(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0038106
(43) 공개일자 2023년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 273/18 (2006.01) *C07C 275/20* (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01) *C08F 220/36* (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 151/06* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *C09J 133/14* (2006.01)
C09J 151/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 273/18 (2013.01)
C07C 275/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0112327
(22) 출원일자 2022년09월05일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
EP21195869 2021년09월10일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
에보닉 오퍼레이션스 게엠베하
독일 45128 에쎈 렐링하우저 슈트라쎄 1-11
(72) 발명자
베슈트겐 세바슈티안
독일 65760 에슈보른 임 실바너 6아
쉬츠 토르벤
독일 64665 알스바흐-헨라인 알테 베르크슈트라쎄 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **스페이서 우레아 (메트)아크릴레이트**

(57) 요 약

본 발명은 신규의 우레아 (메트)아크릴레이트, 이들 우레아 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 바인더 조성물, 이들의 제조, 및 접착제 및 코팅 적용에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

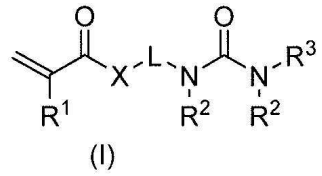
(52) CPC특허분류
C08F 2/22 (2013.01)
C08F 220/36 (2022.08)
C09D 133/14 (2013.01)
C09D 151/06 (2013.01)
C09D 5/002 (2013.01)
C09J 133/14 (2013.01)
C09J 151/06 (2013.01)
(72) 발명자
바이어 질피아
독일 64372 오버-람슈타트 로쓰되르퍼 슈트라쎄 10
글록 마르틴
독일 64289 다름슈타트 발트슈피랄레 8
고르도스 빌리암
독일 64283 다름슈타트 루이젠슈트라쎄 20

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I) 의 화합물:



(I)

[식 중:

R^1 은 -H 또는 -Me 이고;

R^2 는 H, 또는 C_1-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기이고;

R^3 은 -H, 또는 C_1-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기, 뿐만 아니라, 벤젠술포닐, 토실, p-클로로페닐, 아다만틸, 2,6-디메틸 페닐, 3,5-디메틸 페닐 및 2,6-디프로필 페닐이고;

R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 단,

R^2 = -H 이면, R^3 ≠ -H 이고,

R^2 = -Me 이면, R^3 ≠ -Me 이고;

X 는 -O- 또는 -NH- 이고;

L 은 임의로 탄소 사슬 내의 하나 이상의 탄소 원자가 하나 이상의 -O-, -NH- 또는 -S- 헤테로원자로 대체되는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기이다].

청구항 2

제 1 항에 있어서, R^2 및/또는 R^3 이 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 에틸 헥실, 시클로헥실 및 페닐에서 선택되는 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^2 가 수소인 화합물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 이 -Me 이고, R^2 가 -H 이며, X 가 -O- 이고, R^3 이 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 에틸 헥실, 시클로헥실 및 페닐에서 선택되며, L 이 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시에틸, 아미노에틸인 화합물.

청구항 5

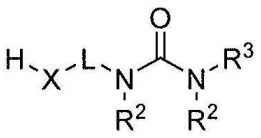
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, L 이 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 에톡시에틸에서 선택되는 화합물.

청구항 6

화학식 (I) 의 화합물 및 하나 이상의 중합 억제제를 포함하는 조성물.

청구항 7

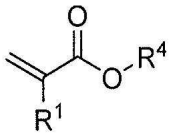
하기 화학식 (II)



(II)

(식 중, X, R^2, R^3, L 은 상기에서 정의한 바와 같다)

의 우레아 함유 알코올 또는 아민을 하기 화학식 (III)



(III),

(식 중, R^4 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이다)

의 알킬 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 (메트)아크릴레이트 종; 또는

(메트)아크릴로일 클로라이드, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 단량체 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체를 포함하는 바인더 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 중합체가 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 0.25 wt.% 내지 20 wt.% 로 포함하는 단량체 혼합물로 제조되는 바인더 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 중합체가 (메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트, 스티렌, 스티렌 유도체 및/또는 비닐 에스테르의 반복 단위 또는 이들로부터 유도되는 반복 단위를 추가로 포함하는 바인더 조성물.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 중합체가 유화 중합체인 바인더 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 유화 중합체가 코어-쉘 중합체인 바인더 조성물.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 유화 중합체의 입자 반경이 10 내지 500 nm 의 범위인 바인더 조성물.

청구항 14

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 유동 개선제, 안료, 염료, 증점제, 레올로지 개질제, 소포제,

계면활성제, 안정화제, 방부제, 살진균제, 살조제, 플래시 녹 억제제, 유착제, 분산제, 부식 억제제 및/또는 접착 촉진제로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함하는 바인더 조성물.

청구항 15

코팅 또는 접착제 물질로서, 바람직하게는 페인트, 바니시, 함침 조성물, 접착제 및/또는 프라이머에서의, 제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 바인더 조성물의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규의 우레아 (메트)아크릴레이트, 이들 우레아 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 바인더 조성물, 이들의 제조, 및 접착제 및 코팅 적용에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 많은 수의 중합성 관능기 중에서, (메트)아크릴레이트 부분은 임의로 변형될 수 있고, 추가로 관능화될 수 있으며, 유익한 안전성 프로파일을 나타낼 수 있고, 통상적으로 액체 또는 저융점 물질이기 때문에 특히 흥미롭다.

[0003] (메트)아크릴레이트 중에서, 우레아 부분을 보유하는 중합성 분자는, 중합성 단위가 궁극적으로 우레아 부분을 중합체성 물질에 혼입시킬 수 있기 때문에 특히 흥미롭다. 이로써, 이들 중합체성 물질은 극성, 친수성 및 수소-결합 특성을 갖추고 있으며, 이는 접착제, 코팅 및 의학/생물학 적용에서 활용될 수 있다.

[0004] 용어 "습식 접착" 은 습윤 또는 높은 습도 조건하에서 기판에 대한 접착 결합을 유지하는 페인트의 능력을 설명하기 위해 페인트 산업에서 사용된다. 유성 시스템은 습윤 또는 습도 조건하에서 접착 특성을 유지하는 것으로 알려져 있지만, 많은 수성 코팅 (즉, 라텍스) 이 습윤되었을 때 접착 특성을 상실하는 경향은 이러한 코팅의 유용성을 제한하였다. 라텍스 페인트의 습식 접착력 결핍은 또한 이러한 페인트로 칠해진 표면이 유기 용매-기반 페인트로 칠해진 표면보다 스크럽 내성이 낮아지게 한다.

[0005] 많은 유형의 표면에 대한 보호 및 장식 코팅으로서 수성 유화 중합체 시스템의 사용이 널리 보급되어, 가정 및 산업에서 이러한 시스템이 개인에 의해 사용되기 때문에, 이의 개선된 습식 접착에 대한 커다란 요구가 있다.
최근에, 당업계에서는 라텍스 페인트의 접착 특성 손실 문제를 인지하였으며, 습식 접착력을 향상시키기 위한 이러한 라텍스 시스템의 다양한 변형이 제안되고 있다. 라텍스 중합체에 대한 아민, 아미드 및 아세토아세테이트 관능기의 화학적 혼입은 라텍스 페인트의 습식 접착 특성을 향상시키는 것으로 보고되었다. 예를 들어, 다수의 시클릭 우레이도 화합물은 습식 접착 특성을 부여하는 것으로 알려져 있다.

[0006] 하나의 주요하고 산업적으로 가장 관련성이 높은 예는 시클릭 우레아 부분이 C2 단위를 통해 메타크릴레이트에 연결된 N-(2-메타크릴로일옥시에틸) 에틸렌 우레아 (MEEU) 이다. 이의 적용은 벌크, 현탁, 유화 및 용액 중합 및/또는 공중합 공정에서 발견되며, 플라스틱, 페인트, 가죽, 종이 및 섬유 산업에서 사용되는 물질을 생성한다. 많은 적용에 대해, 유화 중합체의 습식 접착 및 응집 특성 및 특정한 제품의 습식 스크럽 내성을 개선하는데 사용된다. 이의 화합물에서, 이것은 또한 부식 방지에 기여한다.

[0007] N-(2-메타크릴로일옥시에틸) 에틸렌 우레아의 약간의 변형은 N-(2-메타크릴아미도에틸) 에틸렌 우레아 (N-MEEU) 이며, 이는 단순히 에스테르 대신 메타크릴아미드이다. 이것은 또한 라텍스 페인트에 대한 습식 접착 단량체로서 사용되며, 산업, 유지 보수, 자동차 및 건축을 포함한 많은 응용 분야에서 금속, 유리, 콘크리트 및 기타 무기 기판에 대한 중합체 수지의 접착을 촉진한다. 이것은 광범위한 라텍스 시스템에서 습식 접착 효과 및 내용매성을 향상시킨다. 이것은 중합체 시스템에 높은 접착력, 향상된 기계적 특성 및 개선된 내약품성 및 내수성을 제공한다.

[0008] MEEU 또는 N-MEEU 는 수십 년 전에 개발되었지만, 두 단량체 모두 여전히 최신 상태이며, 현재 연구 활동 및 발명에서 중요한 역할을 한다. 코팅 및 접착제의 경우, 예를 들어 US 2020017725 (A1), EP 3643729 (A1), EP 2935485 (B1), US 10421872 B1 또는 US 2020392381 (A1) 을 참조할 수 있다.

[0009] 그러나, 두 분자 및 이들의 제조 방법은 커다란 결점을 가진다. 첫째, 출발 물질인 2-히드록시에틸 에틸렌 우레아 및 2-아미노에틸 에틸렌 우레아의 일반적인 합성 절차는 거의 수정이 불가능하며, 5-원 시클릭 우레아 (이미다졸리딘-2-온) 및 이미다졸리딘-2-온 부분의 하나의 질소 원자에서의 아미노/히드록시 에틸 치환기로 거의 제한된다. 그러므로, 우레아 함유 (메트)아크릴레이트의 범위는, 예를 들어 VISIOMER® MEEU (Evonik)

또는 SIPOMER® WAM II (Solvay) 로서 알려진 2 개의 상기에서 언급한 분자로 상당히 제한된다. 둘째, 두 제품은 통상적으로 수용액 또는 유기 용매 중의 용액 또는 반응성 희석제로서 수득되며 (및 상업적으로 배포됨), 이는 비-수성 매체 (예를 들어, 3D 인쇄) 및 용매 또는 반응성 희석제를 필요로 하지 않는 적용에서의 후속 공정을 방해한다. 셋째, N-(2-메타크릴아미도에틸) 에틸렌 우레아는 통상적으로 2-아미노에틸 에틸렌 우레아 및 활성화된 메타크릴산 유도체 (예를 들어, 메타크릴산 무수물, 메타크릴로일 클로라이드) 로부터 제조되어, 종종 바람직하지 않으며 거의 제거가 불가능한 부산물 (예를 들어, 메타크릴산, 염산) 의 형성을 유도하며, 이는 생성물로부터 힘들게 분리해야 한다. 결과적으로, 이들 결점의 해소는 가치 있는 도전이며, 무수 (물-비함유) 및 용이하게 정제 가능한 우레아 (메트)아크릴레이트를 향한 합성 경로가 여전히 필요하다.

