(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08J 7/00

(45) 공고일자 2001년12월28일
(11) 등록번호 10-0313584
(24) 등록일자 2001년10월22일

(21) 출원번호 10-1994-0005531
(22) 출원일자 1994년03월17일

(65) 공개번호 특1994-0021629
(43) 공개일자 1994년10월19일

(30) 우선권주장 93-9/816 1993년03월18일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
에프. 아. 프라저, 에른스트 알테르 (에. 알테르), 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린), 피. 랍 보프, 브이. 스펜글러, 페. 아에글러
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 데이비드지.레파드
스위스연방1723마르리로우테뒤부르길론6
만프레드캘러
독일79108프라이부르크켈러스트라세15
루보미어미세프
스위스연방4123알슈빌바스레르스트라세260

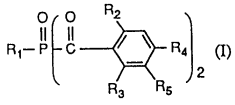
(74) 대리인 이태희

심사관 : 백영란

(54) 비스아실포스핀옥사이드광개시제를함유하는경화조성물및에틸렌성불포화중합성화합물의경화방법

요약

에틸렌성 불포화 중합성 화합물은 하기 일반식(Ⅰ)의 광개시제를 경화제로서 사용하는 것에 의해 일광또는 일광에 상당하는 광원에 의해 경화 될 수 있다:



상기식에서, R_1은 C_1-C_{12} 알킬,시클로펜틸, 시클로헥실, 비치환 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, 또는 C_1-C_{12} 알킬 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이고, R_2및 R_3은 서로 독립해서 C_1-C_{12} 알킬이며,R_4는 수소 또는C_1-C_{12} 알킬이고, 또R_5는 수소 또는 메틸임.

명세서

[발명의 명칭]

비스아실포스핀 옥사이드 광개시제를 함유하는 경화조성물 및 에틸렌성 불포화중합성 화합물의 경화 방법

[발명의 상세한 설명]

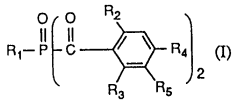
본 발명은 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 에틸렌성 불포화 중합성 화합물을 경화시키는 방법, 및 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 경화될 수 있는 조성물의 표면 코팅으로서의 용도에 관한 것이다

모노- 및 비스아실포스핀 옥사이드는 공지 광개시제이다. 미합중국 특허 제 4792 632호 및 제 4 737 593 호에는 치과 조성물용 광경화제로서 사용되는 비스아실포스핀 옥사이드가 기재되어 있다. 또한 모노- 및 비스아실포스핀 옥사이드 광개시제는 US-A-5 218 009호에 기재되어 있다. 알킬 비스아실포스핀 옥사이드는 GB-A-2 259 704호에 기재되어 있다. 일광 경화성 배합물은 EP-A-160 723호에 기재되어 있다. 이들 배합물은 모노아실포스핀 옥사이드 또는 이들 화합물과 a-히드록시아세토페논, 벤질디알킬 케탈 및/또는 메틸 티오크산톤의 액체 배합물을 광경화제로서 함유한다.

광개시제의 광범위한 용도로서 고광도 UV 램프를 사용한 복사선 경화에 적합한 효과적인 화합물류가 다수 있다. 그러나 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 중합성 조성물을 적합하게 경화시키기 위해서는 조사면적당 광원의 광도가 상술한 UV램프의 광도보다 낮을 필요가 있다.

놀랍게도, 중합성 조성물의 경화는 특수한 비스아실포스핀 옥사이드 광개시제를 사용하여 잘 실시될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 에틸렌성 불포화 중합성 화합물에 한개 이상의 하기 일반식(Ⅰ)의 광개시제를 부가하고 이렇게 수득된 혼합물에 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 조사하는 것을 포함하는 에틸렌성 불포화 중합성 화합물을 경화시키는 방법에 관한 것이다.



상기식에서, R_1은 C_1-C_{12} 알킬,시클로펜틸, 시클로헥실, 비치환 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, 또는 C_1-C_{12} 알킬 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이고, R_2 및 R_3은 서로 독립해서 C_1-C_{12} 알킬이며, R_4는 수소 또는C_1-C_{12} 알킬이고, 또 R_5는 수소 또는 메틸임.

C_1-C_{12} 알킬로 정의된 R_1은 직쇄 또는 측쇄 알킬일 수 있고, 전형적으로 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 1-메틸-프로프-1-일, 2-메틸-프로프-1-일, 삼차부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2,4,4-트리메틸-펜틸-1-일, 2-에틸헥실, 노닐, 데실 또는 도데실이다. R_1은 전형적으로 C_3-C_{10} 알킬, 보다 특히 C_3-C_8 바람직하게는 이소부틸이다.

C_1-C_{12} 알킬로 정의된R_2,R_3 및 R_4는 전형적으로 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 1-메틸-프로프-1-일, 2-메틸-프로프-1-일, 삼차부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2,4,4-트리메틸-펜트-1-일, 2-에틸헥실, 노닐, 데실 또는 도데실, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 보다 바람직하게는 메틸이다.

치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐로 정의된 R_1은 방향족 핵에서 일- 또는 이치환된, 바람직하게는 이치환된 것이다.

페닐, 나프틸 또는 비페닐 고리에서의 C_1 - C_{12} 알킬 치환기는 직쇄 또는 측쇄일수 있고 또 전형적으로 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실 또는 도데실이다. 페닐 고리에서 바람직한 치환기는 C_1 - C_8 알킬, 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬, 가장 바람직하게는 메틸이다. 페닐 고리에서 알킬 치환은 전형적으로 2,4,6-, 2-,3-,4- 또는 2,5-위치이다. 위치2,3,4 및 2,5가 바람직하고 위치 2,5가 가장 바람직하다.

알킬 치환된 페닐로 정의된 R_1 은2-메틸페닐, 3-메틸페닐,4-메틸페닐 또는 2,5-디메틸페닐이 바람직하다. 가장 바람직한 의미는 2,5-디메틸페닐이다.

할로겐은 플루오르, 염소, 브롬 또는 요오드이다. 염소가 바람직하다.

R_5 는 바람직하게는 수소이다.

