(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월29일
(11) 등록번호 10-1435408
(24) 등록일자 2014년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *C08G 18/24* (2006.01)
C07F 7/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7001504
(22) 출원일자(국제) 2007년06월20일
심사청구일자 2012년06월19일
(85) 번역문제출일자 2009년01월22일
(65) 공개번호 10-2009-0025357
(43) 공개일자 2009년03월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056145
(87) 국제공개번호 WO 2007/147851
국제공개일자 2007년12월27일
(30) 우선권주장
06115888.7 2006년06월22일
유럽특허청(EPO)(EP)
60/819,635 2006년07월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05091439 A*
EP0250364 A2
EP1354903 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
판 덴 버르흐 케임페 얀
네덜란드 엔엘-2171 페에스 사센헤임 커르켈란트 12
판 오르스호트 요세퓌스 흐리스티안
네덜란드 엔엘-4921 아체 마데 스타티온스트라트 15
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 **화학선-경화성 피복 조성물**

(57) 요 약

본 발명은, 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함하며, 상기 광잠재성 촉매가 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 상기 유기 금속 화합물 중의 촉매 활성 금속 원자가 다른 금속 원자에 대한 결합을 갖지 않는, 화학선-경화성 피복 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 기재 위에 피복물을 형성하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

베닝스호프-홀스보스 에디트

네덜란드 엔엘-3445 테베 부르덴 알버르셀라넨 20

판 베일렌 얀 코르넬리스

네델란드 엔엘-2225 아하 카트베이크 바위텐슬라위스트라트 27

특허청구의 범위

청구항 1

둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물, 증감제 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함하는 화학선-경화성 피복 조성물로서,

상기 광잠재성 촉매가, 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 상기 유기 금속 화합물 중의 상기 촉매 활성 금속 원자가 다른 금속 원자에 대한 결합을 갖지 않고, 상기 유기 금속 화합물이 유기 잔기의 탄소 원자와 금속 원자 사이에 하나 이상의 공유 결합을 갖는 화합물인, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매 활성 금속이 주석, 비스무트, 철 및 지르코늄으로부터 선택되는, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 촉매 활성 금속이 주석인, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 광잠재성 촉매가, 광분해적으로 분해가능한 결합을 통해 상기 금속에 부착된 하나 이상의 유기 그룹을 갖는, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 광잠재성 촉매가, 광분해적으로 분해가능한 결합을 통해 상기 금속에 부착된 2개의 유기 그룹을 갖는, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서, 광분해적으로 분해가능한 결합을 통해 상기 금속에 부착된 하나 이상의 유기 그룹이 아릴 그룹인, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 아릴 그룹이 벤질 그룹인, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 투명한 피복 조성물인, 화학선-경화성 피복 조성물.

청구항 9

(a) 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함하는 화학선-경화성 피복 조성물을 기재에 도포하는 단계 및

(b) 상기 도포된 피복 조성물에 화학선을 조사하여 상기 광잠재성 촉매를 활성화시키는 단계를 포함하는, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법으로서,

상기 광잠재성 촉매가, 상기 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 상기 유기 금속 화합물 중의 상기 촉매 활성 금속 원자가 다른 금속 원자에 대한 결합을 갖지 않고, 상기 유기 금속 화합물이 유기 잔기의 탄소 원자와 금속 원자 사이에 하나 이상의 공유 결합을 갖는 화합물인, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화학선-경화성 피복 조성물이 증감제를 추가로 포함하는, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 도포된 피복 조성물이 UV-A 방사선으로 조사되는, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 방법이 자동차 및 운송 차량의 가공 및 재가공을 위해 수행되는, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법.

청구항 13

제9항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 형성된 피복물이 다층 래커 피복물 중의 한 층인, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 형성된 피복물이 다층 래커 피복물 중에서 최상부 피복층인, 기재 위에 피복물을 형성하는 방법.

청구항 15

a) 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물을 포함하는 모듈(A) 및

b) 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물을 포함하는 모듈(B)을 포함하는, 화학선-경화성 피복 조성물 제조용 부품 키트로서,

상기 모듈 (A) 및 (B) 중의 하나 이상 또는 추가의 모듈(C) 중에, 증감제 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매가 존재하며, 상기 광잠재성 촉매가, 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 상기 유기 금속 화합물 중의 상기 촉매 활성 금속 원자가, 다른 금속 원자에 대한 결합을 갖지 않고, 상기 유기 금속 화합물이 유기 잔기의 탄소 원자와 금속 원자 사이에 하나 이상의 공유 결합을 갖는 화합물인, 화학선-경화성 피복 조성물 제조용 부품 키트.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함하는 화학선-경화성 피복 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 기재 위에 피복물을 형성하는 방법, 및 부품들의 키트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 상술한 유형의 화학선-경화성 피복 조성물은 연구 문헌 42616으로부터 공지되어 있다. 상기 문헌은 피복 조성물 중에서 이소시아네이트와 하이드록실 그룹과의 반응에 사용될 수 있는 일광 활성화 촉매를 기술한다. 상기 촉매는 루테늄과 주석 사이의 결합을 갖는 루테늄 착물이다. 상기 착물은 루테늄 함유 분획과 SnR_3라디칼에서 일광 조사됨에 따라 분해된다. 상기 라디칼은 주변 화합물들과의 반응에 의해 말단화된다. 상기 라디칼의 말단화 후, 형성된 SnR_3-함유 화합물은 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응의 촉매로서 활성이지만, 상기 착물은 방사선 조사 전에는 활성이 아니다.

[0003] 공지된 화학선-경화성 피복 조성물의 단점은 상기 촉매가 착색된다는 점이다. 결과적으로, 도포된 피복물도 착색된다. 색상의 강도가 가시광선에 의한 조사시 감소됨에도 불구하고, 경화된 피복물이 완전히 무색은 아니다. 이는, 특히 자동차의 재가공과 같은 색상 매치가 필요한 용도에서, 공지된 피복 조성물의 유용성을 제한한다. 일광에 의한 촉매의 활성화는 의도하지 않은 일광 노출에 의한 촉매의 불완전 활성화를 방지하기 위해 상기 촉매 및 상기 피복 조성물을 다룰 때 특별한 주의를 요한다. 또한, 비교적 다량의 촉매가 실제 경화 속도를 달성

하는 데 필요하다.

[0004] 화학선-경화성 피복 조성물은 또한 미국 특허 제4,549,945호로부터 공지되어 있다. 상기 문헌은, 디이소시아네이트와 폴리올의 혼합물에 특정한 유기주석 화합물을 첨가하여 자외선 노출시 급속 경화하는 광경화성 조성물이 제공됨을 기술한다. 경화는, 반응 혼합물이 자외선 민감성 유기주석 화합물을 활성화시키기에 충분한 양으로 자외선에 노출되어야 달성된다. 유용한 자외선 민감성 유기주석 화합물은 주석-주석 결합을 갖는다.