[0010] 또한, 공지의 에틸렌 우레아 에틸 (메트)아크릴레이트 / (메트)아크릴아미드의 구조적 유도체가 특히 바람직하며, 이는 궁극적으로 예를 들어 개선된 (습식) 접착력 및 응집력, 개선된 부식 방지 특성 또는 개선된 스크럽 내성을 갖는 중합체성 물질을 생성할 수 있다. 이것은 우레아 (메트)아크릴레이트의 화학적 조정에 의해 달성될 수 있으며, 표적 변형에 따라 다양한 합성 경로를 생각할 수 있다.

발명의 내용

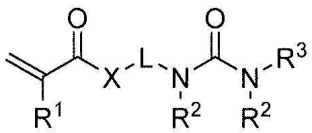
해결하려는 과제

[0011] 상기에 따르면, 본 발명의 목적은 코팅에 적용되는 (수성) 유화 중합체를 위한 신규의 (메트)아크릴레이트계 단량체를 제공하는 것이며, 이는 예를 들어 다양한 기판에 대한 향상된 접착력, 부식, 침식 및 백악질로부터의 실질적인 보호, 내오염성, 내열성 및 내수성 (특히 고온 내수성 및 내비등성) 이 우수하다. 본 발명의 또다른 목적은 접착제에 적용되는 중합체를 위한 신규의 (메트)아크릴레이트 단량체를 제공하는 것이며, 이는 부식 방지성, 내오염성을 개선하고, 다양한 유형의 물질에 대해 바람직한 접착성을 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0012] 결과적으로, 본 발명자들은 MEEU 에 대한 다양한 덜 극성인 대안적인 분자가 접근 가능하며, 우레아 관능화된 (메트)아크릴레이트 또는 -아미드의 합성에 대한 한가지 가능하지만 거의 수행되지 않는 대안이 우레아 함유 (장쇄) 알코올 또는 아민의 합성, 이어서 직접 에스테르화, 트랜스에스테르화, 에스테르 아미노분해 또는 아민과 (메트)아크릴산의 축합을 통한 후속 (메트)아크릴화에 있다는 것을 예기치 않게 발견하였다.

[0013] 이러한 분자, 즉, 단량체 화합물은 하기 화학식 (I) 로 표시될 수 있다:



(I)

[0014]

[0015] [식 중:

[0016] R^1 은 -H 또는 -Me 이고;

[0017] R^2 는 H, 또는 C_1-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기이고;

[0018] R^3 은 -H, 또는 C_1-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기, 뿐만 아니라, 벤젠술포닐, 토실, p-클로로페닐, 아다만틸, 2,6-디메틸 페닐, 3,5-디메틸 페닐 및 2,6-디프로필 페닐이고;

[0019] R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 단,

[0020] R^2 = -H 이면, R^3 ≠ -H 이고,

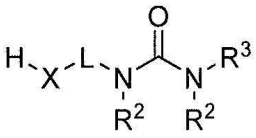
[0021] R^2 = -Me 이면, R^3 ≠ -Me 이고;

[0022] X 는 -O- 또는 -NH- 이고;

[0023] L 은 임의로 탄소 사슬 내의 하나 이상의 탄소 원자가 하나 이상의 -O-, -NH- 또는 -S- 헤테로원자로 대체되는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기이다].

[0024] 이들 특정한 화합물 외에도, 본 발명은 화학식 (I) 의 화합물 및 하나 이상의 중합 억제제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0025] 또한, 본 발명은 하기 화학식 (II)

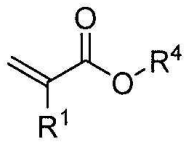


(II)

[0026]

[0027] (식 중, X, R^2, R^3, L 은 상기에서 정의한 바와 같다)

[0028] 의 우레아 함유 알코올 또는 아민을 하기 화학식 (III)



(III),

[0029]

[0030] (식 중, R^4 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이다)

[0031] 의 알킬 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 (메트)아크릴레이트 종; 또는

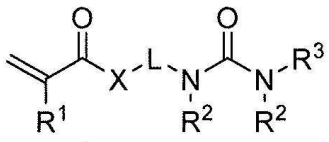
[0032] (메트)아크릴로일 클로라이드, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 단량체 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0033] 본 발명은 또한 상기에서 기술한 바와 같은 화합물로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체를 포함하는 바인더 조성물에 관한 것이다. 상기 바인더 조성물은 코팅 또는 접착제 물질로서, 바람직하게는 페인트, 바니시, 함침 조성물, 접착제 및/또는 프라이머에서 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 상기에서 나타낸 바와 같이, 본 발명자들은 코팅에 적용되는 (수성) 유화 중합체가 현재 사용되고 있는 MEEU 와 같은 우레아 (메트)아크릴레이트를 새롭고 덜 극성인 화학식 (I) 의 단량체로 대체함으로써 개선될 수 있다는 것을 발견하였다. 이로써, 다양한 기판에 대한 접착력이 향상될 수 있으며, 부식으로부터 실질적인 보호가 달성될 수 있다.

[0035] 이에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 (I) 의 중합성 단량체 화합물에 관한 것이다:



(I)

[0036]

[0037] [식 중:

[0038] R^1 은 -H 또는 -Me 이고;

[0039] R^2 는 H, 또는 C_1-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기이고;

[0040] R^3 은 -H, 또는 C_1-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기, 뿐만 아니라, 벤젠술포닐, 토실, p-클로로페닐, 아다만틸, 2,6-디메틸 페닐, 3,5-디메틸 페닐 및 2,6-디프로필 페닐이고;

[0041] R^2 및 R^3 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 단,

[0042] R^2 = -H 이면, R^3 ≠ -H 이고,

[0043] R^2 = -Me 이면, R^3 ≠ -Me 이고;

[0044] X 는 -O- 또는 -NH- 이고;

[0045] L 은 임의로 탄소 사슬 내의 하나 이상의 탄소 원자가 하나 이상의 -O-, -NH- 또는 -S- 헤테로원자로 대체되는 C_4-C_{20} 선형, 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 아릴기이다].

[0046] 본 발명의 맥락에서, 용어 (메트)아크릴레이트는 아크릴레이트 (즉, 아크릴산의 에스테르) 및 메타크릴레이트 (즉, 메타크릴산의 에스테르), 뿐만 아니라, 메타크릴산과 아크릴산의 혼합물, 및 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 혼합물을 포함한다.

[0047] 본원에서 사용되는 바와 같은, 용어 "아릴" 은 치환된 아릴기, 및 특히 알킬아릴기, 예컨대 Ph-CH_2-CH_2- 를 포함한다. 탄소 사슬에서의 탄소 원자가 O 헤테로원자로 대체된 선형 알킬기에 대한 예는 -CH_2CH_2-O-CH_2CH_2- 이며; 탄소 사슬에서의 탄소 원자가 N 헤테로원자로 대체된 선형 알킬기에 대한 예는 -CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2- 이다.

[0048] 관능성 단위가 중합성 단위와 떨어져 있으며, 이로써 단량체의 극성을 낮추고, 궁극적으로는 분산액 및 라텍스에서 상이한 물질 특성을 가능하게 하는 우레아 모노(메트)아크릴레이트 (가교 디-, 트리- 또는 테트라(메트)아크릴레이트와 대조적으로) 가 특히 적합하다.

[0049] R^2 는 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 에틸 헥실, 시클로헥실 및 페닐에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, R^2 는 수소이다.

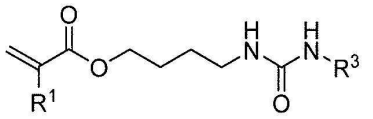
[0050] R^3 은 수소, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 에틸헥실, 시클로헥실 및 페닐에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, R^3 은 에틸, 프로필, 부틸, 페닐 또는 시클로헥실이다.

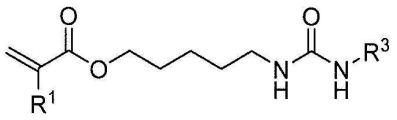
[0051] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, R^2 는 수소이고, R^3 은 시클로헥실, 페닐, 부틸 및 에틸에서 선택된다.

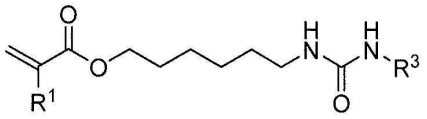
[0052] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, R^1 은 -Me 이고, R^2 는 -H 이며, X 는 -O- 이고, R^3 은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 에틸헥실, 시클로헥실 및 페닐에서 선택되며, L 은 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시에틸, 아미노에틸이다. 유리하게는, R^1 은 -Me 이고, R^2 는 -H 이며, X 는 -O- 이고, R^3 은 페닐, 시클로헥실 및 부틸에서 선택되며, L 은 부틸, 헥실 및 에톡시에틸에서 선택된다.

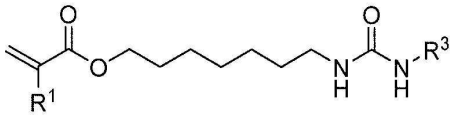
[0053] L 은 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 에톡시에틸에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 부틸, 헥실 또는 에톡시에틸이다.

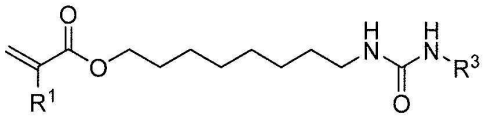
[0054] 관능성 단위가 중합성 단위 (≥ C_4) 와 떨어져 있으며, 링커 L = C_4-C_8; R^1 = H, Me; R^2 = H 를 갖는 적합한 비-시클릭 알킬 우레아 (메트)아크릴레이트는, 예를 들어 다음과 같다:





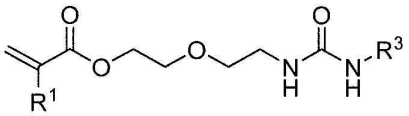


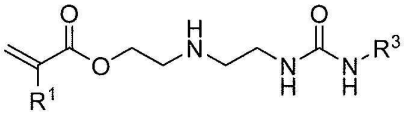




[0055]

[0056] 관능성 단위가 중합성 단위 (≥ C_4) 와 떨어져 있으며, 예를 들어 하나의 탄소 원자가 O, NH 와 같은 헤테로원자로 치환되고, 링커 L = C_5 (C_4 + 헤테로원자); R^1 = H, Me; R^2 = H 를 갖는 적합한 비-시클릭 알킬 우레아 (메트)아크릴레이트는, 예를 들어 다음과 같다:

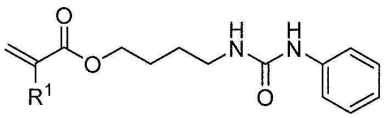


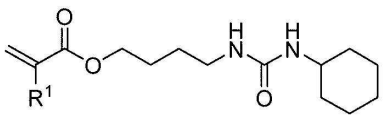


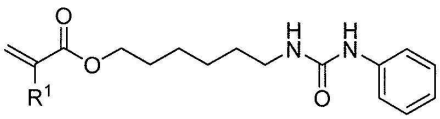
[0057]

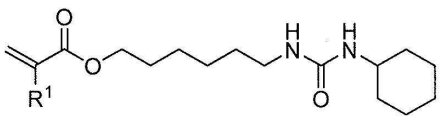
[0058] 상기 화학식에서, R^3 잔기는 합성에서 적용된 각각의 모노이소시아네이트 출발 물질로부터 유래한다. 합성에 대한 상세한 내용은 하기에 설명되어 있다.