일반식(Ⅰ)의 화합물중 R_1 이 C_2 - C_{10} 알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 비치환 또는 C_1 - C_4 알킬, C1및/또는Br에 의해 치환된 페닐인 것이 바람직한 방법이다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_1 이 C_3 - C_8 알킬, 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 비치환 또는 2-,3-,4- 또는 2,5-위치에서 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 페닐인 방법이 중요하다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_1 이 C_4 - C_{12} 알킬, 시클로 펜틸 또는 시클로헥실이고, R_2 및 R_3 이서로 독립해서 C_1 - C_{12} 알킬이며 또 R_4 가 수소 또는 C_1 - C_{12} 알킬인 방법이 특히 바람직하다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_2 및 R_3 이 C_1 - C_4 알킬이고 또 R_4 가 수소 또는 C_1 - C_4 알킬인 방법이 바람직하다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_2 및 R_3 이 메틸이고 또 R_4 가 수소 또는 메틸인 방법이 바람직하다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_2 ,R_3 및 R_4 가 메틸인 방법이 중요하다.

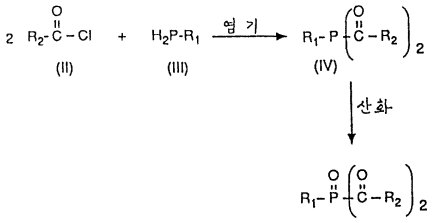
일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_2 ,R_3 및 R_4 가 메틸이고 또 R_5 가 수소인 방법이 또한 바람직하다.

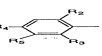
일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_1 이 C_3 - C_8 알킬인 방법이 특히 중요하다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_1 이 이소부틸인 방법이 특히 바람직하다.

일반식(Ⅰ) 화합물중의 R_1 이 페닐인 방법이 또한 특히 바람직하다.

일반식(Ⅰ)의 화합물은 2당량 이상의 염기 존재하에서 2당량 이상의 산 클로라이드(Ⅱ)를 사용하여 일반식(Ⅲ)의 일차 포스핀을 디아실화시킨 다음 생성한 디아실포스핀(Ⅳ)을 산하시켜 포스핀 옥사이드를 수득하는 하기 도식에 나타낸 바와 같은 방식으로 유리하게 제조할 수 있다.



식중에는 A는 라디탈  이고, R_1, R_2 ,R_3, R_4, 및 R_5 는 상기와 동일한 의미를 갖는다.

적합한 염기의 예로는 삼차 아민, 알칼리 금속, 리튬 디이소프로필아미드, 알칼리 금속 알콕사이드 또는 알칼리 금속 히드리드이다. 제 1 반응 단계는 바람직하게는 용액중에서 실시된다. 적합한 용매는 특히 알칸, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌을 비롯한 탄화수소이다. 생성한 염기 클로라이드를 분리 한 후, 증발에 의해 포스핀(Ⅳ)이 단리 될 수 있거나 또는 (Ⅳ)를 단리하지 않고 조 생성물 용액을 사용하여 제 2 반응 단계를 실시 할 수도 있다. 제 2 단계에 특히 적합한 산화제는 과산화수소 및 유기 퍼옥시 화합물, 특히 과아세트산, 또는 공기이다.

출발 일차 포스핀(Ⅲ)은 공지 화합물이고, 이들의 일부는 시판되고 있거나 또는 이들은 공지 화합물을 수득하기 위해 적용되는 방법과 유사한 방식으로 제조할 수 있다. (참조 : Houben-Wey1,Methoden der Org.Chemie[Methods of Organic Chemistry], XⅡ/1 60-63(1963), G. Thieme-Verlag, Stuttgart). 일반식 (Ⅱ)또는 (Ⅱa)의 산 클로라이드는 종래의 공지 방법에 의해 제조할 수 있다.

일광에서 경화가능한 조성물에 유용한 일반식(Ⅰ)의 광개시제의 상세한 예는 다음과 같다 :

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)메틸 포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)에틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-이소프로필포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-프로필포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-삼차부틸포스핀 옥사이드,비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(1-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-시클로 헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-펜틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-헨실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2-에틸-헥스-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-옥틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-n-데실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,5-디메틸페닐)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-에틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-이소프로필포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-n-프로필포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-삼차부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-(1-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-시클로헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-n-펜틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-n-헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-(2-에틸-헥스-1-일)포스핀 옥사이드,비스(2,6-디메틸벤조일)-n-옥틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드,비스(2,6-디메틸벤조일)-(2,5-디메틸페닐)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸벤조일)-n-옥틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-메틸포스핀 옥사이드,비스(2,4,6-트리에티벤조일)-에틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-이소프로필포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-n-프로필포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-(1-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-시클로헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-n-펜틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-n-헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-(2-에틸-헥스-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-n-옥틸포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-n-데실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리에틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-삼차부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-시클로헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-n-펜틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-n-헥실포스핀 옥사이드,비스(2,6-디에틸벤조일)-(2-에틸-헥스-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-n-옥틸 포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디에틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-삼차부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-(1-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-시클로헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트

리이소프로필벤조일)-n-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-n-헥실포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-(2-에틸-헥스-1-일)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-n-옥틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-(2,4,4,-트리메틸-펜트-1-일)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-n-데실포스핀 옥사이드,비스(2,4,6-트리이소프로필벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-n-부틸벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-n-부틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸-펜트-1-일)-포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-n-프로필벤조일)-(2-메틸-프로필-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-n-프로필벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-(1-메틸-프로프-1-일)벤조일)-n-옥틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-(1-메틸프로프-1-일)벤조일-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-(2-메틸-프로프-1-일)벤조일)-(2,4,4,-트리메틸-펜트-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-(2-메틸-프로프-1-일)벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리-삼차부틸벤조일)-n-부틸포스핀 옥사이드, 비스(2,6-디메틸-4-n-부틸-벤조일)-(2-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드,비스(2,6-디메틸-4-n-부틸-벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)-(2,5,-디메틸페닐)포스핀 옥사이드, 비스(2,6,-디메틸-4-n-부틸-벤조일)-(2,5-디메틸페닐)포스핀 옥사이드.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물은 한개 이상의 올레핀 이중 결합을 함유할 수 있다. 이들은 저분자량(단량체)이거나 또는 고분자(올리고머성) 화합물일 수 있다.