[0005] 상기 문헌에 기술된 유기주석 화합물은 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 포함하는 피복 조성물에서 용해도가 불량하여 상기 조성물에서 균질한 분포가 어려운 것으로 밝혀졌다. 추가로, 미국 특허 제4,549,945호로부터 공지된 조성물은 촉매의 충분한 활성화를 위해 보다 위험한 UV-C 및/또는 UV-B 방사선 조사를 필요로 하는 반면, 덜 위험한 UV-A 방사선은 충분하지 않다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명은 상기 공지된 조성물의 상술한 단점을 갖지 않는 화학선-경화성 피복 조성물을 제공하고자 한다. 보다 특히, 상기 조성물은 색상이 광잠재성 촉매의 착색된 잔사 및/또는 분획에 의해 영향을 받지 않아, 자동차의 재가공과 같은 주변 피복된 표면과의 색상 매치가 요구되는 용도에 맞게 상기 조성물을 사용할 수 있게 하는 경화된 피복물을 유도해야 한다. 상기 조성물은 도포 전에 일반적인 일광에 대한 의도되지 않은 노출에 의해 경화되도록 활성화되는 경향이 없어야 한다. 상기 조성물에서 상기 촉매의 활성화는 바람직하게는 덜 위험한 UV-A 및 UV-B-방사선을 사용하여 수행될 수 있어야 하고, 위험한 UV-C 방사선을 필요로 하지 않아야 한다. 또한, 상기 광잠재성 촉매는 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 포함하는 피복 조성물에서 충분히 가용성이어서, 상기 조성물 중에 상기 광잠재성 촉매가 균질 분포될 수 있어야 한다. 상기 피복 조성물은 또한 도포 및 조사 후 장기간의 포트 수명(pot life)과 신속한 경화의 균형이 잘 잡혀야 한다. 이러한 균형은 특히 일명 고형분이 높은 피복 조성물, 즉 비휘발성 함량이 높은 조성물에서 비잠재성 경화 촉매를 사용하여 달성하기 어렵다.

[0007] 본 발명은 이제, 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물, 증감제, 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함하며, 상기 광잠재성 촉매가 잠재성 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 상기 유기 금속 화합물 중의 잠재성 촉매 활성 금속 원자가 다른 금속 원자에 대한 어떠한 결합도 갖지 않는, 화학선-경화성 피복 조성물을 제공한다.

[0008] 상기 조성물은 색상이 상기 광잠재성 촉매의 착색된 잔사 및/또는 분획에 의해 영향을 받지 않는 경화된 피복물을 유도한다. 그러므로, 상기 조성물은, 자동차의 재가공과 같은 색상 매치가 요구되는 용도에 맞게 사용될 수 있다. 상기 조성물은 도포 전에 일반적인 일광에 대한 의도되지 않은 노출에 의해 경화되도록 활성화되는 경향이 없다. 상기 조성물에서 촉매의 활성화는 덜 위험한 UV-A 방사선에 의해 수행될 수 있고, 위험한 UV-C 및/또는 UV-B 방사선을 필요로 하지 않는다. 또한, 상기 광잠재성 촉매는 상기 피복 조성물에 충분히 가용성이어서, 상기 조성물 중에 균질하게 분포되도록 한다.

[0009] 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 적합한 화합물은 유기 디이소시아네이트이다. 바람직하게는, 상기 화합물은 지방족, 지환족 또는 방향족 디-, 트리- 또는 테트라-이소시아네이트와 같은 폴리이소시아네이트이다. 디이소시아네이트의 예는 1,2-프로필렌 디이소시아네이트, 트리메틸렌 디이소시아네이트, 테트라메틸렌 디이소시아네이트, 2,3-부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 도데카메틸렌 디이소시아네이트, ω,ω'-디프로필에테르 디이소시아네이트, 1,3-사이클로펜탄 디이소시아네이트, 1,2-사이클로헥산 디이소시아네이트, 1,4-사이클로헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 4-메틸-1,3-디이소시아네이토사이클로헥산, 트랜스-비닐리덴 디이소시아네이트, 디사이클로헥실 메탄-4,4'-디이소시아네이트(Desmodur® W), 톨루엔 디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이토메틸) 벤젠, 크실릴렌 디이소시아네이트, α,α,α',α'-테트라메틸 크실릴렌 디이소시아네이트(TMXDI®), 1,5-디메틸-2,4-비스(2-이소시아네이토에틸) 벤젠, 1,3,5-트리에틸-2,4-비스(이소시아네이토메틸) 벤젠, 4,4'-디이소시아네이토-디페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디이소시아네이토-디페닐, 3,3'-디페닐-4,4'-디이소시아네이토-디페닐, 3,3'-디메톡시-4,4'-디이소시아네이토-디페닐, 4,4'-디이소시아네이토-디페닐 메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디이소시아네이토-디페닐메탄 및 디이소시아네이토나프탈렌을 포함한다. 트리이소시아네이트의 예는 1,3,5-트리이소시아네이토벤젠, 2,4,6-트리이소시아네이토톨루엔, 1,8-디이소시아네이토-4-(이소시아네이토메틸)옥탄 및 리신 트리이소시아네이트를 포함한다. 폴리이소시아네이트의 부가물 및 올리고머, 예를 들면, 비우레트, 이소

시아누레이트, 알로파네이트, 우레트디온, 우레탄, 및 이들의 혼합물이 또한 포함된다. 이러한 올리고머 및 부가물의 예는, 에틸렌 글리콜과 같은 디올에 대한 디이소시아네이트(예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 또는 이소포론 디이소시아네이트) 2분자의 부가물, 물 1분자에 대한 헥사메틸렌 디이소시아네이트 3분자의 부가물[바이엘(Bayer)로부터 상표명 데스모두르(Desmodur) N으로 시판중임], 톨루엔 디이소시아네이트 3분자에 대한 트리메틸올 프로판 1분자의 부가물[바이엘로부터 상표명 데스모두르 L로 시판중임], 이소포론 디이소시아네이트 3분자에 대한 트리메틸올 프로판 1분자의 부가물, 톨루엔 디이소시아네이트 4분자에 대한 펜타에리트리톨 1분자의 부가물, 트리메틸올 프로판 1몰에 대한 m-α,α,α',α'-테트라메틸 크실렌 디이소시아네이트 3몰의 부가물, 1,6-디이소시아네이토헥산의 이소시아누레이트 삼량체, 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 삼량체, 1,6-디이소시아네이토헥산의 우레트디온 이량체, 1,6-디이소시아네이토헥산의 비우레트, 1,6-디이소시아네이토헥산의 알로파네이트, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또한, 바이엘로부터의 데스모두르 XP 2410과 같은, 디이소시아네이트의 비대칭 삼량체가 사용될 수 있다. 추가로, α,α'-디메틸-m-이소프로페닐 벤질 이소시아네이트와 같은 이소시아네이트-관능성 단량체의 (공)중합체도 사용하기에 적합하다. 이소시아네이트-말단화 올리고머 및 중합체도 적합하다. 이러한 올리고머 또는 중합체는 활성 수소-관능성 전구체를 화학양론적 과량의 디이소시아네이트와 반응시켜 제조할 수 있다. 적합한 활성 수소-관능성 그룹은 하이드록실 그룹, 티올 그룹, 및 1급 또는 2급 아미노 그룹이다. 말로네이트 및 아세토아세테이트와 같은 마이클 공여 그룹(Michael donor group)이 또한 사용될 수 있다. 상기 활성 수소-관능성 전구체는 단량체, 올리고머 또는 중합체일 수 있다.

[0010] 적합한 하이드록실-관능성 전구체 올리고머 또는 중합체의 예는 하이드록실-관능성 폴리에스테르, 하이드록실-관능성 폴리아크릴레이트, 또는 하이드록실-관능성 폴리카보네이트 뿐만 아니라 이들의 혼합물 또는 혼성물이다.

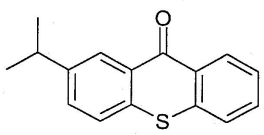
[0011] 또한, 특히 상기 피복 조성물이 수성 피복 조성물인 경우, 친수성 개질된 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 폴리이소시아네이트의 친수성 개질은 이온성 또는 비이온성 극성 그룹의 존재에 의해 수행될 수 있다. 적합한 친수성 폴리이소시아네이트의 예는 바이하이두르(Bayhydur) 3100, 바이하이두르 XP 2487/1, 및 바이하이두르 XP 2570이며, 이들은 모두 바이엘로부터 입수할 수 있다.