[0059] 관능성 단위가 중합성 단위 (≥ C_4) 와 떨어져 있으며, 링커 L = C_4 및 C_6; R^1 = H, Me; R^2 = H 를 갖는 적합한 비-시클릭 알킬 및 아릴 우레아 (메트)아크릴레이트는, 예를 들어 다음과 같다:









[0060]

[0061] 상기에서 개시된 화합물 외에도, 본 발명은 또한 화학식 (I) 의 화합물 및 하나 이상의 중합 억제제를 포함하는 조성물을 제공한다.

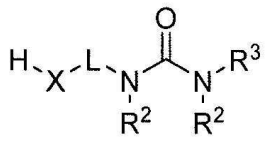
[0062] 본 발명의 맥락 내에서, 용어 "(중합) 억제제" 및 "안정화제" 는 동의어로 사용된다.

[0063] 상기 하나 이상의 중합 억제제는 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 에테르, 예컨대 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 디-tert-부틸카테콜, 페노티아진, N,N'-(디페닐)-p-페닐렌디아민, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-

1-옥실, p-페닐렌디아민, 메틸렌 블루 또는 입체 장애 페놀로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이들은 당업계에 충분히 공지되어 있다. 보다 상세한 내용에 대해서는, 통상적인 전문 문헌, 특히 [Krohnke, C., Schacker, O. and Zah, M. (2015). Antioxidants. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.)] 을 참조한다. 바람직하게는, 중합 억제제는 하이드로키논 모노메틸 에테르, 2,4-4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (예컨대, IRGANOX 1076) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 및 이들의 혼합물에서 선택된다.

[0064] 화학식 (I) 의 중합성 단량체 화합물의 합성을 위해, 우레아 함유 (장쇄) 알코올 또는 아민은 출발 물질로서 사용될 수 있다. 후속적으로, 상기 출발 물질은 직접 에스테르화 또는 트랜스에스테르화 또는 에스테르 아미노분해 또는 아민과 (메트)아크릴산의 축합을 통해 (메트)아크릴레이트화될 수 있다.

[0065] 따라서, 본 발명은 또한 하기 화학식 (II)

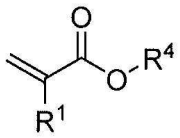


(II)

[0066]

[0067] (식 중, X, R^2, R^3, L 은 상기에서 정의한 바와 같다)

[0068] 의 우레아 함유 알코올 또는 아민을 하기 화학식 (III)



(III),

[0069]

[0070] (식 중, R^4 는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이다)

[0071] 의 알킬 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 (메트)아크릴레이트 종; 또는

[0072] (메트)아크릴로일 클로라이드, (메트)아크릴산 또는 (메트)아크릴산 무수물과 반응시키는, 화학식 (I) 의 단량체 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0073] 유리하게는, 화학식 (III) 의 알킬 (메트)아크릴레이트는 메틸 메타크릴레이트 (R^1 = Me 및 R^4 = Me) 이다.

[0074] 우레아 함유 알코올 및 아민은, 예를 들어 아미노알코올 또는 디아민과 이소시아네이트, 예를 들어 벤젠술포닐 이소시아네이트, 토실 이소시아네이트, 메틸 이소시아네이트, 에틸 이소시아네이트, 프로필 이소시아네이트, i-프로필 이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트, p-클로로페닐 이소시아네이트, 부틸 이소시아네이트, 헥실 이소시아네이트, t-부틸 이소시아네이트, 시클로헥실 이소시아네이트, 옥틸 이소시아네이트, 2-에틸헥실 이소시아네이트, 도데실 이소시아네이트, 아다만틸 이소시아네이트, 2,6-디메틸페닐 이소시아네이트, 3,5-디메틸페닐 이소시아네이트 및 2,6-디프로필페닐 이소시아네이트와 같은 C_1-C_{30} 모노이소시아네이트 화합물의 반응에 의해 수득될 수 있다.

[0075] 상기에서 기술한 바와 같은 방법은 이소시아네이토에틸 (메트)아크릴레이트와 같은 관능화된 (메트)아크릴레이트 전구체의 사용을 필요 없게 만든다.

[0076] 또한, 이와 같이 수득된 화학식 (I) 의 공정 생성물은 특히 분산 중합물의 제조에서 공단량체로서 사용하기 위해 직접, 즉, 비용이 많이 들고 질적으로 부담스러운 제거 단계 없이 - 예를 들어 아크릴 또는 메타크릴 에스테르 중의 용액으로서 - 사용될 수 있다. 상기 방법을 사용하여, 화학식 (I) 의 화합물은 또한 본 방법에 따라서, 예를 들어 용액으로부터의 증발 또는 용매로부터의 결정화에 의해 순수한 액체 또는 고체로서 제조될 수 있다.

[0077] **출발 물질 (II) 와 화학식 (III) 의 알킬 (메트)아크릴레이트의 반응 (트랜스에스테르화)**

[0078] 상기 식에 따르면, 동몰량의 반응 파트너 (II) 및 (III) 은 반응하여 원하는 최종 생성물을 형성한다. 그러나, 실제로는, 반응 동안에 출발 에스테르 (III) 을 항상 과량으로 유지하는 것이 실용적인 것으로 입증되었다. 이들은 (II) 1 mole 당 1 내지 50 mole, 바람직하게는 2 내지 10 mole, 특히 3 내지 20 mole 의 양으로 사용된다.

[0079] 상기에서 설명한 바와 같은 트랜스에스테르화는 바람직하게는 하나 이상의 촉매의 존재하에서 수행된다.

[0080] 적합한 촉매의 예는 지르코늄 아세틸아세토네이트 및 추가로 지르코늄 또는 칼슘의 1,3-디케토네이트이다. 이들 촉매는, 예를 들어 DE 28 05 702 A1 에 개시되어 있다.

[0081] 적합한 트랜스에스테르화 촉매의 추가의 예는 알칼리 금속 시아네이트 또는 알칼리 금속 티오시아네이트와 알칼리 금속 할라이드 (예컨대, LiCl) 의 혼합물; 아연 화합물; 알칼리 토금속 산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물 (예컨대, CaO, $Ca(OH)_2$, MgO, $Mg(OH)_2$, 또는 상기 화합물의 혼합물); 알칼리 금속 수산화물; 알칼리 금속 알콕시드와 염화 리튬 및/또는 수산화 리튬의 혼합물; 디알킬주석 산화물 (예컨대, 디옥틸 주석 산화물 (DOTO)), 디부틸주석 디라우레이트, 알칼리 금속 탄산염; 4차 암모늄 염과 함께 알칼리 금속 탄산염 (예컨대, 테트라부틸암모늄 히드록사이드 또는 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드); 디오르가닐주석 산화물 및 오르가닐 할로겐화물의 혼합 촉매; 산성 이온 교환제; 포스포몰리브데늄 헤테로폴리산; 티타늄 이소프로폭시드와 같은 티타늄 알코올레이트; 금속 티타늄, 지르코늄, 철 또는 아연과 1,3-디카르보닐 화합물의 킬레이트 화합물; 납 화합물 (예컨대, 산화 납, 수산화 납, 납 알콕시드, 탄산 납 또는 카르복실산의 납 염), 제 1 주족의 금속의 아미드 (예컨대, 리튬 아미드); 또는 상기에서 언급한 촉매의 혼합물이다.

[0082] 또한, 산 또는 염기는 간행물 DE 34 23 443 및 EP-A-0 534 666 에 제시된 예시적인 반응 조건으로, 트랜스에스테르화를 촉진하는데 사용될 수 있다.

[0083] 본 발명에 따른 트랜스에스테르화 공정에 특히 바람직한 촉매는 티타늄 이소프로폭시드와 같은 테트라알킬 티타네이트, 뿐만 아니라, 산화 칼슘 및 수산화 칼슘과 같은 알칼리 토금속 산화물 및 수산화물이며, 이는 수산화 리튬 또는 염화 리튬과 같은 알칼리 금속 염과 조합될 수 있다.

[0084] 반응은 표준 압력, 더 높은 압력하에서, 또는 부분 진공하에서 일어날 수 있다. 이것은 불연속적으로 또는 연속적으로 일어날 수 있다. 출발 물질은 함께 가열하여 비등시키고, 분리되는 알코올 R^4OH 는 에스테르에 의해 공비 혼합물의 형태로 연속적으로 증류 제거한다. 반응 온도, 촉매 및 촉매의 양에 따라, 반응 시간은 대략 2 내지 15 시간의 범위이다. 또한, 불활성 용매, 예를 들어 톨루엔 또는 시클로헥산의 존재하에서 반응을 수행하는 것이 가능하지만, 이것은 통상적으로 반드시 필요한 것은 아니다.

[0085] 반응의 완료 후, 과량의 단량체 에스테르 (III) 은 증류 제거에 의해 완전히 또는 부분적으로 제거될 수 있다. 분산된 촉매는 통상적으로 여과에 의해 제거되며, 이것은 대부분 과량으로 존재하는 단량체 에스테르 (III) 을 증류 제거하기 전에 실시하는 것이 유리하다. 그러나, 이것은 또한 과량의 단량체 에스테르 (III) 의 부분적인 또는 완전한 제거 후에만 제거될 수 있다. 촉매는 여과된 형태로 회수되는 경우, 필요에 따라 건조시킨 후에 다른 알코올분해 배치에서 사용될 수 있다.

[0086] 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르와 화학식 (II) 의 알코올 또는 아민의 반응 (알코올분해, 에스테르 아미노분해) 은 30 내지 180 ℃, 특히 50 내지 130 ℃ 의 온도에서 수행된다.

[0087] 하나 이상의 촉매는 사용된 알킬 (메트)아크릴레이트에 대해 사용되는 0.01 내지 5 wt.% 의 양으로 사용될 수 있다.

