에서 제로(0)보다 크다.

구조 I 및 II에 나타낸 바와 같은 아래 첨자 x는 전형적으로 1 이상의 값을 갖는다. 또한, 아래 첨자 x는 전형적으로 100 미만, 바람직하게는 50 미만, 보다 바람직하게는 10 미만의 값을 갖는다. 아래 첨자 x의 값은 열거한 값들을 포함하여 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다. 하나 보다 많은 구조 I 및/또는 II가 중합체 분자에 존재하는 경우, x는 각각의 구조에 대해 상이한 값을 가질 수 있어서(p 및 q가 그러하듯이), 구배 공중합체와 같은 다양한 중합체 구조가 가능하게 된다.

일반적인 구조 I 및 II의 $-(M)_p-$ 부분은 (1) 단일 유형의 M 잔기의 단독블록(p 단위가 길다), (2) 두 유형의 M 잔기의 교번 블록, (3) 2개 이상의 유형의 M 잔기의 다중블록, 또는 (4) 2개 이상의 유형의 M 잔기의 구배 블록을 나타낸다. 예시의 목적으로, M-블록이, 예를 들면, 10 몰의 메틸 메타크릴레이트로부터 제조되는 경우, 구조 I 및 II의 $-(M)_p-$ 부분은 10개 메틸 메타크릴레이트 잔기의 단독블록을 나타낸다. M-블록이, 예를 들면, 5 몰의 메틸 메타크릴레이트 및 5 몰 의 부틸 메타크릴레이트로부터 제조되는 경우, 구조 I 및 II의 $-(M)_p-$ 부분은 당해 분야에 통상의 기술을 가진 자에게 공지된 바와 같이 제조 조건에 따라서 다음을 나타낸다: (a) 메틸 메타크릴레이트의 5개 잔기 및 부틸 메타크릴레이트의 5개 잔기의, 총 10개 잔기를 갖는(즉, p=10) 이중 블록; (b) 부틸 메타크릴레이트의 5개 잔기 및 메틸 메타크릴레이트의 5개 잔기의, 총 10개 잔기를 갖는 이중 블록; (c) 총 10개의 잔기를 갖는, 메틸 메타크릴레이트의 잔기 또는 부틸 메타크릴레이트의 잔기로부터 시작되는 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 잔기의 교번 블록; 또는 (d) 총 10개의 잔기를 갖는, 메틸 메타크릴레이트의 잔기 또는 부틸 메타크릴레이트의 잔기로부터 시작하는 메틸 메타크릴레이트 및 부틸 메타크릴레이트 잔기의 구배 블록.

화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조의 $-(G)_q-$ 부분은 $-(M)_p-$ 부분과 유사한 방식으로 나타낼 수 있다.

화학식 I 및 II의 일반적인 중합체 쇄 구조로 나타내는 다양한 중합체 구조를 예시하기 위해 다음을 나타낸다.

<u>단독블록 중합체 구조</u> :

x가 1이고, p가 0이고, q가 5인 경우, 화학식 I의 일반적인 중합체 쇄 구조는 하기 화학식 IV에 의해 보다 구체적으로 나타내는 바와 같이, 5개 G 잔기의 단독블록을 나타낸다:

화학식 IV

$-(G)-(G)-(G)-(G)-(G)-$

<u>이중블록 공중합체 구조</u> :

x가 1이고, p가 5이며, q가 5인 경우, 화학식 I의 일반적인 중합체 쇄 구조는 하기 화학식 V에 의해 보다 구체적으로 나타내는 바와 같이, 5개 M 잔기와 5개 G 잔기의 이중블록을 나타낸다:

화학식 V

$-(M)-(M)-(M)-(M)-(M)-(G)-(G)-(G)-(G)-(G)-$

교번 공중합체 구조 :
x가 1보다 크고, 예를 들면, 5이고, p 및 q가 각각의 x-분절에 대해 각각 1인 경우, 화학식 I의 중합체 쇄 구조는 하기 화학식 VI로 보다 구체적으로 나타내는 바와 같이, M 및 G 잔기의 교번 블록을 나타낸다:

화학식 VI

-(M)-(G)-(M)-(G)-(M)-(G)-(M)-(G)-(M)-(G)-

구배 공중합체 구조 :
x가 1보다 크고, 예를 들어, 4이고, p 및 q가 각각 독립적으로 각각의 x-분절에 대해, 예를 들면, 1 내지 3의 범위인 경우, 화학식 I의 중합체 쇄 구조는 하기 화학식 VII로 보다 구체적으로 나타내는 바와 같이, M 및 G 잔기의 구배 블록을 나타낸다:

화학식 VII

-(M)-(M)-(M)-(G)-(M)-(M)-(G)-(G)-(M)-(G)-(G)-(M)-(G)-(G)-(G)-

구배 공중합체는 ATRP 방법에 의해 2개 이상의 단량체로부터 제조할 수 있으며, 일반적으로 중합체 주쇄를 따라 점차적으로 및 체계적이고 예측가능한 방법으로 변화하는 구조를 갖는 것으로 설명된다. 구배 공중합체는 (a) 중합 과정 중에 반응 매질에 공급되는 단량체의 비를 변화시키거나, (b) 상이한 중합율을 갖는 단량체를 함유하는 단량체 공급물을 사용하거나, 또는 (c) (a)와 (b)의 조합을 이용하여 ATRP 방법에 의해 제조할 수 있다. 구배 공중합체는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 72 내지 78 쪽에 보다 상세히 기술되어 있다.
화학식 I 및 II의 일반 중합체 쇄 구조의 잔기 M은 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체로부터 유도된다. 본원 및 청구의 범위에서 사용된 "에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체" 및 유사 용어는 비닐 단량체, (메트)알릴성 단량체, 올레핀 및 라디칼 중합가능한 기타 에틸렌성 불포화 단량체를 포함함을 의미한다.
M이 유도될 수 있는 비닐 단량체 부류로는 (메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 단량체, 비닐 할라이드 및 카복실산의 비닐 에스테르가 포함되나, 이로 한정되지는 않는다. 본원에서 및 청구의 범위에서 사용된 "(메트)아크릴레이트" 및 유사 용어는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 둘 다를 의미한다. 바람직하게는, 잔기 M은 알킬기에 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 단량체, 비닐 할라이드, 카복실산의 비닐 에스테르 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도된다. 잔기 M이 유도될 수 있는, 알킬기에 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트의 구체적인 예로는 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 3급-부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 이소보닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 및 이소부틸 (메트)아크릴레이트가 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.
잔기 M은 또한 하나보다 많은 (메트)아크릴레이트 기를 갖는 단량체, 예를 들면, (메트)아크릴산 무수물 및 디에틸렌 글리콜 비스((메트)아크릴레이트)로부터 선택될 수 있다. 잔기 M은 또한 분지 단량체로서 작용할 수 있는, 라디칼 전이성 기를 함유하는 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, 2-(2-브로모프로피온옥시)에틸 아크릴레이트로부터 선택될 수 있다.
M이 유도될 수 있는 비닐 방향족 단량체의 구체적인 예로는 스티렌, p-클로로메틸스티렌, 디비닐 벤젠, 비닐 나프탈렌 및 디비닐 나프탈렌이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다. M이 유도될 수 있는 비닐 할라이드로는 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드가 포함되나, 이로 한정되지는 않는다. M이 유도될 수 있는 카복실산의 비닐 에스테르로는 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 베르스타틱 산의 비닐 에스테르(베르스타틱 산(VERSTATIC Acid)은 쉘 케미칼 캄파니(Shell Chemical Co.)에서 시판하는 3급 지방족 카복실산의 혼합물이다) 등이 포함되나 이로 한정되지는 않는다.
본원 및 청구의 범위에서 사용된 "올레핀" 및 유사 용어는 석유 분획을 크래킹시켜 수득되는, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 불포화 지방족 탄화수소를 의미한다. M이 유도될 수 있는 올레핀의 구체적인 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1,3-부타디엔, 이소부틸렌 및 디이소부틸렌이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.
본원 및 청구의 범위에서 사용된 "(메트)알릴성 단량체(들)"는 치환 및/또는 비치환된 알릴성 작용기, 즉, 하기 화학식 VIII로 나타내는 하나 이상의 라디칼을 함유하는 단량체를 의미한다:

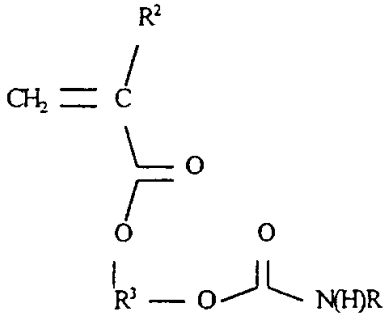
화학식 VIII

$H_2C=C(R^1)-CH_2-$

상기에서, R^1은 수소, 할로겐 또는 C_1 내지 C_4 알킬기이다. 가장 보편적으로, R^1은 수소 또는 메틸기이다. (메트)알릴성 단량체의 예로는 (메트)알릴 알콜; (메트)알릴 에테르, 예를 들면, 메틸 (메트)알릴 에테르; 카복실산의 (메트)알릴 에스테르, 예를 들면, (메트)알릴 아세테이트; (메트)알릴 벤조에이트; (메트)알릴 n-부티레이트; 베르스타틱 산의 (메트)알릴 에스테르 등이 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.

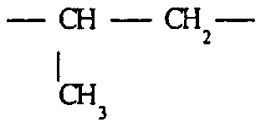
M이 유도될 수 있는 다른 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체로는 사이클릭 무수물, 예를 들면, 말레산 무수물, 1-사이클로펜텐-1,2-디카복실산 무수물 및 이타콘산 무수물; 불포화되었지만 α,β-에틸렌성 불포화기를 갖지 않는 산의 에스테르, 예를 들면, 운데실렌산의 메틸 에스테르; 및 에틸렌성 불포화 이염기산의 디에스테르, 예를 들면, 디에틸 말리에이트가 포함되나, 이로 한정되지는 않는다.
잔기 G는 하기 화학식 IX의 구조를 갖는 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체 하나 이상으로부터 유도될 수 있다:

화학식 IX



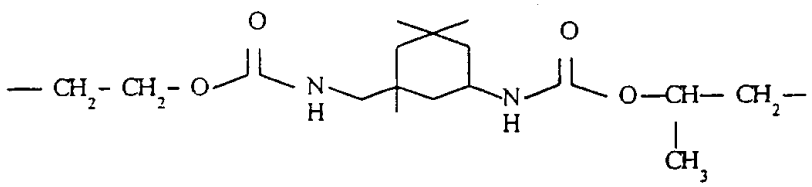
상기 식에서, R은 상기에서 정의한 바와 같고, R^2는 수소 또는 메틸기이며, R^3는 1 내지 30개의 탄소원자를 함유하는 2가 연결기이다. 적합한 카바메이트 작용성 비닐 단량체로는, 예를 들면, 메타크릴산의 카바메이트 작용성 알킬 에스테르가 포함된다. 이들 카바메이트 작용성 알킬 에스테르는, 예를 들면, 하이드록시프로필 카바메이트와 같은 하이드록시알킬 카바메이트를 메타크릴산 무수물과 반응시켜 제조 한다. 하이드록시프로필 카바메이트와 메타크릴산 무수물의 반응 생성물에서, R^3는 하기 화학식 X의 구조를 갖는다:

화학식 X



다른 카바메이트 작용성 비닐 단량체는, 예를 들면, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등과 같은 하이드록시 작용성 아크릴 단량체; 디이소시아네이트; 및 하이드록시알킬 카바메이트의 반응 생성물이다.
적합한 방향족 디이소시아네이트의 예는 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 및 톨루엔 디이소시아네이트이다. 적합한 지방족 디이소시아네이트의 예는 직쇄 지방족 디이소시아네이트, 예를 들어, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트이다. 또한, 지환족 디이소시아네이트도 사용할 수 있다. 그 예로는 이소포론 디이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실 이소시아네이트)가 포함되며, 이소포론 디이소시아네이트가 바람직하다.
한 태양에서, 카바메이트 작용성 비닐 단량체는 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 하이드록시프로필 카바메이트의 반응 생성물이며, R^3는 하기 화학식 XI의 구조를 가질 수 있다.