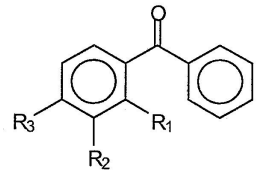
[0012] 충분한 실외 내구성을 수득하기 위해서는, 지방족 폴리이소시아네이트가 방향족 폴리이소시아네이트에 비해 바람직한데, 이는 특히 다층 래커 피복물에서 최상부 피복층으로 도포된 경우 그러하다. 상기 지방족 그룹은 비환식 또는 사이클릭일 수 있다.

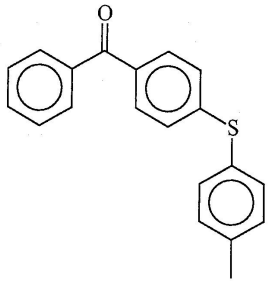
[0013] 둘 이상의 하이드록실 그룹을 포함하는 적합한 화합물은 단량체, 올리고머, 중합체 및 이들의 혼합물일 수 있다. 하이드록시-관능성 올리고머 및 단량체의 예는 피마자유, 트리메틸올 프로판 및 디올이다. 국제 공개공보 제WO 98/053013호에 기술된 바와 같은 분지된 디올, 예를 들면, 2-부틸-에틸-1,3-프로판디올이 특별히 언급될 수 있다. 적합한 중합체의 예는 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 폴리우레탄 폴리올, 및 이들의 혼합물 및 혼성물을 포함한다. 이러한 중합체는 통상 당업자에게 공지되어 있으며 시판중이다. 적합한 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올 및 이들의 혼합물은, 예를 들면, 국제 공개공보 제WO 96/20968호 및 유럽 특허원 제0688840 A호에 기재되어 있다. 적합한 폴리우레탄 폴리올의 예는 국제 공개공보 제WO 96/040813호에 기재되어 있다.

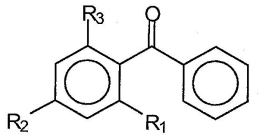
[0014] 본 발명에 따르는 피복 조성물에서, 하이드록실 그룹에 대한 이소시아네이트 관능성 그룹의 당량 비는 0.5 내지 4.0, 바람직하게는 0.7 내지 2.5, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2이다. 통상, 상기 피복 조성물에서 하이드록시-관능성 결합제 대 이소시아네이트-관능성 가교결합제의 중량 비는, 비휘발성 함량을 기준으로 하여, 85:15 내지 15:85, 바람직하게는 70:30 내지 30:70의 범위이다.

[0015] 본 발명에 따르는 피복 조성물은 증감제를 추가로 포함한다. 증감제는 광잠재성 촉매의 활성화를 증강시키는 방사선-흡수제이다. 증감제는 광잠재성 촉매의 스펙트럼 반응을 연장시키는 데 사용될 수 있다. 보다 특히, 증감제는 방사선-경화성 조성물에 첨가되어 상기 광잠재성 촉매 자체의 흡수 범위를 벗어난 파장을 갖는 방사선에 의해 상기 조성물을 활성화시킬 수 있다.

[0016] 적합한 증감제의 예는 화학식  의 이소프로필 티옥산톤과 같은 티옥산톤, 옥사진 및 로다민이다. 또한, 벤조페논 및 이의 유도체도 적합하다. 벤조페논의 적합한 유도체의 예는 다음과 같다:

[0017]  ,

[0018]  ,

[0019] 

[0020] 위의 화학식에서,

[0021] R_1, R_2 및 R_3은 동일하거나 상이할 수 있고, CH_3 또는 H이다.

[0022] 이러한 증감제는, 예를 들면, 람브슨(Lambson)으로부터 시판중이다. 로즈 벤갈, 메틸렌 블루, 및 에오신 Y와 같은 염료도 적합하다. 본 발명의 범위 내에, 하이드록시 케톤, 아미노 케톤, 벤조페논 및 아실 포스핀 옥사이드와 같은 라디칼-발생 광개시제도 증감제로서 사용될 수 있다.

[0023] 존재하는 경우, 상기 증감제는 통상, 상기 피복 조성물에서 고형분 경화성 물질을 기준으로 하여, 0.02 내지 8중량%, 바람직하게는 0.1 내지 4중량%의 양으로 사용된다.

[0024] 본 발명의 조성물은 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함한다. 화학선 조사 전에, 상기 광잠재성 촉매는 이소시아네이트 그룹과 하이드록실 그룹의 첨가반응을 위한 촉매 활성을 갖지 않거나 낮은 정도로만 갖는다. 상기 광잠재성 촉매는 잠재성 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이며, 상기 유기 금속 화합물 중의 잠재성 촉매 활성 금속 원자는 다른 금속 원자에 대한 어떠한 결합도 갖지 않는다. 유기 금속 화합물은 금속 원자와, 유기 잔기의 탄소원자 사이에 하나 이상의 공유 결합을 갖는 화합물이다. 금속(이온) 및 방향족 환 시스템으로부터 형성된 착물이 상기 방향족 환 시스템의 탄소원자와 상기 금속 원자 사이에 공유 결합을 갖지 않음을 유의해야 한다. 그러므로, 이러한 착물들은 유기 금속 화합물로서 간주 되지 않으며, 상기 착물 중에서 페로센 및 유도체들이 예로서 언급될 수 있다. 적합한 촉매 활성 금속의 예는 주석, 비스무트, 철, 바나듐, 세륨, 구리 및 지르코늄이다. 동일하거나 상이한 금속을 기본으로 하는 광잠재성 촉매의 혼합물 또는 블렌드를 사용하는 것도 본 발명의 범위 내에 속한다.

[0025] 상기 잠재성 촉매 활성 금속에 부착된 유기 그룹의 광분해적으로 유도된 분해는 상기 광잠재성 촉매의 활성화를 개시할 수 있다. 그러므로, 한 양태에서, 상기 광잠재성 촉매는 열분해적으로 분해가능한 결합을 통해 상기 금속에 부착된 하나 이상의 유기 그룹을 갖는다. 바람직한 양태에서, 상기 광잠재성 촉매는 열분해적으로 분해가능한 결합을 통해 상기 금속에 부착된 2개의 유기 그룹을 갖는다. 상기 금속에 부착된 적합한 열분해적으로 분해가능한 유기 그룹의 예는 화학식 $-CH_2-Ar$의 그룹(여기서, Ar은 방향족 그룹이다)이다. 적합한 방향족 그룹의 예는 페닐 그룹, 나프틸 그룹, 푸릴 그룹, 티에닐 그룹, 피리딜 그룹 및 N-치환된 피롤 그룹이다. 상기 방향족 그룹은, 예를 들면, 알킬 그룹, 할라이드 그룹, 니트로 그룹 및 알콕시 그룹으로 임의로 치환된다. 상기 아릴 그룹을 메톡시 그룹과 같은 전자 공여성 그룹으로 치환시키는 반응을 사용하여 상기 광잠재성 촉매의 흡광 스펙트럼을 보다 긴 파장으로 이동시킬 수 있으며, 이로써 덜 위험한 UV-A 방사선으로의 활성화가 가능해진다. 또한, 추가 그룹들이 관련 금속의 원자가를 포화시키기 위해 상기 금속 원자에 부착된다. 이러한 그룹들은 수소, 하이드록실 및 탄소수 1 내지 30의 알킬(알케닐) 그룹을 포함하는 1가 라디칼일 수 있으며, 이는 선형 또는 분지형일 수 있으며, 임의로 산소, 질소, 황, 인, 설폰, 설폭시 및 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하

나 이상의 헤테로원자 및 그룹을 함유하며, 임의로 에폭시, 시아노, 아미노, 티올, 하이드록실, 할로겐, 니트로, 인, 설폭시, 아미도, 에테르, 에스테르, 우레아, 우레탄, 티오에스테르, 티오아미드, 아미드, 카복실, 카보닐, 아릴 및 아실 그룹으로 치환된다. 유기 피복 조성물에서 상기 광잠재성 촉매의 용해도가 우수하려면, 상기 광잠재성 촉매가 비이온성인 것이, 즉 하전된 이온 및 대이온으로 구성되지 않는 것이 바람직하다.

