



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월12일
(11) 등록번호 10-1133459
(24) 등록일자 2012년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/02 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7004973
(22) 출원일자(국제) 2004년09월01일
심사청구일자 2009년08월31일
(85) 번역문제출일자 2006년03월10일
(65) 공개번호 10-2007-0004518
(43) 공개일자 2007년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/051980
(87) 국제공개번호 WO 2005/023878
국제공개일자 2005년03월17일
(30) 우선권주장
03103348.3 2003년09월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11349686 A
EP0226538 A
EP1191041 A

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자
셸렌베르크 카르스텐
독일 79106 프라이부르크 군트람슈트라쎄 23
아우슈라 클레멘스
독일 79106 프라이부르크 렌벡 7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **헤테로상 중합 기술로 제조한 광 안정화제의 농축된 수계 생성물**

(57) 요약

본 발명은 에틸렌성 불포화 단량체를 광 안정화제의 존재하에 헤테로상 라디칼 중합시켜 제조하고, 입자 크기가 1000nm 미만인, 유기 광 안정화제의 농축된 수성 분산액에 관한 것이며, 광 안정화제/중합체 캐리어의 중량비는 50/100을 초과한다. 본 발명의 또 다른 측면은 높은 함량의 광 안정화제를 사용하여 수성 분산액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 제조한 수성 분산액은 접착제, 천연 또는 합성 고무의 수성 유제, 수성 잉크 또는 수계 피복 조성물에 유용한 재료이며, 이는 결과적으로 본 발명의 또 다른 목적이기도 하다.

(72) 발명자

페터 볼프강

독일 79395 노이엔부르크 암 라인 무르테너슈트라
쎄 14

캥헬 델핀

프랑스 에프-68100 뵈우세 뤼 프랑수아 폴리 8

하요츠 파스칼

스위스 체하-4114 호프슈테텐 앳팅거슈트라쎄 55

특허청구의 범위

청구항 1

비극성 유기 광 안정화제를 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산시키는 단계(a),

1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산된 광 안정화제로 이루어진 통상적인 수중유 에멀전을 제조하는 단계(b),

통상적인 에멀전을 유기 상 액적의 평균 직경이 1000nm 미만인 미니에멀전으로 균질화시키는 단계(c) 및

중합 개시제를 가하여 미니에멀전을 중합시키는 단계(d)를 포함하는 방법에 의해 수득 가능한, 평균 입자 크기 1000nm 미만의 농축된 수성 중합체 분산액으로서,

에틸렌성 불포화 단량체로부터 생성된 중합체 캐리어에 대한 비극성 유기 광 안정화제의 중량비가 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 50부를 초과하고, 단계 (b) 및 (c)에서의 균질화가 기계적으로 교반시킨 후에 초음파 기기와 고압 균질기로부터 선택된 고하중 분산 장치를 사용하여 수행되는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 표면활성제를 추가로 포함하는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합체 캐리어에 대한 상기 비극성 유기 광 안정화제의 중량비가 캐리어 100부당 광 안정화제 80부를 초과하는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서, 평균 입자 크기가 500nm 미만인, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 비극성 유기 광 안정화제가 하이드록시페닐 벤조트리아졸 UV 흡수제, 하이드록시페닐 트리아진 UV 흡수제, 하이드록시벤조페논 UV 흡수제, 옥살산 아nil리드 UV 흡수제, 입체 장애 아민 광 안정화제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비극성 유기 광 안정화제의 수용해도가 실온·대기압에서 1중량% 미만인, 농축된 수성 중합체 분산액.

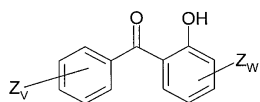
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체가 C₁-C₁₈아크릴레이트, C₁-C₁₈메타크릴레이트, 아크릴산, (메트)아크릴산, 스티렌, 비닐톨루엔, 하이드록시-관능성 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트, 알콕시화 알콜로부터 유도된 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트, 다관능성 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 8

제5항에 있어서, 하이드록시벤조페논 UV 흡수제가 화학식 I의 화합물이고, 하이드록시페닐 벤조트리아졸 UV 흡수제가 화학식 IIa, IIb 또는 IIc의 화합물이며, 하이드록시페닐 트리아진 UV 흡수제가 화학식 III의 화합물이고, 옥살산 아nil리드 UV 흡수제가 화학식 IV의 화합물인, 농축된 수성 중합체 분산액.

화학식 I



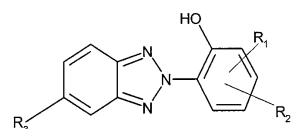
위의 화학식 I에서,

v 는 1 내지 3의 정수이고,

w 는 1 또는 2이며,

치환체 Z 는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 하이드록실 또는 탄소수가 1 내지 12인 알콕시이다.

화학식 IIa



위의 화학식 IIa에서,

R_1 은 수소, 탄소수가 1 내지 24인 알킬, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 탄소수가 5 내지 8인 사이

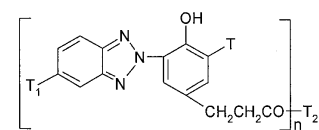
클로알킬 또는 화학식 $\begin{matrix} R_4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_5 \end{matrix} C_n H_{2n+1-m} \cdot M_m$ 의 라디칼(여기서, R_4 및 R_5 는, 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 5인 알킬이거나, R_4 는, 라디칼 $C_n H_{2n+1-m}$ 와 함께, 탄소수가 5 내지 12인 사이클로알킬 라디칼을 형성하고, m 은 1 또는 2이며, n 은 2 내지 20의 정수이고, M 은 화학식 $-COOR_6$ 의 라디칼(여기서, R_6 은 수소, 탄소수가 1 내지 12인 알킬, 알킬 및 알콕시 잔기의 탄소수가 각각 1 내지 20인 알콕시알킬, 또는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이다)이다)이고,

R_2 는 수소, 할로젠, 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 및 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이며,

R_3 은 수소, 염소, 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 알콕시이거나, $-COOR_6$ (여기서, R_6 은 위에서 정의한 바와 같다)이고,

라디칼 R_1 과 R_2 중의 하나 이상은 수소가 아니다.

화학식 IIb



위의 화학식 IIb에서,

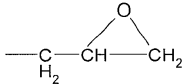
T 는 수소 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬이고,

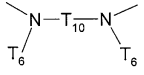
T_1 은 수소, 염소 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 알콕시이며,

n 은 1 또는 2이고,

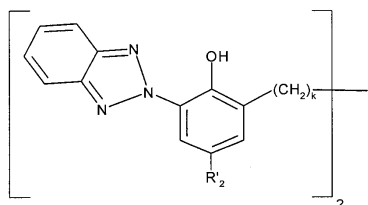
n 이 1인 경우, T_2 는 염소 또는 화학식 $-OT_3$ 또는 $\begin{matrix} T_4 \\ | \\ -N- \\ | \\ T_5 \end{matrix}$ 의 라디칼(여기서, T_3 은 수소, 치환되지 않거나 1 내지 3개의 하이드록실 그룹 또는 $-OCOT_6$ 에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 18인 알킬, $-O-$ 또는 $-NT_6-$ 에 의해 1회 또는 수 회 치환되며 치환되지 않거나 하이드록실 또는 $-OCOT_6$ 에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 18인 알킬, 치환되

지 않거나 하이드록실 및/또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 탄소수가 5 내지 12인 사이클로알킬, 치환되지 않거나 하이드록실에 의해 치환된 탄소수가 2 내지 18인 알케닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페

닐알킬이거나, 화학식 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{T}_7$ 또는 의 라디칼이고, T_4 및 T_5 는, 서로 독립적으로, 수소; 탄소수가 1 내지 18인 알킬; $-\text{O}-$ 또는 $-\text{NT}_6-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 3 내지 18인 알킬, 탄소수가 5 내지 12인 사이클로알킬, 페닐, 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 페닐, 탄소수가 3 내지 8인 알케닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 또는 탄소수가 2 내지 4인 하이드록시알킬(여기서, T_6 은 수소, 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 5 내지 12인 사이클로알킬, 탄소수가 3 내지 8인 알케닐, 페닐, 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 페닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이고, T_7 은 수소, 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 치환되지 않거나 하이드록실에 의해 치환된 페닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 또는 $-\text{CH}_2\text{OT}_8$ 이며, T_8 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 3 내지 8인 알케닐, 탄소수가 5 내지 10인 사이클로알킬, 페닐, 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 페닐, 또는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이다)이다}이며,

n 이 2인 경우, T_2 는 화학식  또는 $-\text{O}-\text{T}_9-\text{O}-$ 의 라디칼(여기서, T_6 은 위에서 정의한 바와 같고, T_{10} 은 $-\text{O}-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단될 수 있는 탄소수가 2 내지 20인 알킬렌 또는 사이클로헥실렌이며, T_{10} 과 T_6 은, 2개의 질소 원자와 함께, 피페라진 환이고, T_9 는 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌, 탄소수가 4 내지 8인 알케닐렌, 탄소수가 4인 알킬닐렌, 사이클로헥실렌, $-\text{O}-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌이거나, 화학식 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OT}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{CH}_2-$ 의 라디칼(여기서, T_{11} 은 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌, $-\text{O}-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 2 내지 18인 알킬렌, 1,3-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이다)이다}이다.

화학식 IIc

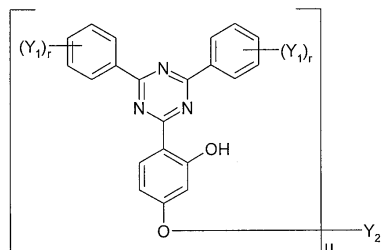


위의 화학식 IIc에서,

R'_2 는 C_1-C_{12} 알킬이고,

k 는 1 내지 4의 수이다.

화학식 III



위의 화학식 III에서,

u 는 1 또는 2이고,

r 은 1 내지 3의 정수이며,

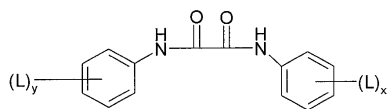
치환체 Y_1 은,

서로 독립적으로, 수소, 하이드록실, 페닐 또는 할로젠, 할로게노메틸, 탄소수가 1 내지 12인 알킬, 탄소수가 1 내지 18인 알콕시, 또는 $-COO(C_1-C_{18}알킬)$ 에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 18인 알콕시이며,

u 가 1인 경우, Y_2 는 탄소수가 1 내지 18인 알킬; 치환되지 않거나 하이드록실, 할로젠, 탄소수가 1 내지 18인 알킬 또는 알콕시에 의해 치환된 페닐; $-COOH$, $-COOY_8$, $-CONH_2$, $-CONHY_9$, $-CONY_9Y_{10}$, $-NH_2$, $-NHY_9$, $-NY_9Y_{10}$, $-NHCOR_{11}$, $-CN$ 및/또는 $-OCOY_{11}$ 에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 12인 알킬; 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단되고, 치환되지 않거나 하이드록실 또는 탄소수가 1 내지 12인 알콕시에 의해 치환된 탄소수가 4 내지 20인 알킬; 탄소수가 3 내지 6인 알케닐; 글리시딜; 치환되지 않거나 하이드록실, 탄소수가 1 내지 4인 알킬 및/또는 $-OCOY_{11}$ 에 의해 치환된 사이클로헥실; 치환되지 않거나 하이드록실, 염소 및/또는 메틸, $-COY_{12}$ 또는 $-SO_2Y_{13}$ 에 의해 치환된, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 5인 페닐알킬{여기서, Y_8 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬; 탄소수가 3 내지 18인 알케닐; 하나 이상의 산소 원자 또는 황 원자 또는 $-NT_6$ -에 의해 차단되고/차단되거나 하이드록실에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 20인 알킬; $-P(O)(OR_{14})_2$, $-NY_9Y_{10}$ 또는 $-OCOY_{11}$ 및/또는 하이드록실에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 4인 알킬(여기서, Y_{14} 는 탄소수가 1 내지 12인 알킬 또는 페닐이다); 탄소수가 3 내지 18인 알케닐; 글리시딜; 또는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 5인 페닐알킬이고, Y_9 및 Y_{10} 은, 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 12인 알킬, 탄소수가 3 내지 12인 알콕시알킬, 탄소수가 4 내지 16인 디알킬아미노알킬 또는 탄소수가 5 내지 12인 사이클로헥실이거나, Y_9 및 Y_{10} 은 각각의 경우 탄소수가 3 내지 9인 알킬렌, 옥사알킬렌 또는 아자알킬렌이며, Y_{11} 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 2 내지 18인 알케닐, 또는 페닐이고, Y_{12} 는 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 2 내지 18인 알케닐, 페닐, 탄소수가 1 내지 12인 알콕시, 페녹시, 탄소수가 1 내지 12인 알킬아미노, 또는 페닐아미노이며, Y_{13} 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 페닐, 또는 알킬 라디칼 중의 탄소수가 1 내지 8인 알킬페닐이다}이거나,

u 가 2인 경우, Y_2 는 탄소수가 2 내지 16인 알킬렌, 탄소수가 4 내지 12인 알케닐렌, 자일릴렌, 또는 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단되고/차단되거나 하이드록실, $-CH_2CH(OH)CH_2-O-Y_{15}-OCH_2CH(OH)CH_2$, $-CO-Y_{16}-CO-$, $-CO-NH-Y_{17}-NH-CO-$ 또는 $-(CH_2)_m-CO_2-Y_{18}-OCO-(CH_2)_m$ 에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 20인 알킬렌{여기서, m 은 1, 2 또는 3이고, Y_{15} 는 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌, 페닐렌, 또는 -페닐렌- M -페닐렌-(여기서, M 은 $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$ 이다) 그룹이며, Y_{16} 은 각각의 경우 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌, 옥사알킬렌 또는 티아알킬렌; 페닐렌; 또는 탄소수가 2 내지 6인 알케닐렌이고, Y_{17} 은 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌; 페닐렌; 또는 알킬 잔기의 탄소수가 2 내지 11인 알킬페닐렌이며, Y_{18} 은 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌; 또는 산소에 의해 1회 또는 수회 차단된 탄소수가 4 내지 20인 알킬렌이다}이다.

화학식 IV



위의 화학식 IV에서,

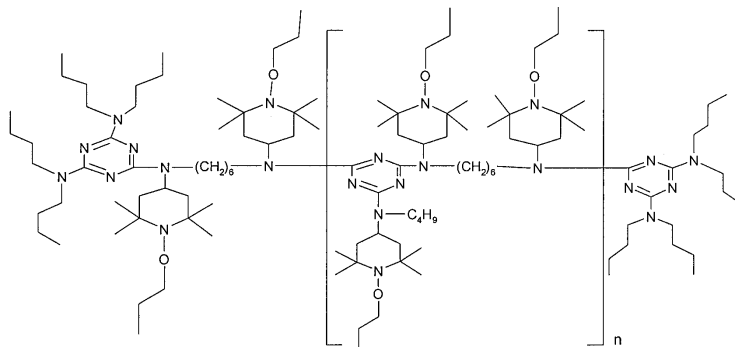
x 는 1 내지 3의 정수이고,

y 는 1 또는 2이고,

치환체 L 은, 서로 독립적으로, 수소; 각각의 경우, 탄소수가 1 내지 22인 알킬, 알콕시 또는 알킬티오; 페녹시 또는 페닐티오이다.

청구항 9

제5항에 있어서, 입체 장애 아민이 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 직쇄형 또는 환형 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 직쇄형 또는 환형 축합물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스-(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시-와 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-사이클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS 등록 번호 136504-96-6)의 축합 생성물, N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4.5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-사이클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸과 에피클로로하이드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스-포밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시-메틸렌-말론산의 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-하이드록시피페리딘과의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)]실록산, 말레산 무수물- α -올레핀-공중합체의 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘과의 반응 생성물, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘, 2,4-비스[N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸-아미노]-6-(2-하이드록시에틸)-아미노-1,3,5-트리아진, 1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 5-(2-에틸헥사노일)옥시메틸-3,3,5-트리메틸-2-모르폴리논 및 화학식



의 화합물(여기서, n은 1 내지 15이다)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 10

제7항에 있어서, 에틸렌성 불포화 단량체가 제7항에 정의된 에틸렌성 불포화 단량체들 중 둘 이상과 디비닐벤젠, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 부틸렌글리콜디아크릴레이트 및 디에틸렌글리콜디아크릴레이트로부터 선택된 하나 이상의 2관능성 단량체를 포함하는, 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 11

비극성 유기 광 안정화제를 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산시키는 단계(a),

1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산된 광 안정화제로 이루어진 통상적인 수중유 에멀전을 제조하는 단계(b),

통상적인 에멀전을 유기 상 액적의 평균 직경이 1000nm 미만인 미니에멀전으로 균질화시키는 단계(c) 및

중합 개시제를 가하여 미니에멀전을 중합시키는 단계(d)를 포함하는, 평균 입자 크기 1000nm 미만의 수성 중합체 분산액의 제조방법으로서,

에틸렌성 불포화 단량체로부터 생성된 중합체 캐리어에 대한 비극성 유기 광 안정화제의 중량비가 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 50부를 초과하고, 단계 (b) 및 (c)에서의 균질화가 기계적으로 교반시킨 후에 초음파 기기와 고압 균질기로부터 선택된 고하중 분산 장치를 사용하여 수행되는, 수성 중합체 분산액의 제조방법.

청구항 12

제1항에 따르는 농축된 수성 중합체 분산액의 휘발성 성분을 휘발시켜 수득할 수 있는 중합체 분말.

청구항 13

열, 산화 또는 광에 의한 열화(degradation)에 민감한 유기 물질(a)과 제1항에 따르는 농축된 수성 중합체 분산액(b)을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 성분(b)의 양이, 성분(a)의 고형물 성분의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 40중량%인, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 유기 물질이 기록 물질인, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기록 물질이 사진 재료 또는 잉크젯 재료인, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 기록 물질이 오버프린트 바니쉬(overprint varnish) 중의 농축된 수성 중합체 분산액 함유 프린팅 재료인, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 유기 물질이 접착제, 천연 또는 합성 고무의 수성 에멀전, 수계 잉크 또는 수계 피복물인, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 19

제7항에 있어서, 에틸렌성 불포화 단량체가 다음 배합물로부터 선택되는, 농축된 수성 중합체 분산액:

- 메틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트 및 부탄디올디아크릴레이트;
- 에틸 아크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트 및 부탄디올디아크릴레이트;
- 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트 및 스테아릴 메타크릴레이트; 및
- 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트 및 부탄디올디아크릴레이트.

청구항 20

고형 결합체 물질(a)과 제12항에 따르는 중합체 분말(b)을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 분말 피복 조성물.

청구항 21

열가소성 중합체(a)와 제12항에 따르는 중합체 분말(b)을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물.

청구항 22

제1항에 있어서, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 민감한 유기 물질의 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대한 안정화제로서 사용되는 농축된 수성 중합체 분산액.

청구항 23

제12항에 있어서, 분말 피복물의 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대한 안정화제로서 사용되는 중합체 분말.

청구항 24

제3항에 있어서, 상기 중합체 캐리어에 대한 상기 비극성 유기 광 안정화제의 중량비가 캐리어 100부당 광 안정화제 100부 이상인, 농축된 수성 중합체 분산액.

명세서

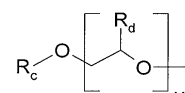
- [0001] 본 발명은 에틸렌성 불포화 단량체를 광 안정화제의 존재하에 헤테로상 라디칼 중합시켜 제조한, 입자 크기 1000nm 미만의 농축된 수성 중합체 분산액에 관한 것이며, 이 경우, 중합체 캐리어에 대한 광 안정화제의 중량비는 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 50부를 초과한다. 본 발명의 또 다른 측면은 높은 함량의 광 안정화제를 사용하여 수성 분산액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 따라 제조한 수성 분산액은 접착제, 천연 또는 합성 고무의 수성 유제, 수성 잉크 또는 수성 피복 조성물에 유용한 재료이며, 이는 결과적으로 본 발명의 또 다른 목적이기도 하다.
- [0002] 유기 UV 흡수제(UVA: UV absorber) 또는 입체 장애 아민 광 안정화제(HALS: hindered amine light stabilizer)와 같은 비극성 광 안정화제는 잘 알려진 첨가제이며, 열화(degradation)로부터의, 특히 실외 풍화에 대한 피복물의 보호에 종종 사용된다. 필요로 하는 분야에서의 페인트 또는 피복물은 유기 광 안정화제를, 결합제 고형물 총 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 5중량% 이하 함유한다. 그러나, 용매계 피복물과는 달리, 현재의 수계 피복물에서는, 널리 확증된 비극성 광 안정화제의 상당수는 수성 피복 또는 페인트 조성물과 비용해성 및/또는 비혼화성이기 때문에, 이들 광 안정화제는 혼입시키기 어렵다. 피복 또는 페인트 조성물의 타입 및 광 안정화제의 타입에 따라, 안정한 균일 혼합물의 생성이 불가능할 수 있다. 다른 경우, 초기 균질 조성물이 저장 시 불안정성을 나타내어 광 안정화제 및/또는 다른 성분들의 분리가 발생할 수 있다. 따라서, 통상적인 바람직하지 않은 현상, 예를 들면, 부유, 침전, 세럼 형성, 겔화 등이 나타날 수 있다. 광 안정화제의 비혼화성으로 인한 이러한 현상들은, 예를 들면, 피복물 성능에 불리하다. 따라서, 위에서 언급한 바와 같은 비혼화성 문제를 해결하기 위한 여러 가지 시도가 수행되고 있다.
- [0003] 비극성 광 안정화제, 예를 들면, UV 흡수제는 극성 그룹으로 화학적 변형되어 수용해성/혼화성이 향상됨으로써, 물에서의 자가 유화 특성을 갖는 광 안정화제 분자가 제공된다. 이러한 접근방법에는 화학적 변형이 일반적으로 복잡하고 비싸다는 단점이 있으며, 극성으로 변형된 광 안정화제가 표면활성제와 유사하게 거동하는 것은 환경 문제를 일으킬 수 있고, 습윤 조건하에서의 광 안정화제의 세척 및 실외 풍화로 인하여 성능이 저하될 수 있다.
- [0004] 결합제 중합체의 제조 단계에서, 결합제 원료에 이미 존재하는 광 안정화제의 균일한 분포를 달성하기 위해, 광 안정화제를 결합제 중합체로 미리 혼입시키기 위한 시도가 있어 왔다. 그러나, 결합제 중합체의 제조 동안 광 안정화제가 어떠한 공정 단계도 손상시키지 않아야 하기 때문에, 이러한 접근방법은 매우 변경 불가능하다. 목표량의 광 안정화제는 이미 결합제 중합체와 고정되어 있으며, 페인트의 형성 동안 또는 형성 후에 광 안정화제 수준을 조정 또는 향상시키기 위한 자유도는 남아있지 않다. 상이한 결합제 및 각종 형태 및/또는 양의 광 안정화제를 갖는 피복 조성물을 더욱 넓은 범위로 포함하기 위해, 확장된 양의 광 안정화제 변형된 결합제 수지가 필요할 수 있다. 이는 페인트 제조업자에게는 일반적으로 매우 비현실적이다.
- [0005] 유제 또는 표면활성제를 비교적 많은 양, 통상적으로 활성 UVA에 대해 10 내지 20% 사용하여, 비극성 광 안정화제를 농축된 수성 에멀전 또는 분산액으로 제조할 수 있다. 이와 같은 농축된 광 안정화제 에멀전 또는 분산액은 상이한 수성 조성물에 사용할 수 있지만, 비교적 많은 양의 표면활성제는 수분 민감성을 약화시키거나 최종

피복 물질에 대한 접착성의 결핍을 초래할 수 있다.