화학식 XI



또 다른 카바메이트 작용성 비닐 단량체, 예를 들면, 이소시안산(HNCO)과 하이드록시에틸 아크릴레이트와 같은 하이드록실 작용성 아크릴 또는 메타크릴 단량체의 반응 생성물 및 미국 특허 제 3,479,328 호에 기술된 단량체를 사용할 수 있다.
또는, 카바메이트 작용기는 후-반응에 의해, 예를 들면, 하이드록실 작용성 중합체를 "카바모일교환(transcarbamoylation)" 반응을 통해 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시킴으로써, 카바메이트 작용성 중합체 중에 혼입시킬 수 있다. 이 반응에서는, 알콜 또는 글리콜 에테르로부터 유도된 저분자량 카바메이트 작용성 물질을 중합체의 하이드록실기와 반응시켜 카바메이트 작용성 중합체 및 원래의 알콜 또는 글리콜 에테르를 수득한다. 알콜 또는 글리콜 에테르로부터 유도된 저분자량 카바메이트 작용성 물질은 먼저 알콜 또는 글리콜 에테르를 촉매의 존재하에 우레아와 반응시켜 제조한다. 적합한 알콜로는 저분자량 지방족, 지환족 및 방향족 알콜, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올 및 3-메틸부탄올이 포함된다. 적합한 글리콜 에테르로는 에틸렌 글리콜

메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르가 포함된다. 프로필렌 글리콜 메틸 에테르가 바람직하다.
상기 구조들에서 $(G)_q$로 나타낸 단량체 블록은 한 유형의 단량체 또는 둘 이상의 단량체의 혼합물로부터 유도될 수 있다. 상기에서 고찰한 바와 같이, 상기 혼합물은 단량체 잔기들의 블록일 수 있거나 또는 이들은 교번 잔기일 수 있다.
바람직하게는, 중합체는 하기 화학식 XII 또는 XIII의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유한다:

화학식 XII

$$\Phi-[[(M)_p-(G)_q]_x-(M)_r-T]_z$$

화학식 XIII

$$\Phi-[[(G)_q-(M)_p]_x-(G)_s-T]_z$$

상기에서, 아래 첨자 r 및 s는 M 및 G 잔기의 각각의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타낸다. 화학식 XII 및 XIII의 $-(M)_r-$ 및 $-(G)_s-$ 부분은 $-(M)_p-$ 및 $-(G)_q-$ 부분에 대해 본원에서 전술한 바와 유사한 의미를 갖는다. 잔기 Φ는 라디칼 전이성 기를 갖지 않는 개시제의 잔기이거나 또는 상기 잔기로부터 유도되고; p, q 및 x는 상기에서 정의한 바와 같고; z는 1 이상이며; T는 개시제의 라디칼 전이성 기이거나 또는 상기 라디칼 전이성 기로부터 유도되고; 상기 카바메이트 작용성 중합체는 2.5 미만, 바람직하게는 2.0 미만, 보다 바람직하게는 1.8 미만, 훨씬 더 바람직하게는 1.5 미만의 다분산 지수를 갖는다.
구조 XII 및 XIII는 중합체 자체를 나타내거나, 또는 구조 각각은 중합체의 말단 분절을 포함할 수 있음을 주지해야 한다. 예를 들면, 중합체가 하나의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제를 사용하여 ATRP에 의해 제조되고 z가 1인 경우, 구조 XII 및 XIII 중 어느 하나는 완전한 선형 중합체를 나타낼 수 있다. 그러나, 카바메이트 작용성 중합체가, 분지들의 일부가 카바메이트 작용기를 갖지 않을 수도 있는 별 모양 또는 기타 분지된 중합체인 경우, 화학식 XII 및 XIII의 일반적인 중합체 쇄 구조는 카바메이트 작용성 중합체의 일부분을 나타낸다.
화학식 XII 및 XIII의 일반적인 중합체 구조 각각에 대해, 아래 첨자 r 및 s는 각각 독립적으로 0 이상의 값을 갖는다. 아래 첨자 r 및 s는 각각 독립적으로, 일반적인 중합체 구조 XII 및 XIII 각각에 대해 전형적으로 100 미만, 바람직하게는 50 미만, 보다 바람직하게는 10 미만의 값을 갖는다. r 및 s의 값은 각각 열거한 값들을 포함하여 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다.
카바메이트 작용성 중합체는 전형적으로 101 g/당량 이상, 바람직하게는 200 g/당량 이상의 카바메이트 당량을 갖는다. 중합체의 카바메이트 당량은 또한 바람직하게는 10,000 g/당량 미만, 보다 바람직하게는 5,000 g/당량 미만, 보다 더 바람직하게는 1,000 g/당량 미만이다. 카바메이트 작용성 중합체의 카바메이트 당량은 열거한 값들을 포함하여, 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다.
상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 열경화성 조성물에 사용되는 카바메이트 작용성 중합체는 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된다. ATRP 방법은 "리빙 중합(living polymerization)", 즉, 본질적으로 쇄 전이 없이 및 본질적으로 쇄 말단화 없이 진행되는 쇄-성장 중합으로 설명된다. ATRP에 의해 제조된 중합체의 분자량은 반응물의 화학량론, 즉, 단량체(들)와 개시제(들)의 초기 농도에 의해 제어될 수 있다. 더욱이, ATRP는 또한, 예를 들면, 좁은 분자량 분포, 예를 들어, 2.5 미만의 PDI 값을 포함한 특성 및 잘 정의된 중합체 쇄 구조를 갖는 중합체, 예를 들면, 블록 공중합체 및 교번 공중합체를 제공한다.
ATRP 공정은 일반적으로 개시 시스템의 존재하에서 하나 이상의 라디칼 중합성 단량체를 중합시키고; 중합체를 생성하고; 생성된 중합체를 단리함을 포함하는 것으로 설명할 수 있다. 개시 시스템은 하나 이상의 라디칼 전이성 원자 또는 기를 갖는 개시제; 전이 금속 화합물, 즉, 개시제와 함께 가역적 산화환원 사이클에 참여하는 촉매; 및 전이 금속 화합물과 배위되는 리간드를 포함한다. ATRP 공정은 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호 및 미국 특허 제 5,763,548 및 5,789,487 호에 보다 상세히 기술되어 있다.
본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 있어서, 개시제는 선형 또는 분지된 지방족 화합물, 지환족 화합물, 방향족 화합물, 폴리사이클릭 방향족 화합물, 헤테로사이클릭 화합물, 설포닐 화합물, 설페닐 화합물, 카복실산의 에스테르, 중합체 화합물 및 이들의 혼합물(이들은 각각 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는데, 상기 라디칼 전이성 기는 전형적으로 할로 기이다)로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 개시제는 또한 작용기, 예를 들면, 카바메이트 기로 치환될 수 있다. 또 다른 유용한 개시제 및 이들과 결합될 수 있는 다양한 라디칼 전이성 기는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 42 내지 45 쪽에 기술되어 있다.
라디칼 전이성 기를 갖는 중합체 화합물(올리고머 화합물 포함)을 개시제로 사용할 수 있으며, 본원에서는 "거대 개시제(macroinitiator)"로 지칭한다. 거대 개시제의 예로는 양이온성 중합에 의해 제조되고 말단 할라이드, 예를 들면, 클로라이드를 갖는 폴리스티렌, 및 통상적인 비-리빙 라디칼 중합에 의해 제조된, 2-(2-브로모프로피온옥시) 에틸 아크릴레이트와 하나 이상의 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면, 부틸 아크릴레이트의 중합체가 포함되나, 이로 한정되지는 않는다. ATRP 공정에 거대 개시제를 사용하여 그래프트 중합체, 예를 들면, 그래프트 블록 공중합체 및 빗 모양 공중합체(comb copolymer)를 제조할 수 있다. 거대 개시제에 대한 추가의 논의는 미국 특허 제 5,789,487 호에 나와 있다.
바람직하게, 개시제는 할로메탄, 메틸렌디할라이드, 할로포름, 카본 테트라할라이드, 메탄설포닐 할라이드, p-톨루엔설포닐 할라이드, 메탄설페닐 할라이드, p-톨루엔설페닐 할라이드, 1-페닐에틸 할라이드, 2-할로프로피오니트릴, 2

-할로-C_1-C_6-카복실산의 C_1-C_6-알킬 에스테르, p-할로메틸스티렌, 모노-헥사키스(α-할로-C_1-C_6-알킬)벤젠, 디에틸-2-할로-2-메틸 말로네이트, 벤질 할라이드, 에틸 2-브로모이소부티레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 디에틸-2-브로모-2-메틸 말로네이트가 특히 바람직하다.

본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 촉매로는 개시제 및 성장 중합체 쇄와 함께 산화환원 사이클에 참여할 수 있는 임의의 전이 금속 화합물이 포함된다. 전이 금속 화합물은 중합체 쇄와 직접적인 탄소-금속 결합을 형성하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명에 유용한 전이 금속 촉매는 하기 화학식 XIV로 나타낼 수 있다:

화학식 XIV

$$TM^{n+}Q_n$$

상기에서, TM은 전이 금속이고, n은 0 내지 7의 값을 갖는, 전이 금속 상의 형식 전하이며, Q는 상대이온 또는 공유 결합된 성분이다. 전이 금속(TM)의 예로는 Cu, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb, Fe 및 Zn이 포함되나 이로 한정되지는 않는다. Q의 예로는 할로겐, 하이드록시, 산소, C_1-C_6-알콕시, 시아노, 시아네이토, 티오시아네이토 및 아지도가 포함되나 이로 한정되지는 않는다. 바람직한 전이 금속은 Cu(I)이고, Q는 할로겐, 예를 들면, 클로라이드가 바람직하다. 따라서, 바람직한 부류의 전이 금속 촉매는 구리 할라이드, 예를 들면, Cu(I)Cl이다. 전이 금속 촉매는 소량, 예를 들면, 1 몰%의 산화환원 공액체, 예를 들면, Cu(I)Cl을 사용하는 경우 Cu(II)Cl_2를 함유하는 것이 또한 바람직하다. 본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 유용한 또 다른 촉매는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 45 및 46 쪽에 기술되어 있다. 산화환원 공액체는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 27 내지 33 쪽에 기술되어 있다.

본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 리간드로는, 예를 들면, 시그마 및/또는 파이 결합을 통해 전이 금속 촉매 화합물에 배위될 수 있는 질소, 산소, 인 및/또는 황 원자 하나 이상을 갖는 화합물이 포함되나 이로 한정되지는 않는다. 유용한 리간드 부류로는 비치환 및 치환된 피리딘 및 비피리딘; 포르파이린; 크립탄드; 크라운 에테르, 예를 들면, 18-크라운-6; 폴리아민, 예를 들면, 에틸렌 디아민; 글리콜, 예를 들면, 에틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜; 일산화 탄소; 및 배위 단량체, 예를 들면, 스티렌, 아크릴로니트릴 및 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트가 포함되나 이로 한정되지는 않는다. 바람직한 부류의 리간드는 치환된 비피리딘, 예를 들면, 4,4'-디알킬-비피리딜이다. 본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 또 다른 리간드는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 46 내지 53 쪽에 기술되어 있다.