이중 결합을 함유하는 단량체의 전형적인 예는 알킬 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 2-에틸헥실 및 2-히드록시에틸아크릴레이트,이소보르닐 아크릴레이트, 및 메틸 및 에틸 메타크릴레이트이다. 이들 단량체의 다른 예는 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-치환된 (메트)아크릴아미드, 비닐 아세테이트와 같은 비닐 에스테르, 이소부틸 빈리 에테르와 같은 비닐 에테르, 스티렌, 알킬스티렌, 할로스티렌, N-비닐피롤리돈, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드이다.

한개 이상의 이중결합을 함유하는 단량체의 예는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 및 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디비닐 에테르, 비닐 아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 디비닐 숙시네이트, 디알릴 프탈레이트, 트리알릴 포스페이트, 트리알릴 이소시아누레이트 또는 트리스(2-아크릴로일에틸)이소시아누레이트이다.

고분자량(올리고머성)다중불포화 화합물의 예는 아크릴레이트화 에폭시 수지, 아크릴레이트화 폴리에테르, 아크릴화 폴리우레탄 및 아크릴화 폴리에스테르이다. 불포화 올리고머의 다른 예는 말레산, 프탈산 및 한개 이상의 디올로 부터 통상 제조되고 분자량이 약 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르 수지이다. 이 유형의 불포화올리고머는 예비 중합체로서 공지되어 있다.

불포화 화합물의 전형적인 예는 불포화 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리우레탄 및 이들의 공중합체, 폴리부타디엔 및 부타디엔 공중합체, 폴리이소프렌 및 이소프렌 공중합체, (메트)아크릴기를 측쇄에 함유하는 중합체 및 공중합체 뿐만 아니라 한개이상의 이러한 중합체의 혼합물등과 같은 에틸렌성 불포화 카르복시산 및 폴리올 또는 폴리에폭사이드의 에스테르, 및 사슬 또는 측쇄기중에서 에틸렌성 불포화 기를 함유하는 중합체이다.

불포화 카르복시산의 상세한 예로 아크릴산, 메타크릴산, 크론톤산, 이타콘산, 신남산, 리놀렌산 또는 올레산과 같은 불포화 지방산이 있다. 아크릴산 및 메타크릴 산이 바람직하다.

적합한 폴리올은 방향족이고, 바람직하게는 지방족 및 시클로 지방족 폴리올이다. 방향족 폴리올은 전형적으로 히드로퀴논, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 뿐만 아니라 노볼락 및 레졸이다. 폴리에폭사이드는

인용한 폴리올, 바람직하게는 방향족 폴리올 및 에피클로로히드린을 기본한 폴리에폭사이드를 포함한다. 다른 적합한 폴리올은 중합체 사슬 또는 측쇄에 히드록 시기를 함유하는 중합체 및 공중합체, 예컨대 폴리비닐 알코올 및 이들의 궁중합체 또는 히드록시알킬 폴리메타크릴레이트 또는 이들의 공중합체이다. 다른 적합한 폴리올은 히드록시 말단 기를 갖는 올리고에스테르이다.

지방족 및 시클로 지방 족 폴리올의 상세한 예는 2 내지 12개 탄소원자를 함유하는 알킬렌디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 또는 1,3-프로판디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 도데칸디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 바람직하게는 분자량 200내지 1500의 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-시클로 펜탄디올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로 헥산디올, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산, 글리세롤, 트리스(-히드록시에틸)아민, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리톨 및 소르비톨이다.

폴리올은 한개 또는 상이한 불포화 카르복시산을 사용하여 부분적으로 또는 완전히 에스테르화 될 수 있고, 이 경우 부분적 에스테르의 자유 히드록 시기는 개질 될 수 있고, 예컨대 다른 카르복시산을 사용하여 에테르화 또는 에스테르화 될 수 있다.

에스테르의 상세한 예는 다음과 같다: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 테트라메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타메타크릴레이트, 펜타에리트리톨 디이타코네이트, 디펜타에리트리톨 트리스이타코네이트, 디펜타에리트리톨 펜타이타코네이트, 디펜타에리트리톨 헥사이타코네이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨-개질 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 올리고에스테레 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 글리세롤 디-및 트리아크릴레이트 1,4,-시클로헥산디아크릴레이트, 분자량 200 내지 1500인 폴리에틸렌글리콜의 비스아크릴레이트 및 비스메타크릴레이트, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

적합한 에틸렌성 불포화 중합성 화합물은 바람직하게는 2 내지 6, 보다 특히 2, 내지 4개의 아미노기를 함유하는 방향족, 시클로지방족 및 지방족 폴리아민의 동일하거나 또는 상이한 불포화 카르복시산의 아미드이다. 이러한 폴리아민의 예는 에틸렌디아민, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민, 1,2-, 1,3-또는 1,4-부틸렌디아민,1,5-펜틸렌디아민, 1,6-헥실렌디아민, 옥틸렌디아민, 도데실렌디아민, 1,4-디아미노시클로 헥산, 이소포론디아민, 페닐렌디아민, 비스페닐렌디아민, 비스(-아미노에틸)에테르, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 비스(-아미노에톡시)에탄 또는 비스(-아미노프로폭시)에탄이다. 다른 적합한 폴리아민은 측쇄에서 추가의 아미노기를 함유할 수 있는 중합체 및 공중합체 및 아미노 말단기를 함유할 수 있는 올리고아미드이다. 이러한 불포화 아미드의 예는 메틸렌비스아크릴아미드,1,6-헥사메틸렌비스아크릴아미드, 디에틸렌트리아민트리스메타크릴아미드, 비스(메타크릴아미도프로폭시)에탄, -메타크릴아미도에틸메타크릴레이트, N-[(-히드록시에톡시)에틸]아크릴아미드이다.

적합한 불포화 폴리에스테르 및 폴리아미드는 전형적으로 말레산 및 디올 또는 디아민으로 부터 유도된다. 말레산은 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산,메사콘산 또는 클로로말레산과 같은 기타 디카르복시산에 의해 부분적으로 대체될 수 있

다. 폴리에스테르의 반응성을 조절하고 또 가교밀도와 생성물 특성에 영향을 주기 위해, 불포화 디카르복시산 이외에 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 숙신산 또는 아디프산과 같은 상이한 양의 포화 디카르복시산을 부가할 수 있다. 불포화 폴리에스테르는 스티렌과 같은 에틸렌성 불포화 공단량체와 함께 상용될 수 있다. 폴리에스테르 및 폴리아미드는 디카르복시산 및 에틸렌성 불포화 디올 또는 디아민, 특히 6내지 20개 탄소원자를 함유하는 장쇄 디올 또는 디올로 부터 유도될 수 있다. 폴리우레탄은 포화 또는 불포화 디이소시아네이트 및 불포화 및 포화 디올로 부터 전형적으로 유도된다.