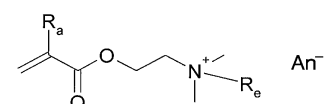
- [0006] 유럽 특허공보 제0 942 037호에는, 중합체 안정화제가 혼입되어 있는, 중합체 상 함유 중합체 분산액이 기재되어 있다. 안정화제가 용해되어 있는 최종 수성 중합체 분산액을 유기 용매로 팽윤시킴으로써, 안정화제의 혼입을 수행한다. 광 안정화제의 존재하에서의 중합 단계는 포함되지 않는다. 이러한 접근방법은 특정한 광 안정화제/중합체 배합물에만 한정되는데, 그 이유는, 모든 광 안정화제가 보다 많이 또는 덜 팽윤된 중합체 속으로 용이하게 침투하지는 않기 때문이다.
- [0007] 최근의 유럽 특허공보 제1 191 041호에는, 염료, UV 흡수제 또는 광학 표백제가 용해된 에틸렌성 불포화 단량체의 라디칼 미니에멀전 중합으로 제조된 중합체 분산액이 기재되어 있다. 라디칼 미니에멀전 중합은 비이온성 표면 활성 화합물 및 양친매성 중합체의 존재하에 수행한다. 염료, UV 흡수제 또는 광학 표백제의 양은, 최종 중합체 매트릭스의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 50중량% 범위이다. 당해 수성 분산액은 화장품 분야용 재료로 유용하다.
- [0008] 위에서 언급한 바와 같이, 유럽 특허공보 제1 191 041호에 기재되어 있는 중합체 분산액은 목적하는 첨가제를, 중합체 매트릭스의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 50중량%의 농도로 제공한다. 다시 말하면, 목적하는 효과에 영향을 주지 않는 중합체는 첨가제보다 매우 많은 양으로 존재한다. 예를 들면, UV 흡수제는, 단량체 중량을 기준으로 하여, 20중량% 미만 존재한다. 이와 같은 사항은 화장품 조성물에서 허용 가능할 수 있지만, 피복물, 잉크 및 플라스틱 분야에서 요구되는 사항은 상이하다.
- [0009] 예를 들면, 피복물, 잉크 또는 플라스틱 조성물의 내후 특성에 부정적인 영향을 끼칠 수 있는 목적하지 않은 재료를 되도록 소량 가하기 위해, 중합체 매트릭스 중에 캐리어로서 제공되는 광 안정화제의 농도는 되도록 높아야 한다.
- [0010] 에틸렌성 불포화 단량체를 광 안정화제의 존재하에 헤테로상 라디칼 중합시켜, 입자 크기 1000nm 미만의 농축된 수성 중합체 분산액을 제조할 수 있다는 것이 밝혀졌으며, 이 경우, 중합체 캐리어에 대한 광 안정화제의 중량비는 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 50부를 초과한다.
- [0011] 본 발명의 한 가지 측면은, 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 비극성 유기 광 안정화제(b)의 존재하에 헤테로상 라디칼 중합시켜 제조한 중합체 캐리어(a)를 포함하는, 평균 입자 크기 1000nm 미만의 농축된 수성 중합체 분산액에 관한 것으로, 중합체 캐리어에 대한 비극성 유기 광 안정화제의 중량비는 중합체 캐리어 100부당 비극성 유기 광 안정화제 50부를 초과한다.
- [0012] 임의의 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 표면활성제, 바람직하게는 비이온성 또는 양이온성 표면활성제를 가할 수 있다.
- [0013] 바람직하게는, 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 사용한다. 2종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 사용하여 중합을 수행하는 경우, 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체는 2개의 불포화 관능화를 동반하여, 특정한 수준의 가교결합을 제공할 수 있다. 예를 들면, 2관능성 단량체의 양은, 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 20중량%로 가변적일 수 있다.
- [0014] 중합체 캐리어에 대한 비극성 유기 광 안정화제의 중량비가 중합체 캐리어 100부당 80부 이상, 더욱 바람직하게는 100부 이상, 가장 바람직하게는 120부 이상인 농축된 수성 중합체 분산액이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 특정 양태에서, 중합체 캐리어에 대한 광 안정화제의 중량비는 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 120 내지 200부이다.
- [0016] 평균 입자 크기는 바람직하게는 500nm 미만, 더욱 바람직하게는 250nm 미만이다.
- [0017] 액적(오일/물 에멀전) 및 입자(중합체 분산액) 크기는 동력학적 광 산란(DLS:dynamic light scattering) 기술 [이는 광 상관 분광법(PCS:photo correlation spectroscopy) 또는 준탄성 광 산란(QELS:quasi-elastic light scattering)으로도 알려져 있음]을 사용하여 측정할 수 있다. 측정 장치로는, 예를 들면, 고정 산란각이 90°인 NICOMP 입도 분석기(NICOM 모델 380)[미국 캘리포니아주 산타 바바라에 소재한 파티클 사이징 시스템(Particle Sizing System) 제조]를 사용할 수 있다. 당해 측정 결과, 중위 직경 D_{INT} (INT:intensity weighted)를 측정할 수 있다.
- [0018] 농축된 수성 중합체 분산액의 총 고형물 함량은, 예를 들면, 당해 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량% 이상, 예를 들면, 30중량% 이상, 바람직하게는 40중량% 이상이다. 특히 바람직한 양태에서, 총 고형물

함량은, 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 50중량% 이상이다.

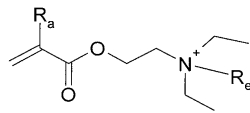
- [0019] 예를 들면, 비극성 유기 광 안정화제는 하이드록시페닐 벤조트리아졸 UV 흡수제, 하이드록시페닐 트리아진 UV 흡수제, 하이드록시벤조페논 UV 흡수제, 옥살산 아닐리드 UV 흡수제, 입체 장애 아민 광 안정화제 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0020] 바람직한 양태에서, 비극성 유기 광 안정화제의 수용해도는 실온·대기압에서 1중량% 미만, 바람직하게는 0.1중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.01중량% 미만이다.
- [0021] 물에 대한 용해성과 단량체 액적에 대한 용해성의 적합한 균형은 중합 결과에 큰 영향을 끼친다. 따라서, 비극성 유기 광 안정화제의 극성은 " $\log p$ "로 나타낼 수도 있다.
- [0022] 분배 계수 $\log p$ (옥탄올/물)는, 예를 들면, 화학적 화합물의 환경 영향을 평가하는 데 광범위하게 사용되는 파라미터이다. $\log p$ 의 계산에 관해서는 문헌[참조: W. M. Meylan, P. H. Howard, J. Pharmaceutical Sciences 84, (1995), 83-92]에 기재되어 있다. 본 발명의 내용에서, 비극성 유기 광 안정화제의 $\log p$ 값은 바람직하게는 2 이상이다.
- [0023] 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 치환된 스티렌, 공액 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐 피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 및 비닐리텐 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0024] 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체는 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ {여기서, Z는 O 또는 S이고, R_a 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬이며, R_b 는 NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, 글리시딜, 치환되지 않은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 알콕시, 하이드록시 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알콕시, 치환되지 않은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬아미노, 디($\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬)아미노, 하이드록시 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬아미노 또는 하이드록시 치환된 디($\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬)아미노, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 또는 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{H})(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ (여기서, An^- 는 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이고, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이다)이다}의 화합물이다.
- [0025] 특정한 에틸렌성 불포화 단량체의 예에는 스티렌, 이소-부틸메타크릴레이트, 사이클로헥실메타크릴레이트, 하이드록시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, n-부틸아크릴레이트, 3급-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 헥실아크릴레이트 또는 하이드록시에틸아크릴레이트가 있다.
- [0026] 특히 적합한 단량체 혼합물에는 하이드록시에틸메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 사이클로헥실메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 메틸메타크릴레이트, 이소-부틸메타크릴레이트의 혼합물이 있다.
- [0027] 음이온 AN^- 이 유도된 산의 예에는 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 카복실산, 유기 설폰산, 예를 들면, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 광물성 산, 예를 들면, HCl , HBr 또는 HI , 옥소산, 예를 들면, HClO_4 또는 착물 산, 예를 들면, HPF_6 또는 HBF_4 가 있다.



- [0028] 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 $\text{C}_2\text{-C}_{100}$ 알콕시로서의 R_a 의 예는 화학식 $\text{R}_c\text{O}\left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_d)\text{O}\right]_v$ (여기서, R_c 는 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 알킬, 페닐 또는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬에 의해 치환된 페닐이고, R_d 는 수소 또는 메틸이며, v는 1 내지 50의 정수이다)의 화합물이다. 이들 단량체는, 예를 들면, 상응하는 알콕시화 알콜 또는 페놀의 아실화에 의해 비이온성 표면활성제로부터 유도된다. 반복 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.



- [0029] 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 추가의 예는 화학식 $\text{R}_a\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{R}_e)_3\text{An}^-$ 또는



(여기서, R_a 는 위에서 정의한 바와 같은 의미를 갖고, R_c 는 메틸 또는 벤질이며, An^- 는 바람직하게는 Cl^- , Br^- 또는 $^-O_3S-CH_3$ 이다)이다.

[0030] 추가의 아크릴레이트 단량체에는

다.

[0031] 아크릴레이트 이외의 적합한 단량체의 예에는

있다.

[0032] 바람직하게는, R_a 는 수소 또는 메틸이고, R_b 는 NH_2 , 글리시딜, 치환되지 않거나 하이드록시 치환된 C_1-C_4 알콕시, 치환되지 않은 C_1-C_4 알킬아미노, 디(C_1-C_4 알킬)아미노, 하이드록시 치환된 C_1-C_4 알킬아미노 또는 하이드록시 치환된 디(C_1-C_4 알킬)아미노이며, Z 는 산소이다.

[0033] 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르는 통상적으로 C_1-C_{18} 알킬 에스테르이다.

[0034] 에틸렌성 불포화 단량체가 C_1-C_{18} 아크릴레이트, C_1-C_{18} 메타크릴레이트, 아크릴산, (메트)아크릴산, 스티렌, 비닐 톨루엔, 하이드록시-관능성 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트, 알콕시화 알콜로부터 유도된 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트, 및 다관능성 아크릴레이트 또는 (메트)아크릴레이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 농축된 수성 중합체 분산액이 바람직하다.

[0035] 특히 유용한 메타크릴레이트는 이소-부틸메타크릴레이트 또는 사이클로헥실메타크릴레이트이다.

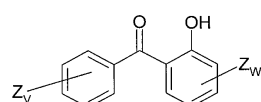
[0036] 특정한 양태에서, 농축된 수성 중합체 분산액은 위에서 기술한 바와 같은 단량체 2종 이상 및 가교결합 중합체를 수득하는 2관능성 단량체 1종 이상의 혼합물로부터 제조한다. 2관능성 단량체의 양은, 예를 들면, 단량체의 총 중량을 기준으로, 0.5 내지 20중량%이다.

[0037] 2관능성 단량체의 통상적인 예에는 디비닐-벤젠, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 부틸렌글리콜 디아크릴레이트 또는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트가 있다.

[0038] 단량체 또는 단량체 혼합물의 수용해성은 바람직하게는 5중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.1중량% 미만으로 낮다.

[0039] 바람직하게는, 농축된 수성 중합체 분산액에서 하이드록시벤조페논은 화학식 I의 화합물이고, 2-하이드록시페닐 벤조트리아졸은 화학식 IIa, IIb 또는 IIc의 화합물이며, 2-하이드록시페닐트리아진은 화학식 III의 화합물이고, 옥사닐라이드는 화학식 IV의 화합물이다.

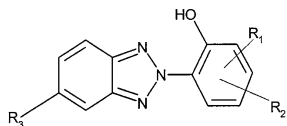
화학식 I



[0040]

- [0041] 위의 화학식 I에서,
 [0042] v 는 1 내지 3의 정수이고,
 [0043] w 는 1 또는 2이며,
 [0044] 치환체 Z 는, 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, 하이드록실 또는 탄소수가 1 내지 12인 알콕시이다.

화학식 IIa

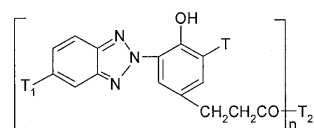


- [0045]
 [0046] 위의 화학식 IIa에서,
 [0047] R_1 은 수소, 탄소수가 1 내지 24인 알킬, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 탄소수가 5 내지 8의 사이

클로알킬 또는 화학식 $\begin{matrix} R_4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_5 \end{matrix} C_n H_{2n+1-m} -M_m$ 의 라디칼(여기서, R_4 및 R_5 는, 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 5인 알킬이거나, R_4 는, 라디칼 $C_n H_{2n+1-m}$ 와 함께, 탄소수가 5 내지 12의 사이클로알킬 라디칼을 형성하고, m 은 1 또는 2이며, n 은 2 내지 20인 정수이고, M 은 화학식 $-COOR_6$ 의 라디칼(여기서, R_6 은 수소, 탄소수가 1 내지 12인 알킬, 알킬 및 알콕시 잔기의 탄소수가 각각 1 내지 20인 알콕시알킬, 또는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이다)이다)이고,

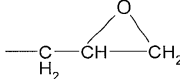
- [0048] R_2 는 수소, 할로젠, 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 및 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이며,
 [0049] R_3 은 수소, 염소, 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 알콕시이거나, $-COOR_6$ (여기서, R_6 은 위에서 정의한 바와 같다)이고,
 [0050] 라디칼 R_1 과 R_2 중의 하나 이상은 수소가 아니다.

화학식 IIb

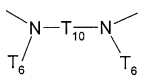


- [0051]
 [0052] 위의 화학식 IIb에서,
 [0053] T 는 수소 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬이고,
 [0054] T_1 은 수소, 염소 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 알콕시이며,
 [0055] n 은 1 또는 2이고,

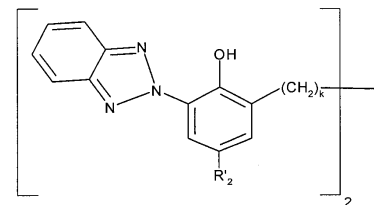
- [0056] n 이 1인 경우, T_2 는 염소 또는 화학식 $-OT_3$ 또는 $\begin{matrix} T_4 \\ | \\ -N- \\ | \\ T_5 \end{matrix}$ 의 라디칼(여기서, T_3 은 수소, 치환되지 않거나 1 내지 3개의 하이드록실 그룹 또는 $-OCOT_6$ 에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 18인 알킬, $-O-$ 또는 $-NT_6-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단되며 치환되지 않거나 하이드록실 또는 $-OCOT_6$ 에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 18인 알킬, 치환되지 않거나 하이드록실 및/또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 탄소수가 5 내지 12의 사이클로알킬, 치환되지 않거나 하이드록실에 의해 치환된 탄소수가 2 내지 18인 알케닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페

닐알킬이거나, 화학식 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{T}_7$ 또는 의 라디칼이고, T_4 및 T_5 는, 서로 독립적으로, 수소; 탄소수가 1 내지 18인 알킬; -O- 또는 -NT₆-에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 3 내지 18인 알킬, 탄소수가 5 내지 12의 사이클로알킬, 페닐, 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 페닐, 탄소수가 3 내지 8인 알케닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 또는 탄소수가 2 내지 4의 하이드록시알킬(여기서, T_6 은 수소, 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 5 내지 12의 사이클로알킬, 탄소수가 3 내지 8인 알케닐, 페닐, 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 페닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이고, T_7 은 수소, 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 치환되지 않거나 하이드록실에 의해 치환된 페닐, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 또는 $-\text{CH}_2\text{OT}_8$ 이며, T_8 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 3 내지 8인 알케닐, 탄소수가 5 내지 10의 사이클로알킬, 페닐, 탄소수가 1 내지 4인 알킬에 의해 치환된 페닐, 또는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬이다)이다}이며,

[0057]

n 이 2인 경우, T_2 는 화학식  또는 -O-T₉-O-의 라디칼(여기서, T_6 은 위에서 정의한 바와 같고, T_{10} 은 -O-에 의해 1회 또는 수 회 차단될 수 있는 탄소수가 2 내지 20인 알킬렌 또는 사이클로헥실렌이며, T_{10} 과 T_6 은, 2개의 질소 원자와 함께, 피페라진 환이고, T_9 는 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌, 탄소수가 4 내지 8인 알케닐렌, 탄소수가 4인 알킬렌, 사이클로헥실렌, -O-에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌이거나, 화학식 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OT}_{11}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{CH}_2-$ 의 라디칼(여기서, T_{11} 은 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌, -O-에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 2 내지 18인 알킬렌, 1,3-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이다)이다}이다.

화학식 IIc



[0058]

위의 화학식 IIc에서,

[0059]

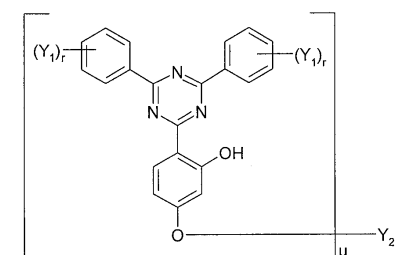
R'_2 는 C_1-C_{12} 알킬이고,

[0060]

k 는 1 내지 4의 수이다.

[0061]

화학식 III



[0062]

위의 화학식 III에서,

[0063]

u 는 1 또는 2이고,

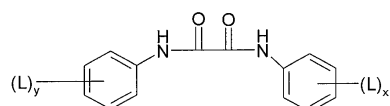
[0064]

r 은 1 내지 3의 정수이며,

[0065]

- [0066] 치환체 Y_1 은,
- [0067] 서로 독립적으로, 수소, 하이드록실, 페닐 또는 할로젠, 할로게노메틸, 탄소수가 1 내지 12인 알킬, 탄소수가 1 내지 18인 알콕시, 또는 $-COO(C_1-C_{18}알킬)$ 에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 18인 알콕시이며,
- [0068] u 가 1인 경우, Y_2 는 탄소수가 1 내지 18인 알킬; 치환되지 않거나 하이드록실, 할로젠, 탄소수가 1 내지 18인 알킬 또는 알콕시에 의해 치환된 페닐; $-COOH$, $-COOY_8$, $-CONH_2$, $-CONHY_9$, $-CONY_9Y_{10}$, $-NH_2$, $-NHY_9$, $-NY_9Y_{10}$, $-NHCOR_{11}$, $-CN$ 및/또는 $-OCOR_{11}$ 에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 12인 알킬; 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단되고, 치환되지 않거나 하이드록실 또는 탄소수가 1 내지 12인 알콕시에 의해 치환된 탄소수가 4 내지 20인 알킬; 탄소수가 3 내지 6인 알케닐; 글리시딜; 치환되지 않거나 하이드록실, 탄소수가 1 내지 4인 알킬 및/또는 $-OCOR_{11}$ 에 의해 치환된 사이클로헥실; 치환되지 않거나 하이드록실, 염소 및/또는 메틸, $-COR_{12}$ 또는 $-SO_2Y_{13}$ 에 의해 치환된, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 5의 페닐알킬{여기서, Y_8 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬; 탄소수가 3 내지 18인 알케닐; 하나 이상의 산소 원자 또는 황 원자 또는 $-NT_6$ -에 의해 차단되고/차단되거나 하이드록실에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 20인 알킬; $-P(O)(OR_{14})_2$, $-NY_9Y_{10}$ 또는 $-OCOR_{11}$ 및/또는 하이드록실에 의해 치환된 탄소수가 1 내지 4인 알킬(여기서, Y_{14} 는 탄소수가 1 내지 12인 알킬 또는 페닐이다); 탄소수가 3 내지 18인 알케닐; 글리시딜; 또는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 5의 페닐알킬이고, Y_9 및 Y_{10} 은, 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 12인 알킬, 탄소수가 3 내지 12인 알콕시알킬, 탄소수가 4 내지 16의 디알킬아미노알킬 또는 탄소수가 5 내지 12의 사이클로헥실이거나, Y_9 및 Y_{10} 은 각각의 경우 탄소수가 3 내지 9인 알킬렌, 옥사알킬렌 또는 아자알킬렌이며, Y_{11} 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 2 내지 18인 알케닐, 또는 페닐이고, Y_{12} 는 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 탄소수가 2 내지 18인 알케닐, 페닐, 탄소수가 1 내지 12인 알콕시, 페녹시, 탄소수가 1 내지 12인 알킬아미노, 또는 페닐아미노이며, Y_{13} 은 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 페닐, 또는 알킬 라디칼 중의 탄소수가 1 내지 8인 알킬페닐이다}이거나,
- [0069] u 가 2인 경우, Y_2 는 탄소수가 2 내지 16인 알킬렌, 탄소수가 4 내지 12인 알케닐렌, 자일릴렌, 또는 하나 이상의 $-O-$ 에 의해 차단되고/차단되거나 하이드록실, $-CH_2CH(OH)CH_2-O-Y_{15}-OCH_2CH(OH)CH_2$, $-CO-Y_{16}-CO-$, $-CO-NH-Y_{17}-NH-CO-$ 또는 $-(CH_2)_m-CO_2-Y_{18}-OCO-(CH_2)_m$ 에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 20인 알킬렌{여기서, m 은 1, 2 또는 3이고, Y_{15} 는 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌, 페닐렌, 또는 -페닐렌- M -페닐렌-(여기서, M 은 $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CH_2-$ 또는 $-C(CH_3)_2-$ 이다) 그룹이며, Y_{16} 은 각각의 경우 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌, 옥사알킬렌 또는 티아알킬렌; 페닐렌; 또는 탄소수가 2 내지 6인 알케닐렌이고, Y_{17} 은 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌; 페닐렌; 또는 알킬 잔기의 탄소수가 2 내지 11인 알킬페닐렌이며, Y_{18} 은 탄소수가 2 내지 10인 알킬렌; 또는 산소에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 4 내지 20인 알킬렌이다}이다.