본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 있어서, 개시제, 전이 금속 화합물 및 리간드의 양 및 상대 비율은 ATRP가 가장 효과적으로 수행되는 양 및 비율이다. 사용된 개시제의 양은 광범위하게 변할 수 있으며, 전형적으로는 반응 매질 중에 10^{-4} 내지 3 몰/ℓ(M), 예를 들면, 10^{-3} 내지 10^{-1} M의 농도로 존재한다. 카바메이트 작용성 중합체의 분자량은 개시제 및 단량체(들)의 상대 농도와 직접 관련될 수 있기 때문에, 개시제 대 단량체의 몰 비는 중합체 제조에 있어 중요한 요인이다. 개시제 대 단량체의 몰 비는 전형적으로 10^{-4} : 1 내지 0.5 : 1, 예를 들면, 10^{-3} : 1 내지 5 x 10^{-2} : 1의 범위 이내이다.

본 발명의 카바메이트 작용성 중합체를 제조하는데 있어서, 전이 금속 화합물 대 개시제의 몰 비는 전형적으로 10^{-4} : 1 내지 10 : 1, 예를 들면, 0.1 : 1 내지 5 : 1의 범위이다. 리간드 대 전이 금속 화합물의 몰 비는 전형적으로 0.1 : 1 내지 100 : 1, 예를 들면, 0.2 : 1 내지 10 : 1의 범위 이내이다.

본 발명의 열경화성 조성물에 유용한 카바메이트 작용성 중합체는 용매의 부재하에, 즉, 벌크 중합 공정에 의해 제조할 수 있다. 일반적으로, 카바메이트 작용성 중합체는 용매, 전형적으로 물 및/또는 유기 용매의 존재하에 제조한다. 유용한 유기 용매 부류로는 에테르, 사이클릭 에테르, C_5-C_{10} 알칸, C_5-C_8 사이클로알칸, 방향족 탄화수소 용매, 할로겐화 탄화수소 용매, 아미드, 니트릴, 설폭사이드, 설폰 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들로 한정되지는 않는다. CO_2, C_1-C_4 알칸 및 플루오로카본과 같은 초임계 용매도 또한 사용할 수 있다. 바람직한 부류의 용매는 방향족 용매(그의 특히 바람직한 예는 크실렌이다) 및 엑손 케미칼 아메리카(Exxon Chemicals America)에서 시판하는 방향족 용매들의 블렌드인 솔베소(SOLVESSO) 100이다. 또 다른 용매는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 53 내지 56 쪽에 보다 상세히 기술되어 있다.

카바메이트 작용성 중합체는 전형적으로 25 내지 140 ℃, 예를 들면 50 내지 100 ℃ 범위의 반응 온도 및 1 내지 100 기압 범위 내의 압력, 통상적으로는 주위 압력에서 제조한다. 원자 전이 라디칼 중합은 전형적으로 24 시간 미만 내에, 예를 들면, 1 내지 8 시간에 완료된다.

본 발명의 열경화성 조성물에 사용하기 전에, ATRP 전이 금속 촉매 및 그의 결합 리간드는 전형적으로 카바메이트 작용성 중합체로부터 분리되거나 제거된다. 그러나, 이것이 본 발명의 필수조건은 아니다. ATRP 촉매는, 예를 들면, 촉매 결합제를 중합체, 용매 및 촉매의 혼합물에 가한 후에 여과시키는 것을 포함하여, 공 지된 방법을 이용하여 제거한다. 적합한 촉매 결합제의 예로는, 예를 들면, 알루미나, 실리카, 점토 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 중합체, 용매 및 ATRP 촉매의 혼합물을 촉매 결합제의 층에 통과시킬 수 있다. 또는, ATRP 촉매는 동일 반응계내에서 산화되어 카바메이트 작용성 중합체 내에 남을 수 있다.

카바메이트 작용성 중합체는 선형 중합체, 분지된 중합체, 과분지된 중합체, 별 모양 중합체, 그래프트 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 중합체의 형태 또는 전체 구조는 그의 제조에 사용되는 개시제 및 단량체의 선택에 의해 제어될 수 있다. 선형 카바메이트 작용성 중합체는 1 또는 2개의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제, 예를 들면, 디에틸-2-할로-2-메틸 말로네이트 및 α,α'-디클로르옥실렌을 사용하여 제조할 수 있다. 분지된 카바메이트 작용성 중합체는 분지 단량체, 즉, 라디칼 전이성 기 또는 하나보다 많은 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 기를 함유하는 단량체, 예를 들면, 2-(2-브로모프로피온옥시)에틸 아크릴레이트, p-클로로메틸스티렌 및 디에틸렌글리콜

비스(메타크릴레이트)를 사용하여 제조할 수 있다. 과분지된 카바메이트 작용성 중합체는 사용된 분지 단량체의 양을 증가시킴으로써 제조할 수 있다.

별 모양 카바메이트 작용성 중합체는 3개 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제, 예를 들면, 헥사키스(브로모메틸)벤젠을 사용하여 제조할 수 있다. 당해 분야에 통상의 기술을 가진 자에게 공지된 바와 같이, 별 모양 중합체는 코어-암 또는 암-코어 방법으로 제조할 수 있다. 코어-암 방법에서, 별 모양 중합체는 다작용성 개시제, 예를 들면, 헥사키스(브로모메틸)벤젠의 존재하에 단량체를 중합시 켜 제조한다. 유사한 조성물 및 구조의 중합체 쇄 또는 암은 코어-암 방법으로 개시제 코어로부터 성장한다.

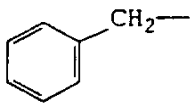
암-코어 방법에서, 암은 코어로부터 별도로 제조하며, 임의로 상이한 조성, 구조, 분자량 및 PDI를 가질 수 있다. 암은 상이한 카바메이트 당량을 가질 수 있으며, 일부는 어떤 카바메이트 작용기도 없이 제조할 수 있다. 암을 제조한 후 코어에 부착시킨다.

그래프트 중합체 형태의 카바메이트 작용성 중합체는 본원의 앞에서 기술한 바와 같이, 거대 개시제를 사용하여 제조할 수 있다. 그래프트 중합체, 분지된 중합체, 과분지된 중합체 및 별 모양 중합체는 국제 특허 공개공보 WO 97/18247 호의 79 내지 91 쪽에 보다 상세히 기술되어 있다.

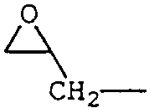
본 발명에 유용한 카바메이트 작용성 중합체의 다분산 지수(PDI)는 전형적으로 2.5 미만, 보다 전형적으로는 2.0 미만, 바람직하게는 1.8 미만, 예를 들면, 1.5이다. 본원 및 청구의 범위에서 사용된 "다분산 지수"는 다음 식으로부터 결정된다: (중량 평균 분자량(M_w)/수평균 분자량(M_n)). 일분산성 중합체는 1.0의 PDI를 갖는다.

구조 XII 및 XIII에 나타낸 바와 같은 기호 Φ는 라디칼 전이성 기를 갖지 않는 개시제의 잔기이거나 또는 상기 잔기로부터 유도되며; 가장 흔하게는 설포닐기 또는 말로네이트이다. 예를 들면, 카바메이트 작용성 중합체가 벤질 브로마이드에 의해 개시되는 경우, 기호 Φ, 보다 구체적으로 Φ-는 하기 화학식 XV의 잔기이다:

화학식 XV



또한, Φ는 개시제의 잔기로부터 유도될 수 있다. 예를 들면, 중합체가 에피클로로히드린을 사용하여 개시되는 경우, 기호 Φ, 보다 구체적으로 Φ-는 하기의 2,3-에폭시-프로필 잔기이다:



이어서, 2,3-에폭시-프로필 잔기는, 예를 들면, 2,3-디하이드록시프로필 잔기로 전환시킬 수 있다. 개시제 잔기의 유도 또는 전환은, ATRP 공정에서 중합체 주쇄를 따라 카바메이트 작용기의 손실이 최소인 시점에, 예를 들면, 카바메이트 작용기를 갖는 잔기의 블록을 혼입시키기 전에 수행하는 것이 바람직하다.

화학식 XII 및 XIII에서, 아래 첨자 z는 Φ에 결합되는 카바메이트 작용성 중합체 쇄의 수와 같다. 아래 첨자 z는 1 이상이며, 광범위한 값을 가질 수 있다. Φ가 여러 펜던트 라디칼 전이성 기를 갖는 거대 개시제인 빗 모양 중합체 또는 그래프트 중합체의 경우, z는 10을 초과하는 값, 예를 들면, 50, 100 또는 1000의 값을 가질 수 있다. 전형적으로, z는 10 미만, 바람직하게는 6 미만, 보다 바람직하게는 5 미만이다. 본 발명의 바람직한 태양에서, z는 1 또는 2이다.

화학식 XII 및 XIII의 기호 T는 개시제의 라디칼 전이성 기이거나 또는 상기 기로부터 유도된다. 예를 들면, 카바메이트 작용성 중합체가 디에틸-2-브로모-2-메틸 말로네이트의 존재하에 제조되는 경우, T는 라디칼 전이성 브로모 기일 수 있다.

라디칼 전이성 기는 임의로 (a) 제거되거나, 또는 (b) 또 다른 잔기로 화학적으로 전환될 수 있다. (a) 또는 (b) 중 한 경우에, 기호 T는 본원에서 개시제의 라디칼 전이성 기로부터 유도되는 것으로 간주된다. 라디칼 전이성 기는 친핵성 화합물, 예를 들면, 알칼리 금속 알콕실레이트로 치환시켜 제거할 수 있다. 본 발명에서는, 라디칼 전이성 기를 제거하거나 또는 화학적으로 전환시키는 방법이 또한 중합체의 카바메이트 작용기에 대해 비교적 온화한 것이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 태양에서, 라디칼 전이성 기는 할로겐이며, 중합체의 카바메이트 작용기에 영향을 미치지 않는 온화한 탈할로겐화 반응에 의해 제거된다. 상기 반응은 전형적으로 중합체가 생성된 후에 후-반응으로서 및 적어도 ATRP 촉매의 존재하에 수행된다. 탈할로겐화 후-반응은 ATRP 촉매 및 그의 결합 리간드 둘 다의 존재하에 수행되는 것이 바람직하다.

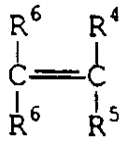
온화한 탈할로겐화 반응은, 본 발명의 할로겐 말단화된 카바메이트 작용성 중합체를, 원자 전이 라디칼 중합이 수행되는 조건들의 범위 중 적어도 일부분 하에서 쉽게 라디칼 중합되지 않는 에틸렌성 불포화 화합물(이하에서는 "제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물(LRPEU 화합물)"로 칭한다) 하나 이상과 접촉시킴으로써 수행될 수 있다. 본원에서 사용된 "할로겐 말단화된" 및 유사 용어는, 예를 들면, 분지된 중합체, 빗 모양 중합체 및 별 모양 중합체에 존재하는 바와 같은 펜던트 할로겐을 또한 포함함을 의미한다.

어떤 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 가까이 있는 증거를 근거로, 할로겐 말단화된 카바메이트 작용성 중합체와 하나 이상의 LRPEU 화합물 사이의 반응이 (1) 말단 할로겐 기의 제거, 및 (2) 말단 탄소-할로겐 결합이 파괴되는, 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합의 첨가를 야기하는 것으로 생각된다. 탈할로겐화 반응은 전형적으로 0 내지 200 ℃, 예를 들면, 0 내지 160 ℃ 범위의 온도에서 및 0.1 내지 100 기압, 예를 들면, 0.1 내지 50 기압 범위의 압력에서 수행된다. 상기 반응은 또한 전형적으로 24 시간 미만 내에, 예를 들면, 1 내지 8 시간에 수행된다. LRPEU 화합물은 화학

량론적 양보다 적은 양으로 첨가할 수 있지만, 상기 LRPEU 화합물은 카바메이트 작용성 중합체에 존재하는 말단 할로겐의 몰수에 대해 적어도 화학량론적 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 화학량론적 양보다 과량으로 첨가하는 경우, LRPEU 화합물은 전형적으로 말단 할로겐의 총 몰수를 초과하여, 5 몰% 이하, 예를 들면, 1 내지 3 몰%의 양으로 존재한다.