[0026] 적합한 광잠재성 촉매의 예는 디부틸 디-(3-메톡시벤질)주석, 디부틸 디-(나프탈렌-1-일-메틸)주석 및 디-(나프탈렌-2-일-메틸)주석이다. 디부틸 디벤질 주석이 바람직한 광잠재성 촉매이다.

[0027] 상기 광잠재성 촉매는 일반적으로 상기 조성물의 비휘발성 함량에 대해 0.01 내지 5중량%로 계산된 양으로 상기 조성물 중에 존재한다. 경화율은 일반적으로 상기 조성물의 비휘발성 함량에 대해 계산된 양이, 예를 들면, 0.1중량% 이상, 0.2중량% 이상, 또는 0.4중량% 이상인 비교적 높은 비율의 촉매에 의해 증가된다. 지나치게 높은 비율의 촉매는 상기 조성물의 포트 수명을 바람직하지 않게 불량하게 하거나, 피복물을 지나치게 급속 경화시킬 수 있으며, 이로써 피복물의 외관이 손상될 수 있다. 그러므로, 촉매의 비율은 적합하게는, 상기 조성물의 비휘발성 함량에 대해 계산된 양이, 4중량%, 바람직하게는 2.5중량%를 초과하지 않는다. 각각의 경우, 촉매의 최적 비율은 촉매의 특정 형태, 및 포트 수명과 경화 속도의 바람직한 균형에 따라 좌우될 수 있다.

[0028] 본 발명의 조성물은 휘발성 희석제를 함유하지 않을 수 있다. 또는, 상기 조성물은 점도를 목적하는 수준으로 감소시키기 위해 휘발성 희석제를 포함한다. 한 양태에서, 상기 휘발성 희석제는 유기 용매일 수 있다. 상기 피복 조성물에 대한 적합한 유기 용매의 예는 탄화수소, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, Solvesso® 100; 케톤, 예를 들면, 아세톤, 2-부타논, 메틸 아밀 케톤 및 메틸 이소-아밀 케톤; 테르펜, 예를 들면, 디펜텐 또는 송지유(pine oil); 할로겐화 탄화수소, 예를 들면, 디클로로메탄 또는 파라-클로로벤조트리플루오라이드; 에테르, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 디옥틸 에테르; 에스테르, 예를 들면, 에틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, n-부틸 포르메이트, n-부틸 아세테이트, n-부틸 프로피오네이트, n-부틸 부티레이트, 상응하는 3급-부틸, 2급-부틸, 및 이소-부틸 에스테르, 선형 또는 분지형 펜탄올, 헥산올 또는 옥탄올의 에스테르(예: 2-에틸-헥산올); 또는 에테르 에스테르, 예를 들면, 메톡시프로필 아세테이트 또는 에톡시에틸 프로피오네이트이다. 또한, 이들 화합물의 혼합물도 사용될 수 있다.

현행 및 장래 법규의 측면에서, 본 발명에 따라 사용된 조성물은 휘발성 유기 화합물(VOC)의 함량이 낮은 것이 바람직하다. 적합한 VOC 수치의 예는 500g/ℓ 이하, 420g/ℓ 이하 또는 250g/ℓ 이하이다. 본 발명의 조성물은 VOC 수치가 낮은 피복 조성물을 제형화하는 데 있어서 특히 적합하다. VOC 수치가 높은 조성물에 비해, VOC 수치가 낮은 조성물은 보다 신속한 화학적 가교결합에 의해 물리적 건조의 결여를 상쇄하기 위해 상기 결합제에서 보다 고농도의 관능기와 종종 보다 다량의 가교결합 촉매를 필요로 한다. 표준 비잠재성 촉매를 사용하여, 필요한 보다 높은 반응성은 상기 조성물의 포트 수명을 희생해야만 달성될 수 있다. 따라서, 비잠재성 촉매를 사용하면, 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 포함하며 VOC 수치가 매우 낮고 포트 수명과 경화 속도의 균형이 잘 잡힌 피복 조성물을 제형화하기 어렵다. 본 발명의 조성물의 상기 촉매의 잠재성으로 인해, 이러한 어려움은 극복될 수 있는데, 그 이유는 비교적 다량의 광잠재성 촉매가 포트 수명을 불량하게 하지 않으면서 상기 조성물에 포함될 수 있기 때문이다. 따라서, 낮은 VOC 수치, 포트 수명 및 건조 속도의 균형을 잘 맞출 수 있다.

[0029] 또 다른 양태에서, 본 발명의 피복 조성물은, 휘발성 희석제가 필수적으로 물로 이루어진 수성 조성물이다. 수성 피복 조성물에서 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물로서 작용하는 적합한 결합제의 예는 폴리에스테르 폴리올, 폴리아크릴레이트 폴리올 및 폴리우레탄 폴리올이다. 이들은 수성 용액, 분산액 또는 유액의 형태로 사용될 수 있다. 수성 피복 조성물에서 이러한 하이드록실-관능성 결합제는 당분야에 통상적으로 공지되어 있다. 특정 예들이 국제 공개공보 제WO 01/81441호, 제WO 00/49100호 및 제WO 00/39181호에 기재되어 있다.

[0030] 상술한 성분 이외에, 기타 화합물이 본 발명에 따르는 피복 조성물에 존재할 수 있다. 이러한 화합물은 주요 결합제 및/또는 반응성 희석제일 수 있으며, 이들은 상술한 하이드록시-관능성 화합물 및/또는 이소시아네이트-관능성 가교결합제와 가교결합될 수 있는 반응성 그룹을 임의로 포함한다. 이의 예에는 셀룰로즈 아세토부티레이트, 하이드록시-관능성 에폭시 수지, 알키드, 및 국제 공개공보 제WO 93/17060호 및 제WO 99/16810호에 기술된 바와 같은 덴드리머성 폴리올이 포함된다.

[0031] 상기 피복 조성물은 또한 비사이클릭 오르토에스테르, 스피로-오르토에스테르, 스피로-오르토 실리케이트 그룹 또는 비사이클릭 아미드 아세탈을 포함하는 화합물과 같은 잠재성 하이드록시-관능성 화합물을 포함할 수 있다. 이들 화합물 및 이들의 용도는 각각 국제 공개공보 제WO 97/31073호, 제WO 2004/031256호 및 제WO 2005/035613호에 기재되어 있다. 최종적으로, 케톤 수지, 아스파르길산 에스테르 및 잠재성 또는 비잠재성 아미노-관능성 화합물(예: 옥사졸리딘, 케티민, 알디민, 디이민, 2급 아민 및 폴리아민)이 존재할 수 있다. 이들 화합물 및

기타 화합물이 당업자에게 공지되어 있으며, 특히 미국 특허 제5,214,086호에 기재되어 있다.

[0032] 본 발명에 따르는 피복 조성물은 피복 조성물에 통상적으로 사용되는 기타 성분, 첨가제 또는 보조제(예: 안료, 염료, 계면활성제, 안료 분산 조제, 균염화제 및 습윤제(예: BYK 306 및 Byk 331, 제조원: Byk Chemie), 함몰 방지제, 소포제, 흐름방지제(antisagging), 열 안정제, 광 안정제, UV 흡수제, 산화방지제 및 충전제)를 추가로 포함할 수 있다. UV 흡수제가 상기 조성물에 존재하는 경우, 이들의 양 및 유형은 UV 광에 의한 상기 조성물의 경화를 간섭하는 것을 방지하도록 적합하게 선택된다.