화학식 IV



- [0070]
- [0071] 위의 화학식 IV에서,
- [0072] x 는 1 내지 3의 정수이고,
- [0073] 치환체 L 은, 서로 독립적으로, 수소; 각각의 경우, 탄소수가 1 내지 22인 알킬, 알콕시 또는 알킬티오; 페녹시 또는 페닐티오이다.
- [0074] C_1-C_{18} 알킬은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 탄소수가 18 이하인 알킬의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n -부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 2-에틸부틸, n -펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n -헥실, 1-메틸헥실, n -헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n -옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-

트리메틸-헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 및 옥타데실이 있다.

[0075] 화학식 IIa의 화합물에서, R_1 은 수소가거나, 탄소수가 1 내지 24인 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 노닐, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 옥타데실, 노나데실 및 에코실일 수 있으며, 상응하는 측쇄 이성체일 수 있다. 또한, 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 예를 들면, 벤질 이외에도, R_1 은 또한 탄소수가 5 내지 8인 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로옥틸이거나, 화학

식
$$\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -C_nH_{2n+1-m}-M_m \\ | \\ R_5 \end{array}$$
의 라디칼{여기서, R_4 및 R_5 는, 각각 서로 독립적으로, 탄소수가 1 내지 5인 알킬, 특히 메틸이거나, R_4 는, C_nH_{2n+1-m} 라디칼과 함께, 탄소수가 5 내지 12인 사이클로알킬 라디칼, 예를 들면, 사이클로헥실, 사이클로옥틸 및 사이클로데실을 형성하고, M 은 화학식 $-COOR_6$ 의 라디칼(여기서, R_6 은 수소; 및 알킬 및 알콕시 잔기의 탄소수가 1 내지 12인 알킬 또는 탄소수가 1 내지 20인 알콕시알킬이다)}일 수 있다. 적합한 알킬 라디칼 R_6 은 R_1 에 관해 정의한 바와 같다. 적합한 알콕시알킬 그룹의 예에는 $-C_2H_4OC_2H_5$, $-C_2H_4OC_8H_{17}$ 및 $-C_4H_8OC_4H_9$ 가 있다. 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬 때문에, R_6 은, 예를 들면, 벤질, 쿠밀, α -메틸벤질 또는 페닐부틸이다.

[0076] 수소 및 할로젠, 예를 들면, 염소 및 브롬 이외에도, R_2 는 탄소수가 1 내지 18인 알킬일 수도 있다. 이와 같은 알킬 라디칼의 예는 R_1 에 관해 정의한 바와 같다. 또한, R_2 는 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬, 예를 들면, 벤질, α -메틸벤질 및 쿠밀일 수 있다.

[0077] 모든 경우에 있어서, 치환체로서의 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소 또는 브롬, 더욱 바람직하게는 염소를 의미한다.

[0078] 라디칼 R_1 과 R_2 중의 하나 이상은 수소가 아니어야 한다.

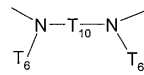
[0079] 수소 또는 염소 이외에도, R_3 은 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 알콕시, 예를 들면, 메틸, 부틸, 메톡시 및 에톡시일 수 있으며, $-COOR_6$ 일 수 있다.

[0080] 화학식 IIb에서, T 는 수소 또는 탄소수가 1 내지 6인 알킬, 예를 들면, 메틸 및 부틸이고, T_1 은 수소 또는 염소일 뿐만 아니라, 탄소수가 1 내지 4인 알킬 또는 알콕시, 예를 들면, 메틸, 메톡시 및 부톡시이며, n 이 1인 경우, T_2 는 염소 또는 화학식 $-OT_3$ 또는 $-NT_4T_5$ 의 라디칼이다. 여기서, T_3 은 수소 또는 탄소수가 1 내지 18인 알킬, 즉 R_1 에 관해 정의한 바와 같다. 이들 알킬 라디칼은 1 내지 3개의 하이드록실 그룹 또는 라디칼 $-OCOT_6$ 에 의해 치환될 수 있다. 또한, T_3 은 $-O-$ 또는 $-NT_6-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단되고, 치환되지 않거나 하이드록실 또는 $-OCOT_6$ 에 의해 치환된 탄소수가 3 내지 18인 알킬, 즉 R_1 에 관해 정의한 바와 같을 수 있다. 사이클로알킬로서의 T_3 의 예에는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 또는 사이클로옥틸이 있다. 또한, T_3 은 탄소수가 2 내지 18인 알케닐일 수 있다.

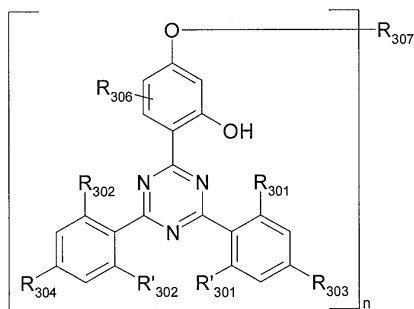
[0081] 적합한 알케닐 라디칼은 R_1 에 관해 정의한 바와 같은 알킬 라디칼로부터 유도된다. 이들 알케닐 라디칼은 하이드록실에 의해 치환될 수 있다. 페닐알킬로서의 T_3 의 예에는 벤질, 페닐에틸, 쿠밀, α -메틸벤질 또는 벤질이

있다. 또한, T_3 은 화학식 $-CH_2CH(OH)-T_7$ 또는
$$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -C-CH-CH_2 \\ | \\ H_2 \end{array}$$
의 라디칼일 수 있다.

[0082] T_3 과 마찬가지로, T_4 및 T_5 는, 서로 독립적으로, 수소; 및 $-O-$ 또는 $-NT_6-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단된 탄소수가 1 내지 18인 알킬 또는 탄소수가 3 내지 18인 알킬일 수 있다. 또한, T_4 및 T_5 는 탄소수가 5 내지 12의 사이클로알킬, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로옥틸일 수 있다. 알케닐 그룹으로서의 T_4 및 T_5 의 예는 T_3 을 예시한 사항에서 찾을 수 있다. 알킬 잔기의 탄소수가 1 내지 4인 페닐알킬로서의 T_4 및 T_5 의 예에는 벤질 또는 페닐부틸이 있다. 마지막으로, 이들 치환체는 탄소수가 1 내지 3의 하이드록시알킬일 수도 있다.

- [0083] n 이 2인 경우, T_2 는 화학식  또는 $-O-T_9-O-$ 의 2가 라디칼이다.
- [0084] 수소 이외에도, T_6 (위에서 정의한 바 참조)은 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 아릴 또는 페닐알킬이고, 이러한 라디칼의 예는 이미 위에서 정의하였다.
- [0085] 위에서 언급한 수소 및 페닐알킬 라디칼 및 장쇄 알킬 라디칼 이외에도, T_7 은 페닐 또는 하이드록시페닐 및 $-CH_2OT_8$ (여기서, T_8 은 알킬, 알케닐, 사이클로알킬, 아릴 또는 페닐알킬 라디칼 중의 하나일 수 있다)일 수 있다.
- [0086] 2가 라디칼 T_9 는 탄소수가 2 내지 8인 알킬렌일 수 있으며, 당해 라디칼은 측쇄일 수 있다. 이는 알케닐렌 및 알키닐렌 라디칼 T_9 에 가해질 수도 있다. 사이클로헥실렌 뿐만 아니라, T_9 는 화학식 $-CH_2CH(OH)CH_2OT_{11}OCH_2CH(OH)CH_2-$ 또는 $-CH_2-C(CH_2OH)_2-CH_2-$ 의 라디칼일 수도 있다.
- [0087] 또한, T_{10} 은 2가 라디칼이며, 사이클로헥실렌 이외에도, T_{10} 은 $-O-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단될 수 있는 탄소수가 2 내지 20인 알킬렌이다. 적합한 알킬렌 라디칼은 R_1 에 관해 정의한 바와 같은 알킬 라디칼로부터 유도된다.
- [0088] 또한, T_{11} 은 알킬렌 라디칼이다. 당해 T_{11} 은 탄소수가 2 내지 8이거나, $-O-$ 에 의해 1회 또는 수 회 차단되는 경우, 탄소수가 4 내지 10이다. 또한, T_{11} 은 1,3-사이클로헥실렌, 1,4-사이클로헥실렌, 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이다.
- [0089] 2개의 질소 원자와 함께, T_6 및 T_{10} 은 피페라진 환일 수 있다.
- [0090] 화학식 I, IIa, IIb, IIc, III 및 IV의 화합물 중의 알킬, 알콕시, 페닐알킬, 알킬렌, 알케닐렌, 알콕시알킬 및 사이클로알킬 라디칼 및 알킬티오, 옥사알킬렌 또는 아조알킬렌 라디칼의 예는 위에서 기술한 바로부터 추론할 수 있다.
- [0091] 화학식 IIa에 따르는 벤조트리아졸 UV 흡수제가 일반적으로 바람직하다.
- [0092] 화학식 I, IIa, IIb, IIc, III 및 IV의 UV 흡수제는 그 자체로 잘 알려져 있으며, 예를 들면, 국제 공개공보 제 WO 96/28431호, 유럽 공개특허공보 제323 408호, 유럽 공개특허공보 제57 160호, 미국 특허공보 제5,736,597호(유럽 공개특허공보 제434 608호), 미국 공개특허공보 제4 619 956호, 독일 공개특허공보 제31 35 810호 및 영국 공개특허공보 제1 336 391호에 잘 기술되어 있다. 치환체 및 각각의 화합물들의 바람직한 의미는 위에서 기술한 바로부터 추론할 수 있다.
- [0093] 하이드록시페닐 트리아진계 UV 흡수제의 또 다른 양태는 화학식 IIIa의 화합물이다.

화학식 IIIa



- [0094] 위의 화학식 IIIa에서,
- [0095] n 은 1 또는 2이고,
- [0096] R_{301} , R'_{301} , R_{302} 및 R'_{302} 는, 서로 독립적으로, H, OH, C_1-C_{12} 알킬; C_2-C_6 알케닐; C_1-C_{12} 알콕시; C_2-C_{18} 알케녹시; 할

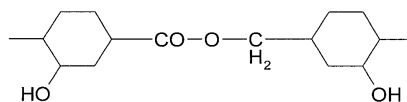
로젠; 트리플루오로메틸; C₇-C₁₁페닐알킬; 페닐; C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 페닐; 페녹시; 또는 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 페녹시이고,

[0098] R₃₀₃ 및 R₃₀₄는, 서로 독립적으로, H, C₁-C₁₂알킬; OR'₃₀₇; C₂-C₆알케닐; C₂-C₁₈알케녹시; 할로젠; 트리플루오로메틸; C₇-C₁₁페닐알킬; 페닐; C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 페닐; 페녹시; 또는 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 페녹시이며,

[0099] R₃₀₆은 수소, C₁-C₂₄알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬 또는 C₇-C₁₅페닐알킬이고,

[0100] n이 1인 경우, R₃₀₇은, 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₁₈알킬이거나, R₃₀₇은 OH에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₈알콕시, 알릴옥시, 할로젠, -COOH, -COOR₃₀₈, -CONH₂, -CONHR₃₀₉, -CON(R₃₀₉)(R₃₁₀), -NH₂, -NHR₃₀₉, -N(R₃₀₉)(R₃₁₀), -NHCOR₃₁₁, -CN, -OCOR₃₁₁, 페녹시, 및/또는 C₁-C₁₈알킬, C₁-C₁₈알콕시 또는 할로젠에 의해 치환된 페녹시이거나, R₃₀₇은 -O-에 의해 차단되고 OH에 의해 치환될 수 있는 C₃-C₅₀알킬이거나, R₃₀₇은 C₃-C₆알케닐; 글리시딜; OH, C₁-C₄알킬 또는 -OCOR₃₁₁에 의해 치환된 C₅-C₁₂사이클로알킬; 치환되지 않거나 OH, Cl 또는 CH₃에 의해 치환된 C₇-C₁₁페닐알킬; -CO-R₃₁₂ 또는 -SO₂-R₃₁₃이거나,

[0101] n이 2인 경우, R₃₀₇은 C₂-C₁₆알킬렌, C₄-C₁₂알케닐렌, 자일릴렌, O에 의해 차단되고/차단되거나 OH에 의해 치환된 C₃-C₂₀알킬렌이거나, 화학식 -CH₂CH(OH)CH₂O-R₃₂₀-OCH₂CH(OH)CH₂-, -CO-R₃₂₁-CO-, -CO-NH-R₃₂₂-NH-CO- 또는 -(CH₂)_m-



COO-R₃₂₃-OOC-(CH₂)_m-(여기서, m은 1 내지 3의 정수이다)이거나,

[0102] {여기서, R₃₀₈은 C₁-C₁₈알킬; C₂-C₁₈알케닐; 하이드록시에틸; O, NH, NR₃₀₉ 또는 S에 의해 차단되고/차단되거나 OH에 의해 치환된 C₃-C₅₀알킬; -P(O)(OR₃₁₄)₂, -N(R₃₀₉)(R₃₁₀) 또는 -OCOR₃₁₁ 및/또는 OH에 의해 치환된 C₁-C₄알킬; 글리시딜; C₅-C₁₂사이클로알킬; 페닐; C₇-C₁₄알킬페닐 또는 C₇-C₁₁페닐알킬이고,

[0103] R₃₀₉ 및 R₃₁₀는, 서로 독립적으로, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₁₂알콕시알킬, C₄-C₁₆디아알킬아미노알킬 또는 C₅-C₁₂사이클로알킬이거나, R₃₀₉ 및 R₃₁₀은 함께 C₃-C₉알킬렌 또는 -옥사알킬렌 또는 -아자알킬렌이며,

[0104] R₃₁₁은 C₁-C₁₈알킬, C₂-C₁₈알케닐 또는 페닐, C₂-C₁₂하이드록시알킬, 사이클로헥실이거나, -O-에 의해 차단되고 OH에 의해 치환될 수 있는 C₃-C₅₀알킬이고,

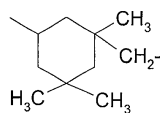
[0105] R₃₁₂는 C₁-C₁₈알킬; C₂-C₁₈알케닐; 페닐; C₁-C₁₈알콕시; C₃-C₁₈알케닐옥시; O, NH, NR₃₀₉ 또는 S에 의해 차단되고/차단되거나 OH에 의해 치환된 C₃-C₅₀알콕시; 사이클로헥실옥시; C₇-C₁₄알킬페녹시; C₇-C₁₁페닐알콕시; 페녹시; C₁-C₁₂알킬아미노; 페닐아미노; 톨릴아미노 또는 나프틸아미노이며,

[0106] R₃₁₃은 C₁-C₁₂알킬, 페닐, 나프틸 또는 C₇-C₁₄알킬페닐이고,

[0107] R₃₁₄는 C₁-C₁₂알킬, 메틸페닐 또는 페닐이며,

[0108] R₃₂₀은 C₂-C₁₀알킬렌, O에 의해 차단된 C₄-C₅₀알킬렌, 페닐렌 또는 α-페닐렌-X-페닐렌- 그룹(여기서, X는 -O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- 또는 -C(CH₃)₂-이다)이고,

[0109] R₃₂₁은 C₂-C₁₀알킬렌, C₂-C₁₀옥사알킬렌, C₂-C₁₀티아알킬렌, C₆-C₁₂아릴렌 또는 C₁-C₆알케닐렌이며,



[0110] R₃₂₂는 C₂-C₁₀알킬렌, 페닐렌, 톨릴렌, 디페닐렌메탄 또는 이고,

- [0111] R_{323} 은 C_2 - C_{10} 알킬렌 또는 0에 의해 차단된 C_4 - C_{20} 알킬렌이다}.
- [0112] 모든 경우, 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0113] 알킬의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸-헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실 및 도데실이 있다.
- [0114] 탄소수가 12 이하인 알콕시의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥소옥시, 헵톡시, 옥톡시, 데실옥시 및 도데실옥시가 있다.
- [0115] 알케녹시의 예에는 프로페닐옥시, 부테닐옥시, 펜테닐옥시 및 헥세닐옥시가 있다.
- [0116] C_5 - C_{12} 사이클로알킬의 예에는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 및 사이클로-도데실이 있다. C_5 - C_8 사이클로알킬, 특히 사이클로헥실이 바람직하다.
- [0117] C_1 - C_4 알킬 치환된 C_5 - C_{12} 사이클로알킬에는, 예를 들면, 메틸사이클로헥실 또는 디메틸사이클로헥실이 있다.
- [0118] OH- 및/또는 C_1 - C_{10} 알킬 치환된 페닐에는, 예를 들면, 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 3급-부틸페닐 또는 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐이 있다.
- [0119] 알콕시 치환된 페닐에는, 예를 들면, 메톡시페닐 디메톡시페닐 또는 트리메톡시페닐이 있다.
- [0120] C_7 - C_9 페닐알킬의 예에는 벤질 및 페닐에틸이 있다.
- [0121] -OH 및/또는 탄소수가 10 이하인 알킬에 의해 페닐 라디칼에서 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬에는, 예를 들면, 메틸벤질, 디메틸벤질, 트리메틸벤질, 3급-부틸벤질 또는 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질이 있다.
- [0122] 알케닐의 예에는 알릴, 2-메탈릴, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐이 있다. 알릴이 바람직하다. 1 위치에서 탄소 원자는 바람직하게는 포화되어 있다.
- [0123] 알킬렌의 예에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 헥사메틸렌, 트리메틸헥사메틸렌, 옥타메틸렌 및 데카메틸렌이 있다.
- [0124] 알케닐렌의 예에는 부테닐렌, 펜테닐렌 및 헥세닐렌이 있다.
- [0125] C_6 - C_{12} 아릴렌은 바람직하게는 페닐렌이다.
- [0126] 0에 의해 차단된 알킬에는, 예를 들면, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ - 또는 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ -이 있다. 0에 의해 차단된 알킬은 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도된다. 일반적으로는, 화학식 $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$ (여기서, a는 1 내지 6의 수이고, b는 2 내지 10의 수이다)의 화합물이다.
- [0127] C_2 - C_{10} 옥사알킬렌 및 C_2 - C_{10} 티아알킬렌은, 하나 이상의 탄소 원자를 산소 원자 또는 황 원자에 의해 치환함으로써, 위에서 언급한 알킬렌 그룹으로부터 추론할 수 있다.
- [0128] 2-하이드록시벤조페논의 특정한 예에는, 예를 들면, 4-하이드록시, 4-메톡시, 4-옥틸옥시, 4-데실옥시, 4-도데실옥시, 4-벤질옥시 및 2'-하이드록시-4,4'-디메톡시 유도체가 있다.
- [0129] 2-(2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸의 특정한 예에는, 예를 들면, 2-(2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-5'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-2급-부틸-5'-3급-부틸-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-하이드록시-4'-옥틸옥시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-디-3급-아밀-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3',5'-비스(α , α -디메틸벤질)-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)-5-클로로-벤조트리아졸, 2-(3'-3급

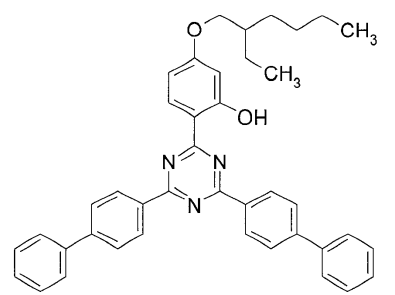
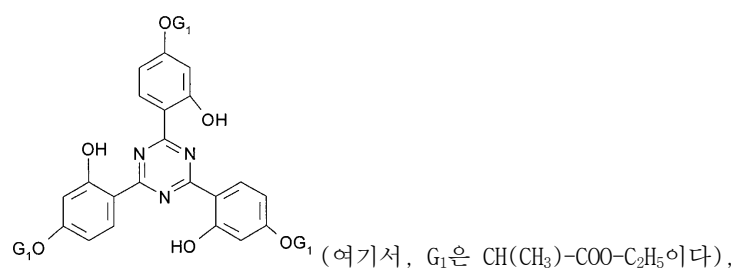
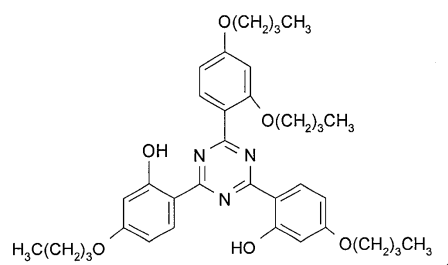
-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-메톡시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-5'-[2-(2-에틸헥실옥시)카보닐에틸]-2'-하이드록시페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-도데실-2'-하이드록시-5'-메틸페닐)벤조-트리아졸, 2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-(2-이소옥틸옥시카보닐에틸)페닐)벤조트리아졸,

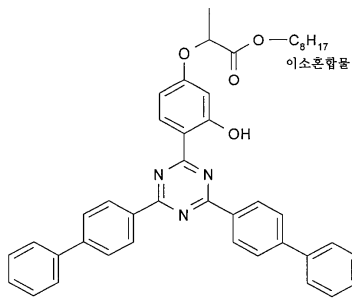
2,2'-메틸렌-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-6-벤조트리아졸-2-일페놀]; 2-[3'-3급-부틸-5'-(2-메톡시카보닐에틸)-2'-하이드록시페닐]-2H-벤조트리아졸과 폴리에틸렌 글리콜 300과의 에스테르 교환 반응 생성물;

$[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ {여기서, R은 3'-3급-부틸-4'-하이드록시-5'-2H-벤조트리아졸-2-일페닐 또는 2-[2'-하이드록시-3'-(α, α -디메틸벤질)-5'-(1,1,3,3-테트라-메틸부틸)-페닐]벤조트리아졸이다}; 및 2-[2'-하이드록시-3'-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-5'-(α, α -디메틸벤질)-페닐] 벤조트리아졸이 있다.