[0088] **출발 물질 (II) 와 활성화된 (메트)아크릴산 유도체의 반응**

[0089] 본 발명에서 사용되는 활성화된 (메트)아크릴산 유도체는 (메트)아크릴로일 클로라이드 또는 (메트)아크릴산 무수물일 수 있다.

[0090] 반응에서 사용되는 활성화된 (메트)아크릴산 유도체는 화학식 (II) 의 알코올 또는 아민의 양에 대해서 0.9 eq. 내지 2.0 eq, 바람직하게는 1.0 eq. 내지 1.8 eq. 및 가장 바람직하게는 1.2 eq. 내지 1.6 eq. 의 양으로 존재할 수 있다.

[0091] 화학식 (II) 의 알코올 또는 아민과 활성화된 (메트)아크릴산 유도체의 반응은 용매-비함유 조건하에서, 바람직

하게는 하나 이상의 촉매 및/또는 하나 이상의 안정화제 (중합 억제제) 의 존재하에서 수행될 수 있다. (메트)아크릴로일 클로라이드가 사용되는 경우, 트리에틸아민과 같은 염기가 전형적으로 화학량론적 양으로 첨가될 수 있다.

[0092] 활성화된 (메트)아크릴산 유도체와의 반응을 위한 촉매는 유리하게는 알칼리 금속 염 (예컨대, 수산화물, 할로겐화물, 트리플레이트, 퍼클로레이트), 알칼리 토금속 염 (예컨대, 수산화물, 할로겐화물, 트리플레이트, 퍼클로레이트), 아연 염 (예컨대, 수산화물, 할로겐화물, 트리플레이트, 퍼클로레이트), 희토류 금속 염 (예컨대, 할로겐화물, 트리플레이트, 퍼클로레이트), 리튬 알콕시드, 황산, 트리플산, 리튬 또는 나트륨 메타크릴레이트, 아미노-치환된 피리딘, 예컨대 4-(디메틸아미노)피리딘, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0093] 상기에서 언급한 금속 염은 무수 형태 또는 수화된 형태로 사용될 수 있다. 촉매의 바람직한 양은 리튬 알콕시드, 수산화 나트륨 또는 염화 마그네슘의 경우 0.1 내지 10 mol%, 특히 1 내지 5 mol% (알코올에 대해서); 나트륨 메타크릴레이트의 경우 0.1 내지 2 wt%, 특히 0.5 wt%; 황산의 경우 0.1 내지 1 wt%, 특히 0.3 내지 0.4 wt% (전체 반응 질량에 대해서) 이다.

[0094] 바람직한 리튬 알콕시드 촉매는 LiOMe, LiOEt, LiOPr, LiOiPr, LiOBu 및 LiOiBu 이다. 황산은 농축된 형태 또는 희석된 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이것은 반응 질량에 대해서 0.01 wt% 내지 1.0 wt% 의 양으로 적용된다. 또한, Amberlyst 와 같은 이온 교환 수지가 촉매 작용에 사용될 수 있다.

[0095] 본 발명에 따른 방법에 대한 바람직한 촉매는 리튬 메톡시드, 수산화 리튬 또는 염화 마그네슘 또는 수산화 나트륨 또는 나트륨 (메트)아크릴레이트 또는 황산, 또는 이들의 혼합물이다.

[0096] 바람직하게는, 활성화된 (메트)아크릴산 유도체는 상기에서 기술한 억제제로 안정화된, 상업적으로 입수 가능한 안정화된 종 (예를 들어, VISIOMER® MAAH) 으로서 사용된다.

[0097] 바람직하게는, 활성화된 (메트)아크릴산 유도체는 2000 ppm +/- 200 ppm 의 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀 또는 1000 ppm +/- 200 ppm 의 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀을 가지며, 따라서 반응 혼합물 및 또한 최종 생성물에 이미 하나의 안정화제가 도입된, 상업적으로 입수 가능한 안정화된 종 (예를 들어, VISIOMER® MAAH) 으로서 사용된다.

[0098] 화학식 (II) 의 알코올 또는 아민과 활성화된 (메트)아크릴산 유도체의 반응은 0 내지 130 ℃ 의 온도, 바람직하게는 80 내지 100 ℃ 의 온도, 및 가장 바람직하게는 85 내지 95 ℃ 의 온도에서 수행될 수 있다. 통상적으로, 반응은 완전한 전환까지 3 시간 내지 5 시간이 소요되지만, 또한 1 시간 내지 24 시간일 수 있다.

[0099] 미정제 반응 혼합물은 화학식 (I) 의 (메트)아크릴레이트의 후속 후처리 전에 메탄올과 접촉할 수 있다. 이러한 중간 단계가 수행되는 경우, 메탄올은 바람직하게는 60 내지 80 ℃ 의 온도에서 첨가된다. 첨가되는 메탄올의 양은 계산될 수 있으며, 반응의 종료시에 반응 혼합물에 존재하는 잔류 (메트)아크릴산 무수물에 대해서 1 내지 5 당량이다.

[0100] **출발 물질 (II) 와 (메트)아크릴산의 반응 (에스테르화)**

[0101] 본 발명에 따르면, 화학식 (II) 의 우레아-함유 알코올 또는 아민은 (메트)아크릴산과 반응하여 상응하는 에스테르를 형성할 수 있다.

[0102] 이러한 구현예는 소량의 (메트)아크릴산 에스테르의 제조에 특히 바람직하다. 이러한 구현예에 따르면, 처리되어야 하는 저비점 알코올은 반응에서 수득되지 않는다. 그러므로, 이러한 구성은 특히 더 작은 시스템에서 달성할 수 있는 비용 이점을 유도한다. 상기에서 설명한 더 간단한 취급의 이점과 함께, (메트)아크릴산을 출발 물질로서 사용하여 시너지 효과를 획득할 수 있다.

[0103] (메트)아크릴산이 하나 이상의 알코올 또는 아민과 반응하는 특히 바람직한 에스테르화는 바람직하게는 산, 특히 황산 또는 트리플산에 의해 촉매화된다.

[0104] 사용되는 촉매의 양은 넓은 범위 내에 있을 수 있다.

[0105] 본 발명에 따른 에스테르화의 특히 편리한 변형에 있어서, 예를 들어 알코올 또는 아민 (II), (메트)아크릴산 및 촉매와 같은 모든 성분을 혼합하고, 이어서 이 반응 혼합물을 가열하여 비등시킨다. (메트)아크릴산이 알코올 또는 아민과 반응하는 경우, 방출되는 물은 바람직하게는 반응 혼합물로부터 분리 제거된다.

[0106] 반응 시간은 특히, 예를 들어 압력 및 온도와 같은 선택되는 매개변수에 따라 달라진다. 그러나, 이들은 일반적으로 1 내지 24 시간, 바람직하게는 3 내지 20 시간, 및 매우 특히 바람직하게는 4 내지 16 시간의 범위이다. 연속 공정의 경우, 체류 시간은 일반적으로 0.5 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 12 시간, 및 매우 특히 바람직하게는 2 내지 4 시간의 범위이다.

[0107] 바람직한 에스테르화는 7 미만, 바람직하게는 5 미만의 pH 에서 일어난다. pH 를 결정하기 위해서, 반응 혼합물의 일부를 과량의 물 (예를 들어, 중량 기준으로 10 배의 양) 에 첨가할 수 있다. 이어서, 수성 상의 pH 는 통상적인 방식으로 25 ℃ 에서 결정된다.

[0108] **억제제 개념**

[0109] (메트)아크릴레이트의 바람직하지 않은 중합을 방지하기 위해서, 중합 억제제 (안정화제) 는 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있다. 적합한 억제제는 상기에서 기술한 바와 같다.

[0110] 바람직하게는, 반응의 개시시에 안정화제의 양은 완전한 전환에서 이론적으로 예상되는 생성물의 양에 대해서 0 내지 5000 ppm, 바람직하게는 100 내지 3000 ppm 으로 조정된다.

[0111] 바람직하게는, 중합 억제제는 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (예컨대, IRGANOX 1076) 및 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 및 이들의 혼합물에서 선택된다. 이들 억제제는 생성물인 화학식 (I) 의 (메트)아크릴레이트와 공침되거나 또는 생성물에 잔류하며, 이는 최종 생성물에서 자발적인 중합이 회피될 수 있다는 것을 의미한다.

[0112] 추가의 억제제가 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 반응의 개시시에 추가로 첨가되는 안정화제의 양이 완전한 전환에서 이론적으로 예상되는 생성물의 양에 대해서 0 내지 1000 ppm 으로 조정되고, 가장 바람직하게는 반응의 개시시에 추가로 첨가되는 안정화제의 양이 완전한 전환에서 이론적으로 예상되는 생성물의 양에 대해서 100 내지 1000 ppm 으로 조정된다.

[0113] **추가의 공정 매개변수**

[0114] 반응은 바람직하게는 교반하에서 수행될 수 있으며, 교반 속도는 특히 바람직하게는 50 내지 2000 rpm 의 범위, 매우 특히 바람직하게는 100 내지 500 rpm 의 범위이다.

[0115] 반응은 연속적으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 연속적인 트랜스에스테르화 또는 에스테르화는 바람직하게는 여러 반응기가 있는 플랜트에서 수행될 수 있으며, 이로써 특히 반응 온도가 변화하고, 저비점 (메트)아크릴산 에스테르로부터 방출되거나 또는 (메트)아크릴산으로부터 방출되는 알코올 또는 물이 반응 시스템으로부터 분리될 수 있다.

[0116] 특히 흥미로운 것은, 반응 혼합물의 일부가 초기에 충전되는 반-배치 공정이다. 추가의 단계에서 또는 연속적으로, 반응의 시작 후에, 저비점 (메트)아크릴산 에스테르 또는 (메트)아크릴산이 반응 혼합물에 첨가될 수 있다.

[0117] 반응은 바람직하게는 산소를 최대 20 중량%, 바람직하게는 최대 10 중량%, 특히 바람직하게는 최대 3 중량% 로 함유하는 분위기 하에서 수행된다. 이러한 방식으로, 구현하는 동안에 복잡한 보안 조치를 피할 수 있으므로, 많은 비용 이점을 달성할 수 있다.

[0118] 본 발명의 단량체는 보다 구체적으로는, 예를 들어 바인더 조성물에서 적용될 수 있는 중합체를 제조하거나 개질하는데 사용될 수 있다. 중합은 임의의 공지의 방식으로 일어날 수 있다.

[0119] 이러한 방식은 보다 구체적으로는 자유 라디칼, 양이온성 또는 음이온성 부가 중합을 포함하며, 또한 예를 들어, ATRP (원자 이동 라디칼 중합), NMP 공정 (니트록시드 매개 중합) 또는 RAFT (가역적 부가 단편화 사슬 이동) 와 같은, 이들 부가 중합 공정의 변형을 사용하는 것이 가능하다.