적합한 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 아크릴화 폴리에스테르는 올리고며, 전형적으로 에폭사이드, 우레탄, 폴리에테르 또는 폴리에스테르를 히드록시에틸 아크릴 레이트 또는 히드록시프로필 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트와 반응시켜 수득된다.

폴리부타디엔 및 폴리이소프렌 및 이들이 공중합체는 공지되어 있다. 적합한 공단량체는 에틸렌, 프로펜, 부텐, 헥센, (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 또는 염화 비닐과 같은 올레핀을 포함한다. 측쇄에 (메트)아크릴레이트기를 함유하는 중합체가 또한 공지되어 있다. 이들은 전형적으로 노볼락을 기본한 에폭시 수지와 (메트)아크릴산과의 반응 생성물, 폴리비닐 알코올의 동중- 또는 공중합체 또는 (메트)아크릴산으로 에스테르화된 이들의 히드록시알킬 유도체 또는 히드록시알킬(메트)아크릴레이트로 에스테르화된 (메트)아크릴레이트의 동중-및 공중합체일 수 있다.

바람직한 단량체는 전형적으로 알킬 - 또는 히드록시알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 스티렌, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥사메틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 비스페놀 A 디아크릴레이트, 4,4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 바람직하게는 아크릴레이트, 스티렌, 헥사메틸렌 글리콜 또는 비스페닐 A 디아크릴레이트, 4-4'-비스(2-아크릴로일옥시에톡시)디페닐프로판 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다.

특히 바람직한 (올리고머성)다중불포화 화합물은 말레산, 푸마르산, 프탈산 및 한개 이상의 디올로부터 제조되고 또 분자량이 약 500내지 3000인 폴리에스테르 아크릴레이트 또는 불포화 폴리에스테르 수지이다.

바람직한 불포화 카르복시산은 아크릴산 및 메타크릴산이다.

광중합성 화합물은 단독으로 사용되거나 또는 소망하는 혼합물 형태로 사용될 수 있다. 폴리올(메트)아크릴레이트의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

결합제가 또한 불포화 광중합성 화합물에 부가될 수 있다. 결합제의 부가는 광중합성 화합물이 액체 또는 점성 물질일 때 특히 유용하다. 결합제의 양은 전체 조성물의 양을 기준하여 5 내지 95, 바람직하게는 10내지 90 및 가장 바람직하게는 40내지 90중량%이다. 결합제의 선택은 사용하는 분야 및 소망하는 특성, 즉 수성 및 유기용매계에서 원하는 조성물의 능력, 기재에 대한 접착력 및 산소에 대해 민감성에 따라서 다를 것이다.

적합한 결합제는 전형적으로 분자량 약 5000 내지 2 000 000, 바람직하게는 10000 내지 1 000 000 의 중합체이다. 이들의 상세한 예는 다음과 같다. :메틸 메타크릴레이트/에틸 아크릴레이트/메타크릴산의 공중합체, 폴리(알킬메타크릴레이트), 폴리(알킬아크릴레이트)를 비롯한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 동종 및 공중합체; 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세토부티레이트, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에스테르 및 에테르; 폴리비닐 부티랄, 폴리비닐 포르말, 고리화 고무; 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리테트라히드로푸란과 같은 폴리에테르; 폴리스티렌, 폴리카르보네이트 폴리우레탄, 염소화 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 비닐 클로라이드/비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 비닐리덴 클로라이드와 아크릴로니트릴과의 공중합체, 메틸 메타크릴레이트및 비

닐 아세테이트, 폴리비닐 아세테이트, 공중합(에틸렌/비닐 아세테이트), 폴리카프로락탐 및 폴리(헥사메틸렌 아디프아미드)와 같은 중합체, 폴리(에틸렌 글리콜 테레프탈레이트) 및 폴리(헥사 메틸렌 글리콜 숙시네이트)와 같은 폴리에스테르이다.

불포화 화합물은 비-광중합성 막 형성성 성분과 혼합되어 사용 될 수 있다. 이들 성분들은 물리적으로 건조된 중합체 또는 이들이 유기용매, 예컨대 니트로셀룰로오스 또는 셀룰로오스 아세토부티레이트에 용해된 용액일 수 있다.

예비중합체와 불포화 단량체를 함유하는 다중불포화 단량체와의 혼합물이 흔히 도료계에 사용된다. 상기 예에서 예비중합체는 도료막의 특성을 결정하므로 그것을 변화시킴으로써 이 분야의 숙련자들은 경화막의 특성에 영향을 줄 수 있다. 다중불포화 단량체는 가교제로 작용하여 도료막을 불용성으로 만든다. 단일-불포화 단량체는 반응성 희석제로서 작용하고 이들을 사용함으로써 용매를 사용하지 않고도 점도가 저하될 수 있다. 더구나 경화속도, 가교밀도 및 표면 특성과 같은 경화조성물의 특성은 단량체의 선정에 따라 다르다.

불포화 폴리에스테르 수지는 단일-불포화 단량체, 바람직하게는 스티렌과 함께 2성분계로 사용된다.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (ⅰ)한개 이상의 올리고머성 화합물 및 (ⅱ) 한개이상의 단량체의 혼합물인 방법이 바람직하다.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (ⅰ)특히 말레산, 푸마르산 및/또는 프탈산 및 한개 이상의 디올로부터 제조되고 또 분자량이 500 내지 3000인 불포화 폴리에스테르, 및 (ⅱ) 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및/또는 스티렌의 혼합물인 방법이 중요하다.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (ⅰ)불포화 폴리에스테르 및 (ⅱ) 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트의 혼합물인 방법이 특히 중요하다.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (ⅰ) 불포화 폴리에스테르 아크릴레이트 및 (ⅱ) 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트의 혼합물인 방법이 또한 중요하다.

일반식(Ⅰ)의 화합물은 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 에틸렌성 불포화 중합성 화합물을 경화시키기 위한 광개시제로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 에틸렌성 불포화 중합성 화합물을 경화시키기 위한 일반식 (Ⅰ) 화합물의 용도에 관한 것이다.