[0130] 2-(2-하이드록시페닐)-1,3,5-트리아진의 특정한 예에는, 예를 들면, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(2-하이드록시-4-프로필옥시페닐)-6-(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥틸옥시페닐)-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-도데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-트리데실옥시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-부틸옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-옥틸옥시-프로필옥시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸)-1,3,5-트리아진, 2-[4-(도데실옥시/트리데실옥시-2-하이드록시프로폭시)-2-하이드록시-페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시-3-도데실옥시-프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시)페닐-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-(3-부톡시-2-하이드록시-프로폭시)페닐]-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시페닐)-4-(4-메톡시페닐)-6-페닐-1,3,5-트리아진, 2-{2-하이드록시-4-[3-(2-에틸헥실-1-옥시)-2-하이드록시-프로필옥시]페닐}-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진 및 2-(2-하이드록시-4-(2-에틸-헥실)옥시)페닐-4,6-디(4-페닐)페닐-1,3,5-트리아진이 있다.

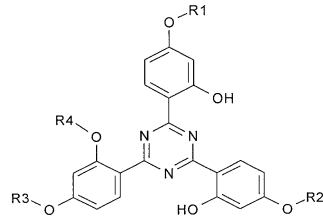
[0131] 예를 들면, 하이드록시페닐-트리아진 UV 흡수제는





[0135]

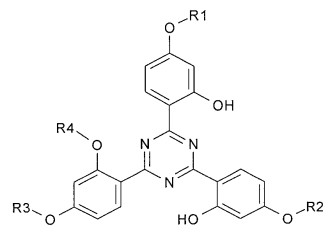
R1 및 R2가 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_8\text{H}_{17}$ 이고 R3 및 R4가 H인



[0136]

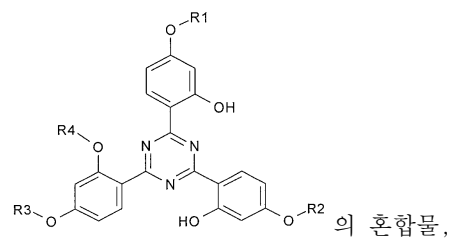
, R1, R2 및 R3가 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-}$

C_8H_{17} 이고 R4가 H인

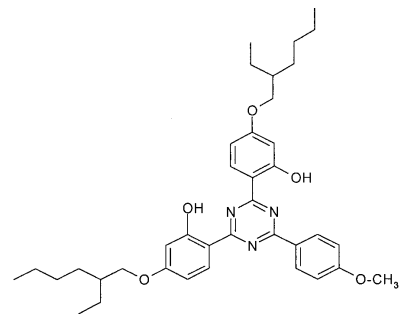


및

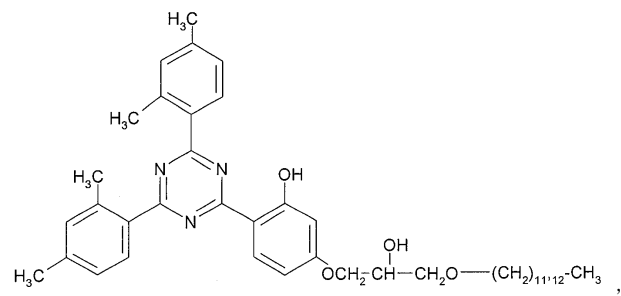
R1, R2, R3 및 R4가 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_8\text{H}_{17}$ 인



의 혼합물,

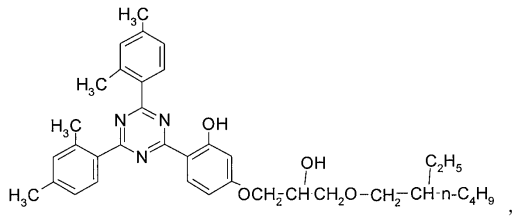


[0137]

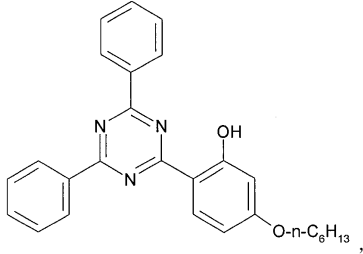


[0138]

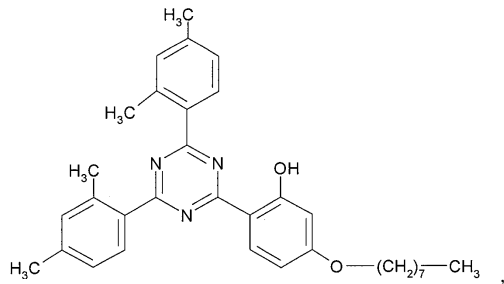
[0139]



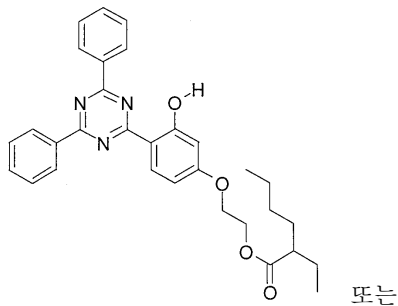
[0140]



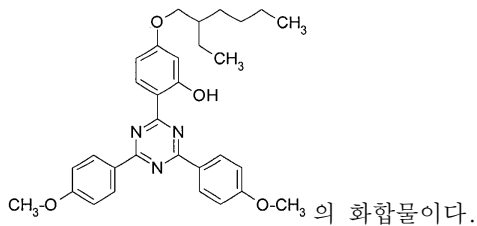
[0141]



[0142]



[0143]



[0144]

하이드록시페닐 트리아진 UV 흡수제는 잘 알려져 있으며, 부분적으로 시판중인 품목이다. 이들 화합물은 위에서 기술한 바와 같은 문헌에 따라 제조할 수 있다.

[0145]

옥사미드의 특정한 예에는, 예를 들면, 4,4'-디옥틸옥시옥사닐라이드, 2,2'-디에톡시옥사닐라이드, 2,2'-디옥틸옥시-5,5'-디-3급-부톡사닐라이드, 2,2'-디도데실옥시-5,5'-디-3급-부톡사닐라이드, 2-에톡시-2'-에틸옥사닐라이드, N,N'-비스(3-디메틸아미노프로필)옥사미드, 2-에톡시-5-3급-부틸-2'-에톡사닐라이드 및 이의 2-에톡시-2'-에틸-5,4'-디-3급-부톡사닐라이드와의 혼합물, o-메톡시 이치환된 옥사닐라이드와 p-메톡시 이치환된 옥사닐라이드의 혼합물, 및 o-에톡시 이치환된 옥사닐라이드와 p-에톡시 이치환된 옥사닐라이드의 혼합물이 있다.

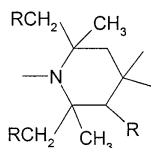
[0146]

위에서 언급한 바와 같은 UV 흡수제는 대부분 시판중인 품목이며, 예를 들면, 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)에서 제조한 티누빈(Tinuvin?) 109, 171, 326, 327, 328, 350, 360, 384, 400, 405, 411 또는 키마솔브(Chimassorb?) 81 또는 사이텍 인코포레이션(Cytech Inc.)에서 제조한 시아솔브(Cyasorb?) 1164가 있다.

[0147]

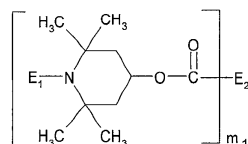
많은 경우, 상이한 종류의 UV 흡수제들의 배합물, 예를 들면, 벤조페논 UV 흡수제와 벤조트리아졸 UV 흡수제의 배합물, 또는 하이드록시페닐트리아진 UV 흡수제와 벤조트리아졸 UV 흡수제의 배합물을 사용하는 것이 유리할

수도 있다. 이러한 배합물을 사용하는 경우, 두 가지 UV 흡수제의 중량비는, 예를 들면, 1:5 내지 5:1, 예를 들면, 1:3 내지 3:1, 특히 1:1.5 내지 1.5:1이다.



입체 장애 아민은 화학식 (여기서, R은 수소 또는 메틸이다)의 하나 이상의 라디칼을 함유한다. 본 발명에 유용한 입체 장애 아민 광 안정화제는 바람직하게는 화학식 A-1 내지 A-10의 화합물 또는 화학식 B-1 내지 B-10의 화합물이다(여기서, 화학식 B-8의 화합물은 화학식 B-8-a 및 B-8-b 중의 하나 이상의 화합물이다).

화학식 A-1



위의 화학식 A-1에서,

E_1 은 수소, C_1 - C_8 알킬, O, -OH, -CH₂CN, C_1 - C_{18} 알콕시, C_5 - C_{12} 사이클로알콕시, C_3 - C_6 알케닐, 치환되지 않거나 1, 2 또는 3개의 C_1 - C_4 알킬에 의해 치환된 C_7 - C_9 페닐알킬; 또는 C_1 - C_8 아실이고,

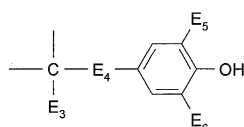
m_1 은 1, 2 또는 4이며,

m_1 이 1인 경우, E_2 는 C_1 - C_{25} 알킬이고,

m_1 이 2인 경우, E_2 는 C_1 - C_{14} 알킬렌 또는 화학식 a-1의 그룹이며,

m_1 이 4인 경우, E_2 는 C_4 - C_{10} 알칸테트라닐이다.

화학식 a-1



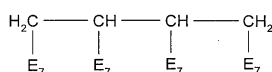
위의 화학식 a-1에서,

E_3 은 C_1 - C_{10} 알킬 또는 C_2 - C_{10} 알케닐이고,

E_4 는 C_1 - C_{10} 알킬렌이며,

E_5 및 E_6 은, 각각 서로 독립적으로, C_1 - C_4 알킬, 사이클로헥실 또는 메틸사이클로헥실이다.

화학식 A-2

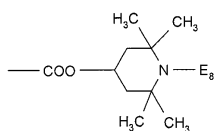


화학식 A-2에서,

라디칼 E_7 중의 2개는 -COO-(C_1 - C_{20} 알킬)이고

라디칼 E_7 중의 2개는 화학식 a-II의 그룹이다.

화학식 a-II



[0165]

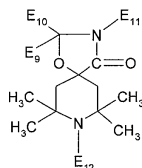
[0166]

위의 화학식 a-II에서,

[0167]

E₈은 E₁에 관해 정의한 사항들 중의 하나이다.

화학식 A-3



[0168]

[0169]

위의 화학식 A-3에서,

[0170]

E₉ 및 E₁₀은 함께 C₂-C₁₄알킬렌을 형성하고,

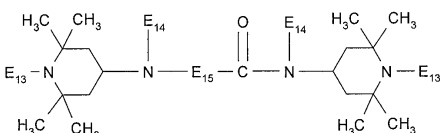
[0171]

E₁₁은 수소 또는 화학식 -Z₁-COO-Z₂의 그룹(Z₁은 C₂-C₁₄알킬렌이고, Z₂는 C₁-C₂₄알킬이다)이며,

[0172]

E₁₂은 E₁에 관해 정의한 사항들 중의 하나이다.

화학식 A-4



[0173]

[0174]

위의 화학식 A-4에서,

[0175]

라디칼 E₁₃은, 각각 서로 독립적으로, E₁에 관해 정의한 사항들 중 하나이고,

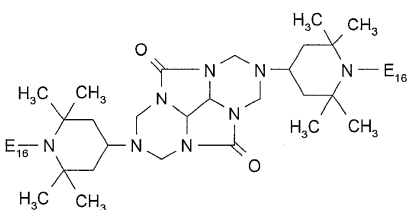
[0176]

라디칼 E₁₄는, 각각 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이며,

[0177]

E₁₅는 C₁-C₁₀알킬렌 또는 C₃-C₁₀알킬리텐이다.

화학식 A-5



[0178]

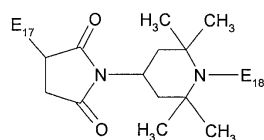
[0179]

위의 화학식 A-5에서,

[0180]

라디칼 E₁₆은, 각각 서로 독립적으로, E₁에 관해 정의한 사항들 중 하나이다.

화학식 A-6



[0181]

[0182]

위의 화학식 A-6에서,

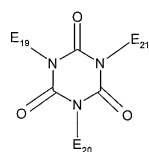
[0183]

E₁₇은 C₁-C₂₄알킬이고,

[0184]

E₁₈은 E₁에 관해 정의한 사항들 중의 하나이다.

화학식 A-7



[0185]

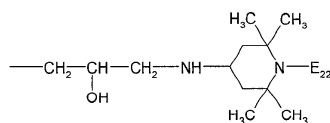
[0186]

위의 화학식 A-7에서,

[0187]

E₁₉, E₂₀ 및 E₂₁은, 각각 서로 독립적으로, 화학식 a-III의 그룹이다.

화학식 a-III



[0188]

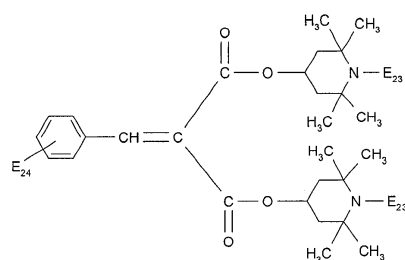
[0189]

위의 화학식 a-III에서,

[0190]

E₂₂은 E₁에 관해 정의한 사항들 중의 하나이다.

화학식 A-8



[0191]

[0192]

위의 화학식 A-8에서,

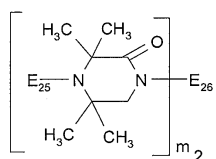
[0193]

라디칼 E₂₃은, 각각 서로 독립적으로, E₁에 관해 정의한 사항들 중 하나이고,

[0194]

E₂₄는 수소, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시이다.

화학식 A-9



[0195]

[0196]

[0197]

[0198]

[0199]

[0200]

[0201]

위의 화학식 A-9에서,

m_2 는 1, 2 또는 3이고,

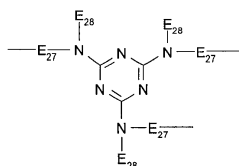
E_{25} 는 E_1 에 관해 정의한 사항들 중의 하나이며,

m_2 가 1인 경우, E_{26} 은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$  이고,

m_2 가 2인 경우, E_{26} 은 $\text{C}_2\text{-C}_2$ 알킬렌이며,

m_2 가 3인 경우, E_{26} 은 화학식 a-IV의 그룹이다.

화학식 a-IV



[0202]

[0203]

[0204]

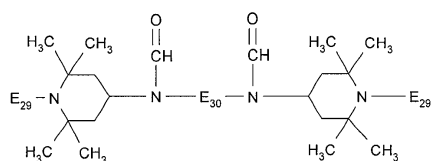
[0205]

위의 화학식 a-IV에서,

라디칼 E_{27} 은, 각각 서로 독립적으로, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 알킬렌이고,

라디칼 E_{28} 은, 각각 서로 독립적으로, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 또는 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 사이클로알킬이다.

화학식 A-10



[0206]

[0207]

[0208]

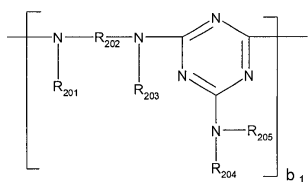
[0209]

위의 화학식 A-10에서,

라디칼 E_{29} 는, 각각 서로 독립적으로, E_1 에 관해 정의한 사항들 중 하나이고,

E_{30} 은 $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ 알킬렌, $\text{C}_5\text{-C}_7$ 사이클로알킬렌, $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬렌디($\text{C}_5\text{-C}_7$ 사이클로알킬렌), 페닐렌 또는 페닐렌디($\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬렌)이다.

화학식 B-1



[0210]

[0211]

위의 화학식 B-1에서,

[0212]

R₂₀₁, R₂₀₃, R₂₀₄ 및 R₂₀₅는, 각각 서로 독립적으로, 수소; C₁-C₁₂알킬; C₅-C₁₂사이클로알킬; C₁-C₄-알킬 치환된 C₅-C₁₂사이클로알킬; 페닐; -OH 및/또는 C₁-C₁₀알킬에 의해 치환된 페닐; C₇-C₉페닐알킬; 페닐 라디칼상에서 -OH 및/또는 C₁-C₁₀알킬에 의해 치환된 C₇-C₉페닐알킬; 또는 화학식 b-I의 그룹이고,

[0213]

R₂₀₂는 C₂-C₁₈알킬렌, C₅-C₇사이클로알킬렌 또는 C₁-C₄알킬렌디(B₅-C₇사이클로알킬렌이거나,

[0214]

R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃은, 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 5원 내지 10원 헤테로사이클릭 환을 형성하거나,

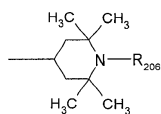
[0215]

R₂₀₄ 및 R₂₀₅는, 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 5원 내지 10원 헤테로사이클릭 환을 형성하며,

[0216]

단, 라디칼 R₂₀₁, R₂₀₃, R₂₀₄ 및 R₂₀₅ 중의 하나 이상은 화학식 b-I의 그룹이다.

화학식 b-I



[0217]

[0218]

위의 화학식 b-I에서,

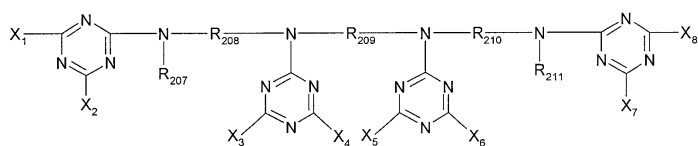
[0219]

R₂₀₆은 수소, C₁-C₈알킬, 0, -OH, -CH₂CN, C₁-C₁₈알콕시, C₅-C₁₂사이클로알콕시, C₃-C₆알케닐; 치환되지 않거나 페닐 상에서 1, 2 또는 3개의 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 C₇-C₉페닐알킬; 또는 C₁-C₈아실이고,

[0220]

b₁은 2 내지 50의 수이다.

화학식 B-2



[0221]

[0222]

위의 화학식 B-2에서,

[0223]

R₂₀₇ 및 R₂₁₁은, 각각 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₁₂알킬이고,

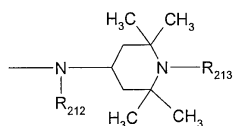
[0224]

R₂₀₈, R₂₀₉ 및 R₂₁₀은, 각각 서로 독립적으로, C₂-C₁₀알킬렌이며,

[0225]

X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ 및 X₈은, 각각 서로 독립적으로, 화학식 b-II의 그룹이다.

화학식 b-II



[0226]

[0227]

위의 화학식 b-II에서,

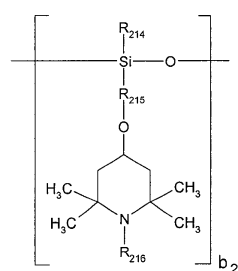
[0228]

R₂₁₂는 수소; C₁-C₁₂알킬; C₅-C₁₂사이클로알킬; C₁-C₄알킬 치환된 C₅-C₁₂사이클로알킬; 페닐; -OH- 및/또는 C₁-C₁₀알킬 치환된 페닐; C₇-C₉페닐알킬; 페닐 라디칼상에서 -OH 및/또는 C₁-C₁₀알킬에 의해 치환된 C₇-C₉페닐알킬이거나; 화학식 b-I에 관해 위에서 정의한 바와 같고,

[0229]

R₂₁₃은 R₂₀₆에 관해 정의한 사항들 중의 하나이다.

화학식 B-3



[0230]

[0231]

위의 화학식 B-3에서,

[0232]

R₂₁₄는 C₁-C₁₀알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, C₁-C₄알킬 치환된 C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐, 또는 C₁-C₁₀알킬 치환된 페닐이고,

[0233]

R₂₁₅는 C₃-C₁₀알킬렌이며,

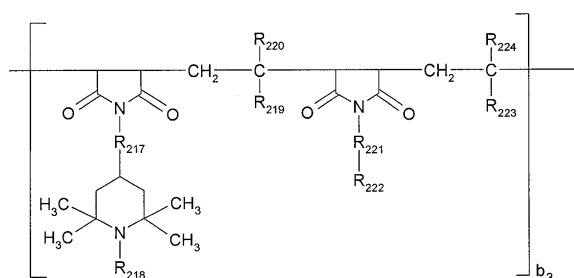
[0234]

R₂₁₆은 R₂₀₆에 관해 정의한 사항들 중의 하나이고,

[0235]

b₂는 2 내지 50의 수이다.

화학식 B-4



[0236]

[0237]

위의 화학식 B-4에서,

[0238]

R₂₁₇ 및 R₂₂₁은, 각각 서로 독립적으로, 직접 결합 또는 -N(X₉)-CO-X₁₀-CO-N(X₁₁)- 그룹(여기서, X₉ 및 X₁₁은, 각각 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₈알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐, C₇-C₉페닐알킬 또는 화학식 b-I의 그룹이고, X₁₀은 직접 결합 또는 C₁-C₄알킬렌이다)이고,

[0239]

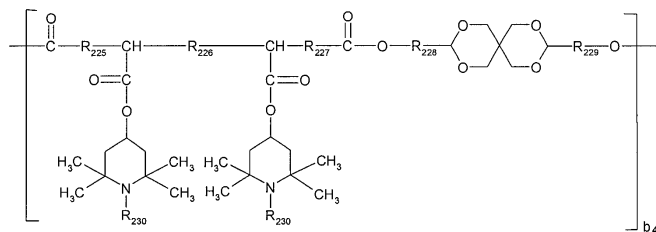
R₂₁₈은 R₂₀₆에 관해 정의한 사항들 중의 하나이며,

[0240] R₂₁₉, R₂₂₀, R₂₂₃ 및 R₂₂₄는, 각각 서로 독립적으로, 수소, C₁-C₃₀알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬 또는 페닐이고,

[0241] R₂₂₂는 수소, C₁-C₃₀알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐, C₇-C₉페닐알킬 또는 화학식 b-1의 그룹이며,

[0242] b_3 은 1 내지 50의 수이다.