[0120] 이에 따르면, 본 발명은 상기에서 기술한 바와 같은 화학식 (I) 의 단량체 화합물 중 어느 하나에 따른 화합물로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 하나 이상의 중합체를 포함하는 바인더 조성물을 제공한다.

[0121] 상기에서 기술한 바와 같이, 본 발명의 단량체는 자유 라디칼 부가 중합에 의해 반응할 수 있다. 따라서, 용어 "단위" 는 2 개의 공유 결합이 구성되는 이중 결합의 반응으로부터 발생한다. 통상적으로, 중합체에 2 개 이상의 이들 단위가 있는 경우, 이들 단위는 반복 단위라고도 한다.

[0122] 바인더 조성물에 포함되는 중합체는 유리하게는 상기에서 기술한 바와 같은 화학식 (I) 의 단량체 화합물 중 어느 하나에 따른 화합물을 0.25 내지 20 wt.%, 바람직하게는 0.5 내지 10 wt.%, 및 매우 바람직하게는 1 내지 5 wt.% 로 포함하는 단량체 혼합물로 제조된다. 상기 중합체는 (메트)아크릴산, (메트)아크릴레이트, 스티렌, 스티렌 유도체 및/또는 비닐 에스테르의 반복 단위 또는 이들로부터 유도되는 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다. 용어 (메트)아크릴레이트는 선형 또는 분지형 또는 시클릭 알킬 (메트)아크릴레이트 (하나 이상의 C 원자가 N, O, S 와 같은 헤테로원자로 치환된 것을 포함), 아릴 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0123] 중합체는 바람직하게는 단량체 혼합물의 총 중량에 대해서 80 중량% 이상의 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 단량체, 매우 특히 바람직하게는 독점적으로 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 단량체로 제조된다.

[0124] 일관능성 메타크릴레이트 및 아크릴레이트 단량체의 예는, 비제한적으로, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페닐 (메트)아크릴레이트, 페닐에틸 (메트)아크릴레이트, 3,3,5-트리메틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트이다. 물 중의 유기 화합물의 용해도 결정 방법은 당업자에게 충분히 공지되어 있다.

[0125] 상기 중합체는 자가-가교 수지에서 신규의 단량체 (I) 과 조합하여 사용하기 위한 적합한 가교-관능성 공단량체의 반복 단위를 추가로 포함할 수 있다. 이들 가교-관능성 공단량체는 아민, 히드라진 또는 옥심-차단된 이소시아네이트와 같은 가교-유도 시약과 반응할 수 있는 관능성 카르보닐 측쇄, 정확히는 케토-그룹 (케톤, 알데히드) 을 보유한다. 전형적으로는, 예를 들어 아민, 디아민, 트리아민, 히드록실아민, 옥심, 옥심 에테르, 옥시아민, 디히드라진, 디히드라지드, 트리히드라지드 또는 폴리히드라지드가 여기에서 사용된다. 다른 적합한 가교제는, 예를 들어 WO 2006/086322 에 기재되어 있다. 디아세톤아크릴아미드 (DAAM) 또는 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (AAEMA) 는 가교-관능성 공단량체로서 가장 통상적으로 사용된다. 또한, 이러한 공단량체는, 예를 들어 EP 2246403 또는 DE 4237030 또는 DE 102012211908 A1 에 기재되어 있다.

[0126] 스티렌 유도체는, 예를 들어 α-메틸스티렌, 클로로스티렌 또는 p-메틸스티렌이다. 비닐 에스테르의 예는 비닐 아세테이트, 및 비닐 베르사테이트와 같은 비교적 장쇄 유도체이다.

[0127] (메트)아크릴산은 중합체 분산을 안정화시키기 위해, 중합체의 총 중량에 대해서 유리하게는 5 wt.% 미만의 양, 바람직하게는 3 wt.% 미만의 양으로 사용된다.

[0128] 상기에서 언급한 단량체 혼합물은, 예를 들어 용액 중합, 벌크 중합 또는 유화 중합에 의해, 바람직하게는 자유라디칼 유화 중합에 의해 반응할 수 있다.

[0129] 유화 중합 방법은 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition] 을 포함하는 참고 문헌에 기재되어 있다. 이러한 중합을 위해, 물 뿐만 아니라, 에멀젼을 안정화시키기 위한 통상적인 첨가제, 보다 구체적으로 유화제 및 보호 콜로이드를 포함할 수 있는 수성 상이 제조된다.

[0130] 이러한 수성 상은 이후에 단량체와 혼합되며, 중합은 수성 상에서 일어난다. 중합체 분산액을 제조할 때, 단량체 혼합물은 배치식으로 또는 일정 시간 간격에 걸쳐 연속적으로 첨가될 수 있다.

[0131] 상기에 따르면, 바인더 조성물에 적용되는 하나 이상의 중합체는 유화 중합체, 바람직하게는 코어-쉘 중합체일 수 있다.

[0132] 유화 중합은, 예를 들어 미니유화 중합 또는 마이크로유화 중합으로서 수행될 수 있다. 미니유화 중합은 통상적으로 공안정화제 또는 팽윤제의 사용을 특징으로 하며, 종종 장쇄 알칸 또는 알칸올이 사용된다. 미니유화의 경우, 액적 크기는 바람직하게는 0.05 내지 20 ㎛ 의 범위에 위치한다. 마이크로유화의 경우, 액적 크기는 바람직하게는 1 ㎛ 미만의 범위에 위치하여, 50 nm 미만의 크기를 갖는 입자가 수득될 수 있다. 마이크로유화의 경우, 종종 추가의 계면활성제가 사용되며, 그 예는 헥산올 또는 유사한 화합물이다.

[0133] 수성 상에서 단량체-함유 상의 분산은 공지의 작용제를 사용하여 일어날 수 있다. 이들은 보다 구체적으로는 기계적 방법 및 또한 초음파의 적용을 포함한다.

[0134] 코어-쉘 중합체를 제조할 때, 단량체 혼합물의 조성을 단계적으로 변경하는 것이 가능하며, 중합은 바람직하게는 조성을 변경하기 전에, 각 경우에 사용되는 단량체 혼합물의 총 중량에 대해서 80 중량% 이상, 보다 바람직

하게는 95 중량% 이상의 전환율로 일어난다.

[0135] 각 단계에서 중합 반응의 진행은 공지의 방식으로, 예를 들어 중량 측정 또는 기체 크로마토그래피에 의해 모니터링할 수 있다. 코어를 제조하기 위한 단량체 조성물은 바람직하게는 50 내지 100 중량% 의 (메트)아크릴레이트를 포함하며, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0136] 유화 중합은 바람직하게는 0 내지 120 ℃ 범위, 보다 바람직하게는 30 내지 100 ℃ 범위의 온도에서 수행된다. 이러한 맥락에서, 60 ℃ 초과 내지 90 ℃ 미만의 범위, 유리하게는 70 ℃ 초과 내지 85 ℃ 미만의 범위, 및 바람직하게는 75 ℃ 초과 내지 85 ℃ 미만의 범위의 중합 온도가 특히 유리한 것으로 나타났다.

[0137] 중합은 유화 중합에 통상적인 개시제로 개시된다. 적합한 유기 개시제는, 예를 들어 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 또는 쿠멘 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드이다. 적합한 무기 개시제는 과산화수소 및 또한 퍼옥소디황산의 알칼리 금속 염 및 암모늄 염, 보다 구체적으로는 암모늄, 나트륨 및 칼륨 퍼옥소디술페이트이다. 적합한 산화환원 개시제 시스템은, 예를 들어 3차 아민과 퍼옥사이드 또는 나트륨 디술파이트, 및 퍼옥소디황산의 알칼리 금속 염 및 암모늄 염, 보다 구체적으로는 나트륨 및 칼륨 퍼옥소디술페이트의 조합이다. 본 발명의 맥락에서, 유기 및/또는 무기 개시제를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0138] 상기에서 언급한 개시제는 개별적으로 그리고 혼합물로 사용될 수 있다. 이들은 바람직하게는 각 단계의 단량체 혼합물의 총 중량에 대해서 0.05 내지 3.0 중량% 의 양으로 사용된다. 또한, 바람직하게는 중합 과정 동안에 및 또한 상이한 중합 온도에서 자유 라디칼의 흐름을 일정하게 유지하기 위해서, 상이한 반감기를 갖는 상이한 중합 개시제의 혼합물로 중합을 수행하는 것이 가능하다.

[0139] 배치의 안정화는 바람직하게는 유화제 및/또는 보호 콜로이드에 의해 달성된다. 에멀젼은 바람직하게는 안정한 저 점성 분산액을 수득하기 위해서 유화제에 의해 안정화된다. 유화제의 총량은 사용되는 단량체 혼합물의 총 중량에 대해서 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 보다 구체적으로는 0.2 내지 10 중량%, 및 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 중량% 이다.

[0140] 특히 적합한 유화제는 음이온성 또는 비이온성 유화제 또는 이들의 혼합물, 보다 구체적으로는 알킬 술페이트, 바람직하게는 알킬 라디칼 내에 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 술페이트, 알킬 라디칼 내에 8 내지 18 개의 탄소 원자 및 1 내지 50 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 알킬 및 알킬아릴 에테르 술페이트; 술포네이트, 바람직하게는 알킬 라디칼 내에 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알킬술포네이트, 알킬 라디칼 내에 8 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴술포네이트, 술포숙신산과 1가 알코올 또는 알킬 라디칼 내에 4 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 알킬페놀의 에스테르 및 모노에스테르; 적절한 경우, 이들 알코올 또는 알킬페놀은 또한 1 내지 40 개의 에틸렌 옥사이드 단위로 에톡시레이트화될 수 있음; 인산 부분 에스테르 및 이들의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 바람직하게는 알킬 또는 알킬아릴 라디칼 내에 8 내지 20 개의 탄소 원자 및 1 내지 5 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 알킬 및 알킬아릴 포스페이트; 바람직하게는 알킬 라디칼 내에 8 내지 20 개의 탄소 원자 및 8 내지 40 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 알킬 폴리글리콜 에테르; 바람직하게는 알킬 또는 알킬아릴 라디칼 내에 8 내지 20 개의 탄소 원자 및 8 내지 40 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 알킬아릴 폴리글리콜 에테르; 바람직하게는 8 내지 40 개의 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드 단위를 갖는 에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 공중합체, 바람직하게는 블록 공중합체이다.

[0141] 특히 바람직한 음이온성 유화제는 보다 구체적으로는 지방 알코올 에테르 술페이트, 디이소옥틸 술포숙시네이트, 라우릴 술페이트, C15-파라핀술포네이트를 포함하며, 이들 화합물은 일반적으로 알칼리 금속 염, 보다 구체적으로는 나트륨 염의 형태로 사용하는 것이 가능하다. 이들 화합물은 보다 구체적으로는 상품명 Disponil® FES 32, Aerosol® OT 75, Texapon® K1296 및 Statexan® K1 로 상업적으로 수득될 수 있다.