온화한 조건 하에서 본 발명의 조성물의 카바메이트 작용성 중합체를 탈할로겐화시키는데 유용한 제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물에는 하기 화학식 XVI로 나타내는 화합물들이 포함된다:

화학식 XVI

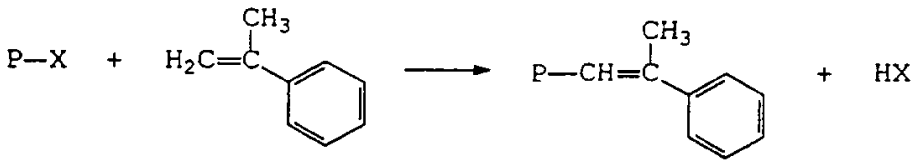


화학식 XVI에서, R^4 및 R^5 는 같거나 다른 유기 기, 예를 들면, 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 알킬기; 아릴기; 알콕시기; 에스테르기; 알킬 황 기; 아실옥시기; 및 질소-함유 알킬기일 수 있으며, 이때 R^4 및 R^5 기 중 적어도 하나는 유기 기인 반면 다른 하나는 유기 기 또는 수소일 수 있다. 예를 들면, R^4 및 R^5 중 하나가 알킬기인 경우, 다른 하나는 알킬, 아릴, 아실옥시, 알콕시, 아렌, 황-함유 알킬기 또는 질소-함유 알킬 및/또는 질소-함유 아릴기일 수 있다. R^6 기는 수소, 또는 카바메이트 작용성 중합체의 말단 할로겐과 LRPEU 화합물 사이의 반응이 방해받지 않도록 선택된 저급 알킬 중에서 선택된 같거나 다른 기일 수 있다. 또한, R^6 기는 R^4 및/또는 R^5 기에 연결되어 사이클릭 화합물을 형성할 수 있다.

LRPEU 화합물은 할로겐 기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 적합한 LRPEU 화합물의 예로는 1,1-디메틸에틸렌, 1,1-디페닐에틸렌, 이소프로페닐 아세테이트, α-메틸 스티렌, 1,1-디알콕시 올레핀 및 이들의 혼합물이 포함되나 이로 한정되지는 않는다. 또 다른 예로는 디메틸 이타코네이트 및 디이소부텐 (2,4,4-트리메틸-1-펜텐)이 포함된다.

예시하기 위해, 할로겐 말단화된 카바메이트 작용성 중합체와 LRPEU 화합물, 예를 들면, α-메틸 스티렌 사이의 반응은 하기 반응식 1로 요약된다:

반응식 1



반응식 1에서, P-X는 할로겐 말단화된 카바메이트 작용성 중합체를 나타낸다.

상기에 나타냈듯이, 카바메이트 작용성 중합체는 선형 중합체, 분지 중합체, 과분지 중합체, 별 모양 중합체, 구배 중합체 및 그래프트 중합체 중에서 선택된, 여러 중합체 구조 중 임의 구조를 가질 수 있다. 하나 이상의 상이한 유형의 상기 중합체들의 혼합물을 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다.

카바메이트 작용성 중합체는 본 발명의 열경화성 조성물에 수지성 결합제로서 또는 별도의 수지성 결합제와 함께 첨가제로서 사용될 수 있으며, 상기 결합제는 원자 전이 라디칼 중합 또는 통상적인 중합 방법에 의해 제조할 수 있다. 첨가제로서 사용되는 경우, 본원에 기술된 바와 같은 카바메이트 작용성 중합체는 낮은 작용성(일작용성일 수 있다) 및 상응하게 높은 당량을 가질 수 있다. 또는, 반응성 희석제로서의 용도와 같이 다른 용도의 경우, 첨가제는 매우 작용성이면서 상응하게 낮은 당량을 가질 수 있다.

카바메이트 작용성 중합체는 본 발명의 열경화성 조성물 중에, 열경화성 조성물의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 전형적으로 0.5 중량% 이상(첨가제로 사용되는 경우), 바람직하게는 10 중량% 이상(수지성 결합제로 사용되는 경우), 보다 바람직하게는 25 중량% 이상의 양으로 존재한다. 열경화성 조성물은 또한 전형 적으로, 열경화성 조성물의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 99.5 중량% 미만, 바람직하게는 90 중량% 미만, 보다 바람직하게는 75 중량% 미만의 양으로 존재하는 카바메이트 작용성 중합체를 함유한다. 카바메이트 작용성 중합체는 본 발명의 열경화성 조성물 중에, 열거한 값을 포함하여 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위의 양으로 존재할 수 있다.

본 발명의 열경화성 조성물은 또한 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제를 포함한다. 적합한 가교결합제의 예로는 메틸올 및/또는 메틸올 에테르기를 함유하는 아미노플라스트, 폴리실록산, 폴리무수물 및 다수의 활성 메틸올 작용기를 갖는 화합물이 포함된다.

아미노플라스트는 포름알데하이드와 아민 또는 아미드의 반응으로부터 수득된다. 가장 일반적인 아민 또는 아미드는 멜라민, 우레아 또는 벤조구아나민이며 이들이 바람직하다. 그러나, 다른 아민 또는 아미드와의 축합물, 예를 들면, 분말 코팅에 유용한 고 융점 결정성 생성물을 제공하는 글리콜우릴의 알데하이드 축합물을 사용할 수 있다. 사용되는 알데하이드는 가장 흔히는 포름알데하이드이지만, 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드 및 벤즈알데하이드와 같은 다른 알데하이드도 사용할 수 있다.

아미노플라스트는 메틸올기를 함유하며, 바람직하게는 상기 기들의 적어도 일부는 경화 반응을 조절하기 위해 알콜로 에테르화된다. 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소부탄올 및 헥산올을 포함하여, 임의의 1가 알콜을 상기 목적으로 사용

할 수 잇다.
바람직하게는, 사용되는 아미노플라스트는 1 내지 4개의 탄소원자를 함유하는 알콜로 에테르화된, 멜라민-, 우레아- 또는 벤조구아나민-포름알데하이드 축합물이다.
다른 적합한 가교결합제로는 폴리숙신산 무수물과 같은 폴리무수물, 및 말레산 무수물, 시트라콘산 무수물, 이타콘산 무수물, 프로페닐 숙신산 무수물 등과 같은 무수물 작용기를 갖는 중합성, 에틸렌성 불포화 단량체를 다른 에틸렌성 불포화 단량체와 중합시켜 제조된 유리 라디칼 부가 중합체가 포함된다. 상기 에틸렌성 불포화 물질의 예로는 아크릴산 및 메타크릴산의 에스테르, 예를 들면, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트; 비닐 화합물, 예를 들면, 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드; 비닐 방향족 화합물, 예를 들면, 스티렌 및 α-메틸 스티렌; 알릴 화합물, 예를 들면, 알릴 클로라이드 및 알릴 아세테이트, 및 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴을 포함하여 니트릴과 같은 다른 공중합성 에틸렌성 불포화 단량체; 아미드, 예를 들면, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드; 및 디엔, 예를 들면, 1,3-부타디엔이 포함된다. 트리메톡시 실록산과 같은 폴리실록산도 또한 적합한 가교결합제이다.
가교결합제는 본 발명의 열경화성 조성물 중에, 조성물의 전체 수지 고형물 중량을 기준으로, 전형적으로 10 중량% 이상, 바람직하게는 25 중량% 이상의 양으로 존재한다. 가교결합제는 또한 조성물 중에, 조성물의 전체 수지 고형물 중량을 기준으로, 90 중량% 미만, 바람직하게는 75 중량% 미만의 양으로 존재한다. 본 발명의 열경화성 조성물 중에 존재하는 가교결합제의 양은 열거한 값들을 포함하여, 상기 값들의 임의의 조합 사이의 범위일 수 있다.
중합체 중의 카바메이트기 대 가교결합제 중의 반응성 작용기의 당량 비는 전형적으로 1:0.5 내지 1:1.5, 바람직하게는 1:0.8 내지 1:1.2의 범위이다.
통상적으로, 열경화성 조성물은 또한 바람직하게는 중합체(들) 상의 반응기에 의한 가교결합제의 경화를 촉진하기 위한 촉매를 함유할 것이다. 아미노플라스트 및 활성 메틸올 경화에 적합한 촉매로는 산 포스페이트 및 설폰산 또는 치환된 설폰산과 같은 산이 포함된다. 그 예로는 도데실벤젠 설폰산, 파라톨루엔 설폰산, 페닐 산 포스페이트, 에틸헥실 산 포스페이트 등이 포함된다. 촉매는 열경화성 조성물 중의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 통상적으로 약 0.05 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.25 내지 약 2.0 중량%의 양으로 존재한다.
본 발명의 열경화성 조성물은 필름-형성 (코팅) 조성물로 사용되는 것이 바람직하며, 상기 조성물에 통상적으로 사용되는 보조제 성분들을 함유할 수 있다. 예를 들면, 가소제, 계면활성제, 요변제(thixotropic agent), 가스발생 방지제, 유기 공용매, 유동성 조절제, 산화방지제, 자외선 흡수제 및 당해 분야에 통상적인 유사 첨가제들과 같은 임의의 성분들이 조성물에 혼입될 수 있다. 이들 성분은 전형적으로 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 약 40 중량% 이하로 존재한다.
본 발명의 열경화성 조성물은 전형적으로 액체이며, 수-기재성일 수 있으나 통상적으로 용매-기재성은 아니다. 적합한 용매 담체로는 코팅 배합물 분야에 공지되어 있는 다양한 에스테르, 에테르 및 방향족 용매, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 조성물은 전형적으로 약 40 내지 약 80 중량%의 총 고형물 함량을 갖는다.
본 발명의 열경화성 조성물은 표면 코팅에 통상적으로 사용되는 색 안료를 함유할 수 있으며 단일코팅으로 사용될 수 있다; 즉, 착색된 코팅으로 사용될 수 있다. 적합한 색 안료로는, 예를 들면, 이산화 티타늄, 산화 철, 산화 크롬, 크롬산 납 및 카본 블랙과 같은 무기 안료, 및 프탈로시아닌 블루 및 프탈로시아닌 그린과 같은 유기 안료가 포함된다. 상기 언급한 안료들의 혼합물도 또한 사용할 수 있다. 적합한 금속성 안료로는 특히 알루미늄 박편, 구리 청동 박편 및 산화 금속 코팅된 운모, 니켈 박편, 주석 박편 및 이들의 혼합물이 포함된다.
일반적으로, 안료는 코팅 조성물 중에 코팅 고형물의 총 중량을 기준으로 약 80 중량% 이하의 양으로 혼입된다. 금속성 안료는 코팅 고형물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 25 중량%의 양으로 사용된다.
상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 열경화성 조성물은, 열경화성 조성물을 기재에 적용하고, 기재 위에서 열경화성 조성물을 실질적으로 연속적인 필름의 형태로 유착시키고, 열경화성 조성물을 경화시킴을 포함하는, 기재를 코팅하는 방법에 사용될 수 있다.
조성물은 목재, 금속, 유리 및 플라스틱을 포함하여, 그들이 부착되는 다양한 기재에 적용될 수 있다. 조성물은 브러싱, 침지, 흘림 코팅, 분무 등을 포함하여 통상적인 수단에 의해 적용될 수 있으나, 가장 흔하게는 분무에 의해 적용된다. 공기 분무 및 정전 분무를 위한 통상적인 분무 기술 및 장비 및 수동 또는 자동 방법을 이용할 수 있다.
조성물을 기재에 적용한 후에, 조성물을 유착시켜 기재 상에 실질적으로 연속적인 필름을 형성한다. 전형적으로, 필름 두께는 약 0.01 내지 약 5 밀(약 0.254 내지 약 127 ㎛), 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2 밀(약 2.54 내지 약 50.8 ㎛)일 것이다. 필름은 가열 또는 공기 건조 기간에 의해 필름으로부터 추진 용매에 의해, 즉, 유기 용매 및/또는 물에 의해 기재의 표면 상에 형성된다. 바람직하게, 가열은 후속으로 적용되는 임의의 코팅이 조성물을 용해시키지 않고 필름에 적용될 수 있는 것을 보장하기에 충분한, 짧은 시간동안만 수행될 것이다. 적합한 건조 조건은 특정 조성물에 따라 달라질 것이나, 일반적으로 약 68 내지 250 °F(20 내지 121 ℃)의 온도에서 약 1 내지 5 분의 건조 시간이 적합할 것이다. 최적 외관을 발현시키기 위해 조성물의 하나보다 많은 코팅이 적용될 수 있다. 코팅들 사이에서 미리 적용된 코팅은 플래시될 수 있다; 즉, 약 1 내지 20 분간 주위 조건에 노출될 수 있다.
본 발명의 필름-형성 조성물은 하나 이상의 착색된 하도막 및 하나 이상의 투명한 상도막을 포함하는, "색상을 띄며 투명한(color-plus-clear)" 코팅 시스템과 같은 다성분 복합 코팅 조성물에 투명한 코팅 층으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 태양에서, 투명한 필름-형성 조성물은 본 발명의 열경화성 조성물을 포함할 수 있다.
색상을 띄며 투명한 시스템 중의 하도막의 필름-형성 조성물은 코팅 용도, 특히 자동차 용도에 유용한 임의의 조성물일 수 있다. 하도막의 필름-형성 조성물은 수지성 결합제 및 착색제로 작용하는 안료를 포함한다. 특히 유용한 수지성 결합제는 아크릴 중합체, 알키드를 포함한 폴리에스테르 및 폴리우레탄이다. 원자 전이 라디칼 중합을 이용하여 제조된 중합체도 또한 하도막에 수지성 결합제로 사용될 수 있다.