화학식 B-5



[0243]

[0244] 위의 화학식 B-5에서,

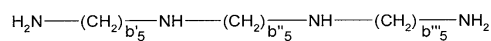
[0245] R₂₂₅, R₂₂₆, R₂₂₇, R₂₂₈ 및 R₂₂₉는, 각각 서로 독립적으로, 직접 결합 또는 C₁-C₁₀알킬렌이고,

[0246] R_{230} 은 R_{206} 에 관해 정의한 사항들 중의 하나이며,

[0247] b_4 는 1 내지 50의 수이다.

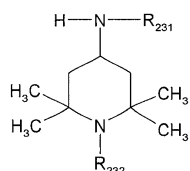
[0248] 화학식 B-6의 화합물은, 화학식 B-6-1의 폴리아민의 염화시아누르산과의 반응으로 수득되는 생성물을 화학식 B-6-2의 화합물과 반응시켜 수득할 수 있다.

화학식 B-6-1



[0249]

화학식 B-6-2



[0250]

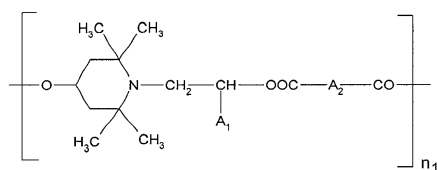
[0251] 위의 화학식 B-6-1 및 화학식 B-6-2에서,

[0252] b'_5 , b''_5 및 b'''_5 는, 각각 서로 독립적으로, 2 내지 12의 수이고,

[0253] R₂₃₁은 수소, C₁-C₁₂알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬, 페닐 또는 C₇-C₉페닐알킬이며,

[0254] R_{232} 은 R_{206} 에 관해 정의한 사항들 중의 하나이다.

화학식 B-7



[0255]

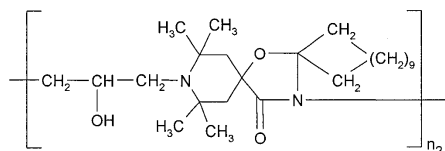
[0256] 위의 화학식 B-7에서,

[0257] A₁은 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

[0258] A₂는 직접 결합 또는 C₁-C₁₀알킬렌이며,

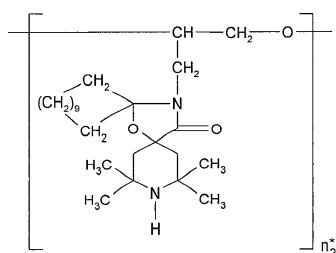
[0259] n₁은 2 내지 50의 수이다.

화학식 B-8-a



[0260]

화학식 B-8-b

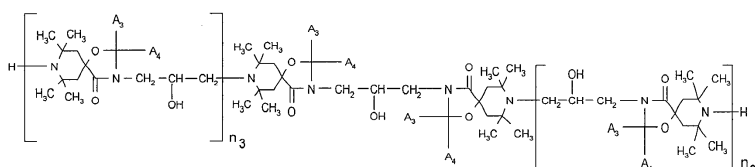


[0261]

[0262] 위의 화학식 B-8-a 및 화학식 B-8-a에서,

[0263] n₂ 및 n₂^{*}는 2 내지 50의 수이다.

화학식 B-9



[0264]

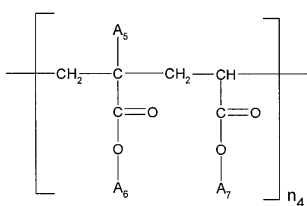
[0265] 위의 화학식 B-9에서,

[0266] A₃ 및 A₄는, 각각 서로 독립적으로, 수소 또는 C₁-C₈알킬이거나,

[0267] A₃ 및 A₄는 함께 C₂-C₁₄알킬렌 그룹을 형성하고,

[0268] n₃은, 각각 서로 독립적으로, 1 내지 50의 수이다.

화학식 B-10



[0269]

[0270] 위의 화학식 B-10에서,

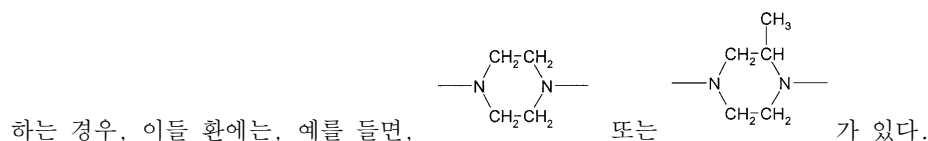
[0271] n₄는 2 내지 50의 수이고,

- [0272] A₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬이며,
- [0273] 라디칼 A₆ 및 A₇은, 각각 서로 독립적으로, C₁-C₄알킬 또는 화학식 b-1의 그룹이고,
- [0274] 단, 라디칼 A₇ 중의 50% 이상은 화학식 b-1의 그룹이다.
- [0275] 탄소수가 30 이하인 알킬의 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 2-에틸부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 1-메틸펜틸, 1,3-디메틸-부틸, n-헥실, 1-메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, 1,1,3-트리메틸헥실, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 1-메틸운데실, 도데실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 도코실 및 트리아콘틸이 있다. E₁, E₈, E₁₂, E₁₃, E₁₆, E₁₈, E₂₂, E₂₃, E₂₅, E₂₉, R₂₀₆, R₂₁₃, R₂₁₆, R₂₁₈, R₂₃₀ 및 R₂₃₂에 관한 한 가지 바람직한 정의는 C₁-C₄알킬, 특히 메틸이다. R₂₃₁은 바람직하게는 부틸이다.
- [0276] 탄소수가 18 이하인 알콕시의 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥스옥시, 헵톡시, 옥톡시, 데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 및 옥타데실옥시가 있다. E₁에 관한 한 가지 바람직한 정의는 옥톡시이다. E₂₄는 바람직하게는 C₁-C₄알콕시이고, R₂₀₆에 관한 한 가지 바람직한 정의는 프로폭시이다.
- [0277] C₅-C₁₂사이클로알킬의 예에는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 및 사이클로도데실이 있다. C₅-C₈사이클로알킬, 특히 사이클로헥실이 바람직하다.
- [0278] C₁-C₄알킬 치환된 C₅-C₁₂사이클로알킬에는, 예를 들면, 메틸사이클로헥실 또는 디메틸사이클로헥실이 있다.
- [0279] C₅-C₁₂사이클로알콕시에는 사이클로펜톡시, 사이클로헥스옥시, 사이클로헵톡시, 사이클로옥톡시, 사이클로데실옥시 및 사이클로도데실옥시가 있다. C₅-C₈사이클로알콕시, 특히 사이클로펜톡시 및 사이클로헥스옥시가 바람직하다.
- [0280] -OH- 및/또는 C₁-C₁₀알킬 치환된 페닐에는, 예를 들면, 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, 3급-부틸페닐 또는 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐이 있다.
- [0281] C₇-C₉페닐알킬에는 벤질 및 페닐에틸이 있다.
- [0282] 페닐 라디칼상에서 -OH 및/또는 탄소수가 10 이하인 알킬에 의해 치환된 C₇-C₉페닐알킬에는, 예를 들면, 메틸벤질, 디메틸벤질, 트리메틸벤질, 3급-부틸벤질 또는 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질이 있다.
- [0283] 탄소수가 10 이하인 알케닐의 예에는 알릴, 2-메트알릴, 부테닐, 펜테닐 및 헥세닐이 있다. 알릴이 바람직하다. 1 위치에서의 탄소 원자는 바람직하게는 포화되어 있다.
- [0284] 탄소수가 8 이하의 아실의 예에는 포밀, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 아크릴로일, 메타크릴로일 및 벤조일이 있다. C₁-C₈알카노일, C₃-C₈알케닐 및 벤조일이 바람직하다. 아세틸 및 아크릴로일이 특히 바람직하다.
- [0285] 탄소수가 22 이하인 알킬렌의 예에는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌, 펜타메틸렌, 2,2-디메틸트리메틸렌, 헥사메틸렌, 트리메틸헥사메틸렌, 옥타메틸렌 및 데카메틸렌이 있다.
- [0286] C₃-C₁₀알킬리텐의 예에는 그룹 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 가 있다.
- [0287] C₄-C₁₀알칸테트라일의 예에는 1,2,3,4-부탄테트라일이 있다.
- [0288] C₅-C₇사이클로알킬렌의 예에는 사이클로헥실렌이 있다.

[0289] C₁-C₄알킬렌디(C₅-C₇사이클로알킬렌)의 예에는 메틸렌디사이클로헥실렌이 있다.

[0290] 페닐렌디(C₁-C₄알킬렌)의 예에는 메틸렌-페닐렌-메틸렌 또는 에틸렌-페닐렌-에틸렌이 있다.

[0291] 라디칼 R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃이, 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 5원 내지 10원 헤테로사이클릭 환을 형성



[0292] 6원 헤테로사이클릭 환이 바람직하다.

[0293] 라디칼 R₂₀₄ 및 R₂₅₃가, 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께, 5원 내지 10원 헤테로사이클릭 환을 형성하는 경우, 이들 환은, 예를 들면, 1-피롤리딘, 피페리디노, 모르폴리노, 1-피페라지닐, 4-메틸-1-피페라지닐, 1-헥사하이드로아제피닐, 5,5,7-트리메틸-1-호모피페라지닐 또는 4,5,5,7-테트라메틸-1-호모피페라지닐이 있다. 모르폴리노가 특히 바람직하다.

[0294] R₂₁₉ 및 R₂₂₃에 관한 한 가지 바람직한 정의는 페닐이다.

[0295] R₂₂₆은 바람직하게는 직접 결합이다.

[0296] n₁, n₂, n₂^{*} 및 n₄는 바람직하게는 2 내지 25, 특히 2 내지 20의 수이다.

[0297] n₃은 바람직하게는 1 내지 25, 특히 1 내지 20의 수이다.

[0298] b₁ 및 b₂는 바람직하게는 2 내지 25, 특히 2 내지 20의 수이다.

[0299] b₃ 및 b₄는 바람직하게는 1 내지 25, 특히 1 내지 20의 수이다.

[0300] b'₅ 및 b''₅는 바람직하게는 3이고, b'₅는 바람직하게는 2이다.

[0301] 위에서 기술한 화합물은 본질적으로 알려져 있으며, 구입 가능하다. 이들은 모두 알려진 방법으로 제조할 수 있다.

[0302] 이들 화합물의 제조방법은, 예를 들면, 미국 공개특허공보 제5,679,733호, 미국 공개특허공보 제3,640,928호, 미국 공개특허공보 제4,198,334호, 미국 공개특허공보 제5,204,473호, 미국 공개특허공보 제4,619,958호, 미국 공개특허공보 제4,110,306호, 미국 공개특허공보 제4,110,334호, 미국 공개특허공보 제4,689,416호, 미국 공개특허공보 제4,408,051호, 미국 공개특허공보 제768,175호(Derwent 88-138,751/20), 미국 공개특허공보 제5,049,604호, 미국 공개특허공보 제4,769,457호, 미국 공개특허공보 제4,356,307호, 미국 공개특허공보 제4,619,956호, 미국 공개특허공보 제5,182,390호, 영국 공개특허공보 제2,269,819호, 미국 공개특허공보 제4,292,240호, 미국 공개특허공보 제5,026,849호, 미국 공개특허공보 제5,071,981호, 미국 공개특허공보 제4,547,538호, 미국 공개특허공보 제4,976,889호, 미국 공개특허공보 제4,086,204호, 미국 공개특허공보 제6,046,304호, 미국 공개특허공보 제4,331,586호, 미국 공개특허공보 제4,108,829호, 미국 공개특허공보 제5,051,458호, 국제 공개공보 제WO 94/12,544호(Derwent 94-177,274/22), 독일 공개특허공보 제262,439호(Derwent 89-122,983/17), 미국 공개특허공보 제4,857,595호, 미국 공개특허공보 제4,529,760호, 미국 공개특허공보 제4,477,615호, CAS 136,504-96-6, 미국 공개특허공보 제4,233,412호, 미국 공개특허공보 제4,340,534, 국제 공개공보 제WO 98/51,690호 및 유럽 공개특허공보 제1,803호에 기재되어 있다.

[0303] 화학식 B-6의 화합물은 알려진 방법과 유사하게, 예를 들면, 무수 탄산리튬, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨의 존재 하에, 1,2-디클로로에탄, 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 디옥산 또는 3급-아밀 알콜과 같은 유기 용매 중에서, -20 내지 +10℃, 바람직하게는 -10 내지 +10℃, 특히 0 내지 +10℃에서, 2 내지 8시간 동안, 화학식 B-6-1의 폴리아민을 염화시아누르산과 1:2 내지 1:4의 중량비로 반응시킨 후에, 반응 생성물을 화학식 B-6-2의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민과 반응시켜 제조할 수 있다. 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민 대 화학식 B-6-1의 폴리아민의 몰 비는, 예를 들면, 4:1 내지 8:1이다. 일정량의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아민을 수 시간의 간격으로 1 분획 또는 1분획 이상 가할 수 있다.

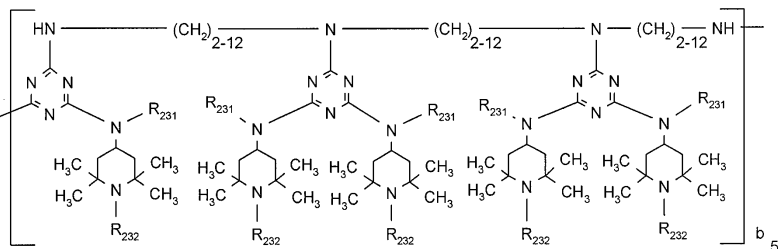
[0304] 화학식 B-6-1의 폴리아민 대 염화시아누르산 대 화학식 B-6-2의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디아민의 몰 비는 바람직하게는 1:3:5 내지 1:3:6이다.

[0305] 아래에 기술되어 있는 제조예는 화학식 B-6-a의 바람직한 생성물을 제조하는 한 가지 방법이다.

[0306] 제조예: 1,2-디클로로에탄 250ml 중에서 교반하면서, 염화시아누르산 23.6g(0.128mol), N,N'-비스[3-아미노프로필]에틸렌디아민 7.43g(0.0426mol) 및 무수 탄산칼륨 18g(0.13mol)을 5℃에서 3시간 동안 반응시킨다. 당해 혼합물을 실온에서 추가로 4시간 동안 가온한다. N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민 27.2g(0.128mol)을 가하고, 생성된 혼합물을 60℃에서 2시간 동안 가온한다. 무수 탄산칼륨 18g(0.13mol)을 추가로 가하고, 혼합물을 60℃에서 6시간 동안 추가로 가온하였다. 용매를 약한 진공(200mbar)하에 증류시켜 제거하고, 자일렌으로 대체시킨다. N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민 18.2g(0.085mol) 및 수산화나트륨 5.2g(0.13mol)을 가하고, 당해 혼합물을 2시간 동안 환류 가열하고, 추가로 12시간 동안 환류 가열하고, 반응 동안 생성된 물은 공비 증류시켜 제거한다. 혼합물을 여과시킨다. 용액을 물로 세척하고 Na₂SO₄로 건조시킨다. 용매를 증발시키고 잔류물을 120 내지 130℃의 진공(0.1mbar)하에서 건조시켰다. 표적 생성물을 무색 수지로 수득한다.

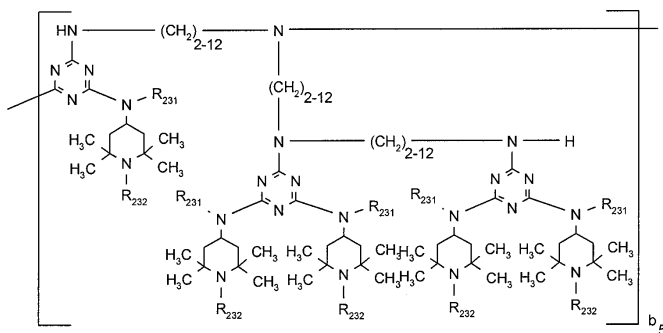
[0307] 일반적으로, 화학식 B-6-a의 생성물은, 예를 들면, 화학식 B-6-α, B-6-β 또는 B-6-γ의 화합물로 대표될 수 있다. 또한, 이들 세 가지 화합물의 혼합물 형태일 수도 있다.

화학식 B-6-a



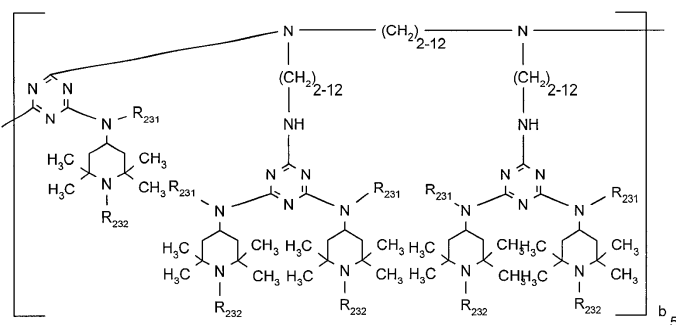
[0308]

화학식 B-6-β



[0309]

화학식 B-6-γ

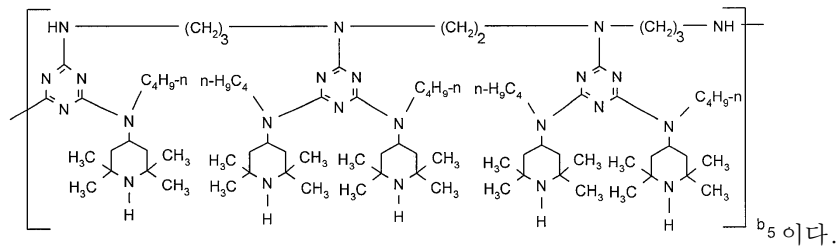


[0310]

[0311] 위의 화학식 B-6-α, B-6-β 및 B-6-γ에서,

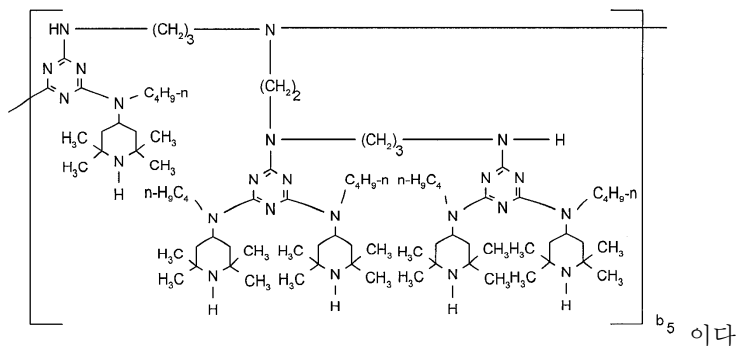
[0312] b_5 는 바람직하게는 2 내지 20, 특히 2 내지 10이다.

[0313] 바람직한 화학식 B-6- α 의 화합물은



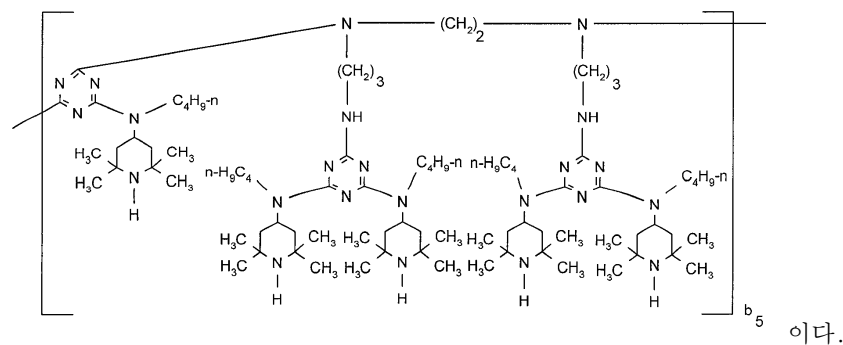
[0314]

[0315] 바람직한 화학식 B-6- β 의 화합물은



[0316]

[0317] 바람직한 화학식 B-6- γ 의 화합물은



[0318]

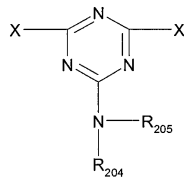
[0319] 성분(c)의 입체 장애 아민 화합물은 바람직하게는 시판중인 다스티브(DASTIB) 845(RTM), 티누빈 770(RTM), 티누빈 노르(NOR) 371(RTM), 티누빈 765(RTM), 티누빈 144(RTM), 티누빈 123(RTM), 티누빈 111(RTM), 티누빈 783(RTM), 티누빈 791(RTM), 마크(MARK) LA 52(RTM), 마크 LA 57(RTM), 마크 LA 62(RTM), 마크 LA 67(RTM), 호스타빈(HOSTAVIN) N 20(RTM), 호스타빈 N 24(RTM), 샌두보르(SANDUVOR) 3050(RTM), 샌두보르 3053(RTM), 샌두보르 3058(RTM), 디아세탐(DIACETAM) 5(RTM), 수미솔브(SUMISORB) TM 61(RTM), 유니불(UVINUL) 4049(RTM), 샌두보르 PR 31(RTM), 굤라이트(GOODRITE) UV 3034(RTM), 굤라이트 UV 3150(RTM), 굤라이트 UV 3159(RTM), 굤라이트 3110 ×128(RTM), 유니불 4050 H(RTM), 키마솔브 944(RTM), 키마솔브 2020(RTM), 시아솔브 UV 3346(RTM), 시아솔브 UV 3529(RTM), 다스티브 1082(RTM), 키마솔브 119(RTM), 유바실(UVASIL) 299(RTM), 유바실 125(RTM), 유바실 2000(RTM), 유니불 5050 H(RTM), 리치쉴츠토프(LICHTSCHUTZSTOFF) UV 31(RTM), 루첼(LUCHEM) HA B 18(RTM), 마크 LA 63(RTM), 마크 LA 68(RTM), 유바솔브(UVASORB) HA 88(RTM), 티누빈 622(RTM), 호스타빈 N 30(RTM) 및 페로(FERRO) AM 806(RTM)로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0320] 티누빈 770(RTM), 티누빈 노르 371(RTM), 티누빈 791(RTM), 티누빈 622(RTM), 티누빈 783(RTM), 키마솔브 944(RTM), 키마솔브 2020(RTM) 및 키마솔브 119(RTM)이 특히 바람직하다.