[0033] 한 양태에서, 상기 피복 조성물은 포트 수명 연장제를 추가로 포함한다. 포트 수명 연장제는, 상기 광잠재성 촉매가 잠재성 형태에서도 특정 촉매 활성도를 나타내는 경우 특히 유리하다. 또한, 상기 광잠재성 촉매가 상기 조성물의 포트 수명을 불량하게 하는 촉매 활성 분순물을 함유하는 경우에도 유리하다. 포트 수명 연장제는 상기 피복 조성물의 포트 수명(즉, 모든 성분들이 혼합한 시점부터 상기 조성물이 도포되기에는 점도가 지나치게 높아지는 순간까지의 시간)이 증가된다. 포트 수명 연장제는 적합하게는, 상술한 광잠재성 촉매와 유사한 양으로 존재할 수 있다. 바람직한 포트 수명 연장제는, 특히 승온에서, 40 내지 60℃에서 상기 도포된 피복물을 경화시키는 경우, 상기 피복 조성물의 건조 속도에 제한된 영향만을 미치거나 어떠한 부정적인 영향도 미치지 않는다. 따라서, 이러한 포트 수명 연장제는 포트 수명과 건조 속도의 균형을 개선시킨다. 상기 포트 수명 연장제는 또한 상기 피복물의 외관에 유리한 영향을 미칠 수 있다. 적합한 포트 수명 연장제의 예는 아세트산, 프로피온산 또는 펜탄산과 같은 카복실산 그룹-함유 화합물이다. 방향족 카복실산 그룹-함유 화합물, 특히 벤조산이 바람직하다.

[0034] 기타 적합한 포트 수명 연장제는 디카보닐 화합물(예: 2,4-펜탄디온), 페놀성 화합물, 3급 알콜(예: 3급 부탄올 및 3급 아밀 알콜) 및 티올 그룹-함유 화합물이다.

[0035] 상술한 포트 수명 연장제의 조합물, 예를 들면, 방향족 카복실산 그룹-함유 화합물과 티올 그룹-함유 화합물의 조합물을 사용할 수도 있다.

[0036] 본 발명은 또한 기재 위에 피복물을 형성시키는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은,

[0037] (a) 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물, 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매를 포함하는 화학선-경화성 피복 조성물(여기서, 상기 광잠재성 촉매는 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고, 상기 유기 금속 화합물 중의 촉매 활성 금속 원자는 다른 금속 원자에 대한 결합을 갖지 않는다)을 기재에 도포하는 단계 및

[0038] (b) 상기 도포된 피복 조성물에 화학선을 조사하여 상기 광잠재성 촉매를 활성화시키는 단계를 포함한다.

[0039] 상기 화학선-경화성 피복 조성물은 임의의 기재에 도포될 수 있다. 상기 기재는, 예를 들면, 금속(예: 철, 스틸 및 알루미늄), 플라스틱, 목재, 유리, 합성 물질, 종이, 가죽 또는 기타 피복층일 수 있다. 기타 피복층은 본 발명의 피복 조성물로 구성되거나 상이한 피복 조성물일 수 있다. 본 발명의 화학선-경화성 피복 조성물은 투명한 피복층, 기재 피복층, 안료화된 상부 피복층, 하도제 및 충전제로서 특히 유용하다. 하도제 및/또는 충전제 조성물로서 도포되는 경우, 상기 피복 조성물은 적합하게는 내식성 안료를 임의로 충전제와 조합하여 포함한다. 상기 방법의 한 양태에서, 상기 피복 조성물은 다층 래커 피복물 중의 한 층으로서, 예를 들면, 다층 래커 피복물 중의 최상부 피복층으로서 도포된다. 상기 최상부 피복층은 바람직하게는 색상- 및/또는 효과-부여 기재 코트(effect-imparting base coat) 위에 투명한 피복층 형태로 도포된다. 상기 기재 피복층은 수성 기재 피복층 또는 용매계 기재 피복층일 수 있다. 이러한 다층 래커 피복층은 통상 자동차의 외장에 도포된다.

[0040] 상기 피복 조성물 및 방법은 가교, 파이프라인, 산업적 설비 또는 빌딩, 오일 및 가스 설치물, 또는 선적과 같은 대상들을 피복시키기에 적합하다. 상기 조성물 및 방법은 자동차 및 대형 운송 수단(예: 열차, 트럭, 버스 및 항공기)을 가공 및 재가공하기에 특히 적합하다.

[0041] 본 발명에 따라 자동차를 재가공하는 방법에서, 상기 피복 조성물은 자동차 또는 이의 부품에 도포될 수 있다. 상기 방법은 자동차 전체를 재가공하는 데 적합하다. 또는, 손상된 패널 또는 대체 부품을 재가공할 수 있다. 또 다른 양태에서, 재가공은 본체 패널 전체를 재가공하지 않으면서 작은 긁힘이나 함몰을 수선하기 위해 수행될 수 있다. 나중에 언급된 방법은 일반적으로 스팟 수선(spot repair)이라고 지칭된다. 상기 피복 조성물의 도포는 기재에 액체 피복 조성물을 도포하기에 적합한 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 적합한 방법의 예는 브러싱, 롤링 및 분무이다. 상기 피복 조성물이 분무에 의해 도포되는 경우 최적의 결과가 종종 수득된다.

[0042] 상술한 바와 같이, 상기 피복 조성물이 도포된 후, 상기 도포된 피복층은 화학선의 영향하에 경화된다. 화학선

의 적합한 형태의 예는 전자빔 방사선, UV 방사선, 및 가시광선을 포함한다. UV 방사선, 특히 덜 위험한 UV-A 방사선이 바람직하다. 도포된 피복 조성물의 노출은 임의로 상기 피복 조성물 중에 존재할 수 있는 휘발성 희석제의 증발 전, 도중 또는 후에 수행될 수 있다. 상기 광잠재성 촉매를 방사선 조사하면 활성화되어, 상기 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 활성 촉매를 형성한다. 경화 기간 전체에 걸쳐서 상기 도포된 피복 조성물을 방사선 조사할 필요는 없다. 상기 광잠재성 촉매의 상당 비율이 촉매 활성 종으로 변형될 때까지 방사선 조사하면 충분하다. 실제 방사선 조사 기간은 화학선의 파장 및 상기 화학선의 강도 뿐만 아니라 사용된 광잠재성 촉매의 양 및 형태에 달려 있다. 화학선의 적합한 공급원은 전자 빔 및 UV에 통상적인 것들이다. 예를 들면, 고압, 중간압 및 저압 수은 램프와 같은 UV 공급원이 사용될 수 있다. 추가 예들은 형광등, 중수소 할로겐 광원, 레이저 광원, 수은-제논 램프, UV-발광 다이오드(LED) 및 금속 할라이드 램프이다. 또한, 예를 들면, 갈륨 및 기타 도핑된 램프가 특히 안료화된 피복물용으로 사용될 수 있다. 또한, 화학선의 짧은 펄스에 의해 상기 피복 조성물의 경화를 가속시킬 수도 있다.