[0142] 적절한 비이온성 유화제는 30 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 tert-옥틸페놀 에톡시레이트, 및 바람직하게는 알킬 라디칼 내에 8 내지 20 개의 탄소 원자 및 8 내지 40 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 지방 알코올 폴리에틸렌 글리콜 에테르를 포함한다. 이들 유화제는 상품명 Triton® X 305, Tergitol® 15-S-7, Marlipal® 1618/25 및 Marlipal® O 13/400 으로 상업적으로 입수 가능하다.

[0143] 바람직하게는, 음이온성 유화제와 비이온성 유화제의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 음이온성 유화제 대 비이온성 유화제의 중량비는 적절하게는 20:1 내지 1:20, 바람직하게는 2:1 내지 1:10, 및 보다 바람직하게는 1:1 내지 1:5 의 범위일 수 있다. 특히 적절한 것으로 입증된 혼합물은 음이온성 유화제로서 술페이트, 보다 구체적으로 지방 알코올 에테르 술페이트, 라우릴 술페이트, 또는 술포네이트, 보다 구체적으로 디이소옥틸 술포숙시네이트 또는 파라핀 술포네이트, 및 비이온성 유화제로서, 각 경우 바람직하게는 알킬 라디칼 내에

8 내지 20 개의 탄소 원자 및 8 내지 40 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 알킬페놀 에톡시레이트 또는 지방 알코올 폴리에틸렌 글리콜 에테르를 포함하는 것이다.

[0144] 적절한 경우, 유화제는 또한 보호 콜로이드와 혼합하여 사용될 수 있다. 적합한 보호 콜로이드는 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 카르복시메틸, 메틸, 히드록시에틸 및 히드록시프로필 셀룰로오스, 전분, 단백질, 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리비닐 술폰산, 멜라민-포름알데히드 술포네이트, 나프탈렌-포름알데히드 술포네이트, 스티렌-말레산 및 비닐 에테르-말레산 공중합체를 포함한다. 보호 콜로이드가 사용되는 경우, 이들은 바람직하게는 단량체의 총량에 대해서 0.01 내지 1.0 중량% 의 양으로 사용된다. 보호 콜로이드는 중합의 개시 전에 초기 충전에 포함될 수 있거나, 또는 계량 투입될 수 있다. 개시제는 초기 충전에 포함될 수 있거나 또는 계량 투입될 수 있다. 또한, 개시제의 일부를 초기 충전에 포함시키고, 나머지를 계량 투입하는 것도 가능하다.

[0145] 중합은 바람직하게는 배치를 중합 온도로 가열하고, 바람직하게는 수용액 중에서 초기 충전 도입 및/또는 개시제의 계량 투입에 의해 개시된다. 이 경우, 단량체의 일부는 반응기에 대한 초기 충전에 포함시키고, 나머지는 소정의 시간 동안 계량 투입하는 것이 가능하다. 일반적으로, 반응기에 대한 초기 충전에 포함된 단량체의 일부를 중합시키고, 그 후에만 공급을 시작하는 것이 유리하다. 대안적으로, 정의된 양의 단량체의 초기 충전 도입에 대해, 예를 들어 1 % - 5 % 의 단량체가 계량 투입된 후에 공급이 몇 분 동안 중단될 수 있다.
유화제 및 단량체의 계량된 공급은 개별적으로 또는 바람직하게는 혼합물로서, 보다 구체적으로는 수중 에멀젼으로서 수행될 수 있다.

[0146] 유화 중합은 넓은 pH 범위 내에서 수행될 수 있다. pH 는 바람직하게는 2 내지 9 이다. 하나의 특정한 구현예에 있어서, 중합은 4 내지 8, 보다 구체적으로 6 내지 8 의 pH 수준에서 수행된다. 또한, 중합 후에 분산액을 적용에 바람직한 pH 범위로 조정하는 것이 가능하다. 착색된 코팅 시스템의 경우, 상기 범위는 일반적으로 8-9 이상이다.

[0147] 가교-관능성 공단량체가 자가-가교 수지에서 신규의 단량체 (I) 과 조합하여 사용되는 경우, 가교는 통상적으로 적용되는 가교 시약 및 당업계에 충분히 공지된 절차를 사용하여, 즉, 디아민 및/또는 디히드라지드 (예컨대, ADH 및 상기에서 언급한 바와 같음) 및/또는 차단된 히드라지드와 같은 차단된 가교 시약의 첨가를 통해 수행될 수 있으며, 이들은 예를 들어 US 2014/0228509, EP 0016518, DE 4237030 또는 EP 2246403 에 기재되어 있다.

[0148] 원하는 자가-가교를 촉진하기 위해서, 분산액은 자가-가교의 촉매 작용을 위한 촉매와 혼합될 수 있으며, 이 경우 이것은 바람직하게는 코팅 물질의 적용 직전에 일어나야 한다. 이들 촉매는 특히 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 시안화물, 나트륨 아세테이트, 묽은 수성 알칼리 및 묽은 염산을 포함한다.

[0149] 중합체 분산액의 내구성을 개선하고, 특히 때이른 자가-가교를 방지할 목적으로, pH 는 중성 점 부근, 즉, 6 내지 9 의 범위, 바람직하게는 ≥ 7 에서 설정될 수 있다.

[0150] 중합체의 분자량은 초기에는 중요하지 않은 넓은 제한 범위 내에 있다. 양호한 기계적 특성을 갖는 특히 경질 및 내용매성 코팅 물질이 요망되지만, 매우 높은 분자량이 유용할 수 있다. 높은 분자량을 수득하기 위한 반응 매개변수는 공지되어 있다. 따라서, 이 경우에는 특히 분자량 조절제의 사용을 생략하는 것이 가능하다.

[0151] 특히 양호하고 용이한 가공 품질을 갖는 코팅 물질은 또한 비교적 낮은 분자량을 갖는 중합체를 함유할 수 있으며, 이들 코팅의 내용매성 및 경도는 비교적 높은 수준에 도달한다. 바람직하게는, 특히 양호한 가공 특성을 갖는 이들 중합체는 1 000 000 g/mol 미만, 바람직하게는 500 000 g/mol 미만, 및 보다 바람직하게는 250 000 g/mol 미만의 분자량을 가질 수 있다. 분자량은 PMMA 표준에 대한 겔 투과 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 결정될 수 있다.

[0152] 저분자량을 갖는 중합체, 보다 구체적으로는 유화 중합체는 중합 전에 또는 동안에 반응 혼합물에 분자량 조절제를 첨가함으로써 수득될 수 있다. 이를 위해, 당업계에 충분히 공지된 황-비함유 분자량 조절제 및/또는 황-함유 분자량 조절제를 사용하는 것이 가능하다.

[0153] 황-비함유 분자량 조절제는, 예를 들어 이량체성 α-메틸스티렌 (2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐), 지방족 및/또는 지환족 알데히드의 에놀 에테르, 테르펜, β-페르피넨, 테르피놀렌, 1,4-시클로헥사디엔, 1,4-디히드로나프탈렌, 1,4,5,8-테트라히드로나프탈렌, 2,5-디히드로푸란, 2,5-디메틸푸란 및/또는 3,6-디히드로-2H-피란을 포함하며; 이량체성 α-메틸스티렌이 바람직하다.

[0154] 황-함유 분자량 조절제로서는, 바람직하게는 메르캅토 화합물 디알킬 술파이드, 디알킬 디술파이드 및/또는 디아릴 술파이드를 사용하는 것이 가능하다. 하기의 중합 조절제가 예로서 인용된다: 디-n-부틸 술파이드, 디-n-옥틸 술파이드, 디페닐 술파이드, 티오디글리콜, 에틸티오에탄올, 디이소프로필 디술파이드, 디-n-부틸 디술파이드, 디-n-헥실 디술파이드, 디아세틸 디술파이드, 디에탄올 술파이드, 디-tert-부틸 트리술파이드 및 디메틸 술폭시드. 분자량 조절제로서 바람직하게 사용되는 화합물은 메르캅토 화합물, 디알킬 술파이드, 디알킬 디술파이드 및/또는 디아릴 술파이드이다. 이들 화합물의 예는 에틸 티오글리콜레이트, 2-에틸헥실 티오글리콜레이트, 시스테인, 2-메르캅토에탄올, 1,3-메르캅토프로판올, 3-메르캅토프로판-1,2-디올, 1,4-메르캅토부탄올, 메르캅토아세트산, 3-메르캅토프로피온산, 메르캅토숙신산, 티오글리세롤, 티오아세트산, 티오우레아 및 알킬 메르캅탄, 예컨대 n-부틸 메르캅탄, n-헥실 메르캅탄 또는 n-도데실 메르캅탄이다. 특히 바람직하게 사용되는 중합 조절제는 메르캅토 알코올 및 메르캅토카르복실산이다.

[0155] 분자량 조절제는 중합에 사용되는 단량체 혼합물에 대해서 바람직하게는 0.05 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 의 양으로 사용된다. 중합에서, 또한 중합 조절제의 혼합물을 사용하는 것이 물론 가능하다. 또한, 분자량 조절제를 사용하여 이에 의해 수득 가능한 중합체의 최저 필름 형성 온도 (MFFT) 를 낮추는 중합이 사용될 수 있다. 이러한 바람직한 구현예에 따르면, 분자량 조절제의 분율은, 본 발명의 중합체 또는 코팅 물질이 DIN ISO 2115 에 따라서 측정될 수 있는 바와 같은, 60 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 50 ℃ 이하, 및 매우 바람직하게는 40 ℃ 이하의 최저 필름 형성 온도 (MFFT) 를 갖도록 계산될 수 있다. 분자량 조절제의 분율이 높을수록, 최저 필름 형성 온도는 낮아진다.

[0156] 입자 반경의 조정이 영향을 받을 수 있는 방법 중 하나는 유화제의 분율을 통한 것이다. 이 분율이 높을수록, 보다 구체적으로는 중합 초기에, 더 작은 입자가 수득된다.

[0157] 상기에서 나타낸 바와 같이, 유화 중합체는 1, 2 또는 3 개 이상의 쉘을 가질 수 있는 코어-쉘 중합체를 구성할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 단량체 혼합물을 중합시킴으로써 수득 가능한 세그먼트는 바람직하게는 코어-쉘 중합체의 최외각 쉘을 형성한다. 쉘은 공유 결합을 통해 코어 또는 내부 쉘에 연결될 수 있다.

[0158] 또한, 쉘은 코어 상에서 또는 내부 쉘 상에서 또한 중합될 수 있다. 이러한 구현예에 있어서, 본 발명의 단량체 혼합물을 중합시키는 것을 포함하는 방법에 의해 수득 가능한 세그먼트는 많은 경우에 적합한 용매에 의해 코어로부터 분리 및 단리될 수 있다.