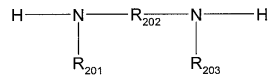
[0321] 티누빈 770(RTM), 티누빈 292(RTM), 티누빈 123(RTM), 티누빈 152(RTM), 티누빈 노르 371(RTM) 및 티누빈 791(RTM)이 가장 바람직하다.

[0322] 화학식 B-1, B-3, B-4, B-5, B-6- α , B-6- β , B-6- γ , B-7, B-8-a, B-8-b 및 B-10의 화합물의 자유 원자가를

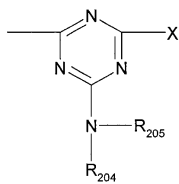
포화시키는 말단 그룹의 의미는, 이들의 제조방법에 좌우된다. 또한, 당해 말단 그룹은 화합물의 제조 후에 변형시킬 수도 있다.



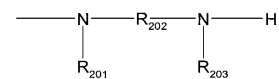
[0323] 화학식 (여기서, X는, 예를 들면, 할로젠, 특히 염소이고, R₂₀₄ 및 R₂₀₅는 위에서 정의한 바와



같다)의 화합물을 화학식 (여기서, R₂₀₁, R₂₀₂ 및 R₂₀₃는 위에서 정의한 바와 같다)의 화합물과 반응시켜 화학식 B-1의 화합물을 제조하는 경우, 디아미노 라디칼에 결합된 말단 그룹은 수소 또는



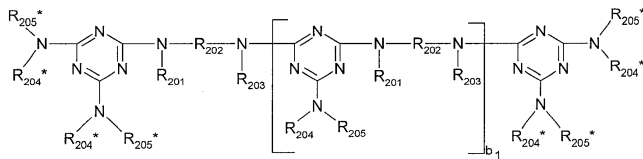
이고, 트리아진 라디칼에 결합된 말단 그룹은 X 또는



이다.

[0324] X가 할로젠인 경우, X를, 예를 들면, 반응이 완전 반응인 경우 -OH 또는 아미노 그룹에 의해 대체시키는 것이 유리하다. 언급될 수 있는 아미노 그룹의 예는 피롤리딘-1-일, 모르폴리노, -NH₂, -N(C₁-C₈알킬)₂ 및 -NR(C₁-C₈알킬)(여기서, R은 수소 또는 화학식 b-I의 그룹이다)이 있다.

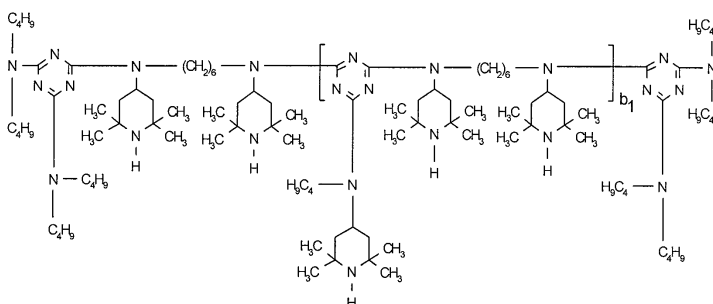
[0325] 또한, 화학식 B-1의 화합물에는



[0326] 화학식 의 화합물(여기서, R₂₀₁, R₂₀₂, R₂₀₃, R₂₀₄, R₂₀₅

및 b₁은 위에서 정의한 바와 같고, R₂₀₄^{*}는 R₂₀₄에 관한 정의 중의 하나이며, R₂₀₅^{*}는 R₂₀₅에 관한 정의 중의 하나이다)이 포함된다.

[0327] 특히 바람직한 화학식 B-1의 화합물들 중의 하나는



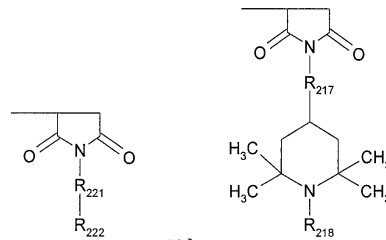
[0328] 이다.

[0329] 당해 화합물의 제조방법은 미국 공개특허공보 제6,046,304호의 실시예에 기재되어 있다.

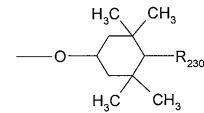
[0330] 화학식 B-3의 화합물에서, 규소 원자에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, (R₁₄)₃Si-O-고, 산소에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, -Si(R₁₄)₃일 수 있다.

[0331] 또한, b₂가 3 내지 10의 수인 경우, 화학식 B-3의 화합물은 환형 화합물일 수 있는데, 즉 화학식 구조에 나타난 자유 원자가가 직접 결합을 형성한다.

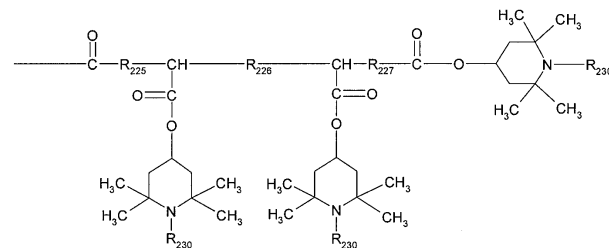
[0332] 화학식 B-4의 화합물에서, 2,5-디옥소피롤리딘 환에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 수소이고, $-C(R_{223})(R_{224})-$



라디칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 또는 이다.

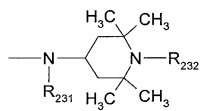


[0333] 화학식 B-5의 화합물에서, 카보닐 라디칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 이고, 산소 라디

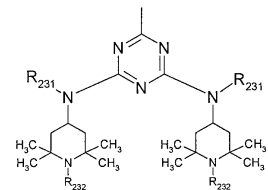


칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 이다.

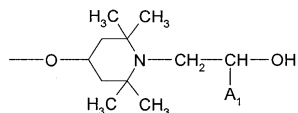
[0334] 화학식 B-6- α , B-6- β 및 B-6- γ 의 화합물에서, 트리아진 라디칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, Cl 또는



이고, 아미노 라디칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 수소 또는 이다.

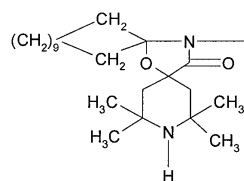


[0335] 예를 들면, 화학식 (여기서, A_1 은 수소 또는 메틸이다)의 화합물을 화학식 $Y-OOC-A_2-COO-Y$ (여기서, Y는, 예를 들면, 메틸, 에틸 또는 프로필이고, A_2 는 위에서 정의한 바와 같다)의 디카복실산 디에스테르와 반응시켜 화학식 B-7의 화합물을 제조하는 경우, 2,2,6,6-테트라메틸-4-옥시피페리딘-1-일 라디칼에 결합된 말단 그룹은 수소 또는 $-CO-A_2-COO-Y$ 이고, 디아실 라디칼에 결합된 말단 그룹은 $-O-Y$ 또는



이다.

[0336] 화학식 B-8-a의 화합물에서, 질소에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 수소일 수 있고, 2-하이드록시프로필렌 라



디칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 일 수 있다.

[0337] 화학식 B-8-b의 화합물에서, 디메틸렌 라디칼에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, $-OH$ 일 수 있고, 산소에 결합된

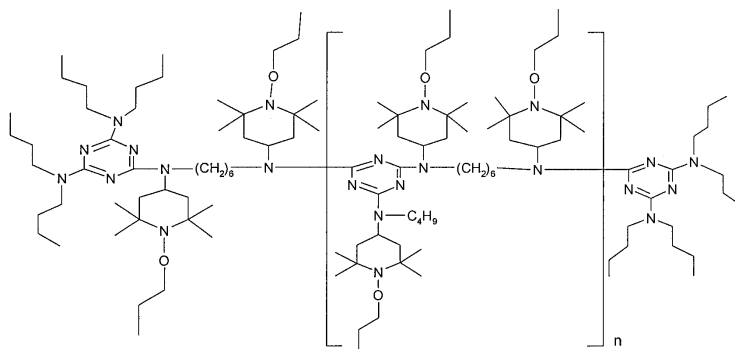
말단 그룹은, 예를 들면, 수소일 수 있다. 말단 그룹은 폴리에테르 라디칼일 수 있다.

[0338]

화학식 B-10의 화합물에서, $-CH_2-$ 잔기에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, 수소일 수 있고, $-CH(CO_2A_7)$ 잔기에 결합된 말단 그룹은, 예를 들면, $-CH=CH-COOA_7$ 일 수 있다.

[0339]

입체 장애 아민의 특정한 예에는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)석시네이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시피페리딘과 석신산의 축합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-3급-옥틸아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 직쇄형 또는 환형 축합물, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)니트릴로트리아세테이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄-테트라카복실레이트, 1,1'-(1,2-에탄디일)-비스(3,3,5,5-테트라메틸피페라지논), 4-벤조일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-2-n-부틸-2-(2-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질)말로네이트, 3-n-옥틸-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)석시네이트, N,N'-비스-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-모르폴리노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 직쇄형 또는 환형 축합물, 2-클로로-4,6-비스(4-n-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 2-클로로-4,6-디-(4-n-부틸아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딜)-1,3,5-트리아진과 1,2-비스-(3-아미노프로필아미노)에탄의 축합물, 8-아세틸-3-도데실-7,7,9,9-테트라메틸-1,3,8-트리아자스피로[4.5]데칸-2,4-디온, 3-도데실-1-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 3-도데실-1-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)피롤리딘-2,5-디온, 4-헥사데실옥시-와 4-스테아릴옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 혼합물, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민과 4-사이클로헥실아미노-2,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 축합 생성물, 1,2-비스(3-아미노프로필아미노)에탄과 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진과 4-부틸아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(CAS 등록 번호 136504-96-6)의 축합 생성물, N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-n-도데실석신이미드, 2-운데실-7,7,9,9-테트라메틸-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소-스피로[4.5]데칸, 7,7,9,9-테트라메틸-2-사이클로운데실-1-옥사-3,8-디아자-4-옥소스피로[4.5]데칸과 에피클로로하이드린의 반응 생성물, 1,1-비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜옥시카보닐)-2-(4-메톡시페닐)에텐, N,N'-비스-포밀-N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌디아민, 4-메톡시-메틸렌-말론산의 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-하이드록시피페리딘과의 디에스테르, 폴리[메틸프로필-3-옥시-4-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)]실록산, 말레산 무수물- α -올레핀-공중합체의 2,2,6,6-테트라메틸-4-아미노피페리딘과의 반응 생성물, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-아미노피페리딘, 2,4-비스[N-(1-사이클로헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N-부틸-아미노]-6-(2-하이드록시에틸)-아미노-1,3,5-트리아진, 1-(2-하이드록시-2-메틸프로폭시)-4-옥타데카노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 5-(2-에틸헥사노일)옥시메틸-3,3,5-트리메틸-2-모르폴리논 또는 미국 특허공보 제6,117,995호의 실시예 2에 기재되어 있는 화학식



의 화합물(여기서, n은 1 내지 15이다)이다.

[0340]

위에서 언급한 입체 장애 아민은 잘 알려져 있으며, 대부분 시판중인 품목이다.

[0341]

본 발명의 추가의 측면은, 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 비극성 유기 광 안정화제의 존재하에 헤테로상 라디칼 중합시켜 제조하는 단계(여기서, 에틸렌성 불포화 단량체로부터 생성된 중합체 캐리어에 대한 비극성 유기 광 안정화제의 중량비는 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 50부를 초과한다)를 포함하는, 평균 입자 크기 1000nm 미만의 농축된 수성 중합체 분산액의 제조방법에 관한 것이다.

- [0342] 본 발명의 특정한 양태에서, 농축된 수성 중합체 분산액의 제조방법은
- [0343] 비극성 유기 광 안정화제를 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산시키는 단계(a),
- [0344] 1종 이상의 에틸렌성 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산된 광 안정화제로 이루어진 통상적인 수중유 에멀전을 제조하는 단계(b),
- [0345] 통상적인 에멀전을 유기 상 액적의 평균 직경이 1000nm 미만인 미니에멀전으로 균질화시키는 단계(c) 및
- [0346] 중합 개시제를 가하여 미니에멀전을 중합시키는 단계(d)를 포함하며, 이 경우, 에틸렌성 불포화 단량체로부터 생성된 중합체 캐리어에 대한 비극성 유기 광 안정화제의 중량비는 중합체 캐리어 100부당 광 안정화제 50부를 초과한다.
- [0347] 단계(b)에서, 바람직하게는 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 표면활성제가 추가로 존재한다.
- [0348] 일반적으로 음이온성 및 비이온성 표면활성제가 바람직하다.
- [0349] 임의로, 다른 수혼화성 용매가, 물 함량을 기준으로 하여, 일반적으로 10중량% 미만 존재할 수 있다. 본 발명에 유용한 공용매의 예가 지방족 알콜, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬 피롤리딘온, N-알킬 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아미드, 카복실산 및 이들의 염, 에스테르, 오가노실라이드, 설폰사이드, 설폰, 알콜 유도체, 하이드록시에테르 유도체(예: 부틸 카비톨 또는 셀로솔브), 아미노 알콜, 케톤 등, 및 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 특정한 예에는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라하이드로푸란, 및 다른 수용성 또는 수혼화성 물질, 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0350] 물, 물/알콜 혼합물, 물/에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜 혼합물, 물/아세톤 혼합물, 물/테트라하이드로푸란 혼합물, 또는 물/디메틸포름아미드 혼합물이 바람직하다.
- [0351] 가할 수 있는 적합한 표면활성제 또는 표면 활성 화합물은 당해 기술분야에 알려져 있다. 통상적으로 사용되는 양은, 단량체(들)의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 10중량%이다.
- [0352] 본 발명에 유용한 통상적인 표면활성제는 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 표면활성제이다.
- [0353] 음이온성 표면활성제의 예에는 C₁₂-C₁₈알킬설포닉산의 알킬리 또는 암모늄염, 에톡실레이트화 알칸올의 석신산 또는 황산 반(half)에스테르의 디알킬 에스테르가 있다. 이들 화합물은 예를 들면, 미국 특허공보 제4,269,749호에 의해 알려졌으며, 대부분 시판중인 품목으로, 예를 들면, 상품명인 다우팩스(Dowfax[®] 2A1[다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company) 제조]인 제품이 있다.
- [0354] 비이온성 표면활성제에는, 예를 들면, 지방족 또는 지환식 화합물, 예를 들면, 에톡시화도 3 내지 50의 에톡실레이트화 페놀(모노, 디, 트리) 및 C₄-C₉ 범위의 알킬 그룹, 에톡실레이트화 장쇄 알콜 또는 폴리에틸렌옥사이드/폴리프로필렌옥사이드 블럭 공중합체가 있다.
- [0355] 또한, 보호 콜로이드, 예를 들면, 폴리비닐알콜, 전분, 셀룰로스 유도체, 또는 비닐피롤리돈 함유 공중합체를 가하여, 단계(b)에 따라 통상적인 수중유 에멀전을 생성시킬 수 있다. 추가의 예가 문헌[참조: "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, G. Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411-420"]에 기재되어 있다.
- [0356] 일반적으로, 균질화 단계(b) 및 단계(c)는 기계적으로 교반(회전자/고정자 분산기(rotor/stator disperser))시킨 후에 고하중(high force) 분산 장치, 예를 들면, 초음파 기기[참조: J. 분산액 Sci. Technology 2002, 23 (1-3), 333-349] 또는 고압 균질기(homogenizer)(APV 가울린 호모게나이저, 마이크로플루다이저(APV Gaulin homogenizer; Microfluidizer))를 사용하여 수행한다. 유화/균질화는 반응 혼합물에 배치식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 당해 목적을 위한 장치는 당해 기술분야에 알려져 있다. 이와 같은 사항은, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,108,654호에 기재되어 있다.
- [0357] 중합 단계(d)는 자유 라디칼 중합 개시제를 가하여 수행할 수 있다.
- [0358] 자유 라디칼 개시제는, 단량체 또는 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 5중량% 존재한다.
- [0359] 중합 개시제를 반응 혼합물에 배치식 또는 연속식으로 가할 수 있다.

- [0360] 바람직하게는, 성분(b)의 자유 라디칼 개시제는 비스-아조 화합물, 퍼옥사이드 또는 하이드로퍼옥사이드이다.
- [0361] 특정한 바람직한 라디칼 공급원은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-사이클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드) 2수화물, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미드), 자유 염기 또는 염화수소, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 자유 염기 또는 염화수소, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)에틸]프로피온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드, 아세틸 사이클로헥산 설폰일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, t-아밀 퍼네오테카노에이트, t-부틸 퍼네오테카노에이트, t-부틸 퍼피발레이트, t-아밀퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디이소노나노일 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드, 디옥탄올 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 비스(2-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디석신산 퍼옥사이드, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼 2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥사이드, t-부틸 퍼이소부티레이트, t-부틸 퍼말레이네이트(permaleinate), 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,5,5-트리메틸사이클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산, t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카보네이트, t-부틸 퍼이소노나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트, t-아밀 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)프로판, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸퍼옥사이드, 3-t-부틸퍼옥시 3-페닐프탈라이드, 디-t-아밀 퍼옥사이드, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 3,5-비스(t-부틸퍼옥시) 3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥시네-2,5-디-t-부틸퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 사이클로노난, p-멘탄 하이드로퍼옥사이드, 피난 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 모노-α-하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 또는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드가 있다.
- [0362] 또한, Fe-화합물 또는 Co-화합물과 퍼옥소염 또는 비스설파이트염 또는 하이드로설파이트염과의 배합물을 사용할 수 있다. 이들 배합물은 산화환원 시스템으로 알려져 있다.
- [0363] 중합 온도는 사용되는 개시제에 좌우된다. 일반적으로 중합 온도는 5 내지 95℃, 바람직하게는 30 내지 90℃ 범위이다. 가압하는 경우, 온도는 120℃까지 상승할 수 있으나, 상압하에 중합하는 것이 일반적이다.
- [0364] 또는, 중합은 광개시제 및 전자기 조사, 특히 화학선 조사에 의해 개시될 수 있다.
- [0365] 본 발명에 따르는 방법에 사용하기 적합한 광개시제는 주로, 전자기와 조사시 하나 이상의 자유 라디칼을 형성하는 임의의 화합물 및 혼합물이다. 이러한 광개시제에는, 다수의 개시제 및 각각 서로 독립적으로 또는 상호적으로 작용하는 시스템으로 이루어진 개시제 시스템이 포함된다. 공개시제, 예를 들면, 아민, 티올, 보레이트, 엔올레이트(enolate), 포스핀, 카복실레이트 및 이미다졸 이외에도, 민감제, 예를 들면, 아크리딘, 크산텐, 티아젠, 쿠마린, 티오크산톤, 트리아진 및 염료를 사용할 수도 있다. 이러한 화합물 및 개시제 시스템에 관한 기재 사항은, 예를 들면, 문헌[참조: Crivello J. V., Dietliker K. K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints; and Bradley G. (ed.) Vol. 3: Photoinitiator for free radical and Cationic Polymerisation 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd]에서 찾을 수 있다.
- [0366] 본 발명에 따르는 방법의 단계(b)에 적합한 광개시제는 불포화 그룹 함유 개시제 또는 불포화 그룹 미함유 개시제일 수 있다. 이러한 화합물 및 유도체는, 예를 들면, 벤조인, 벤질 케탈, 아세토페논, 하이드록시알킬페논, 아미노알킬페논, 아실포스핀 옥사이드, 아실포스핀 설파이드, 아실옥시이미노케톤, 알킬아미노 치환된 케톤, 예를 들면, 미힐러 케톤(Michler's ketone), 퍼옥시 화합물, 디니트릴 화합물, 할로젠화 아세토페논, 페닐글리옥살레이트, 2량체성 페닐글리옥살레이트, 벤조페논, 옥심, 옥심 에스테르, 티옉산톤, 쿠마린, 페로센, 티타노센, 오늄염, 설포늄염, 요오도늄염, 디아조늄염, 보레이트, 트리아진, 비스이미다졸, 폴리실란 및 염료로부터 유도된다. 또한, 위에서 언급한 화합물과 또 다른 화합물의 배합물, 및 위에서 언급한 화합물과 상응하는 공개시제 및/또는 민감제와의 배합물을 사용할 수도 있다.
- [0367] 놀랍게도, 중합이 완결된 후에, 대부분 물로 이루어진 휘발성 성분이 입자의 응집 없이도 제거될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 필요한 경우, 중합체 입자를 용이하게 재분산시킬 수 있다.
- [0368] 휘발성 성분은 표준 방법, 예를 들면, 분무 건조에 의해 휘발시킬 수 있다.
- [0369] 결과적으로, 본 발명의 또 다른 측면은, 위에서 기술한 바와 같은 농축된 수성 중합체 분산액의 휘발성 성분을

회발시켜 수득할 수 있는 중합체 분말에 관한 것이다.