광개시제이외에, 광중합성 조성물은 상이한 첨가제를 함유할 수 있다. 암소 저장안정성을 향상시키기 위해, 구리 나프테네이트, 구리 스테아레이트 또는 구리 옥토에이트를 비롯한 구리 화합물, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리에틸포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 또는 트리벤질 포스파이트를 비롯한 인 화합물, 테트라메틸암모늄 클로라이드 또는 트리메틸벤질암모늄 클로라이드와 같은 4차 암모늄 화합물, 또는 N-디에틸히드록시아민과 같은 히드록시아민 유도첼르 부가할 수 있다. 중합반응 동안 산소분위기를 배제하는 것은 중합개시시 중합체에서의 용해도 부족으로 표면으로 이동하여 계에 공기가 들어가는 것을 방지하는 투명막을 형성하는 파라핀 또는 유사한 왁스상 물질을 부가하는 것에 의해 실시 될수 있다. 소량의 UV 흡수제, 전형적으로 벤조트리아졸, 벤조페논, 옥사닐리드 또는 히드록시페닐-S-트리아진 유형의 흡수제가 광 안정화제로서 부가될 수 있다. UV 광을 흡수하지 않는 광 안정화제, 예컨대 입체장애 아민(HALS) 부가하는 것이 더 우수하다.

광중합반응은 트리에탄올아민, N-메틸-디에탄올아민, 에틸 p-디메틸아미노벤조에이트 또는 미슬러 케톤과 같은 아민을 부가함으로써 촉진 될 수 있다. 아민의 작용은 벤조페논류의 방향족 케톤을 부가하는 것에 의해 강화 될 수 있다. 산소파괴제로서 유용한 아민은 전형적으로 EP-A-339-841호에 기재된 N,N-디알킬아닐린이다.

광중합반응은 감광제를 부가함으로써 가속될 수 있다. 이들 감광제는 벤조페논, 티오크산톤, 안트라퀴논 및 3-아실쿠마린 유도체와 같은 방향족 카르보닐 화합물 뿐만 아니라 3-(아크로일메틸렌)티아졸린 및 에오신, 로다닌 및 에리트로신 염료이다. 본 발명의 조성물은 크산텐, 벤조크산텐, 벤조티오크산텐, 티아진, 피로닌, 포르피린 또는 아크리딘 염료와 같은 광환원성 염료 및/또는 조사에 의해 분해가능한 트리할로메틸 화합물을 함유할 수 있다. 유사한 조성물이 EP-A-445 624호에 기재되어 있다. TiO_2를 사용하여 착색계를 경화시키는 공정은 EP-A 245 639호에 기재된 바와같이 열 조건하에서 라디칼을 형성하는 성분, 예컨대 2,2'-아조비스(4-메톡시-2, 4-디메틸발레로니트릴)과 같은 아조 화합물 또는 히드로퍼옥사이드 또는 퍼옥시카르보네이트, 예컨대 삼차부틸히드로퍼옥사이드와 같은 퍼옥시 화합물을 부가함으로써 실시 될 수 있다.

최종 용도에 따라서 사용되는 통상의 다른 첨가제는 또한 형광 증백제, 충전재, 안료, 염료, 습윤제 또는 유종조절제이다.

본 발명은 에틸렌성 불포화 중합성 화합물을 물에 용해시키거나 또는 유화시키는 방법에 관한 것이다.

다양한 종류의 광경화성 수성 예비중합체 분산제가 시판되고 있다. 이러한 분산제는 물 및 물에 분산된 한개 이상의 예비중합체를 포함하는 분산액을 의미한다. 계중에서 물의 농도는 전형적으로 5 내지 80중량% 바람직하게는 30내지 60중량%이다. 분산액은 95내지 20중량%, 바람직하게는 70내지 40중량% 농도로 광경화성 예비중합체 또는 그의 혼합물을 함유한다. 이들 조성물에서 물 및 예비중합체의 지시된 %의 총합은 언제나 100이다. 최종 용도에 따라서, 개질제 및 첨가제가 다소 량 부가될 수 있다.

물에 분산되거나 또는 흔히 용해된 광경화성 막 형성성 예비중합체는 자유 라디칼에 의해 개시 될수 있고 또 수성 예비중합체 분산액에 사용되는 것으로 공지된 일가 또는 다가 에틸렌성 불포화 예비중합체이다. 이들은 전형적으로 100 g의 예비중합체당 0.01 내지 1.0몰의 중합성 이중결합을 함유하고 또 분자량은 400 이상, 바람직하게는 500 내지 10000이다. 최종 용도에 따라서, EP-A-12 339호에 기재된 바와 같이 10 이하의 산가를 갖고 또 중합성 C-C 이중결합을 갖는 폴리에스테르, 중합성 C-C이중결합을 갖는 폴리에테르, 분자당 2개 이상의 에폭시 기를 함유하는 폴리에폭사이드와 한개 이상의 α,β-에틸렌성 불포화 카르복시산과의 히드록시기-함유 반응 생성물, 폴리우레탄(메트)아크릴레이트 뿐만 아니라 α,β-에틸렌성 불포화 아크릴 라디칼을 함유하는 아크릴 공중합체를 비롯한 고분자량의 예비중합체가 적합하다. 평균 분자량이 600 이상이고 카르복시기 값이 0.2 내지 15%이며 또 100 g의 예비중합체당 0.01 내지 0.8몰의 중합성 C-C 이중결합을 함유하는 광중합성 예비중합체의 티오에테르 다중 부가생성물인 EP-A-33 896호에 기재된 중합성 예비중합체이다. 특수한 알킬(메트)아크릴레이트 중합체를 기본한 다른 적합한 수성 분산액 EP-A-41 125 호에 기재되어 있다. 적합한 우레탄 아크릴레이트의 수 분산성 광경화성 예비중합체는 DE-A-29 36039호에 기재되어 있다.