[0159] 코어는 바람직하게는 50 내지 100 중량%, 바람직하게는 60 내지 90 중량% 의 (메트)아크릴레이트로부터 유도되는 단위를 포함하는 중합체로 형성될 수 있다. 여기에서, 알코올 잔기가 바람직하게는 1 내지 30 개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자, 및 매우 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하는 (메트)아크릴산의 에스테르가 바람직하다. 이들은 보다 구체적으로 포화 알코올로부터 유도되는 (메트)아크릴레이트, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, n-프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, n-부틸 (메트)아크릴레이트, tert-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트 및 헥실 (메트)아크릴레이트를 포함한다.

[0160] 코어는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 포함하는 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다. 따라서, 보다 구체적으로는 2 내지 10 개, 바람직하게는 2 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 메틸 메타크릴레이트 및 아크릴레이트, 예컨대 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트 및 에틸헥실 아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 가능하다. 특히 흥미로운 것은, 코어-쉘 중합체가 2 개 이상의 쉘을 함유하는 경우, 코어 또는 내부 쉘 중 하나 이상을 제조하기 위한 단량체 혼합물의 총 중량에 대해서 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 50 중량% 이상, 및 매우 바람직하게는 60 중량% 이상의 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 아크릴레이트를 함유하는 코어 또는 내부 쉘 중 하나를 제조하기 위한 단량체 혼합물이다.

[0161] 또한, 코어의 중합체는 상기에서 기술한 바와 같은 공단량체를 포함할 수 있다. 하나의 바람직한 변형에 따르면, 코어는 가교될 수 있다. 이러한 가교는 2 또는 3 개 이상의 자유 라디칼 중합성 이중 결합을 갖는 단량체의 사용을 통해 달성될 수 있다.

[0162] 유화 중합체의 입자 반경은 넓은 범위 내에 있을 수 있다. 따라서, 특히 10 내지 500 nm, 바람직하게는 10 내지 100 nm, 보다 바람직하게는 20 내지 60 nm 범위의 입자 반경을 갖는 유화 중합체를 사용하는 것이 가능하다. 보다 구체적으로, 50 nm 미만의 입자 반경은 필름 형성 및 코팅 특성에 유리할 수 있다. 입자의 반경은 PCS (광자 상관 분광법), r50 값과 관련하여 제시된 데이터 (입자의 50 % 는 더 작고, 50 % 는 더 큼) 에 의해 결정될 수 있다. 이것은, 예를 들어 Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzer 를 사용

하여 수행될 수 있다.

[0163] 바인더 조성물은 유동 개선제, 안료, 염료, 증점제, 레올로지 개질제, 소포제, 계면활성제, 안정화제, 방부제, 살진균제, 살조제, 플래시 녹 억제제, 유착제, 분산제, 부식 억제제 및/또는 접착 촉진제로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 보조제를 추가로 포함할 수 있다.

[0164] 본 발명에 따른 바인더 조성물은 코팅 또는 접착제 물질로서, 바람직하게는 페인트, 바니시, 함침 조성물, 접착제 및/또는 프라이머에서 특히 유용하다. 이들 코팅 물질은 DIN ISO 2115 에 따라서 측정될 수 있는, 바람직하게는 50 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 35 ℃ 이하, 및 매우 바람직하게는 25 ℃ 이하의 최저 필름 형성 온도를 가지며, 목재, 금속 및 플라스틱을 코팅하는데 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 공업용 코팅을 위한 코팅 물질 및 건축용 페인트는 우수한 성능 용량을 나타내며, 이들 코팅 물질은, 예를 들어 가구 또는 바닥 덮개의 코팅에 사용하는 것이 가능하다.

[0165] 실시예

[0166] 단량체에 대한 일반적인 합성 절차

[0167] 모든 반응 및 생성물 조작은 정상적인 조건하에서 일반 실험실 유리 제품에서 수행되었다. 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 무수물 (MAAH), (메트)아크릴로일 클로라이드, 촉매 및 용매는 상업/산업 공급업체로부터 수득하였으며, 추가의 정제 없이 입수한 그대로 사용하였다.

[0168] NMR 스펙트럼은 달리 명시하지 않는 한, 300 K 에서 Bruker Avance 300 또는 400 분광계로 기록하였으며, 내부적으로 잔류 용매 공명을 참조하였다 (^{1}H NMR: THF-d_8: 1.72 ppm, C_6D_6: 7.16 ppm, 톨루엔-d_8 (tol-d_8): 2.08 ppm; $CDCl_3$: 7.26 ppm. $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR: THF-d_8: 25.31 ppm, C_6D_6: 128.06 ppm, $CDCl_3$: 77.16 ppm). 화학적 이동 δ 는 테트라메틸실란 (^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$) 의 외부 표준을 참조하여 ppm 으로 제공된다. ^{1}H 및 ^{13}C NMR 신호는 2D NMR 스펙트럼 (^{1}H, ^{1}H -COSY; ^{1}H, ^{13}C-HSQC; ^{1}H, ^{13}C-HMQC) 을 기반으로 부분적으로 할당되었다.

[0169] 일반적인 절차 I:

[0170] 우레아-함유 알코올 또는 아민 (1.00 eq.), 메틸 메타크릴레이트 (10.0 eq.) 및 중합 억제제 (예를 들어, MEHQ, 200 ppm) 를 기계적 교반, 공기 공급, 섬프 온도 표시, 충전 요소 컬럼 세트, 및 환류 및 증류 냉각기가 있는 자동 제어 컬럼 헤드를 구비한 둥근 바닥 플라스크에서 칭량한다. 또한, 추가의 억제제가 첨가될 수 있다. 혼합물을 가열하여 비등시키고, 첫번째 메틸 메타크릴레이트-물 공비 혼합물을, 더 이상 공비 혼합물 증류물이 없고, 대신 순수한 메틸 메타크릴레이트 증류물이 관찰될 때까지 증류 제거한다 (무수 출발 물질을 사용하는 경우, 공비 증류를 통한 물의 제거는 필요하지 않다). 배치를 약 10 내지 20 ℃ 로 냉각시키고, 촉매 (예를 들어, 티타늄 이소프로폭시드 (IPT) (알코올에 대해서 1 %)) 및 메틸 메타크릴레이트를 첨가한다 (양은 손실된 공비 혼합물 증류물의 질량과 동일함).

[0171] 다시, 혼합물을 가열하여 비등시키고, 생성된 메틸 메타크릴레이트-메탄올 공비 혼합물을 98 내지 101 ℃ 의 일정한 컬럼 헤드 온도에 도달할 때까지, 최대 70 ℃ 의 최고 헤드 온도에서 2:1 의 환류 비율로, 및 그 후에는 10:1 의 환류 비율로 증류시킨다. 반응은 전형적으로 2 h 내지 16 h 내에 종료된다. 배치를 80 ℃ 로 냉각시킨다. 티타늄 알콕시드를 촉매로서 사용한 경우, 묽은 황산, 이어서 탄산 나트륨을 첨가한다. 임의로, Tonsil 또는 Celatom 또는 Celite 를 첨가한다. 배치를 압력 여과 (EKS 압력 필터) 에 의해 여과한다. 투명한 여과액을 임의로 메틸 메타크릴레이트 중의 용액으로서 수득하거나, 또는 생성물이 무색 오일 또는 고체로서 수득될 때까지 진공하에서 농축시킨다 (RT 내지 125 ℃, 주위 압력 또는 최대 1 mbar). 임의로, 생성물은 용액의 냉각시에 결정질 물질로서 수득할 수 있다. 임의로, 생성물은 예를 들어 에틸 아세테이트, 메탄올, 에탄올 및 아세톤과 같은 적합한 통상적인 유기 용매로부터 재결정화시킬 수 있다. 임의로, 생성물은 예를 들어 펜탄, 헥산, 헵탄, 디에틸 에테르 또는 톨루엔과 같은 적합한 유기 용매로 세정할 수 있다.

[0172] 일반적인 절차 II:

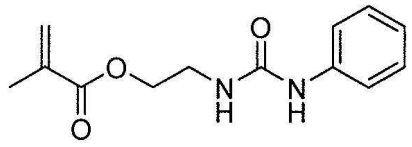
[0173] 메타크릴산 무수물 (1 - 5 eq.) 및 촉매 (0.1 - 5 mol%) 를, 임의로 중합 억제제 (예컨대 MEHQ, 예를 들어 200 ppm) 를 첨가하면서, 그리고 임의로 유기 용매 (예컨대, 디클로로메탄) 를 첨가하면서 함께 혼합한다. 우레아-함유 알코올 또는 아민 (1.00 eq.) 을 첨가하고, 생성된 혼합물을 60 내지 90 ℃ 로 가열하고, 그 때 균질한 용액이 수득된다. 반응 동안에, 공기가 반응 혼합물을 통해 지속적으로 버블링된다. 4 시간 후, 혼합물

을 냉각시키고, 용액으로부터 생성물을 침전시킨다. 생성물을 여과하고, 임의로 유기 용매 (예를 들어, 헵탄) 로 세정하고, 건조시킨다.

[0174] 유기 용매를 사용하는 경우, 반응의 종료시에 반응 혼합물을 과량의 메탄올과 반응시켜 잔류 메타크릴산 무수물을 급냉시킨다. 생성된 혼합물을 염산 (1 M, 2x) 및 중탄산 나트륨 (포화 용액, 3x) 및 염수로 세정한다. 유기 상을 건조시키고, 진공하에서 농축시켜 생성물을 무색 오일 또는 고체로서 수득한다.

[0175] 수득된 생성물은 공침된 억제제 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀 (메타크릴산 무수물로부터 발생) 을 충분한 양으로 이미 함유하며, 중합 억제제로 추가로 안정화할 필요가 없다. MEHQ 를 첨가하는 경우, 수득된 생성물은 또한 공침된 억제제 4-메톡시페놀을 함유한다.

[0176] 2-(3-페닐우레이도)에틸 메타크릴레이트 (일반적인 절차 II 에 따라서 제조)



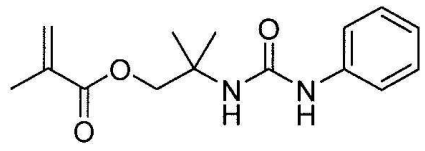
[0177]

[0178] 일반적인 절차 II 에 따라, 메타크릴산 무수물 (115.6 g, 0.749 mol, 2.70 eq.) 및 촉매 DMAP (0.339 g, 1 mol%) 를, 중합 억제제 MEHQ (0.0138 g, 200 ppm) 를 첨가하면서 함께 혼합한다. 우레아-함유 알코올 1-(2-히드록시에틸)-3-페닐우레아 (50 g, 0.277 mol, 1.00 eq.) 를 첨가하고, 생성된 혼합물을 75 ℃ 로 가열하고, 그 때 균질한 용액이 수득된다. 반응 동안에, 공기가 반응 혼합물을 통해 지속적으로 버블링된다. 4 시간 후, 혼합물을 냉각시키고, 용액으로부터 생성물을 침전시킨다. 이것은 또한 n-헵탄을 반응 혼합물에 첨가할 때 직접 수득할 수 있으며, 이는 생성물의 침전을 초래한다. 생성물을 여과하고, 건조시킨다. 수율: 55.9 g (81 %).