- [0370] 고농축 광 안정화제 함유 중합체 분말은, 예를 들면, 분말 피복물의 제조시에 또는 성형, 취입 성형 또는 압출 가공에서의 플라스틱 용품에 사용할 수 있다.
- [0371] 추가로, 본 발명은 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 민감한 유기 물질(a)과 위에서 기술한 바와 같은 농축된 수성 중합체 분산액(b)을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물에 관한 것이다.
- [0372] 예를 들면, 유기 물질은 기록 물질이다.
- [0373] 예를 들면, 기록 물질은 사진 재료 또는 잉크젯 재료이다.
- [0374] 본 발명의 또 다른 양태에서, 기록 물질은 오버프린트 바니쉬(overprint varnish) 중의 농축된 수성 중합체 분산액 함유 프린팅 재료이다.
- [0375] 본 발명의 신규한 중합체 분산액으로 안정화된 물질은, 예를 들면, 기록 물질이다. 이러한 물질은, 예를 들면, 문헌[참조: Research Disclosure 1990,31429 (pages 474-480)]에 기재되어 있는 사진 복제 및 다른 복사 기술용 물질이다.
- [0376] 기록 물질에는, 예를 들면, 감압(感壓) 복사기 시스템, 마이크로캡슐 광복사기 시스템, 감열 복사기 시스템, 사진 재료 및 잉크젯 프린팅용 기록 물질이 있다.
- [0377] 기록 물질은 이례적인 고품질, 특히 당해 물질의 광 안정성 측면에서의 고품질이 특징이다.
- [0378] 기록 물질은 그 자체로 알려져 있으며 용도에 상응하는 구조를 갖는다. 기록 물질은 하나 이상의 피복물이 피복된 기재, 예를 들면, 종이 또는 플라스틱 필름으로 이루어진다. 물질의 타입에 따라, 이들 피복물은 요구되는 적합한 성분을 함유하며, 예를 들면, 사진 재료인 경우 할로겐화 은 에멀전, 발색제(color couplers), 염료 등을 함유한다. 특히 잉크젯 프린팅용 기록 물질은, 잉크에 적합한 흡수층이 피복된 통상적인 기재를 함유한다.
- [0379] 마찬가지로, 피복되지 않은 종이를 잉크젯 프린팅용으로 사용하며, 이 경우, 종이는 동시에 기재로서 작용하고, 잉크용 흡수제를 함유한다. 특히, 잉크젯 프린팅에 적합한 물질이 미국 특허공보 제5,073,448호에 기재되어 있으며, 당해 문헌의 기재 사항은 본 발명의 내용의 일부로서 간주된다.
- [0380] 또한, 기록 물질은, 예를 들면, 프로젝션 필름의 경우 투명할 수 있다
- [0381] 중합체 분산액은 종이 제조 동안, 예를 들면, 펄프에 가하여 기록 물질에 혼입시킬 수 있다. 또 다른 사용방법은 기록 물질을 분무하거나 기록 물질을 피복물에 가하는 것이다.
- [0382] 프로젝션용 투명 기록 물질을 위한 피복물은 안료 또는 충전제와 같은 어떠한 광 산란 입자도 함유하지 않아야 한다.
- [0383] 색 결합 피복물은 추가의 첨가제, 예를 들면, 산화방지제, 광 안정화제, 점도 향상제, 광택제(brightener), 살생물제 및/또는 대전방지제를 함유할 수 있다.
- [0384] 피복물은 일반적으로 다음과 같이 제조한다: 수용성 성분, 예를 들면, 결합제를 물에 용해시키고 혼합한다. 고형 성분, 예를 들면, 충전제 및 위에서 기술한 다른 첨가제를 당해 수성 매질에 분산시킨다. 유리하게는, 초음파 장치, 터빈 교반기, 균질기, 콜로이드 밀, 비드 밀, 샌드 밀, 고속 교반기 등과 같은 장치를 사용하여 분산액을 제조한다. 본 발명의 중합체 분산액의 특히 유리한 사항은, 피복물에서의 혼입이 용이하다는 점이다.
- [0385] 언급한 바와 같이, 기록 물질의 사용 분야는 광범위하다. 중합체 분산액은, 예를 들면, 감압 복사기 시스템에 사용할 수 있다. 중합체 분산액을 종이에 가하여 마이크로캡슐화 염료 전구체를 광으로부터 보호할 수 있으며, 중합체 분산액을 전개층의 결합제에 가하여 이에 형성되어 있는 염료를 보호할 수 있다.
- [0386] 압력에 의해 전개되는 감광 마이크로캡슐 함유 광복사기 시스템은 특히 미국 특허공보 제4,416,966호, 제4,483,912호, 제4,352,200호, 제4,535,050호, 제4,536,463호, 제4,551,407호, 제4,562,137호 및 제4,608,330호; 및 유럽 공개특허공보 제139,479호, 제162,664호, 제164,931호, 제237,024호, 제237,025호 및 제260,129호에 기재되어 있다. 모든 당해 시스템에서, 중합체 분산액을 색 허용 층(color-accepting layer)에 가할 수 있다. 또는, 색 형성제를 광으로부터 보호하기 위해, 중합체 분산액을 공여체 층에 가할 수 있다.
- [0387] 또한, 감열 또는 감광 디아조늄염; 산화제 함유 류코 염료(leuco dyes); 또는 루이스 산 함유 컬러 락톤(color

lactones)을 사용하는 경우, 중합체 분산액은 광중합, 광연화(photosoftening) 또는 마이크로캡슐의 파열(rupture)에 근거한, 광기록 물질에 사용할 수 있다.

- [0388] 감열 기록 물질은 무색 또는 약하게 착색된 기재 염료와 유기 또는 무기 색 전개제 사이의 색-부여 반응을 사용함으로써, 두 가지 물질의 열-유도된 접촉에 의해 생성된 이미지를 기록한다. 이러한 타입의 감열 기록 물질은 매우 광범위하여, 팩스 및 컴퓨터용 기록 매질 뿐만 아니라 수 많은 다른 분야, 예를 들면, 라벨 프린팅에도 사용한다.
- [0389] 감열 기록 물질은 바닥부에서부터 기재층/감열 색-형성 기록층/임의의 보호층/색-형성 기록층의 순서로 이루어진다. 감열 색-형성 기록층은 색-부여 화합물과 색-전개 화합물을 주요 성분으로 함유하고, 본 발명에 따르는 중합체 분산액도 함유한다. 보호층이 존재하는 경우, 중합체 분산액은 보호층에 혼입될 수도 있다.
- [0390] 감열 기록 물질은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 제8 267 915호에 기재되어 있다.
- [0391] 추가의 사용 분야는 염료 확산 전사 프린팅, 열 왁스 전사 프린팅 및 도트 매트릭스 프린팅용 기록 물질, 및 정전기 프린터, 전자사진방식(electrographic) 프린터, 전기영동 프린터, 자기 프린터 및 레이저-전자사진방식 프린터, 및 레코더 또는 플롯터(plotter)로 사용하기 위한 기록 물질이다. 언급한 기록 물질들 중에서, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제507,734호에 기재된 바와 같은 염료 확산 전사 프린터용 기록 물질이 바람직하다.
- [0392] 또한, 중합체 분산액은 잉크, 바람직하게는 잉크젯 프린팅용 잉크에 사용할 수 있으며, 예를 들면, 미국 특허공보 제5,098,477호에 기재되어 있고, 당해 문헌의 기재 사항은 본 발명의 내용의 일부로서 간주된다. 잉크, 바람직하게는 잉크젯 프린팅용 잉크는 바람직하게는 물을 함유한다. 잉크는 중합체 분산액을 일반적으로 0.01 내지 20중량%, 특히 0.5 내지 10중량%의 농도로 함유한다.
- [0393] 컬러 사진 재료의 예에는 컬러 네거티브 필름, 컬러 리버설 필름, 컬러 포지티브 필름, 컬러 인화지, 컬러 리버설 인화지, 염료 확산 전사 프린팅 또는 은 염료 표백 공정용 감색(感色) 재료가 있다.
- [0394] 컬러 사진 재료용으로 적합한 기재의 예에는 반합성 및 합성 중합체, 예를 들면, 셀룰로스 니트레이트, 셀룰로스 아세테이트, 셀룰로스 부티레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 폴리카보네이트로 이루어진 필름 및 시트; 및 베라이트(baryte)층 또는 α -올레핀 중합체층(예를 들면, 폴리에틸렌)이 적층된 종이 있다. 이들 기재는 염료 또는 안료, 예를 들면, 이산화티탄으로 착색할 수 있다. 또한, 이들 기재는 광 차단을 목적으로 흑색으로 착색할 수도 있다. 기재의 표면은 일반적으로 사진 유제층의 접착을 향상시키기 위한 처리, 예를 들면, 코로나 방전시키고, 후속적으로 기재층을 피복한다.
- [0395] 바람직하게는, 기록 물질은 기재에서부터 시작하여 청색 민감성 층, 녹색 민감성 층 및 적색 민감성 층 순서 중의, 할로겐화은 에멀전층을 포함한다. 컬러 사진 재료 중에서, 중합체 분산액은 위에서 기술한 바와 같은 녹색 민감성 층 위의 층에, 특히 바람직하게는 할로겐화은 에멀전층(들) 위의 층에 존재한다.
- [0396] 중합체 분산액은 바람직하게는 사진 재료 중에 0.001 내지 10g/m², 예를 들면, 0.1 내지 8g/m², 특히 0.005 내지 6g/m², 특히, 0.01 내지 4g/m²의 양으로 존재한다.
- [0397] 중합체 분산액을 할로겐화은 에멀전층(들) 위에 층 중에 포함하는 사진 기록 물질이 일반적으로 바람직하다. 또한, 하나 이상의 적색 민감성 및 녹색 민감성 할로겐화은 에멀전층을 포함하고, 이들 사이에 삽입층을 포함하는 사진 기록 물질이 바람직하며, 여기서 하나 이상의 본 발명의 중합체 분산액은 적색 민감성 및 녹색 민감성 할로겐화은 에멀전층 사이에 존재하는 삽입층에 존재한다. 매우 특히 바람직한 사진 기록 물질은 하나 이상의 적색 민감성, 녹색 민감성 및 청색 민감성 할로겐화은 에멀전층을 포함하고, 2개 이상의 삽입층을 위에서 언급한 층과 보호층 사이에 포함하며, 여기서, 하나 이상의 본 발명의 중합체 분산액은 하나 이상의 녹색 민감성 할로겐화은 에멀전층 위의 하나 이상의 층에 존재하고, 할로겐화은 에멀전층은 암실 보관이 필요한 안정화제 및/또는 광 안정화제를 함유한다.
- [0398] 삭제
- [0399] 컬러 사진 유제층의 필수적인 성분은 결합제, 할로겐화은 입자 및 발색제이다.
- [0400] 특히 흥미로운 것은, 예를 들면, 컬러 사진 기록 물질이 하나 이상의 황색 발색제를 함유한 하나 이상의 청색 민감성 할로겐화은 에멀전층, 하나 이상의 마젠타 발색제를 함유한 하나 이상의 녹색 민감성 할로겐화은 에멀전층, 하나 이상의 사이안 발색제를 함유한 하나 이상의 적색 민감성 할로겐화은 에멀전층, 및 통상적인 최상단층

(들) 및 삽입층(들)을 기재에 포함하고, 하나 이상의 층이 본 발명에 따르는 중합체 분산액을 포함한다는 점이다.

- [0401] 당해 사진 에멀전은 메틴(methine) 염료 또는 다른 염료를 사용하여 스펙트럼형으로 감작될 수 있다.
- [0402] 특히 적합한 염료는 시아닌 염료, 및 착물 메로시아닌(merocyanine) 염료 함유 메로시아닌 염료이다.
- [0403] 스펙트럼 감작제로 적합한 폴리메틴 염료, 이의 적절한 배합물 및 초감작 배합물에 관한 개요는 문헌[참조: Research Disclosure 17643 (Dec. 1978), Chapter IV]에 기재되어 있다.
- [0404] 상이하게 감작하는 에멀전층에는, 동일한 층 또는 인접한 층에 위치할 수 있는 비확산 단량체성 또는 중합체성 발색제가 존재한다. 사이안 발색제가 적색 민감성 층에 존재하고, 마젠타 발색제가 녹색 민감성 층에 존재하고, 황색 발색제가 청색 민감성 층에 존재하는 것이 일반적이다.
- [0405] 유기 물질이 접착성이고, 천연 또는 합성 고무의 수성 에멀전, 수계 잉크 또는 수계 피복물이 바람직하다.
- [0406] 단계(ii)에는 바람직하게는 비이온성, 양이온성 또는 음이온성 표면활성제가 존재한다.
- [0407] 바람직하게는 성분(b)의 양은, 성분(a)의 고형물 성분의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 40중량5%, 특히 0.1 내지 20중량%, 특히 0.1 내지 10중량%이다.
- [0408] 매우 얇은 필름을 위해, 성분(b)의 양은, 성분(a)의 고형물 함량을 기준으로 하여, 60중량%로 높을 수 있다.
- [0409] 접착제는 바람직하게는 폴리우레탄, 폴리아크릴, 에폭시, 페놀, 폴리이미드, 폴리(비닐 부티랄), 폴리시아노아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이성체), 규소 중합체, 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 어테틱(atactic) 폴리프로필렌, 스티렌-디엔 공중합체, 폴리아미드, 하이드록실 말단화된 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 폴리(비닐 아세테이트), 카복실레이트화 스티렌/부타디엔 공중합체 및 폴리(비닐 알콜)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0410] 천연 또는 합성 고무의 수성 에멀전은, 예를 들면, 천연 라텍스, 또는 카복실레이트 스티렌/부타디엔 공중합체의 라텍스이다.
- [0411] 또한, 농축된 수성 중합체 분산액은 잉크, 바람직하게는 잉크젯 프린팅용 잉크에 사용할 수 있다.
- [0412] 수용성, 수혼화성 또는 수분산성 피복물이 필요한 경우, 산 그룹의 암모늄염은 수지 주쇄에 존재한다.
- [0413] 피복물은 물리적 건조 시스템 또는 가교결합 중합체일 수 있다. 예를 들면, 가교결합 중합체가 한편으로 알데히드로부터 유도되고, 다른 한편으로 페놀, 우레아 및 멜라민, 예를 들면, 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지로부터 유도된다. 건조 및 비건조 알키드 수지도 사용할 수 있다.
- [0414] 포화 및 불포화 디카복실산과 다가 알콜 및 가교결합제로서의 비닐 화합물과의 코폴리에스테르로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지, 및 저인화성인 이들의 할로겐 함유 변형 물질을 사용할 수 있다. 치환된 아크릴레이트로부터 유도된 아크릴성 수지, 예를 들면, 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트가 바람직하다. 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지는 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지와 가교결합된다.
- [0415] 또한, 폴리에폭사이드로부터 유도된 가교결합 에폭시 수지를, 예를 들면, 비스글리시딜 에테르 또는 사이클로지방족 디에폭사이드로부터 제조할 수 있다.
- [0416] 알키드 수지 래커는 특히 자동차 피복용(자동차 마감용 래커)으로 사용하는 통상적인 스토빙(stoving) 래커, 예를 들면, 알키드/멜라민 수지 및 알키드/아크릴성 수지/멜라민 수지[참조: H. Wagner and H. F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), pages 99-123]에 근거한 래커이다. 다른 가교결합제에는 글리코우릴(glycouril) 수지, 블러킹(blocking)된 이소시아네이트 또는 에폭시 수지가 포함된다.
- [0417] 래커는, 특히 리터칭 처리(retouching finish)의 경우, 금속 처리 피복물 및 고체 셰이드(shade) 처리제로 적합하며, 각종 코일 피복 분야에 적합하다. 본 발명에 따라 안정화된 래커는 바람직하게는 단일 피복법 또는 이중 피복법의 두 가지 통상적인 방법으로 피복한다. 후자의 경우, 안료 함유 기재 피복물을 우선 피복하고, 그 위에 투명한 래커 피복물을 피복한다.
- [0418] 또한, 피복 물질을 목재 기관에 피복하여 목재의 탈색을 방지할 수 있다.

- [0419] 수성 피복 물질은 수용성 수연화성 중합체 또는 중합체 분산액을 기본으로 할 수 있다. 산가(acid value)가 매우 높은 상당한 극성 유기 필름 형성제, 예를 들면, 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌 글리콜, 셀룰로스 유도체, 아크릴레이트 및 폴리에스테르가 수용성 중합체의 예이다. 수연화성 필름 형성제는, 측쇄에 혼입된 염을 형성할 수 있는, 산 또는 염기 그룹을 함유한 비교적 단쇄 중합체로 이루어진다. 당해 필름 형성제를 적합한 염기 또는 산으로 중화시키는데, 염기 또는 산이 필름 형성 동안 증발하여 불용성 중합체가 생성된다. 이의 예에는 쇼트 오일(short oil) 및 미디엄 오일(medium oil) 카복실산 알키드 수지, 수연화성 멜라민 수지, 에멀전화 에폭시 수지 또는 실리콘계 에멀전이 있다. 여러 중합체 타입을 수회식 가능한 필름 형성제로 사용한다. 이들에 관한 가장 중요한 것은, 디부틸 말레이네이트와의 비닐 아세테이트 공중합체, 베르사트산(Versatic acid)의 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르 산, 에틸렌 및 비닐 클로라이드와의 삼원중합체, 비닐 프로피오네이트, 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트로 이루어진 퓨어 아크릴레이트, 스티렌 및 스티렌-부타디엔 공중합체와의 아크릴레이트 공중합체이다. 또한, 피복 물질은 광중합성 화합물로 이루어진 수성(waterborne) 조사 경화성 제형일 수도 있다.
- [0420] 또한, 피복 물질은 추가의 재료, 예를 들면, 안료 또는 염료, 충전제, 용착제(coalescing agent)로서의 용매, 결합제용 가속화제(경화제), 왁스 또는 다른 소수성 제제, 소포제, 균전제, 습윤제, 레올로지 첨가제[증점제 또는 요변제(thixotropic agent)], pH 조절용 아민 또는 염기, 광개시제, 살생물제, 보존제, 살진균제 또는 살충제를 함유할 수 있다.
- [0421] 피복 물질은 물리적으로 건조시키거나, 스토빙 또는 조사에 의해 실온에서 화학적으로 경화시킬 수 있다. 제공되는 결합제는 경화성 결합제이며, 당해 결합제는 일반적으로 경화제 및/또는 가속화제와 함께 사용한다.
- [0422] 목재 또는 목재계 재료 피복에 적합한 임의의 피복 조성물은 수성 목재 피복 물질로서 사용할 수 있다. 목재 또는 목재계 재료의 예에는 가구, 파켓(parquet), 창틀, 패널, 문, 목재 코어 합판, 칩보드(chipboard) 및 섬유판이 있다. 이들의 작용 또는 투명도에 따라, 목재 피복 물질은 프라이머/함침 스테인(stain), 프라이머 차단 스테인, 우드스테인과 같은 실외용 탑코트, 및 불투명 피복물일 수 있다. 현재 바람직한 결합제는 직쇄형 아크릴성 분산액, 많은 경우, 자가 가교결합 아크릴성 분산액 또는 알키드 수지 에멀전 또는 이들의 혼합물로서의 하이브리드 피복물이다. 가구 및 파켓과 같은 내부 용품을 위해서는, 대부분 자가 가교결합 아크릴성 분산액, 폴리우레탄 분산액, 아크릴성 폴리우레탄 공중합체 분산액에 근거한 수계 래커가 바람직하게는 사용한다. 필름 특성이 높은 요구사항을 충족시켜야 하는 경우, 조사 경화성 중합체 분산액, 또는 하이드록시-관능성 중합체 분산액과 수분산성 폴리이소시아네이트로 이루어진 2개 팩 시스템이 바람직하다.
- [0423] 수성 목재 피복 물질은 통상적인 방법, 예를 들면, 함침(impregnating), 스프레딩(reading), 브러싱(brushing), 침지(dipping), 범람(deluging), 분무 또는 롤러 또는 커튼 기계를 사용하여 목재에 피복할 수 있다. 고압 또는 진공하의 함침 또한 가능하다.
- [0424] 일반적으로, 성분(a)가 수계 피복물인 조성물이 바람직하다.
- [0425] 본 발명의 특정한 양태는, 고형 결합체 물질(a)과 위에서 기술한 바와 같은 광 안정화제 함유 중합체 분말(b)을 포함하고, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된분말 피복물이다.
- [0426] "분말 피복 조성물" 또는 "분말 피복물"은 문헌[참조: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18", pages 438-444 (1991) in Section 3.4]에 기재되어 있는 바와 같다. 분말 피복물은 열가소성 또는 베이킹 가능한 가교결합성 중합체를 의미하며, 당해 중합체는 분말 형태로 주로 금속성 기판에 도포한다. 피복 대상 개체에 분말을 접촉시키는 방식은 각종 피복 기술, 예를 들면, 정전기 분말 분무, 정전기 유동층 소결, 고정층 소결, 유동층 소결, 회전 소결 또는 원심분리 소결을 특징으로 한다.
- [0427] 본 발명의 분말 피복 조성물용 유기 필름 형성 결합제는 바람직하게는, 예를 들면, 에폭시 수지, 폴리에스테르-하이드록시알킬아미드, 폴리에스테르-글리콜루틸, 에폭시-폴리에스테르 수지, 폴리에스테르-트리글리시딜 이소시아누레이트, 하이드록시-관능성 폴리에스테르-블럭화 폴리이소시아네이트, 하이드록시-관능성 폴리에스테르-우레티디온(uretdione), 경화제 함유 아크릴레이트 수지, 또는 이들 수지의 혼합물을 기초로 한 스토빙 시스템이다.
- [0428] 폴리에스테르는 일반적으로 하이드록시-관능성 또는 카복시-관능성이며, 일반적으로 디올과 디카복실산을 축합시켜 제조한다. 폴리올 및/또는 폴리산을 가하여 측쇄 폴리에스테르를 수득하며, 가교결합체의 존재하에 베이킹하는 경우, 이는 네트워크 구조물을 생성시키고, 당해 구조물은 피복물에 목적하는 물리적 특성, 예를 들면,

내스크래치성, 충격 강도 및 가요 강도를 부여한다. 다관능성 산 대신, 무수물 또는 산 클로라이드, 예를 들면, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테레프탈산 무수물, 헥사하이드로테레프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 2무수물, 석신산 무수물 등을 사용할 수 있다. 또한, 단일 에스테르, 예를 들면, 디메틸 테레프탈레이트를 사용할 수 있는데, 예를 들면, 이 경우 휘발성 알콜의 제거와 동시에 에스테르 교환 반응에 의해 중합이 수행된다. 마찬가지로 수행 가능한 방법은 에스테르 교환 반응과 축합 반응을 배합한 방법이다. 또한, 하이드록시카복실산, 예를 들면, 12-하이드록시-스테아르산 및 하이드록시피발산의 중축합, 또는 상응하는 락톤, 예를 들면, ϵ -카프로락톤의 중축합에 의해 폴리에스테르를 제조할 수 있다. 디카복실산 및 폴리산의 예에는 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 아젤락산, 세박산, 1,12-도데칸디오산, 피로멜리트산, 3,6-디클로로프탈산, 석신산, 1,3-사이클로헥산디카복실산 및 1,4-사이클로헥산디카복실산이 포함된다. 디올 및 폴리올의 예에는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 헥산트리올, 헥산-2,5-디올, 헥산-1,6-디올, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리스-1,4-사이클로헥산디메탄올, 트리메틸펜탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판-디올, 2-메틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 에스테르디올 204(하이드록시피발산 및 네오펜틸 글리콜의 에스테르), 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 A, 하이드록시피발산, 하이드록시피발레이트 에스테르, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-부텐-1,4-디올, 2-부틴-1,4-디올 또는 2-메틸-1,3-프로판디올이 포함된다.