다른 첨가제로서 상기 광경화성 수성 예비중합체 분산액은 분산제, 유화제, 산화 방지제, 광 안정화제, 염료, 활석, 석고, 금홍석, 카본 블랙, 산화 아연, 산화 철과 같은 충전제, 유동조절제, 윤활제, 습윤제, 중점제, 소광제, 소포제 및 코팅 기술분야에서 흔히 사용되는 기타 개질제를 더 함유할 수 있다. 적합한 분산제는 극성기를 갖는 수용성 고분자량 유기화합물, 전형적으로 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피피롤리돈 또는 셀룰로오스 에테르이다. 적합한 유화제는 비이온성 유화제이고 어떤 경우에는 유화제도 사용 될 수 있다.

수계 또는 유제중의 에틸렌성 불포화 중합성 화합물을 사용할 때, 물은 경화후 흔히 증발에 의해 제거된다.

광중합성 조성물은 조성물을 기준하여 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5중량%의 광개시제를 함유한다.

광개시제가 0.05 내지 15중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5중량%의 양으로 사용되는 방법이 바람직하다.

특별한 경우, 본 발명의 2개 이상의 광개시제의 혼합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 공지 광개시제와의 혼합물도 물론 사용될 수 있고, 전형적으로 벤조페논, 아세토페논 유도체, a-히드록시알킬 페닐케톤, 1-벤조일-1-히드록시-1-메틸에탄, 디알콕시아세토페논, a-히드록시 또는 a-아미노아세토페논, 예컨대 4-모르폴리노페닐-2-벤질-2-디메틸아미노-프로피오닐, 4-아로일-1,3-디옥솔란, 벤조인 알킬 에테르 및 벤질 케탈 또는 모노아크릴 포스핀 옥사이드, 비스아실포스핀 옥사이드 또는 디이소프로필크산토겐 디술파이드와의 혼합물이 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 일반식(I)의 광개시제 이외에 다른 광개시제 및/또는 첨가제의 사용을 포함하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 (A)한개 이상의 에틸렌성 불포화 중합성 화합물, 및(B) 한개 이상의 일반식(I)의 화합물을 포함하고 또 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 조사함으로써 경화될 수 있는 조성물에 관한 것이다.

일광 경화성 광중합성 조성물은 다양한 용도로, 전형적으로 나무 또는 금속에 대한 투명 코팅 배합물, 백색 에나멜 배합물로서, 또는 종이, 나무 또는 플라스틱에 대한 코팅 물질, 외부 코팅 및 도로 표시용 코팅 물질로서 사용 될 수 있다.

본 발명의 일광 경화성 광경화성 조성물은 나무, 종이 세라믹, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리올레핀 또는 셀룰로오스 아세테이트와 같은 합성수지등 모든 종류의 물질에 대한 코팅 조성물로서 적합하게 사용될수 있다. 다른 용도는 금속 코팅, 예컨대 교량과 같은 금속 구조물 도장, 또는 경량 구조물과 같은 나무 구조물 및 이차가공 복합재료에 대한 코팅용으로 적합하다.

일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 경화시키는 신규방법은 복합재료로 부터 제조된 성형물품을 경화시키는데 특히 적합하다. 복합재료는 자립형 매트릭스 물질, 전형적으로 광 경화성 배합물로 함침된 유리 섬유 직물로 구성된다. 배합물이 일광에 노출되면, 예비경화가 먼저 실시된다. 완전히 경화시키기 위해, 성형 물품을 다시 일광에 노출 시킨다. 이렇게 하여 복합재료로 부터 제조된 성형물품에는 아주 우수한 기계적 안정성 및 내성이 부여된다.

본 발명은 또한 상술한 바와 같은 배합물을 상기 표면에 도포하고 그 층에 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 조사함으로써 경화시키는 것에 의한 표면 코팅 방법에 관한 것이다.

기재 표면은 기재에 액체 조성물 또는 현탁액을 도포함으로써 코팅 될 수 있다.

용매 및 농도의 선택은 적용되는 배합물의 유형 및 코팅 방법에 따라 다르다. 나이프 코팅법과 같은 공지 코팅 수법에 의해 기재에 현탁액을 균일하게 도포할 수 있다. 각 기재의 표면상에 신규조성물을 부가한 층 두께는 소망하는 도포 목적에 따라서 다르다. 층 두께는 일반적으로 약 50㎛ 내지 7㎜, 예컨대 250㎛ 내지 5㎜, 바람직하게는 500㎛ 내지 2㎜이다.

본 발명의 조성물의 경화는 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 조사함으로써 실시된다. 일광 또는 일광에 상당하는 광원은 350 내지 500㎚ 파장 범위의 복사선을 의미한다. 경화를 실시하기 위해, 복사선은 350 내지 450㎚ 파장 범위이어야 한다. 고광도의 복사선을 사용하는 표준UV 경화와 대조적으로, 본 발명의 방법에서는 장시간에 걸쳐 저광도의 복사선을 사용하여 경화를 실시한다. 이러한 복사선은 전형적으로 일광 뿐만 아니라 일광에 상당하는 복사선 광원이다. 일광은 그의 스펙트럼 구성 및 광도면에서 UV 경화에 사용되는 통상의 인공광과 상이하다. 본 발명의 방법에 사용된 비스아실포스핀 옥사이드의 흡수특징 및 라디칼 형성 특성은 경화용 천연 광원으로 햇빛을 적합하게 사용할 수 있음을 나타낸다.

UV 경화법에 지금까지 사용된 광개시제, 전형적으로 벤질 디메틸 케탈, α-히드록시 - 또는 α-아미노케톤은 일광을 사용하여 막 표면을 충분한 정도로 경화 시킬 수 없다. 본 발명의 방법에 사용된 선정된 비스아실포스핀 옥사이드는 일광 또는 일광에 상당하는 광원에 노출시 1 내지 120, 예컨대 1 내지 60, 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 15분내에 무

점착성 표면을 형성 할 수 있다. 경화에 유용한 광원의 세기는 10 내지 30, 바람직하게는 10 내지 20 ㎽/㎠ 범위이다. 이와 대조적으로, UV경화에 흔히 사용되는 인공 광원의 세기는 UV 범위에서 50 ㎽/㎠ 이상이다.

본 발명이 방법에서 사용되는 일광에 상당하는 광원은 특정한 형광 램프, 예컨대 Philips TL05 또는 TL09 특수 형광 램프와 같은 저 광도의 램프를 의미한다.

경화될 막은 일광 또는 일광에 상당하는 광원에 노출 될 수 있다. 그러나 경화는 투명층 (예컨대 창유리 또는 플라스틱 쉬트) 뒤에도 영향을 미친다.