[0179] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.89 (dd, ^{4}J = 1.5 Hz, ^{4}J = 1.0 Hz, 3H, CH_3), 3.39 (dt, ^{3}J = 5.5 Hz, ^{3}J = 5.8 Hz, 2H, CH_2), 4.14 (t, ^{3}J = 5.5 Hz, 2H, CH_2), 5.68 (dq, ^{4}J = 1.5 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH_2), 6.08 (bs, 1H, CH_2), 6.26 (t, ^{3}J = 5.8 Hz, 1H, NH), 6.89 (tt, ^{3}J = 7.4 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.18 - 7.24 (m, 2H, CH), 7.35 - 7.42 (m, 2H, CH), 8.52 (s, 1H, NH).

[0180] $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (DMSO-d_6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 38.14 (CH_2), 63.9 (CH_2), 117.7 (CH), 121.1 (CH), 125.8 (CH_2), 128.6 (CH), 135.8 (C_q), 140.3 (C_q), 155.2 (CO), 166.5 (CO).

[0181] 2-메틸-2-(3-페닐우레이도)프로필 메타크릴레이트 (일반적인 절차 II 에 따라서 제조)

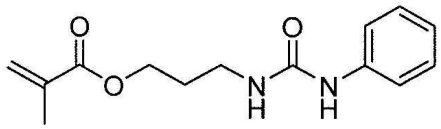


[0182]

[0183] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.30 (s, 6H, 2 x CH_3), 1.90 (s, 3H, CH_3), 4.20 (s, 2H, CH_2), 5.68 (dq, ^{4}J = 1.5 Hz, ^{2}J = 1.1 Hz, 1H, CH), 6.08 (bs, 2H, NH 및 CH 중첩), 6.88 (tt, ^{3}J = 7.4 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.16 - 7.24 (m, 2H, CH), 7.30 - 7.35 (m, 2H, CH), 8.31 (s, 1H, NH).

[0184] $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (DMSO-d_6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 24.4 (CH_3), 51.5 ($C(CH_3)_2$), 68.8 (OCH_2), 117.5 (CH), 120.9 (CCH_2), 125.7 (CH), 128.6 (CH), 135.8 (CCH_2), 140.3 (C_q), 154.4 (CO), 166.3 (CO).

[0185] 3-(3-페닐우레이도)프로필 메타크릴레이트 (일반적인 절차 I 에 따라서 제조)

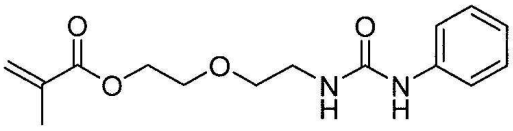


[0186]

[0187] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.78 (q, ^{3}J = 6.7 Hz, 2H, CH_2), 1.89 (bs, 3H, CH_3), 3.18 (분명한 q, ^{3}J = 6.6 Hz, 2H, CH_2), 4.14 (분명한 t, ^{3}J = 6.4 Hz, 2H, CH_2), 5.65 (dq, ^{4}J = 1.5 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH_2), 6.05 (bs, 1H, CH_2), 6.18 (t, ^{3}J = 5.7 Hz, 1H, NH), 6.88 (tt, ^{3}J = 7.4 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.15 - 7.24 (m, 2H, CH), 7.34 - 7.42 (m, 2H, CH), 8.40 (s, 1H, NH).

[0188] $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (DMSO-d_6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 28.9 (CH_2), 35.9 (CH_2), 62.1 (CH_2), 117.7 (CH), 121.0 (CH), 125.6 (CH_2), 128.6 (CH), 135.9 (C_q), 140.5 (C_q), 155.2 (CO), 166.6 (CO).

[0189] 2-(2-(3-페닐우레이도)에톡시)에틸 메타크릴레이트 (일반적인 절차 I 에 따라서 제조)



[0190]

[0191] 일반적인 절차 I 에 따라서, 290.1 g (2.898 mol, 10.0 eq.) 의 메틸 메타크릴레이트, 65.33 g (0.291 mol, 1.00 eq.) 의 1-(2-(2-히드록시에톡시)에틸)-3-페닐우레아, 및 억제제로서 0.017 g 의 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 (200 ppm) 를 기계적 교반, 공기 공급, 섬프 온도 표시, 충전 요소 컬럼 세트, 및 환류 및 증류 냉각기가 있는 자동 제어 컬럼 헤드를 구비한 0.5 리터 둥근 바닥 플라스크에서 칭량한다. 또한, 추가의 억제제가 첨가될 수 있다.

[0192] 혼합물을 가열하여 비등시키고, 첫번째 메틸 메타크릴레이트-물 공비 혼합물을, 더 이상 공비 혼합물 증류물이 없고, 대신 순수한 메틸 메타크릴레이트 증류물이 관찰될 때까지 증류 제거한다. 배치를 약 10 내지 20 ℃ 로 냉각시키고, IPT (0.66 g, 알코올에 대해서 1 %) 및 메틸 메타크릴레이트를 첨가한다 (양은 손실된 공비 혼합물 증류물의 질량과 동일함).

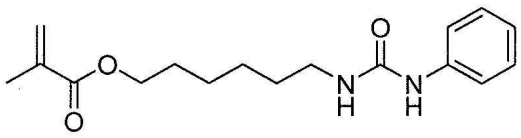
[0193] 다시, 혼합물을 가열하여 비등시키고, 생성된 메틸 메타크릴레이트-메탄올 공비 혼합물을 98 내지 101 ℃ 의 일정한 컬럼 헤드 온도에 도달할 때까지, 최대 70 ℃ 의 최고 헤드 온도에서 2:1 의 환류 비율로, 및 그 후에는 10:1 의 환류 비율로 증류시킨다. 반응은 전형적으로 2 h 내지 16 h 내에 종료된다. 배치를 80 ℃ 로 냉각시키고, 묽은 황산, 이어서 탄산 나트륨을 첨가한다. 임의로, Tonsil 또는 Celatom 또는 Celite 를 첨가한다. 배치를 압력 여과 (EKS 압력 필터) 에 의해 여과하고, 정화한다. 투명한 여과액을 임의로 메틸 메타크릴레이트 중의 용액으로서 수득하거나, 또는 생성물 2-(2-(3-페닐우레이도)에톡시)에틸 메타크릴레이트가 무색 고체로서 수득될 때까지 진공하에서 농축시킨다 (RT 내지 125 ℃, 주위 압력 또는 최대 1 mbar). 수율: 73.7 g (87 %).

[0194] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.88 (dd, ^{4}J = 1.5 Hz, ^{4}J = 1.0 Hz, 3H, CH_3), 3.25 (dt, ^{3}J = 5.7 Hz, ^{3}J = 5.5 Hz, 2H, CH_2), 3.50 (t, ^{3}J = 5.5 Hz, 2H, CH_2), 3.65 - 3.69 (m, 2H, CH_2), 4.21 - 4.26 (m, 2H, CH_2), 5.65 (dq, ^{4}J = 1.5 Hz, ^{4}J = 1.5 Hz, 1H, CH_2), 6.02 - 6.06 (m, 1H, CH_2), 6.17 (t, ^{3}J = 5.7 Hz, 1H, NH), 6.88 (tt, ^{3}J = 7.4 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.17 - 7.24 (m, 2H, CH), 7.34 - 7.40 (m, 2H, CH), 8.49 (s, 1H, NH).

[0195] $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (DMSO-d_6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 38.9 (CH_2), 63.7 (CH_2), 68.0 (CH_2), 69.8 (CH_2),

117.6 (CH), 120.9 (CH), 125.8 (CH_2), 128.6 (CH), 135.8 (C_q), 140.5 (C_q), 155.2 (CO), 166.5 (CO).

[0196] 6-(3-페닐우레이도)헥실 메타크릴레이트 (일반적인 절차 I 에 따라서 제조)

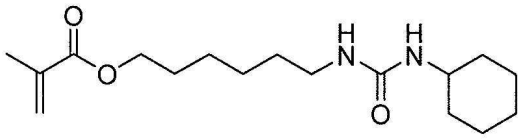


[0197]

[0198] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 1.24 - 1.36 (m, 6H, CH_2), 1.56 - 1.68 (m, 2H, CH_2), 1.87 (bs, 3H, CH_3), 3.07 (dt, ^{3}J = 6.7 Hz, ^{3}J = 5.7 Hz, 2H, CH_2), 4.08 (t, ^{3}J = 6.4 Hz, 2H, CH_2), 5.62 - 5.65 (m, 1H, CH_2), 6.01 (bs, 1H, CH_2), 6.10 (t, ^{3}J = 5.5 Hz, 1H, NH), 6.86 (tt, ^{3}J = 7.2 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 1H, CH), 7.16 - 7.24 (m, 2H, CH), 7.35 - 7.42 (m, 2H, CH), 8.37 (s, 1H, NH).

[0199] ^{13}C{^{1}H} NMR (DMSO-d_6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 25.2 (CH_2), 26.0 (CH_2), 28.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 38.9 (CH_2), 64.2 (CH_2), 117.6 (CH), 120.8 (CH), 125.4 (CH), 128.6 (CH), 136.0 (C_q), 140.6 (C_q), 155.2 (CO), 166.6 (CO).

[0200] 6-(3-시클로헥실우레이도)헥실 메타크릴레이트 (일반적인 절차 I 에 따라서 제조)



[0201]

[0202] ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400.13 MHz): δ [ppm] = 0.96 - 1.17 (m, 3H, CH_2), 1.18 - 1.40 (m, 8H, CH_2), 1.45 - 1.55 (m, 1H, CH_2), 1.56 - 1.67 (m, 4H, CH_2), 1.67 - 1.77 (m, 2H, CH_2), 1.87 (s, 3H, CH_3), 2.95 (dt, ^{3}J = 6.7 Hz, ^{3}J = 6.3 Hz, 2H, CH_2), 3.26 - 3.40 (m, 1H, CH), 4.07 (t, ^{3}J = 6.8 Hz, 2H, CH_2), 5.56 - 5.70 (m, 3H, CCH_2 및 NH), 6.00 (s, 1H, NH).

[0203] ^{13}C{^{1}H} NMR (DMSO-d_6, 100.61 MHz): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 24.4 (CH_2), 25.2 (CH_2), 25.3 (CH_2), 26.0 (CH_2), 28.0 (CH_2), 29.9 (CH_2), 33.3 (CH_2), 39.0 (CH_2NH), 47.6 (CH), 64.1 (CH_2O), 125.3 (CH_2), 135.9 (CCH_2), 157.3 (CO), 166.5 (CO).