[0043] 본 발명의 한 양태에서, 특히 투명한 피복물의 경화를 가속시키는 경우, 상기 도포된 피복 조성물은 저에너지 UV 공급원을 사용하여, 즉 일명 일광 경화에 의해 조사된다. 저에너지 UV 공급원은 통상적인 UV 공급원에 비해 파장이 더 긴 방사선을 방출한다. 저에너지 UV 공급원은 UV-C 방사선을 거의 방출하지 않는다. 이들은 주로 UV-A 방사선과, UV-B와 UV-A의 경계에 있는 파장을 갖는 방사선을 방출한다. 파장이 200nm ≤ λ ≤ 500nm인 방사선을 방출하는 방사선 공급원을 사용하는 한 가지 이점은 비교적 다량의 UV-C 및/또는 UV- B 방사선을 방출하는 통상적인 UV 램프에 비해 보다 안전하게 사용한다는 점이다. 또 다른 이점은, 일광 경화 램프가 통상적인 UV 램프에 비해 저렴하다는 것이다. 시판중인 일광 경화 램프는, 예를 들면, 일광욕형 램프 및 특정한 형광등 [예: TL03, TL05 또는 TL10R 램프(제조원: Philips)] 및 BLB UV 램프(제조원: CLE Design)이다. 짧은 광 펄스를 방출하는 시판중인 일광 경화 램프의 예로서 제논의 수은 비함유 UV/VIS 플래쉬 램프가 언급될 수 있다. 상기 방사선의 강도는 일반적으로 0.1 내지 100mW/cm^2의 범위 내이다.

[0044] 일반적으로, 방사선 조사 기간은 0.01초 내지 30분의 범위이다. 전형적으로, 방사선 조사는 1초 내지 15분의 기간 동안 수행된다. 이어서, 이소시아네이트 그룹과 하이드록실 그룹의 반응에 의해 우레탄 결합이 형성되면서 경화가 필수적으로 일어난다. 경화는 일반적으로 0℃ 내지 80℃의 온도 범위에서 종결된다. 한 양태에서, 경화는 주변 온도에서, 즉 약 5℃ 내지 약 40℃의 범위에서 수행된다. 또 다른 양태에서, 경화는 가열된 경화 챔버 내에서, 예를 들면, 40℃ 내지 80℃의 온도에서 종결된다.

[0045] 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물 및 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물을 포함하는 피복 조성물에서 통상적인 바와 같이, 상기 이소시아네이트 그룹과 상기 하이드록실 그룹과의 반응은, 촉매가 부재하거나 상기 촉매가 잠재성 형태로 존재하는 경우에도, 상기 조성물의 성분들을 혼합하기만 하면 개시된다. 결과적으로, 본 발명에 따르는 조성물은 또한, 라디칼 중합에 의한 방사선 경화된 피복물 경화와는 달리, 방사선 조사되지 않은 영역에서도 느리기는 하지만 경화된다. 이는 접힌 부분이나 홈을 갖는 삼차원 물체가 피복되는 경우 특히 유리하다. 이 경우, 피복된 표면 전체에 걸친 균일한 분포의 방사선 강도가 달성되기 어렵거나 불가능하다. 상기 조성물의 성분들을 혼합시키면 이소시아네이트 그룹과 하이드록실 그룹의 첨가반응이 개시됨에 따른 추가의 결과로서, 상기 조성물의 포트 수명이 제한된다. 따라서, 상기 조성물은 다성분 조성물, 예를 들면, 2성분 조성물 또는 3성분 조성물로서 적합하게 제공된다.

[0046] 그러므로, 본 발명은 또한,

[0047] a) 둘 이상의 이소시아네이트 그룹을 갖는 화합물을 포함하는 모듈(A) 및

[0048] b) 둘 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 화합물을 포함하는 모듈(B)을 포함하며,

[0049] 여기서, 모듈 (A) 및 (B) 중의 하나 이상 또는 추가의 모듈(C) 중에 증감제 및 이소시아네이트-하이드록실 첨가반응용 광잠재성 촉매가 존재하고,

[0050] 상기 광잠재성 촉매가 촉매 활성 금속을 포함하는 유기 금속 화합물이고,

[0051] 상기 유기 금속 화합물 중의 상기 촉매 활성 금속 원자가 다른 금속 원자에 대한 결합을 갖지 않는, 화학선-경화성 피복 조성물을 제조하기 위한 부품 키트에 관한 것이다.

실 시 예

[0052] 사용된 원료:

[0053] 톨로네이트 HDT-LV: 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 이소시아누레이트 삼량체를 기본으로 하는 폴리이소시아네이트(제조원: Rhodia);

[0054] 폴리에스테르 폴리올: 국제 공개공보 제WO 2002/098942호의 실시예 2에 따르는 폴리에스테르 폴리올;

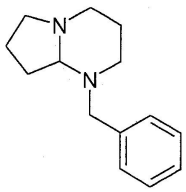
[0055] ITX 용액: 이소프로필 티옥산톤 10중량부 및 n-부틸 아세테이트 90중량부로 이루어진 혼합물;

[0056] BMS 용액: Speedcure® BMS(제조원: Lambson) 10중량부 및 n-부틸 아세테이트 90중량부로 이루어진 혼합물;

[0057] 이르가큐어(Irgacure) 184 용액: 이르가큐어 184(제조원: Ciba Specialty Chemicals) 10중량부 및 n-부틸 아세테이트 90중량부로 이루어진 혼합물;

[0058] BYK 306 용액: BYK 306(제조원: Byk Chemie) 10중량부 및 에틸 3-에톡시 프로피오네이트 90중량부로 이루어진 혼합물;

[0059] DBTL 용액: 디부틸 주석 디라우레이트 10중량부 및 n-부틸 아세테이트 90중량부로 이루어진 혼합물;

[0060] 광잠재성 염기 용액: 화학식  의 화합물 20중량부 및 n-부틸 아세테이트 80중량부로 이루어진 혼합물;

[0061] 사이클로펜타디에닐 철: (에타-5-사이클로펜타디에닐)(에타-6-플루오렌) 철 헥사-플루오로포스페이트 10중량부 및 2-부타논 90중량부로 이루어진 혼합물.

[0062] 도포된 피복층의 건조 단계는 손으로 측정하며, 하기 10개의 건조 스테이지로 등급이 매겨진다:

[0063] 1 엄지 손가락으로 문지르면 아직 습윤 상태인 피복물이 용이하게 제거된다.

[0064] 2 상기 피복물을 엄지 손가락으로 접촉하면, 페인트의 트레드가 뽑혀 나올 수 있다.

[0065] 3 상기 피복물이 응집되었지만, 엄지 손가락으로 부드럽게 문지르면 기재이 용이하게 손상된다.

[0066] 4 엄지 손가락으로 부드럽게 문지르면 선명한 자국이 남는다.

[0067] 5 엄지 손가락으로 부드럽게 문지르면 자국이 거의 남지 않는다. 페인트 위에 맺혀 있는 워딩(wadding) 뭉치가 불면 날아갈 수 있다. 상기 피복물은 분말 건조 상태이다.

[0068] 6 엄지 손가락으로 부드럽게 문지르면 자국이 남지 않는다. 손바닥으로 부드럽게 문지르거나 밀면, 점착성 효과가 느껴진다.

[0069] 7 손바닥으로 부드럽게 문지르거나 밀면, 점착성이 관찰되지 않는다. 피복물은 비점착성이다.

[0070] 8 엄지 손가락으로 강하게 밀면 영구적인 자국이 남는다.

[0071] 9 엄지 손가락으로 강하게 밀어서 생긴 자국이 1분 내지 2분 후 사라진다. 피복물은 접촉-건조 상태이다.

[0072] 10 피복물은 (사람) 손톱에 의한 긁힘에 의해 거의 또는 전혀 손상되지 않는다. 피복물은 완전 경화된 상태이다.