저 광도의 광을 방출하는 광원을 사용하는 경우 복잡하고 값비싼 장치가 필요없고 또 상기 조성물은 특수한 외부 용도로 적합하게 사용 될 수 있다. 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용한 경화는 UV 경화의 표준 이동 벨트법을 대처할 수 있다. 평탄한 부품에 특히 적합한 이동 벨트법과는 달리, 일광 경화는 정지 및 고정 물품 또는 구조물상의 외부 코팅에 대해 사용 될 수 있다. 이들은 EP-A-160 723호에 공지된 바와 같이 전형적으로 빌딩, 건물의 외관, 교량, 선박의 코팅 또는 도로 및 일정 영역에서 표시용으로 사용 될 수 있다.

일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용한 경화는 에너지 절약하는 방법이고 외부 도포시 휘발성 유기 성분이 환경으로 방출되지 않는다.

와이프 내성(wipe-resistant) 표면은 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 1 내지 120분간, 예컨대 1 내지 60분, 바람직하게는 1 내지 30분 , 가장 바람직하게는 1내지 15분간에 걸쳐 본 발명에 따른 방법에 의해 달성 될 수 있다.

일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용한 경화는 모난 영역이 일광에 노출 되도록 위치된 물품을 경화시키는데 적합하다. 이와 관련하여, 거울또는 반사기가 사용 될 수 있다.

영역의 세기/유닛이 UV램프의 세기/유닛 보다 낮은 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 이용하여 허용되는 기간 동안 경화시키기 위해 효과적인 광개시제의 사용이 필수적이다. 이들 개시제는 복사선이 현저히 적은 조성물의 저층에서 충분한 양의 라디칼 형성을 개시시킬 수 있어야 한다. 놀랍게도, 신규 조성물에 사용된 특수한 비스아실포스핀 옥사이드 개시제가 이런 면에서 특히 적합하다.

하기 실시예를 들어 본 발명을 보다 자세하게 설명하며, 상세한 설명 및 특허청구의 범위를 통하여, 부 및 %는 특별히 지시하지 않는 한 중량기준이다.

[실시예 1]

비스(2,4,6-트리메틸 벤조일)(2-메틸프로프-1-일)포스핀 옥사이드의 제조 140.6㎖(0.225몰:1.6M)의 부틸리튬을 질소하, 0 °C에서 80㎖의 테트라히드로푸란에 31.9㎖(0.225몰)의 디이소프로필아민 용액에 30분간에 걸쳐 적가한다. 이 용액을 -30℃ 90분간에 거쳐 200㎖의 테트라히드로푸란에 41.1 g(0.225몰)의 2,4,6-트리메틸벤조일 클로라이드 및 12 ㎖(0.102몰)의 (2-메틸프로프-1-일)포스핀 용액에 적가한다. -30℃에서 2시간 동안 교반한 후, 황색 용액을 실온으로 가온시키고 또 물을 사용하여 1회 세척한다. 유기상을 황상 마그네슘상에서 건조시키고, 여과하며 또 그 여액을 회전 증발기상에서 농축시킨다. 잔류물을 200㎖의 톨루엔에 용해시키고 또 11.6g(0.102몰)의 30% 과산화 수소를 상기 용액에 부가한다. 그 혼합물을 2시간동안 교반 하고 또 물을 사용하여 먼저 세척한 다음 탄산수소 나트륨 포화 용액을 사용하여 세척한 다음 황산 마그네슘 상에서 건조시키고 여과한다. 용액을 회전 증발기상에서 농축시킨다. 잔류물을 헥산으로 부터 결정화시켜 85내지 86℃의 융점을 갖는 상기 화합물 27.8g(이론치의 68.5%)을 황색 분말로 수득한다.

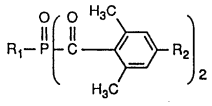
원소 분석:

계산치 % C 72.34 실측치 % C 72.13

계산치 % H 7.84 실측치 % H 7.94

[실시예 2 내지 10]

실시예 2 내지 10의 화합물은 실시예 1 화합물의 제조공정에 기재된 방법에 따라서 제조한다. 화합물 및 분석데이타를 하기 표 1에 나타낸다.



실시예	R_1	R_2	융점 [°C]	원소 분석 계산치 [%] C	실측치 H
2	n-C_4H_9	CH_3	58	72.34 72.08	7.84 8.01
3	$CH(CH_3)C_2H_5$	CH_3	115	72.34 72.23	7.84 7.93
4	$C(CH_3)_3$	CH_3	160	72.34 72.21	7.84 8.06
5	시클로헥실	CH_3	140	73.56 73.39	7.4 8.06
6	n-C_8H_{17}	CH_3	오일	73,98 73.83	8.65 8.89
7	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	CH_3	수지	73.98 73.97	8.65 8.98
8	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	54	71.33 71.32	7.35 7.54
9	$CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$	H	수지	73.21 73.15	8.27 8.47
10	페닐	CH_3	128-129	74.63 74.53	6.50 6.65

[실시예 11]

투명 니스 배합물의 경화

93.0부의 폴리에스테르 아크릴레이트 (Ebecryl 830 UCB, 벨기에)

4.5부이 1,6-헥산디올 디아크릴레이트

2.5부이 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

4.0부의 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2-메틸프로프-1-일)포스핀 옥사이드로 부터 배합물을 제조한다.

100㎛ 분할형 독터 블레이드를 사용하여 나무 위에 코팅을 도포한다. 이 코팅을 직접적으로 일광에 노출시킨다. (1991년 8월, 바젤). 경화된 코팅의 와이프 내성은 표면상에 종이 티슈를 문질러서 시험한다. 코팅은 일광에 10분 동안 노출된 후에도 와이프 내성을 나타낸다. 코팅의 와이프 내성은 일광에서 유지되고 경도 증가는 쾌니히 (DIN 53157)에 따른 진자 경도에 따라서 조절된다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

경화시간(분)	진자 경도 [s]
15	124
25	147
35	157
65	173
125	176
395	182

[실시예 12]

투명 니스 배합물의 경화

비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2-메틸프로프-1-일)포스핀 옥사이드를 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드로 대체한 이외에는 실시예 11에 따라서, 배합물을 제조하고 나무에 도포한 다음 경화시킨다. 코팅은 일광에 10분간 노출시킨 후에도 와이프 내성이고 진자 경도는 115s 이다.