하도막 조성물은 용매-기재 또는 수-기재일 수 있다. 색상을 띄며 투명한 조성물에서의 수-기재 하도막은 미국 특허 제 4,403,003 호에 개시되어 있으며, 이들 하도막을 제조하는데 사용된 수지성 조성물을 본 발명의 실시에 사용할 수 있다. 또한, 미국 특허 제 4,147,679 호에 따라 제조된 바와 같은 수-기재 폴리우레탄도 하도막에 수지성 결합제로 사용될 수 있다. 또한, 미국 특허 제 5,071,904 호에 기술된 바와 같은 수-기재 코팅도 하도막으로 사용될 수 있다.
하도막은 색상을 제공하는 안료를 함유한다. 적합한 안료로는 상기에서 고찰한 것들이 포함된다. 일반적으로, 안료는 코팅 고형물의 중량을 기준으로 약 1 내지 80 중량%의 양으로 코팅 조성물 중에 혼입된다. 금속성 안료는 코팅 고형물의 중량을 기준으로 약 0.5 내지 25 중량%의 양으로 사용된다.
경우에 따라, 하도막 조성물은 상기에서 고찰한 것들을 포함하여, 배합된 표면 코팅 분야에 공지되어 있는 첨가 물질을 함유할 수 있다. 이들 물질은 코팅 조성물의 총 중량의 40 중량%까지 차지할 수 있다.
하도막 조성물은 통상적인 수단에 의해 그들이 부착되는 다양한 기재에 적용될 수 있으나, 가장 흔하게는 분무에 의해 적용된다. 공기 분무 및 정전 분무를 위한 통상적인 분무 기술 및 장비 및 수동 또는 자동 방법을 이용할 수 있다.
하도막 조성물을 기재에 적용하는 동안, 하도막 필름이 기재 위에 형성된다. 전형적으로, 하도막 두께는 약 0.01 내지 5 밀(0.254 내지 127 ㎛), 바람직하게는 0.1 내지 2 밀(2.54 내지 50.8 ㎛)일 것이다.
기재에 하도막을 적용한 후에, 필름 형성제가 하도막 조성물을 용해시키지 않고 하도막에 투명한 코팅이 적용될 수 있는 것을 보장하기에는 충분하지만 하도막을 완전히 경화시키기에는 불충분한 가열 또는 공기 건조 기간에 의해 하도막 필름으로부터 추진 용매에 의해 기재의 표면 상에 필름이 형성된다. 최적 외관을 발현시키기 위해 하나 보다 많은 하도막 및 다중 투명 코팅을 적용할 수 있다. 통상적으로 코팅들 사이에서, 미리 적용된 코팅은 플래시된다.
투명한 상도막 조성물은 브러싱, 분무, 침지 또는 흘려보냄과 같은 임의의 통상적인 코팅 기법에 의해 하도막된 기재에 적용될 수 있으나, 분무 적용이 탁월한 광택으로 인해 바람직하다. 압축 공기 분무, 정전 분무 및 수동 또는 자동 방법과 같은 임의의 공지된 분무 기법을 사용할 수 있다.
하도막에 투명한 코팅 조성물을 적용한 후에, 코팅된 기재를 가열하여 코팅 층(들)을 경화시킬 수 있다. 경화 공정에서는, 용매를 제거하고 조성물 중의 필름-형성 물질을 가교결합시킨다. 가열 또는 경화 공정은 통상적으로 160 내지 350 °F(71 내지 177 °C) 범위의 온도에서 수행하지만, 경우에 따라, 보다 낮거나 높은 온도를 필요에 따라 사용하여 가교결합 메카니즘을 활성화시킬 수 있다.
본 발명은 많은 변형 및 변화가 당해 분야에 숙련된 자에게 명백할 것이므로, 단지 예시하기 위한 하기 실시예에서 보다 특별히 기술한다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량 기준이다.

실시예

합성 실시예 A 내지 H
합성 실시예 A 내지 D는 실시예 E 내지 H의 카바메이트-작용성 중합체를 생성하기 위해 카바밀화되는, 하이드록실-작용성 중합체의 제조를 나타낸다. 실시예 E 내지 H의 카바메이트-작용성 중합체는 실시예 1 내지 4의 코팅 조성물에 사용된다. 실시예 E의 카바메이트-작용성 중합체는 비-리빙 라디칼 중합에 의해 제조된 비교 중합체이다. 실시예 F 내지 H의 카바메이트-작용성 중합체는 본 발명의 열경화성 코팅 조성물에 유용한 중합체들을 나타낸다.
합성 실시예 A 내지 D에서, 다음과 같은 단량체 약칭을 이용한다: 이소-부틸 메타크릴레이트(IBMA); 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트(HPMA). 실시예 A 내지 D의 중합체 각각은 단량체의 총 중량을 기준으로 60 중량%의 IBMA 단량체 및 40 중량%의 HPMA 단량체를 포함하는 단량체들로부터 제조하였다. 실시예 B 내지 D 각각에 나타낸 블록 공중합체 구조는 일반적인 블록 공중합체 식을 나타낸다.
실시예 A
표 A에 열거된 성분들로부터 표준, 즉, 비-제어된 또는 비-리빙 라디칼 중합에 의해 하이드록실-작용성 중합체를 제조하였다.

[표 A]

성분	중량부
투입물 1	
크실렌	500.0
n-부탄올	125.0
투입물 2	
HPMA 단량체	240.0
IBMA 단량체	360.0
개시제(a)	30.0
투입물 3	
크실렌	8.0
n-부탄올	2.0

개시제(a)	6.0
(a) 이. 아이. 듀퐁 드 네무와 앤드 캄파니(E.I. du Pont de Nemours and Co.)에서 상업적으로 구입한, 2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴) 개시제	

투입물 1을 회전 블레이드 진탕기, 환류 응축기, 온도 조절기를 통해 피드백 루프에서 함께 커플링된 온도계 및 가열 맨틀, 질소 유입구 및 두 개의 첨가 입구가 장착된 2 ℓ 환저 플라스크에서 질소 블랭킷 하에 대기압에서 환류 온도로 가열하였다. 환류 조건 하에서, 투입물 2를 3 시간에 걸쳐 동시에 플라스크에 공급하였다. 투입물 2의 첨가가 완료되면, 플라스크의 내용물을 1 시간 동안 추가로 환류 온도에서 유지시켰다. 이어서, 플라스크의 내용물을 100 ℃로 냉각시키고 투입물 3을 10 분 동안 첨가한 후, 2 시간 동안 100 ℃에서 유지시켰다. 플라스크의 내용물을 냉각시키고 적합한 용기로 옮겼다. 생성된 하이드록실-작용성 중합체는 49%의 총 고형물 함량을 가졌다.

실시예 B

표 B에 열거된 성분들로부터 원자 전이 라디칼 중합에 의해 하이드록실-작용성 이중 블록 공중합체를 제조하였다. 본 실시예의 하이드록실-작용성 블록 공중 합체는 다음과 같이 도식적으로 요약된다:

(IBMA)-(HPMA)

[표 B]

성분	중량부
투입물 1	
톨루엔	500.0
브롬화 구리(II)(b)	3.0
구리 분말(c)	16.0
2,2'-비피리딜	78.0
투입물 2	
디에틸-2-브로모-2-메틸말로네이트	70.0
투입물 3	
IBMA 단량체	300.0
투입물 4	
HPMA 단량체	200.0
(b) 브롬화 구리(II)는 박편 형태이며 앨드리치 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Co.)에서 구입하였다. (c) 구리 분말은 25 ㎛의 평균 입자 크기, 1 g/㎤ 의 밀도를 가졌으며, OMG 아메리카(OMG Americas)로부터 상업적으로 입수하였다.	

투입물 1을 모터 구동 스테인리스 스틸 교반 블레이드, 수 냉각 응축기, 및 온도 피드백 조절 장치를 통해 연결된 가열 맨틀 및 온도계가 장착된 2 ℓ 4-목 플라스크에서 50 ℃로 가열하여 이 온도에서 1 시간동안 유지시켰다. 플라스크의 내용물을 25 ℃로 냉각시키고, 투입물 2를 10 분에 걸쳐 가하였다. 이어서, 투입물 3을 15 분에 걸쳐 가한 다음, 플라스크의 내용물을 80 ℃로 가열하여 이 온도에서 3 시간동안 유지시켰다. 3 시간이 종료되면, 투입물 4를 15 분에 걸쳐 가한 후 80 ℃에서 2 시간동안 유지시켰다. 2 시간이 종료되면, 400 g의 크실렌 및 100 g의 마그네솔(MAGNESOL) 합성 마그네슘 실리케이트(더 댈러스 그룹 오브 아메리카(The Dallas Group of America)에서 상업적으로 구입함)를 플라스크에 가한 후 70 ℃에서 30 분간 혼합하였다. 플라스크의 내용물을 여과시키고 여과된 수지를 총 중량 을 기준으로 70 중량%의 총 고형물 함량까지 진공 증류시켰다.

실시예 C

표 C에 열거된 성분들로부터 원자 전이 라디칼 중합에 의해 하이드록실-작용성 3중 블록 공중합체를 제조하였다. 본 실시예의 하이드록실-작용성 블록 공중합체는 다음과 같이 도식적으로 요약된다:

(HPMA, IBMA)-(IBMA)-(HPMA)

[표 C]

성분	중량부
투입물 1	

톨루엔	500.0
브롬화 구리(II)(b)	11.2
구리 분말(c)	32.0
2,2'-비피리딜	78.0
투입물 2	
디에틸-2-브로모-2-메틸말로네이트	125.0
투입물 3	
HPMA 단량체	146.0
IBMA 단량체	144.0
투입물 4	
톨루엔	500.0
IBMA 단량체	720.0
투입물 5	
HPMA 단량체	420.0
(b) 브롬화 구리(II)는 박편 형태이며 앨드리치 케미칼 캄파니에서 구입하였다. (c) 구리 분말은 25 ㎛의 평균 입자 크기, 1 g/㎤ 의 밀도를 가졌으며, OMG 아메리카로부터 상업적으로 입수하였다.	