[0073] 디부틸 디벤질 주석의 제조

[0074] 압력 보상되는 적하 깔대기, 온도계, 자기 교반 바 및 응축기가 구비된, 질소 대기하의 건조 2ℓ들이 3구 플라스크에 35.1g(1.45M)의 마그네슘 조각을 넣었다. 무수 에테르 200ml, 작은 결정 형태의 요오드 및 무수 에테르 800ml 중의 벤질 클로라이드 182.9g(1.45M)의 용액 50ml를 첨가하였다. 약 5분 후, 상기 반응이 개시되었다. 반응이 개시하면 요오드의 갈색이 사라지고 온도가 상승하였다. 에테르 중의 잔여 벤질 클로라이드를 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 상기 혼합물을 또 다른 한 시간 동안 실온에서 교반하였다. 일부 잔여 마그네슘을 갖는

암청색 용액이 수득되었다. 상기 용액을 질소 대기하의 또 다른 2ℓ들이 3구 플라스크 속으로 기울여 따라서 잔여 마그네슘을 제거하였다. 상기 벤질 마그네슘 클로라이드 용액을 빙욕으로 냉각시켰다. 적하 깔대기를 무수 에테르 300ml 중의 디부틸 주석 클로라이드 109.8g(0.36M)의 용액으로 충전시켰다. 이어서, 상기 교반된 벤질 마그네슘 클로라이드에, 상기 디부틸 주석 클로라이드 용액을 30분 동안 첨가하고, 최대 반응 온도를 25℃로 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이튿날, 상기 혼합물을 분쇄된 얼음 300g이 충전된 3ℓ들이 비이커 속에 서서히 부었다. 상기 혼합물을 수분 동안 교반하여 상기 얼음을 용융시켰다. pH 약 7이 될 때까지 2M 염산 용액을 첨가하였다. 상기 생성물을 함유하는 유기 상을 물로 세척한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 상기 용매를 회전식 증발기(40℃/mbar)에 의해 제거하였다. 무색 액체를 수득하였다. 상기 생성된 액체는 디부틸 디벤질 주석 92.1% 및 디벤질 7.9%를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 상기 디벤질은 110℃에서 낙하 막 증류(falling film distillation)에 의해 제거하였다. 생성된 생성물(138g, 92% 수율)은 H-NMR에 의해 디부틸 디벤질 주석인 것으로 확인되었다. H-NMR: δ (ppm) = 0.82(m, 5H); 1.21 (m, 2H); 1.32 (m, 2H); 2.28 (t, 2H); 6.8-7.3(m, 5H).

[0075] 디부틸 디(1-나프탈렌일메틸) 주석의 제조

[0076] 압력 보상되는 적하 깔대기, 온도계, 자기 교반 바 및 응축기가 구비된, 질소 대기하의 건조 2ℓ들이 3구 플라스크에 7.29g(0.3M)의 마그네슘 조각을 넣었다. 무수 디에틸에테르 30ml, 작은 결정 형태의 요오드 및 무수 디에틸에테르 900ml 중의 1-(클로로메틸)나프탈렌 53.0g(0.3M)의 용액 약 50ml를 첨가하였다. 약 5분 후, 상기 반응이 개시되었다. 반응이 개시하면 요오드의 갈색이 사라지고 온도가 상승하였다. 디에틸에테르 중의 잔여 1-(클로로메틸)나프탈렌을 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 상기 혼합물을 또 다른 한 시간 동안 실온에서 교반하였다. 일부 잔여 마그네슘을 갖는 황색 용액이 수득되었다. 상기 용액을 질소 대기하의 또 다른 2ℓ들이 3구 플라스크 속으로 기울여 따라서 잔여 마그네슘을 제거하였다. 상기 (1-나프탈렌일메틸)마그네슘 클로라이드 용액을 빙욕으로 냉각시켰다. 적하 깔대기를 무수 디에틸에테르 75ml 중의 디부틸 주석 클로라이드 22.8g(0.15M)의 용액으로 충전시켰다. 이어서, 상기 교반된 (1-나프탈렌일메틸) 마그네슘 클로라이드에, 상기 디부틸 주석 클로라이드 용액을 약 30분 동안 첨가하고, 최대 반응 온도를 25℃로 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이튿날, 상기 혼합물을 분쇄된 얼음 100g이 충전된 3ℓ들이 비이커 속에 서서히 부었다. 상기 혼합물을 수분 동안 교반하여 상기 얼음을 용융시켰다. pH 약 7이 될 때까지 2M 염산 용액을 첨가하였다. 상기 생성물을 함유하는 유기 상을 물로 세척한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 상기 용매를 회전식 증발기(40℃/mbar)에 의해 제거하였다. 황색 오일을 수득하였다. 상기 오일을 쿠겔뢰르(Kugelrohr) 증류 장치로 옮겼다. 저비점 부산물을 쿠겔뢰르(100℃, 0.08mbar)에서 진공 증류에 의해 제거하였다. 잔사는 디부틸 디(1-나프탈렌일메틸)주석인 것으로 확인되었다. H-NMR: δ (ppm) = 0.69 (m, 5H); 1.04 (m, 2H); 1.15 (m, 2H); 2.63 (t, 2H); 6.9-7.8(m, 7H).

[0077] 디부틸 디(3-메톡시벤질) 주석의 제조

[0078] 압력 보상되는 적하 깔대기, 온도계, 자기 교반 바 및 응축기가 구비된, 질소 대기하의 건조 500ml 들이 3구 플라스크에 3.1g(0.13M)의 마그네슘 조각을 넣었다. 무수 디에틸에테르 15ml, 작은 결정 형태의 요오드, 및 무수 디에틸에테르 100ml 중의 3-메톡시벤질클로라이드 20.0g(0.13M)의 용액 약 15ml를 첨가하였다. 약 5분 후, 상기 반응이 개시되었다. 반응이 개시하면 요오드의 갈색이 사라지고 온도가 상승하였다. 디에틸에테르 중의 잔여 3-메톡시벤질클로라이드를 1시간에 걸쳐서 첨가하였다. 상기 혼합물을 또 다른 한 시간 동안 실온에서 교반하였다. 일부 잔여 마그네슘을 갖는 암청색 용액이 수득되었다. 상기 용액을 질소 대기하의 또 다른 500ml 들이 3구 플라스크 속으로 기울여 따라서 잔여 마그네슘을 제거하였다. 상기 3-메톡시벤질마그네슘 클로라이드 용액을 빙욕으로 냉각시켰다. 적하 깔대기를 무수 디에틸에테르 40ml 중의 디부틸 주석 클로라이드 16.2g(0.11M)의 용액으로 충전시켰다. 이어서, 상기 교반된 3-메톡시벤질마그네슘 클로라이드에, 상기 디부틸 주석 클로라이드 용액을 30분 동안 첨가하고, 최대 반응 온도를 25℃로 유지시켰다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 이튿날, 상기 혼합물을 분쇄된 얼음 50g이 충전된 500ml 들이 비이커 속에 서서히 부었다. 상기 혼합물을 수분 동안 교반하여 상기 얼음을 용융시켰다. pH 약 7이 될 때까지 2M 염산 용액을 첨가하였다. 상기 생성물을 함유하는 유기 상을 물로 세척한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 상기 용액을 여과시키고, 상기 용매를 회전식 증발기(40℃/mbar)에 의해 제거하였다. 투명한 무색 액체(23.6g, 93% 수율)이 수득되며, 이는 디부틸 디(3-메톡시벤질) 주석인 것으로 확인되었다. H-NMR: δ (ppm) = 0.80 (m, 5H); 1.19

(m, 2H); 1.32 (m, 2H); 2.24 (t, 2H); 3.71 (s, 3H); 6.4-6.6 (m, 3H); 7.04 (t, 1 H).