[실시예 13]

백색 에나멜 배합물의 경화

72.5 부의 불포화 폴리에스테르/스티렌[R]Roskydal 502 (독일 바이에르 제품)

25.0부의 금홍석- 이산화 티탄 R-Tc2(프랑스 티옥사이드)

0.5부의 유동조절제[R]Byk 300 (Byk-Mallinckrodt제품)

2.0부의 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드로 부터 배합물을 제조한다. 밝은 하도가 칠해진 판지에 150㎛분할형 독터 블레이드를 이용하여 코팅을 도포하고 일광에 노출시킨다. 30분후 표면은 무 점착성이고 진자 경도는 42 s이다.

1시간 노출 시킨후 진자 경도는 111 s이다.

[실시예 14]

복합재료로 부터 제조된 성형물품의 경화

98.0부의 폴리에스테르/스티렌 Roskydal 500A(독일, 바이에르 제품), 1.5부의 1-벤조일-1-히드록시-1-메틸에탄[R]Darocur 1173 (스위스연방, 시바 제품) 및 0.5부의 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)(2-메틸-프로프-1-일)포스핀 옥사이드로 부터 배합물을 제조한다. 직경이 9㎝ 이고 상기 배합물로 함침된 파이프 성형기에 느슨하게 짜여진 유리 포를 매트릭스 물질로 고정시킨다. 유리포 대 배합물의 중량비는 1:2이다. 일광에 5분간 노출시킨후 예비경화를 실시한다. 경화된 부분을 성형기로 부터 제거하고 일광에서 더 경화시킨다. 기계적 안정성이 높고 강도 특성이 우수한 성형 부품을 제조한다.

[실시예 15]

투명 니스 배합물의 경화

93.0부의 폴리에스테르 아크릴레이트(REbecry 830,벨기에 UCB 제품),4.5부의 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 2.5부의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 4.0부의 광개시제로 부터 배합물을 제조한다. 한개 시험에서 사용된 광개시제는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)시클로헥실포스핀 옥사이드이고 또 두번째 시험에서의 광개시제는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)시클로헥실포스핀 옥사이드이고 또 두번째 시험에서의 광개시제는 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀 옥사이드이다. 6㎛ 분할형 독터 블레이드를 이용하여 판지에 코팅을 도포하고 직접 일광에 노출시킨다. 경화된 코팅의 와이프 내성은 종이 티슈를 사용하여 표면을 문질러서 시험한다. 양쪽 코팅 모두 일광에 15분간 노출된 후에 와이프 내성을 나타낸다.

[실시예 16]

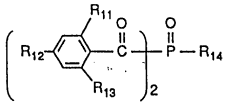
투명 니스 배합물의 경화

광개시제로서 4분의 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-(2-메틸프로프-1-일)포스핀 옥사이드 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드를 사용하여 실시예 11에 따라서 배합물을 제조한다. 100㎛ 분할형 독터 블레이드를 사용하여 상기 배합물을 판지에 코팅한다. 5 TL 03램프 (필립스 제품)를 이용하여 15 ㎝거리에서 코팅을 경화시킨다. 8분간 노출된 후 코팅은 무점착성으로 경화된다.

[실시예 17]

백색 에나멜 배합물의 경화

72.5 부의 불포화 폴리에스테르/스티렌 Roskydal 502 (독일, 바이에르 제품), 25.0부의 금홍석-이산화 티탄 R-Tc2(프랑스, 티옥사이드 제품), 0.5부의 유동조절제 Byk 300(Byk-Mallinckrodt 제품) 및 2.0부의 광개시제로 부터 배합물을 제조한다. 150㎛ 분할형 독터 블레이드를 사용하여 상기 배합물을 판지에 코팅한다. 5 TL 03램프(필립스 제품)를 이용하여 코팅을 경화시킨다. 코팅이 무점착인 시간을 측정한다. 사용된 광개시제 및 수득한 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

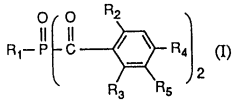


광개시제				하기 시간(분)후 무점착성
R_{11}	R_{12}	R_{13}	R_{14}	
CH_3	CH_3	CH_3	2-메틸프로프-1-일	3
CH_3	CH_3	CH_3	페닐	3
CH_3	H	CH_3	2-메틸프로프-1-일	10

(57) 청구의 범위

청구항 1.

에틸렌성 불포화 중합성 화합물에 하기 일반식(I)의 광개시제를 부가하고 이렇게 수득된 혼합물에 일광 또는 일과에 상당하는 광원을 조사하는 것을 포함하는 에틸렌성 불포화 중합성 화합물의 경화 방법:



상기식에서, R_1은 C_1 - C_{12} 알킬,시클로펜틸, 시클로헥실, 비치환 페닐, 나프틸 또는 비페닐이거나, 또는 C_1 - C_{12} 알킬 및/또는 할로겐에 의해 치환된 페닐, 나프틸 또는 비페닐이고, R_2 및 R_3은 서로 독립해서 C_1 - C_{12} 알킬이며, R_4는 수소 또는C_1 - C_{12} 알킬이고, 또 R_5는 수소 또는 메틸임

청구항 2.

제 1항에 있어서, 일반식(I) 화합물중의 R_2 및 R_3이 C_1 - C_4 알킬이고, 또 R_4가 수소 또는 C_1 - C_4 알킬인 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 일반식(I) 화합물중의 R_1이 페닐인 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 (i)올리고머성 화합물 및 (ii) 단량체의 혼합물인 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 에틸렌성 불포화 중합성 화합물이 물에 용해되거나 또는 유화되는 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 광개시제가 0.05 내지 15중량%의 양으로 사용되는 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 일반식(I)의 광개시제 이외에 다른 광개시제 및/또는 첨가제가 사용되는 방법.

청구항 8.

(A) 에틸렌성 불포화 중합성 화합물 및 (B) 일반식(I)의 광개시제를 포함하고 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 조사시킴으로써 경화될 수 있는 조성물.

청구항 9.

제8항에서 청구된 조성물을 표면에 도포하고 또 일광 또는 일광에 상당하는 광원을 그 층에 조사시킴으로써 경화시키는 것을 포함하는 표면의 코팅 방법.