투입물 1을 모터 구동 스테인리스 스틸 교반 블레이드, 수 냉각 응축기, 및 온도 피드백 제어 장치를 통해 연결된 가열 맨틀 및 온도계가 장착된 2 ℓ 4-목 플라스크에서 50 ℃로 가열하여 이 온도에서 1 시간동안 유지시켰다. 플라스크의 내용물을 25 ℃로 가열하고, 투입물 2를 10 분에 걸쳐 가하였다. 이어서, 투입물 3 을 15 분에 걸쳐 가한 다음, 플라스크의 내용물을 70 ℃로 가열하고 이 온도에서 2 시간동안 유지시켰다. 2 시간이 종료되면, 플라스크의 내용물을 80 ℃로 가열한 다음, 투입물 4를 15 분에 걸쳐 가한 후 80 ℃에서 2 시간동안 유지시켰다. 플라스크의 내용물을 이어서 70 ℃의 온도로 냉각시키고, 투입물 5를 15 분에 걸쳐 가한 다음 70 ℃에서 3 시간동안 유지시켰다. 3 시간이 완료되면, 200 g의 크실렌 및 100 g의 마그네솔 합성 마그네슘 실리케이트(더 댈러스 그룹 오브 아메리카에서 상업적으로 구입함)를 플라스크에 가한 후 70 ℃에서 30 분간 혼합하였다. 플라스크의 내용물을 여과시키고, 여과된 수지를 총 중량을 기준으로 70 중량%의 총 고형물 함량까지 진공 증류시켰다.

실시예 D

표 D에 열거된 성분들로부터 원자 전이 라디칼 중합에 의해 본 발명의 열경화성 조성물에 유용한 하이드록실-작용성 3중 블록 공중합체를 제조하였다. 본 실시예의 하이드록실-작용성 블록 공중합체는 다음과 같이 도식적으로 요약된다:

(IBMA)-(HPMA)-(HPMA)

[표 D]

성분	중량부
투입물 1	
톨루엔	500.0
브롬화 구리(II)(b)	11.2
구리 분말(c)	21.5
2,2'-비피리딜	50.0
투입물 2	
디에틸-2-브로모-2-메틸말로네이트	85.0
투입물 3	
IBMA 단량체	200.0
투입물 4	
HPMA 단량체	190.0

투입물 5	
IBMA 단량체	90.0

투입물 1을 실시예 B에 기술된 바와 같이 장착된 2 ℓ 4-목 플라스크에서 70 ℃로 가열하여 이 온도에서 1 시간동안 유지시켰다. 플라스크의 내용물을 25 ℃로 가열하고, 투입물 2를 10 분에 걸쳐 가한 후에, 투입물 3을 15 분에 걸쳐 가하였다. 투입물 3의 첨가가 완료되면, 플라스크의 내용물을 80 ℃로 가열하고 이 온도에서 2 시간동안 유지시켰다. 2 시간이 종료되면, 플라스크의 내용물을 70 ℃로 냉각하고, 투입물 4를 15 분에 걸쳐 가한 후 70 ℃에서 2 시간동안 유지시켰다. 플라스크의 내용물을 이어서 80 ℃의 온도로 가열하고, 투입물 5를 15 분에 걸쳐 가한 다음 80 ℃에서 2 시간동안 유지시켰다. 2 시간이 완료되면, 200 g의 크실렌 및 100 g의 마그네솔 합성 마그네슘 실리케이트(더 댈러스 그룹 오브 아메리카에서 상업적으로 구입함)를 플라스크에 가한 후 70 ℃에서 30 분간 혼합하였다. 플라스크의 내용물을 여과시키고, 여과된 수지를 총 중량을 기준으로 70 중량%의 총 고형물 함량까지 진공 증류시켰다.

[표 1]

카바메이트-작용성 중합체 E 내지 H의 합성				
	중량부			
	실시예 E	실시예 F	실시예 G	실시예 H
투입물 1				
실시예 A의 하이드록실-작용성 중합체	460.8	0	0	0
실시예 B의 하이드록실-작용성 중합체	0	386.4	0	0
실시예 C의 하이드록실-작용성 중합체	0	0	1180.0	0
실시예 D의 하이드록실-작용성 중합체	0	0	0	296.0
투입물 2				
부틸주석산	0.34	0.26	0.54	0.22
트리페닐 포스파이트	1.02	0.78	1.62	0.66
투입물 3				
다우애놀(DOWANOL) PM 카바메이트(d)	231	175	365	150
투입물 4				
다우애놀 PM 용매(e)	263	200	150	200
(d) 다우애놀(DOWANOL) PM 용매(다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Co.)에서 시판하는 메틸 2-하이드록시프로필 에테르)와 우레아의 반응 생성물. 반응은 질소 스위핑하에서 및 부틸주석산 및 트리페닐포스파이트의 존재하에, 120 내지 140 ℃ 범위의 온도에서 8 내지 12 시간동안 과량의 다우애놀 PM 용매 중에서 수행하였다. 반응 과정 동안 기체상 암모니아가 발생하기 때문에 질소 스위핑을 이용하여 반응 용기로부터 제거하였다. 반응 생성물은 총 중량을 기준으로 39 중량%의 고형물 함량을 가졌다. (e) 다우애놀 PM 용매 - 다우 케미칼 캄파니에서 상업적으로 시판하는 메틸 2-하이드록시프로필 에테르.				

실시예 E 내지 H의 카바메이트-작용성 중합체들 각각은 다음 방법에 따라 제조하였다. 모터 구동 스테인리스 스틸 교반 블레이드, 진공 펌프에 연결된 수 냉각 응축기가 장착된 4-목 환저 플라스크 및 드라이 아이스 및 아세톤 욕조 중의 환저 플라스크, 및 온도 피드백 제어 장치를 통해 연결된 가열 맨틀 및 온도계를 주위 실온 및 압력에서 10 분동안 질소로 스파징하였다. 투입물 1을 플라스크에 가하고, 40 ℃로 가열하고 용매를 진공 증류시켰다. 진공을 해제하고, 투입물 2를 주위 대기압에서 플라스크의 증류시킨 내용물에 가한 후 140 ℃로 가열하였다. 플라스크의 내용물을 140 ℃에서 유지하면서, 381 ㎜Hg(15 인치 Hg)의 동시 진공을 유도하면서 투입물 3을 2 시간동안 서서히 가하였다. 투입물 3의 첨가가 완료되면, 플라스크의 내용물에 걸린 진공을 381 ㎜Hg에서 686 ㎜Hg(27 인치 Hg)로 증가시키고 증류가 중지된 것으로 관찰될 때까지 상기 진공에서 유지하였다. 진공을 해제하고, 플라스크의 내용물을 90 ℃로 냉각하고, 투입물 4를 가하였다. 실시예 E 내지 H의 카바메이트-작용성 중합체의 물리적 성질을 측정하여 표 2에 요약하였다.

[표 2]

합성 실시예 E 내지 H의 카바메이트-작용성 중합체들의 물리적 데이터

	실시예 E	실시예 F	실시예 G	실시예 H
M_n (f)	2959	2937	1434	2303
M_w	6214	3789	1993	3293
M_w/M_n	2.10	1.29	1.39	1.43
고형물 중량%(g)	47	55	76	48
(f) 수평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)은 폴리스티렌 표준을 이용하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. (g) 총 중량을 기준으로 한 고형물 중량%는 110 ℃/1 시간에서 0.2 g의 샘플로부터 측정하였다.				

코팅 조성물 실시예 1 내지 4

실시예 2, 3 및 4는 본 발명에 따른 열경화성 코팅 조성물을 나타내지만, 실시예 1의 코팅 조성물은 비교예이다. 코팅 조성물은 표 3에 열거된 성분들로부터 제조하였다.

[표 3]

코팅 조성물				
성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
실시예 E의 카바메이트-작용성 중합체	129.8	0	0	0
실시예 F의 카바메이트-작용성 중합체	0	113.0	0	0
실시예 G의 카바메이트-작용성 중합체	0	0	80.3	0
실시예 H의 카바메이트-작용성 중합체	0	0	0	127.1
멜라민 가교결합제(h)	35.0	35.0	35.0	35.0
유동성 첨가제(i)	0.5	0.5	0.5	0.5
DDBSA(j)	1.0	1.0	1.0	1.0
UV 안정화제(k)	3.0	3.0	3.0	3.0
크실렌	100	10.0	10.0	10.0
에틸 3-에톡시프로피오네이트	17.3	17.7	36.0	6.6
(h) 사이텍 인더스트리즈(Cytec Ind.)에서 상업적으로 구입한 사이멜(CYMEL) 1130 멜라민 가교결합제. (i) 6700의 M_n 및 2600의 M_w를 갖는, 총 중량을 기준으로 크실렌 중의 60 중량% 고형물로서 폴리(부틸 아크릴레이트) 유동성 첨가제. (j) 도데실벤젠설폰산. (k) 2-[2'-하이드록시-3',5'-디-3급 아밀페닐]-2-H-벤조트리아졸로 설명되는, 시바-가이기 코포레이션(Ciba-Geigy Corp.)에서 상업적으로 시판하는 티누빈(TINUVIN) 328 자외선 안정화제.				

코팅 조성물 실시예 1 내지 4의 성분들을 각각 적절한 용기에서 완전히 혼합하였다. 액체 코팅 조성물의 물리적 성질을 측정하여 그 결과를 표 4에 요약하였다. 시험 패널을 먼저 백색 하도막(피피지 인더스트리즈, 인코포레이티드에서 상업적으로 시판하는 DCT-6640 백색 하도막)으로 코팅하고, 이것을 93 ℃에서 5 분간 건조시켰다. 실시예 1 내지 4의 액체 코팅 조성물을 백색 하도막된 시험 패널 위에 분무 적용시키고, 141 ℃에서 30 분간 경화시켰다. 경화된 코팅의 물리적 성질을 측정하고, 결과를 표 5에 요약하였다.

[표 4]

코팅 조성물 1 내지 4의 물리적 성질				
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
고형물 중량%(l)	47.8	50.0	55.4	50.5
점도(초)(m)	25	25	25	25

(l) 코팅 조성물의 고형물 중량%는 110 ℃에서 60 분간 측정하였다.
(m) 점도는 액체 코팅 조성물이 가드너 랩(Gardner Lab)에서 상업적으로 시판하는, 충전된 4번 포드 컵(Ford Cup)으로부터 배수되는데 걸리는 시간을 측정하여 결정하였다.

[표 5]

코팅 조성물 1 내지 4로부터 수득된 경화된 코팅의 물리적 성질				
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
경화된 필름 두께(㎛)	1.8	1.9	1.8	2.0
20 ° 광택(n)	86	87	88	82
상의 명확성(o)	82	86	97	88
누프(Knoop) 경도(p)	14.3	11.7	11.8	14.2
연필 경도(q)	2H	H	H	3H
크실렌으로 스포트 침지 후의 연필 경도(r)	2H	H	H	3H

(n) 20 ° 광택 값은 제조업자가 제안한 작업 방법에 따라 BYK 가드너 탁도계-광택계(Gardner Haze-Gloss Meter)를 사용하여 수득하였다.
(o) 경화된 코팅의 상의 명확성(DOI) 값은 제조업자가 제안한 작업 방법에 따라 도리곤(DORIGON) II DOI 미터를 사용하여 수득하였다. 보다 큰 크기의 DOI 값은 보다 매끄러운 코팅을 나타낸다.
(p) 경화된 코팅의 누프 경도는 튜콘 미소경도 시험기 모델 300(Tukon Microhardness Tester Model 300; 윌슨 인스트루먼츠, 디비젼 오브 인스트론 코포레이션(Wilson Instruments, Division of Instron Corp.))을 사용하여 미국 표준 시험 방법(American Standard Test Method, ASTM) D 1474-92에 따라 측정하였다. 미소경도 시험기는 인덴터 상에 25 g의 분동을 사용하여 작동하였다. 보다 큰 크기의 누프 경도 값은 보다 단단한 코팅을 나타낸다. 10 이상의 누프 경도 값은 일반적으로 바람직한 것으로 간주된다.
(q) 경화된 필름의 연필 경도는 부드러운 심을 갖는 연필로부터 보다 단단한 심을 갖는 연필까지, 일련의 연필로 필름 표면을 스크래칭하여 수동으로 측정한다. 가장 부드러운 것에서 가장 단단한 것까지, 연필 경도 시리즈는 다음과 같다: 4B, 3B, 2B, B, F, HB, H, 2H, 3H, 4H, 5H. 표 5에 나타낸 연필 경도는 용매 처리된 필름 표면을 스크래칭하지 못하는 가장 단단한 연필의 경도이다.
(r) 약 1 내지 1.5 ㎝의 직경을 갖는 크실렌의 소적을 경화된 필름 표면 위에 3 분간 놓아 두었다. 크실렌의 소적을 필름으로부터 닦아내고, 소적이 있었던 필름의 연필 경도를 전술한 바와 같이 측정하였다.