[0079] 실시예 1 내지 3

[0080] 상이한 광잠재성 촉매를 포함하는 투명 피복 조성물 1 내지 3은, 표 1에 나타낸 성분들을 혼합하여 제조하였다:

표 1

성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3
톨로네이트 HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g
폴리에스테르 폴리올	10.0 g	10.0 g	10.0 g
디부틸 디벤질 주석	0.15 g		
디부틸 디(1-나프탈렌일메틸)주석	-	0.20 g	-
디부틸 디(3-메톡시벤질)주석	-	-	0.23 g
BYK 306 용액	0.35 g	0.35 g	0.35 g
크실렌	3.5 g	3.5 g	3.5 g

[0081]

[0082] 실시예 4 내지 6

[0083] 상이한 증감제를 포함하는 투명 피복 조성물 4 내지 6은, 표 2에 나타낸 성분들을 혼합하여 제조하였다:

표 2

성분	실시예 4	실시예 5	실시예 6
톨로네이트 HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g
폴리에스테르 폴리올	10.0 g	10.0 g	10.0 g
디부틸 디벤질 주석	0.15 g	0.15 g	0.15 g
ITX 용액	0.50 g	-	-
BMS 용액	-	0.50 g	-
이르가큐어 184 용액	-	-	0.50 g
BYK 306 용액	0.35 g	0.35 g	0.35 g
크실렌	3.5 g	3.5 g	3.5 g

[0084]

[0085] 비교실시예 A 내지 D

[0086] 비교용 투명한 피복 조성물 A 내지 D는 표 3에 나타낸 성분들을 혼합하여 제조하였다. 비교용 조성물 A는 첨가된 촉매를 전혀 포함하지 않는다. 비교용 조성물 B는 공지된 비잠재성 촉매, 즉 디부틸 주석 디라우레이트를 포함한다. 비교용 조성물 C 및 D는 본 발명의 범위에 속하지 않는 공지된 광잠재성 촉매를 포함한다.

표 3

성분	실시예 A	실시예 B	실시예 C	실시예 D
톨로네이트 HDT-LV	10.0 g	10.0 g	10.0 g	10.0 g
폴리에스테르 폴리올	10.0 g	10.0 g	10.0 g	10.0 g
Byk 306	0.03 g	0.03 g	0.03 g	0.03 g
크실렌	4.0 g	4.0 g	4.0 g	4.0 g
DBTL 용액	-	0.14 g	-	-
광잠재성 염기 용액	-	-	0.8 g	-
사이클로펜타디에닐 철 화합물 용액	-	-	-	0.48

[0087]

[0088] 상기 투명한 피복 조성물들을 담회색 코일 피복물로 예비 피복된 금속 패널에 연신 바로 도포하면, 건조 층 두께 60㎛가 수득되었다.

[0089] 투명한 피복층의 건조 시간은 하기 표 4에 요약하였다.

표 4

실시예	겔화 시간 (시)	건조 시간 (시) [1]	건조 시간 UV-A (시) [2]	건조 시간 UV-B (시) [3]
1	> 24	> 3	1	0.50
2	> 24	> 3	0.65	0.25
3	> 3 < 24	> 3	1	0.25
4	> 24	> 3	0.30	0.33
5	> 24	> 3	0.25	n.d.[4]
6	> 24	> 3	0.53	n.d
A	> 24	> 24	> 3	n.d.
B	< 0.6	1.5	n.d.	n.d.
C	> 24	> 24	> 24	n.d.
D	6 – 7	2.5	0.25 – 0.5	n.d.

[0090]

[0091] 1) UV광 조사 없이 21℃에서 측정됨; 상술한 건조 상 9에 도달할 때까지의 시간을 나타냄.

[0092] 2) UV-A 방사선을 방출하는 TL 10 램프를 사용하여 상기 램프와 피복된 기재 사이의 거리를 10cm로 하여 조사하는 동안 측정됨; 상술한 건조 상 9에 도달할 때까지의 시간을 나타냄.

[0093] 3) UV-B 방사선을 방출하는 TL 12 램프를 사용하여 상기 램프와 피복된 기재 사이의 거리를 10cm로 하여 조사하는 동안 측정됨; 상술한 건조 상 9에 도달할 때까지의 시간을 나타냄.

[0094] 4) 수치가 측정되지 않음.

[0095] 표 4로부터, 본 발명에 따르는 피복 조성물의 겔화 시간이 길다는 것을 추론할 수 있다. 겔화 시간은 상기 조성물의 성분들을 혼합한 시점부터 생성된 조성물을 주변 온도에서 저장하는 경우 겔화되는 시점까지의 시간이다. 대부분의 경우, 상기 겔화 시간은 첨가된 경화 촉매를 전혀 포함하지 않는 비교용 조성물 A의 겔화 시간과 동일한 수준에 대한 것이다. 겔화 시간이 길다는 것은 또한 조성물의 포트 수명이 길다는 것을 나타낸다. 비잠재성 경화 촉매를 포함하는 비교용 조성물 B의 겔화 시간은 매우 짧다. 상기 조성물의 건조 시간은 또한 자외선 조사 없이, 즉 일반적인 일광 조명하에 측정된다. 이러한 상황하에서, 잠재성 촉매를 포함하는 모

든 조성물은 매우 느린 건조를 나타내는데, 이는 이들이, 예를 들면 도포 전에, 일반적인 일광에 대한 의도하지 않은 노출에 의해 경화되도록 활성화하는 경향이 없음을 나타낸다. 실시예 1 내지 3은, 본 발명에 따르는 방법이 피복 조성물이 증감제를 포함하지 않는 경우에도 UV광 조사시 피복물을 신속하게 경화시킴을 나타낸다. 상기 촉매의 활성화는, 덜 위험한 UV-A 및 UV-B 방사선에 의해 이루어질 수 있으며, 위험한 UV-C 방사선을 필요로 하지 않는다. 실시예 4 내지 6의 발명에 따르는 조성물은 증감제를 추가로 포함한다. 이들 조성물은 증감제가 없는 실시예 1 내지 3의 조성물에 비해 UV-A 광을 사용한 조사시 보다 신속하게 건조된다. 본 발명에 따르는 실시예 1 내지 6의 건조 시간이 비잠재성 촉매를 포함하는 비교실시예 B의 건조 시간에 비해 신속하다는 점을 유의하여야 한다. 첨가된 경화 촉매를 전혀 사용하지 않는 비교실시예 A는 겔화 시간이 매우 길지만 경화 시간도 허용될 수 없을 정도로 길다. 도포되어 경화된 투명한 피복층의 모든 색상 형성은 참조용으로 제공된 비교실시예 B와의 비교에 의해 가시적으로 측정된다. 실시예 1 내지 6의 모든 투명한 피복층은 허용 가능한 색상을 가지므로, 주변 착색된 표면과의 색상 매치가 요구되는 용도에 적합하다.

[0096] 비교실시예 C는 광잠재성 염기를 포함한다. 상기 조성물은 UV광 조사시 전혀 경화되지 않는다. 비교실시예 D는 잠재성 촉매로서 미국 특허 제4,740,577호에 따르는 (에타-5-사이클로펜타디에닐)(에타-6-플루오렌) 철 헥사플루오로-포스페이트를 포함한다. 상기 화합물은 철과 상기 유기 그룹의 탄소원자 사이에 공유 결합을 갖지 않는다. 상기 화합물의 잠재성은 UV 방사선을 사용하지 않으면서 겔화 시간과 건조 시간이 비교적 짧은 것으로부터 확인할 수 있는 바와 같이 완전히 만족스럽지는 않다. 또한, 비교실시예 D의 경화된 피복물은 착색되므로, 주변 피복된 표면과의 색상 매치가 요구되는 용도에 적합하지 않다.