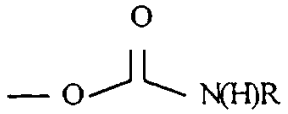
표 5에 요약된 바와 같은 결과는 본 발명에 따른 열경화성 코팅 조성물, 즉, 실시예 2, 3 및 4가 비교 조성물로부터, 즉, 실시예 1에서 수득된 경화된 코팅과 유사한 성질을 갖는 경화된 코팅을 제공함을 보여준다. 또한, 표 4에 요약된 바와 같은 결과는 본 발명에 따른 액체 코팅 조성물, 즉, 실시예 2, 3 및 4가 비교용 액체 코팅 조성물, 즉, 실시예 1과 동일한 점도에서 보다 높은 고형물 중량%를 가짐을 보여준다.
본 발명을 그의 특정 태양의 구체적인 상세한 내용과 관련하여 설명하였다. 상기 상세한 내용들은 첨부한 청구의 범위에 포함되는 한에 있어서 및 그 정도까지를 제외하고 본 발명의 범위에 대해 제한하는 것으로 간주해서는 안된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제; 및
(b) 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제의 존재하에서 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된, 2.0 미만의 다분산 지수를 가지며 하기 화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하는 비-겔화된 카바메이트 작용성 중합체를 포함하는 열경화성 조성물:
화학식 I
$-[(M)_p-(G)_q]_x-$
화학식 II
$-[(G)_q-(M)_p]_x-$
상기 식에서,

M은 카바메이트 작용기를 갖지 않는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이고;
G는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 펜던트 카바메이트 작용기를 갖는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이며:
화학식 III



(여기서, R은 수소, 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 1가 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소원자를 갖는 아릴기이다);
p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조에서 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타내고;
p, q 및 x는 각각 독립적으로 상기 카바메이트 작용성 중합체가 250 이상의 수평균 분자량을 갖도록 각각의 구조에 대해 선택된다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 500 내지 16,000의 수평균 분자량을 갖는 열경화성 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,
개시제가, 각각 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 선형 또는 분지된 지방족 화합물, 지환족 화합물, 방향족 화합물, 폴리사이클릭 방향족 화합물, 헤테로사이클릭 화합물, 설포닐 화합물, 설페닐 화합물, 카복실산의 에스테르, 중합체성 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 열경화성 조성물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,
개시제가 할로메탄, 메틸렌디할라이드, 할로포름, 카본 테트라할라이드, 메탄설포닐 할라이드, p-톨루엔설포닐 할라이드, 메탄설페닐 할라이드, p-톨루엔설페닐 할 라이드, 1-페닐에틸 할라이드, 2-할로프로피오니트릴, 2-할로-C_1-C_6-카복실산의 C_1-C_6-알킬 에스테르, p-할로메틸스티렌, 모노-헥사키스(α-할로-C_1-C_6-알킬)벤젠, 디에틸-2-할로-2-메틸 말로네이트, 벤질 브로마이드, 에틸 2-브로모이소부티레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 열경화성 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,
중합체가 101 내지 10,000 g/당량의 카바메이트 당량을 갖는 열경화성 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,
p 및 q가 각각 독립적으로 각각의 x 분절 및 각각의 구조에 대해 0 내지 100의 범위이고, p와 q의 합이 각각의 x 분절에 대해 제로(0)보다 크고 q가 하나 이상의 x 분절에 대해 제로(0)보다 큰 열경화성 조성물.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,
x가 각각의 구조에 대해 독립적으로 적어도 1 내지 100의 범위인 열경화성 조성물.

청구항 8.

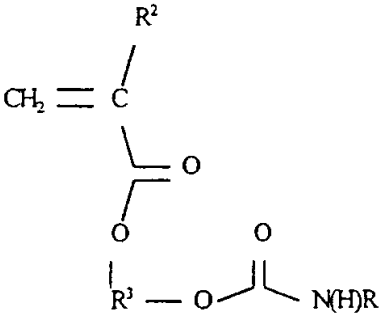
제 1 항에 있어서,
M이 비닐 단량체, (메트)알릴성 단량체 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도되는 열경화성 조성물.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,
M이 알킬기에 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 불포화 방향족 단량체 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도되는 열경화성 조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서,
G가 하기 화학식 IX의 구조를 갖는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체로부터 유도되는 열경화성 조성물:
화학식 IX



상기 식에서,
R^2 는 수소 또는 메틸기이고,
R^3 는 1 내지 30개의 탄소원자를 함유하는 2가 연결기이다.

청구항 11.
제 1 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 하기 화학식 XII 및 XIII의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하고, 2.0 미만의 다분산 지수를 갖는 열경화성 조성물:
화학식 XII
$\Phi-[[(M)_p-(G)_q]_x-(M)_r-T]_z$
화학식 XIII
$\Phi-[[(G)_q-(M)_p]_x-(G)_s-T]_z$
상기 식에서,
r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 100의 범위이고;
Φ는 라디칼 전이성 기를 갖지 않는 개시제의 잔기이거나 또는 상기 잔기로부터 유도되고;
x는 적어도 1 내지 100의 범위이고;
p 및 q는 각각 독립적으로 각각의 x 분절에 대해 0 내지 100의 값에 속하며;
p와 q의 합은 각각의 x 분절에 대해 0 보다 크고;
q는 하나 이상의 x 분절에 대해 0 보다 크고;
z는 1 이상이며;
T는 개시제의 라디칼 전이성 기이거나 또는 상기 라디칼 전이성 기로부터 유도된다.

청구항 12.
제 11 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 500 내지 16,000의 수평균 분자량 및 1.8 미만의 다분산 지수를 갖는 열경화성 조성물.

청구항 13.
제 11 항에 있어서,
T가 할라이드인 열경화성 조성물.

청구항 14.
제 11 항에 있어서,
T가 탈할로겐화 후-반응으로부터 유도되는 열경화성 조성물.

청구항 15.
제 14 항에 있어서,
탈할로겐화 후-반응이 카바메이트 작용성 중합체를 제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물과 접촉시킴을 포함하는 열경화성 조성물.

청구항 16.
제 15 항에 있어서,
제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물이 1,1-디메틸에틸렌, 1,1-디페닐에틸렌, 이소프로페닐 아세테이트, α-메틸 스티렌, 1,1-디알콕시 올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 열경화성 조성물.

청구항 17.
제 1 항에 있어서,
가교결합제가 메틸올기 및 메틸올 에테르기 중 하나 또는 둘다를 함유하는 아미노플라스트, 폴리실록산, 폴리무수물, 및 다수의 활성 메틸올 작용기를 갖는 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 열경화성 조성물.

청구항 18.
제 1 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 선형 중합체, 분지된 중합체, 과분지된 중합체, 별 모양 중합체, 그래프트 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 열경화성 조성물.

청구항 19.
제 1 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 1.50 미만의 다분산 지수를 갖는 열경화성 조성물.

청구항 20.
제 1 항에 있어서,
성분 (b) 중의 카바메이트기 대 성분 (a) 중의 반응성 작용기의 당량 비가 1:0.5 내지 1:1.5인 열경화성 조성물.

청구항 21.
제 1 항에 있어서,
열경화성 조성물 중의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 성분 (a)가 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 (b)가 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 열경화성 조성물.

청구항 22.
제 1 항에 있어서,

카바메이트 작용기가, 카바모일 교환반응(transcarbamoylation)에 의해, 또는 먼저 이소시아네이트- 또는 무수물-작용성 중합체를 생성하고 상기 이소시아네이트- 또는 무수물-작용성 중합체를 하이드록시알킬 카바메이트와 반응시켜 카바메이트 작용성 중합체를 수득함으로써 카바메이트 작용성 중합체 중에 혼입되는 열경화성 조성물.

청구항 23.

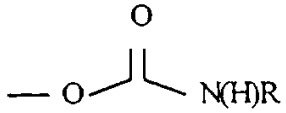
(a) 하기 성분 (i) 및 (ii)를 포함하는 열경화성 조성물을 기재에 적용하고;
(b) 상기 열경화성 조성물을 기재 위에서 실질적으로 연속적인 필름의 형태로 유착시키고;
(c) 열경화성 조성물을 경화시킴을 포함하는,
기재를 코팅하는 방법:
(i) 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제; 및
(ii) 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제의 존재하에서 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된, 2.0 미만의 다분산 지수를 가지며 하기 화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하는 비-겔화된 카바메이트 작용성 중합체:
화학식 I

$$-[(M)_p-(G)_q]_x-$$

화학식 II

$$-[(G)_q-(M)_p]_x-$$

상기 식에서,
M은 카바메이트 작용기를 갖지 않는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이고;
G는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 펜던트 카바메이트 작용기를 갖는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이며:
화학식 III



(여기서, R은 수소, 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 1가 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소원자를 갖는 아릴기이다);
p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조에서 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타내고;
p, q 및 x는 각각 독립적으로 상기 카바메이트 작용성 중합체가 250 이상의 수평균 분자량을 갖도록 각각의 구조에 대해 선택된다.

청구항 24.

제 23 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 500 내지 16,000의 수평균 분자량을 갖는 방법.

청구항 25.

제 23 항에 있어서,
개시제가, 각각 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 선형 또는 분지된 지방족 화합물, 지환족 화합물, 방향족 화합물, 폴리사이클릭 방향족 화합물, 헤테로사이클릭 화합물, 설포닐 화합물, 설페닐 화합물, 카복실산의 에스테르, 중합체성 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 26.

제 25 항에 있어서,
개시제가 할로메탄, 메틸렌디할라이드, 할로포름, 카본 테트라할라이드, 메탄설포닐 할라이드, p-톨루엔설포닐 할라이드, 메탄설페닐 할라이드, p-톨루엔설페닐 할라이드, 1-페닐에틸 할라이드, 2-할로프로피오니트릴, 2-할로-C_1-C_6-카복실산의 C_1-C_6-알킬 에스테르, p-할로메틸스티렌, 모노-헥사키스(α-할로-C_1-C_6-알킬)벤젠, 디에틸-2-할로-2-메틸 말로네이트, 벤질 브로마이드, 에틸 2-브로모이소부티레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 27.

제 23 항에 있어서,
중합체가 101 내지 10,000 g/당량의 카바메이트 당량을 갖는 방법.

청구항 28.

제 23 항에 있어서,
p 및 q가 각각 독립적으로 각각의 x 분절 및 각각의 구조에 대해 0 내지 100의 범위이고, p와 q의 합이 각각의 x 분절에 대해 0 보다 크고 q가 하나 이상의 x 분절에 대해 0 보다 큰 방법.

청구항 29.

제 23 항에 있어서,
x가 각각의 구조에 대해 독립적으로 적어도 1 내지 100의 범위인 방법.

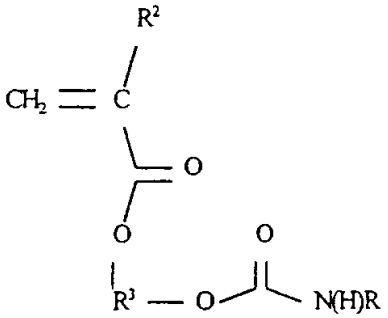
청구항 30.

제 23 항에 있어서,
M이 비닐 단량체, (메트)알릴성 단량체 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도되는 방법.

청구항 31.

제 23 항에 있어서,
M이 알킬기에 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 불포화 방향족 단량체 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도되는 방법.

청구항 32.
제 23 항에 있어서,
G가 하기 화학식 IX의 구조를 갖는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체로부터 유도되는 방법:
화학식 IX



상기 식에서,
R^2 는 수소 또는 메틸기이고,
R^3 는 1 내지 30개의 탄소원자를 함유하는 2가 연결기이다.

청구항 33.
제 23 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 하기 화학식 XII 및 XIII의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하고, 2.0 미만의 다분산 지수를 갖는 방법:
화학식 XII
$\Phi-[[(M)_p-(G)_q]_x-(M)_r-T]_z$
화학식 XIII
$\Phi-[[(G)_q-(M)_p]_x-(G)_s-T]_z$
상기 식에서,
r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 100의 범위이고;
Φ는 라디칼 전이성 기를 갖지 않는 개시제의 잔기이거나 또는 상기 잔기로부터 유도되고;
x는 적어도 1 내지 100의 범위이고;
p 및 q는 각각 독립적으로 각각의 x 분절에 대해 0 내지 100의 값에 속하며;
p와 q의 합은 각각의 x 분절에 대해 0 보다 크고;
q는 하나 이상의 x 분절에 대해 0 보다 크고;
z는 1 이상이며;
T는 개시제의 라디칼 전이성 기이거나 또는 상기 라디칼 전이성 기로부터 유도된다.

청구항 34.
제 33 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 500 내지 16,000의 수평균 분자량 및 1.8 미만의 다분산 지수를 갖는 방법.

청구항 35.
제 33 항에 있어서,
T가 할라이드인 방법.

청구항 36.
제 33 항에 있어서,
T가 탈할로겐화 후-반응으로부터 유도되는 방법.

청구항 37.
제 36 항에 있어서,
탈할로겐화 후-반응이 카바메이트 작용성 중합체를 제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물과 접촉시킴을 포함하는 방법.

청구항 38.
제 37 항에 있어서,
제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물이 1,1-디메틸에틸렌, 1,1-디페닐에틸렌, 이소프로페닐 아세테이트, α-메틸 스티렌, 1,1-디알콕시 올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 39.
제 23 항에 있어서,
가교결합제가 메틸올기 및 메틸올 에테르기 중 하나 또는 둘다를 함유하는 아미노플라스트, 폴리실록산, 폴리무수물, 및 다수의 활성 메틸올 작용기를 갖는 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 40.
제 23 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 선형 중합체, 분지된 중합체, 과분지된 중합체, 별 모양 중합체, 그래프트 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 방법.

청구항 41.
제 23 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 1.50 미만의 다분산 지수를 갖는 방법.

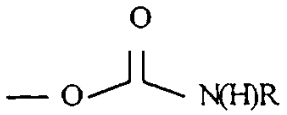
청구항 42.
제 23 항에 있어서,
성분 (ii) 중의 카바메이트기 대 성분 (i) 중의 반응성 작용기의 당량 비가 1:0.5 내지 1:1.5인 방법.

청구항 43.
제 23 항에 있어서,
열경화성 조성물 중의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 성분 (i)이 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 (ii)가 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 44.
제 23 항에 있어서,
카바메이트 작용기가, 카바모일 교환반응에 의해, 또는 먼저 이소시아네이트- 또는 무수물-작용성 중합체를 생성하고 상기 이소시아네이트- 또는 무수물-작용성 중합체를 하이드록시알킬 카바메이트와 반응시켜 카바메이트 작용성 중합체를 수득함으로써 카바메이트 작용성 중합체 중에 혼입되는 방법.

청구항 45.
제 23 항의 방법에 의해 코팅된 기재.

청구항 46.
착색된 필름-형성 조성물로부터 침착된 하도막, 및 하도막 위에 적용된 투명한 상도막을 포함하는 다성분 복합 코팅 조성물로서,
상기 투명한 상도막이 투명한 필름-형성 조성물로부터 침착되며 하기 성분 (a) 및 (b)를 포함하는 열경화성 조성물인 다성분 복합 코팅 조성물:
(a) 카바메이트와 반응성인 작용기를 2개 이상 갖는 가교결합제; 및
(b) 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 개시제의 존재하에서 원자 전이 라디칼 중합에 의해 제조된, 2.0 미만의 다분산 지수를 가지며 하기 화학식 I 및 II의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하는 비-겔화된 카바메이트 작용성 중합체:
화학식 I
$-[(M)_p-(G)_q]_x-$
화학식 II
$-[(G)_q-(M)_p]_x-$
상기 식에서,
M은 카바메이트 작용기를 갖지 않는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이고;
G는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 펜던트 카바메이트 작용기를 갖는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체의 잔기이며:
화학식 III



(여기서, R은 수소, 1 내지 10개의 탄소원자를 갖는 1가 알킬기 또는 6 내지 10개의 탄소원자를 갖는 아릴기이다);
p 및 q는 각각의 중합체 쇄 구조에서 잔기들의 블록에 존재하는 잔기의 평균 수를 나타내고;
p, q 및 x는 각각 독립적으로 상기 카바메이트 작용성 중합체가 250 이상의 수평균 분자량을 갖도록 각각의 구조에 대해 선택된다.

청구항 47.
제 46 항에 있어서,
카바메이트 작용성 중합체가 500 내지 16,000의 수평균 분자량을 갖는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 48.
제 46 항에 있어서,
개시제가, 각각 하나 이상의 라디칼 전이성 기를 갖는 선형 또는 분지된 지방족 화합물, 지환족 화합물, 방향족 화합물, 폴리사이클릭 방향족 화합물, 헤테로사이클릭 화합물, 설포닐 화합물, 설페닐 화합물, 카복실산의 에스테르, 중합체성 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 49.
제 48 항에 있어서,
개시제가 할로메탄, 메틸렌디할라이드, 할로포름, 카본 테트라할라이드, 메탄설포닐 할라이드, p-톨루엔설포닐 할라

이드, 메탄설페닐 할라이드, p-톨루엔설페닐 할 라이드, 1-페닐에틸 할라이드, 2-할로프로피오니트릴, 2-할로-C_1-C_6-카복실산의 C_1-C_6-알킬 에스테르, p-할로메틸스티렌, 모노-헥사키스(α-할로-C_1-C_6-알킬)벤젠, 디에틸-2-할로-2-메틸 말로네이트, 벤질 브로마이드, 에틸 2-브로모이소부티레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 50.

제 46 항에 있어서,

중합체가 101 내지 10,000 g/당량의 카바메이트 당량을 갖는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 51.

제 46 항에 있어서,

p 및 q가 각각 독립적으로 각각의 x 분절 및 각각의 구조에 대해 0 내지 100의 범위이고, p와 q의 합이 각각의 x 분절에 대해 0 보다 크고 q가 하나 이상의 x 분절에 대해 0 보다 큰 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 52.

제 46 항에 있어서,

x가 각각의 구조에 대해 독립적으로 적어도 1 내지 100의 범위인 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 53.

제 46 항에 있어서,

M이 비닐 단량체, (메트)알릴성 단량체 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 54.

제 46 항에 있어서,

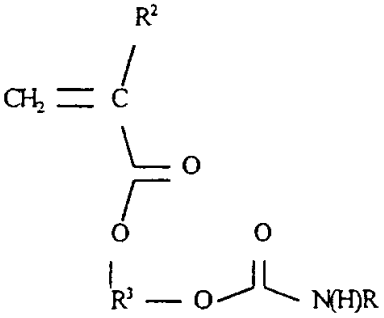
M이 알킬기에 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 알킬 (메트)아크릴레이트, 불포화 방향족 단량체 및 올레핀 중 하나 이상으로부터 유도되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 55.

제 46 항에 있어서,

G가 하기 화학식 IX의 구조를 갖는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 라디칼 중합성 단량체로부터 유도되는 다성분 복합 코팅 조성물:

화학식 IX



상기 식에서,

R^2는 수소 또는 메틸기이고,

R^3는 1 내지 30개의 탄소원자를 함유하는 2가 연결기이다.

청구항 56.

제 46 항에 있어서,

카바메이트 작용성 중합체가 하기 화학식 XII 및 XIII의 중합체 쇄 구조 중 하나 이상을 함유하고, 2.0 미만의 다분산 지수를 갖는 다성분 복합 코팅 조성물:

화학식 XII

$\Phi-[[(M)_p-(G)_q]_x-(M)_r-T]_z$

화학식 XIII

$\Phi-[[(G)_q-(M)_p]_x-(G)_s-T]_z$

상기 식에서,

r 및 s는 각각 독립적으로 0 내지 100의 범위이고;

Φ는 라디칼 전이성 기를 갖지 않는 개시제의 잔기이거나 또는 상기 잔기로부터 유도되고;

x는 적어도 1 내지 100의 범위이고;

p 및 q는 각각 독립적으로 각각의 x 분절에 대해 0 내지 100의 값에 속하며;

p와 q의 합은 각각의 x 분절에 대해 0 보다 크고;

q는 하나 이상의 x 분절에 대해 0 보다 크고;

z는 1 이상이며;

T는 개시제의 라디칼 전이성 기이거나 또는 상기 라디칼 전이성 기로부터 유도된다.

청구항 57.

제 56 항에 있어서,

카바메이트 작용성 중합체가 500 내지 16,000의 수평균 분자량 및 1.8 미만의 다분산 지수를 갖는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 58.

제 56 항에 있어서,

T가 할라이드인 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 59.

제 56 항에 있어서,

T가 탈할로겐화 후-반응으로부터 유도되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 60.

제 59 항에 있어서,

탈할로겐화 후-반응이 카바메이트 작용성 중합체를 제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물과 접촉시킴을 포함하는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 61.

제 60 항에 있어서,

제한된 라디칼 중합성 에틸렌성 불포화 화합물이 1,1-디메틸에틸렌, 1,1-디페닐에틸렌, 이소프로페닐 아세테이트, α-메틸 스티렌, 1,1-디알콕시 올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 62.

제 46 항에 있어서,

가교결합제가 메틸올기 및 메틸올 에테르기 중 하나 또는 둘다를 함유하는 아미노플라스트, 폴리실록산, 폴리무수물, 및 다수의 활성 메틸올 작용기를 갖는 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 63.

제 46 항에 있어서,

카바메이트 작용성 중합체가 선형 중합체, 분지된 중합체, 과분지된 중합체, 별 모양 중합체, 그래프트 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 64.

제 46 항에 있어서,

카바메이트 작용성 중합체가 1.50 미만의 다분산 지수를 갖는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 65.

제 46 항에 있어서,

성분 (b) 중의 카바메이트기 대 성분 (a) 중의 반응성 작용기의 당량 비가 1:0.5 내지 1:1.5인 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 66.

제 46 항에 있어서,

투명한 필름-형성 조성물 중의 수지 고형물의 총 중량을 기준으로, 성분 (a)가 투 명한 필름-형성 조성물 중에 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하고, 성분 (b)가 투명한 필름-형성 조성물 중에 10 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 다성분 복합 코팅 조성물.

청구항 67.

제 46 항에 있어서,

카바메이트 작용기가, 카바모일 교환반응에 의해, 또는 이소시아네이트- 또는 무수물-작용성 중합체를 먼저 생성하고 상기 이소시아네이트- 또는 무수물-작용성 중합체를 하이드록시알킬 카바메이트와 반응시켜 카바메이트 작용성 중합체를 수득함으로써 카바메이트 작용성 중합체 중에 혼입되는 다성분 복합 코팅 조성물.