[0429] 카복시-관능성 폴리에스테르에 적합한 가교결합제에는 에폭시 화합물, 예를 들면, 노볼락(Novolac?)-에폭시 수지, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르, 수소화 비스페놀 A, 예를 들면, 지방족 디카복실산과의 반응에 의해 변형된 비스페놀 A가 있다. 적합한 반응성 에폭시 화합물에는, 예를 들면, 트리글리시딜트리아졸리딘-3,5-디온, 폴리산의 글리시딜 에스테르, 예를 들면, 디글리시딜 테레프탈레이트 및 디글리시딜 헥사하이드로테레프탈레이트, 히단토인 에폭사이드(미국 특허공보 제4,402,983호), 특히 트리글리시딜 이소시아누레이트, 에폭사이드화 불포화 지방산 에스테르(예를 들면, DSM에서 제조한 유라노스(Uranox?)) 및 아랄디트(Araldit?) PT 910[시바 스페치알리타텐헤미에 아게(Ciba Spezialitätenchemie AG) 제조]이 있다. 카복시-관능성 폴리에스테르를 위한 추가의 가교결합제에는 β -하이드록시알킬아미드(미국 특허공보 제4,076,917호), 예를 들면, 주로 아디프산[롬 앤드 하스(Rohm & Haas)에서 제조한 프리미드(Primid?) XL552]의 테트라관능성 β -하이드록시알킬아미드 유도체가 있다. 저분자량 물질로 알킬화된 멜라민, 벤조구아니딘 및 글리콜루릴의 유도체 또한 적합한 것으로 입증되었다. 이의 예에는 테트라메틸메톡시글리콜루릴[아메리칸 시안아미드(American Cyanamid)에서 제조한 Powderlink? 1174]이 있다. 또한, 비스옥사졸리딘 및 트리스옥사졸리딘, 예를 들면, 1,4-비스옥사졸리딘노벤젠이 가교결합제로서 잘 알려져 있다.

[0430] 가장 최근에는, 화학적으로 결합된 에폭시 그룹을 함유했기 때문에 그 자체와 가교결합할 수 있는 카복시-관능성 폴리에스테르가 알려져 있다[참조: Molhoek et al., 22nd Fatipen Congress, 15-19.5. 95, Budapest, Vol. 1, 119-132].

[0431] 에폭시 그룹 또는 글리시딜 라디칼이 카복실 그룹 또는 무수물과 반응하는 모든 시스템에서 촉매를 사용할 수 있다. 이의 예에는, 예를 들면, 알루미늄 아세틸아세토네이트 또는 주석 옥토에이트와 같은 아민 또는 금속 화합물이 있다.

[0432] 폴리이소시아네이트 가교결합제는 하이드록시-관능성 폴리에스테르를 위한 가교결합제로서 특히 중요하다. 이소시아네이트의 반응성이 높아서 조기에 가교결합되는 것을 방지하기 위해, 양호하게 균전된 용융 분말을 수득하기 위해, 폴리이소시아네이트를 블러킹시킨다(초기에는 우레트디온 형태이거나, 블러킹제를 갖는 부가물로서의 형태이다). 가장 일반적으로 사용되는 블러킹제는 ϵ -카프로락탐, 메틸 에틸 케톡심 또는 부탄온 옥심이다. 이소시아네이트를 위한 다른 적합한 블러킹제는 문헌[참조: G.B. Guise, G.N. Freeland and G.C. Smith, "J. Applied Polymer Science", 23, 353 (1979); M. Bock and H. U. Maier-Westhues, "Progress in Product Development for Powder Coating Technology, XIX th Int. Conf. on Organic Coatings, Science and Technol., Athens, 12-16 July", 1993]에 기재되어 있다. 블러킹되거나 블러킹되지 않은 폴리이소시아네이트의 예에는 2-메틸펜탄 1,5-다이소시아네이트, 2-에틸부탄 1,4-다이소시아네이트, 3(4)-이소시아네이트메틸-1-메틸사이클로헥실 이소시아네이트, 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸사이클로헥산 다이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트메틸)벤젠, 4,4'-다이소시아네이트디사이클로헥실메탄, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥산, m-테트라메틸자일렌 다이소시아네이트, p-테트라메틸자일렌 다이소시아네이트, 특히, 이소프론 다이소시아네이트가 포함된다. 탈블러킹을 위해, 금속성 촉매, 예를 들면, 주석 옥토에이트, 디부틸틴 옥사이드 또는 디부틸틴 디라우레이트, 예를 들면, 폴리이소시아네이트 제형에 가하는 것이 일반적이다.

[0433] 하이드록시-관능성 폴리에스테르에 적합한 추가의 가교결합제에는 트리멜리트산 무수물과 같은 무수물, 및 이의

디올 또는 디아민과의 반응 생성물이 있다. 이들 가교결합제의 추가의 예는 문헌[참조: T. A. Misev, "Powder Coatings: Chemistry and Technology", J. Wiley & Sons, Chichester on pages 123-124]에 기재되어 있다.

[0434] 하이드록실, 카복실 또는 글리시딜 관능성을 통상적으로 갖는 폴리아크릴레이트 또한 분말 피복물용 결합제로 사용한다. 이들 결합제는 주로 아크릴산 또는 메타크릴산의 스티렌 및 직쇄 또는 측쇄 C₁-C₈알킬 에스테르와 같은 단량체로부터 통상적인 방법으로 제조한다. 또한, 다른 에틸렌성 불포화 화합물, 예를 들면, 디비닐벤젠, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 부톡시메틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 부타디엔 등을 가하고 공중합체시킬 수 있다. 하이드록시-관능성 단량체, 예를 들면, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 하이드록시-관능성 단량체의 공중합에 의해 하이드록실 관능성을 달성한다. 카복실 관능성을 위해서는 에틸렌성 불포화산 및 무수물, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산 및 크로톤산, 및 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산 무수물 또는 메타크릴산 무수물을 사용한다[참조: 미국 공개특허공보 제3,836,604호]. 글리시딜 관능성은, 유럽 공개특허공보 제0,256,369호 및 미국 공개특허공보 제3,876,578호에 교시된 바와 같이, 단량체, 예를 들면, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트의 공중합에 의해 부여된다. 하이드록실 또는 카복실 관능성을 갖는 폴리아크릴레이트를 위한 가교결합제로서, 하이드록실 또는 카복실 관능성을 갖는 폴리에스테르에 관해 기술한 바와 같은 동일한 화합물을 사용할 수 있다. 추가로 적합한 가교결합제에는 미국 공개특허공보 제0,045,040호에 기재되어 있는 에폭시 화합물이 있다. 글리시딜 관능성을 갖는 폴리아크릴레이트를 위한 적합한 가교결합제에는 세박산 및 1,12-도데칸디카복실산과 같은 디카복실산 및, 예를 들면, 비스트리멜리트 무수물과 같은 무수물이 있으며, 미국 공개특허공보 제3,880,946호에 기재되어 있는 바와 같은 화합물이 있다. 또한, 독일 공개특허공보 제3 310 545호에는 자가 가교결합 폴리아크릴레이트가 기재되어 있다.

[0435] 분말 피복물용 에폭시 수지에는 일반적으로 노볼락-에폭시 수지 또는, 특히, 방향족 폴리올계 에폭시 수지, 특히 비스페놀계 에폭시 수지, 예를 들면, 비스페놀 A가 있다. 일본 공개특허공보 제58 187 464호(1982)에 기재되어 있는 변성된 비스페놀 에폭시 수지도 알려져 있다. 에폭시 수지는 고형 지방족 아민, 고형 방향족 아민, 아민 부가물, 페놀 수지, 폴리산 및 이미 알려져 있는 카복시-관능성 폴리에스테르로부터의 가교결합제와 배합하여 사용한다. 매우 특별하게 언급될 수 있는 경화제에는, 종종 촉매와 함께 사용되는 디시안디아미드가 있으며, 이의 예에는 루이스 산, 붕소 트리플루오라이드-아민 착물, 금속 착물, 3급 또는 4급 아민, 및 이미다졸린 유도체, 예를 들면, 2-메틸이미다졸린이 있다.

[0436] 본 발명의 추가의 측면은 열가소성 중합체(a) 및 위에서 기술한 바와 같은 중합체 분말(b)를 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물에 관한 것이다.

[0437] 열가소성 중합체에는, 예를 들면, 폴리올레핀, 및 엔지니어링 플라스틱으로 알려진 모든 중합체, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌 또는 폴리카보네이트가 있다.

[0438] 본 발명의 추가의 측면은, 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 민감한 유기 물질의 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대한 안정화제로서의 위에서 기술한 바와 같은 농축된 수성 중합체 분산액의 용도; 및 분말 피복물의 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대한 안정화제로서의 위에서 기술한 바와 같은 중합체 분말의 용도에 관한 것이다.

[0439] 농축된 수성 중합체 분산액에 관해 언급된 바람직한 사항은 안정화된 조성물 및 본 발명의 다른 모든 목적에도 적용된다.

[0440] 위에서 언급한 바와 같이 열, 산화 또는 광에 의한 열화에 대해 안정화된 조성물은 추가의 첨가제, 예를 들면, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 광학 광택제, 내화제 또는 대전방지제를 함유할 수 있다.

[0441] 또한, 당해 조성물은 통상적인 생성물에 가해진 광 또는 열 안정화제를 함유할 수도 있다. 추가의 UV 흡수제 또는 입체 장애 아민(HALS)을 가하는 경우, 이들은 위에서 언급된 제품으로부터 선택될 수 있다.

[0442] 추가의 첨가제는 다음과 같다.

[0443] 1. 산화방지제

[0444] 1.1. 알킬화 모노페놀, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메틸페놀, 2-3급-부틸-4,6-디-메틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-n-부틸페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-이소부틸페놀, 2,6-디사이클로펜틸-4-메틸페놀, 2-(α -메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸-페놀, 2,6-디옥타데실-4-메틸페놀, 2,4,6-트리사이클로헥실페놀, 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시메틸페놀, 측쇄에서 직쇄이거나 분지된 노닐페놀, 예를 들면, 2,6-디-노닐-4-메틸페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸운데크-1'-일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸헵타데크-1'-

일)페놀, 2,4-디메틸-6-(1'-메틸트리데크-1'-일)페놀 및 이들의 혼합물.

- [0445] 1.2. 알킬티오메틸페놀, 예를 들면, 2,4-디옥틸티오메틸-6-3급-부틸페놀, 2,4-디옥틸-티오메틸-6-메틸페놀, 2,4-디옥틸티오메틸-6-에틸페놀, 2,6-디-도데실티오메틸-4-노닐페놀.
- [0446] 1.3. 하이드로퀴논 및 알킬화 하이드로퀴논, 예를 들면, 2,6-디-3급-부틸-4-메톡시-페놀, 2,5-디-3급-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급-아밀하이드로퀴논, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 2,6-디-3급-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아니솔, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐 스테아레이트, 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)아디페이트.
- [0447] 1.4. 토코페롤, 예를 들면, α -토코페롤, β -토코페롤, γ -토코페롤, δ -토코페롤 및 이들의 혼합물(비타민 E).
- [0448] 1.5. 하이드록실화 티오디페닐 에테르, 예를 들면, 2,2'-티오비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오비스(4-옥틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급-부틸-3-메틸페놀), 4,4'-티오비스(6-3급-부틸-2-메틸페놀), 4,4'-티오비스(3,6-디-2급-아밀페놀), 4,4'-비스(2,6-디메틸-4-하이드록시페닐)-디설파이드.
- [0449] 1.6. 알킬리덴비스페놀, 예를 들면, 2,2'-메틸렌비스(6-3급-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-3급-부틸-4-에틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[4-메틸-6-(α -메틸사이클로헥실)-페놀], 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀), 2,2'-메틸렌비스(6-노닐-4-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-3급-부틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-3급-부틸-페놀), 2,2'-에틸리덴비스(6-3급-부틸-4-이소부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스[6-(α -메틸벤질)-4-노닐페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(α , α -디메틸벤질)-4-노닐페놀], 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-3급-부틸페놀), 4,4'-메틸렌비스(6-3급-부틸-2-메틸페놀), 1,1-비스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 2,6-비스(3-3급-부틸-5-메틸-2-하이드록시벤질)-4-메틸페놀, 1,1,3-트리스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)부탄, 1,1-비스(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-3-n-도데실머캅도부탄, 에틸렌 글리콜 비스[3,3-비스(3'-3급-부틸-4'-하이드록시페닐)부티레이트], 비스(3-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸-페닐)디사이클로펜타디엔, 비스[2-(3'-3급-부틸-2'-하이드록시-5'-메틸벤질)-6-3급-부틸-4-메틸페닐]테레프탈레이트, 1,1-비스-(3,5-디메틸-2-하이드록시페닐)부탄, 2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스-(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)-4-n-도데실머캅도부탄, 1,1,5,5-테트라(5-3급-부틸-4-하이드록시-2-메틸페닐)펜탄.
- [0450] 1.7. O-, N- 및 S-벤질 화합물, 예를 들면, 3,5,3',5'-테트라-3급-부틸-4,4'-디하이드록시디벤질 에테르, 옥타데실-4-하이드록시-3,5-디메틸벤질머캅도아세테이트, 트리데실-4-하이드록시-3,5-디-3급-부틸벤질머캅도아세테이트, 트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)아민, 비스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)디티오테레프탈레이트, 비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤질)설파이드, 이소옥틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질머캅도아세테이트.
- [0451] 1.8. 하이드록시벤질화 말로네이트, 예를 들면, 디옥타데실-2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-2-하이드록시벤질)말로네이트, 디옥타데실-2-(3-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸벤질)말로네이트, 디도데실머캅도에틸-2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐]-2,2-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트.
- [0452] 1.9. 방향족 하이드록시벤질 화합물, 예를 들면, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,4-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)-2,3,5,6-테트라메틸벤젠, 2,4,6-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)페놀.
- [0453] 1.10. 트리아진 화합물, 예를 들면, 2,4-비스(옥틸머캅도)-6-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅도-4,6-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2-옥틸머캅도-4,6-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페녹시)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페녹시)-1,2,3-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(4-3급-부틸-3-하이드록시-2,6-디메틸벤질)이소시아누레이트, 2,4,6-트리스-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐에틸)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-페닐프로피오닐)-헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리스(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시벤질)이소시아누레이트.
- [0454] 1.11. 벤질포스포네이트, 예를 들면, 디메틸-2,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디에틸-3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실 3, 5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 디옥타데실-5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸벤질포스포네이트, 및 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시벤질포스포산의 모노에틸 에스테르의 칼슘염.

- [0455] 1.12. 아실아미노페놀, 예를 들면, 4-하이드록시라우르아닐리드, 4-하이드록시스테아르아닐리드, 옥틸 N-(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)카바메이트.
- [0456] 1.13. 모노 알콜 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄을 함유한, β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시 페닐)프로피온산의 에스테르.
- [0457] 1.14. 모노 알콜 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-옥탄올, i-옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리 에틸렌 글리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미 드, 3-티아운데칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸-프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파- 2,6,7-트리옥사비사이클로[2.2.2]옥탄, 3,9-비스[2-{3-(3-3급-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}- 1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸을 함유한, β -(5-3급-부틸-4-하이드록시-3-메틸페닐)프 로피온산의 에스테르.
- [0458] 1.15. 모노 알콜 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디 올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리-에틸렌 글 리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아 unde칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올프로판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사 비사이클로[2.2.2]옥탄을 함유한, β -(3,5-디사이클로헥실-4-하이드록시페닐)프로피온산의 에스테르.
- [0459] 1.16. 모노 알콜 또는 다가 알콜, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 옥탄올, 옥타데칸올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디 올, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 네오펜틸 글리콜, 티오디에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글 리콜, 펜타에리트리톨, 트리스(하이드록시에틸)이소시아누레이트, N,N'-비스(하이드록시에틸)옥사미드, 3-티아 unde칸올, 3-티아펜타데칸올, 트리메틸헥산디올, 트리메틸올틸올판, 4-하이드록시메틸-1-포스파-2,6,7-트리옥사 비사이클로[2.2.2]옥탄을 함유한, 3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐 아세트산의 에스테르.
- [0460] 1.17. β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피온산의 아미드, 예를 들면, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸- 4-하이드록시페닐프로피오닐)헥사메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시-페닐프로피오닐)트 리메틸렌디아미드, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라지드, N,N'-비스[2-(3- [3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐옥시)에틸]옥사미드{유니로얄(Uniroyal)에서 공급하는 노우가드 (Naugard?) XL-1}
- [0461] 1.18. 아스코르브산(비타민 C)
- [0462] 1.19. 아민성 산화방지제, 예를 들면, N,N'-디-이소프로필-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2급-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1,4-디메틸헨틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-에틸-3-메틸헨틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(1-메틸 헨틸)-p-페닐렌디아민, N,N'-디사이클로헥실-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-비스(2-나프틸)-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페 니렌디아민, N-(1-메틸헨틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-사이클로헥실-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 4-(p-톨루엔설 파모일)디페닐아민, N,N'-디메틸-N,N'-디-2급-부틸-p-페닐렌디아민, 디페닐아민, N-알릴디페닐아민, 4-이소프로 폭시디페닐아민, N-페닐-1-나프틸아민, N-(4-3급-옥틸페닐)-1-나프틸아민, N-페닐-2-나프틸아민, 옥틸화 디페닐 아민(예를 들면, p,p'-디-3급-옥틸디페닐아민), 4-n-부틸-아미노페놀, 4-부틸아미노페놀, 4-노나노일아미노페 놀, 4-도데카노일아미노페놀, 4-옥타데카노일아미노페놀, 비스(4-메톡시페닐)아민, 2,6-디-3급-부틸-4-디메틸아 미노메틸페놀, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N,N',N'-테트라-메틸-4,4'-디아미노디페 니메탄, 1,2-비스[(2-메틸페닐)아미노]에탄, 1,2-비스(페닐아미노)프로판, (o-톨릴)비구아나이드, 비스[4-(1',3'-디메틸부틸)페닐]아민, 3급-옥틸화 N-페닐-1-나프틸아민, 모노알킬화 3급-부틸/디알킬화 3급-부틸/3급- 옥틸디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 노닐디페닐아민/디알킬화 노닐디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화도데실디 페닐아민/디알킬화 도데실디페닐아민의 혼합물, 모노알킬화 이소프로필/디알킬화 이소프로필/이소헥실-디페닐아 민의 혼합물, 모노알킬화 3급-부틸디페닐아민/디알킬화 3급-부틸디페닐아민의 혼합물, 2,3-디하이드로-3,3-디메 틸-4H-1,4-벤조티아진, 페노티아진, 모노알킬화 3급-부틸/디알킬화 3급-부틸/3급-옥틸페노티아진의 혼합물, 모 노알킬화 3급-옥틸페노티아진/디알킬화 3급-옥틸페노티아진의 혼합물, N-알릴페노티아진, N,N,N',N'-테트라페닐

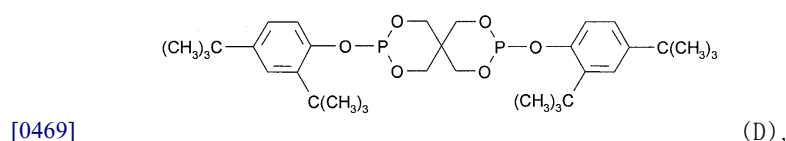
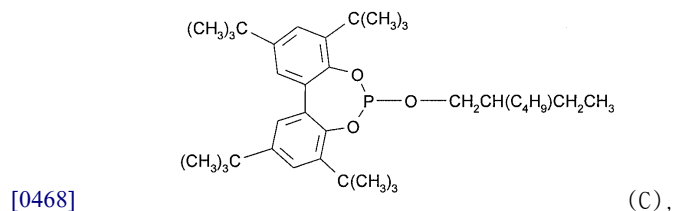
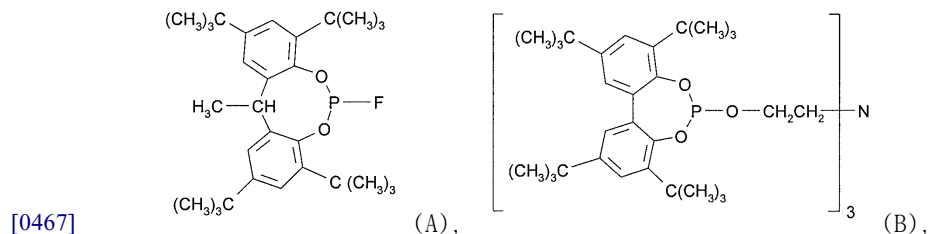
-1,4-디아미노부트-2-엔, N,N-비스(2,2,6,6-테트라-메틸피페리드-4-일)-헥사메틸렌디아민, 비스(2,2,6,6-테트라 메틸피페리드-4-일)세바케이트, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올.

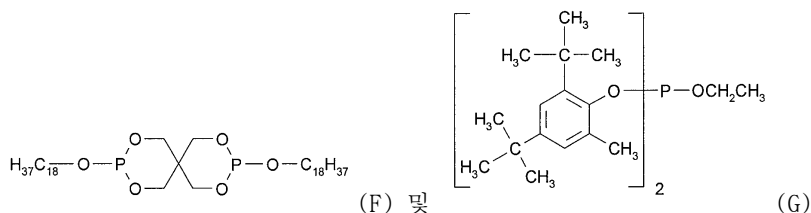
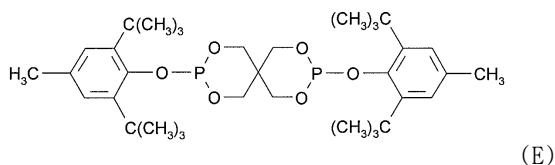
[0463] 2. 금속 불활성제, 예를 들면, N,N'-디페닐옥사미드, N-살리실랄-N'-살리실로일 하이드라진, N,N'-비스(살리실 로일)하이드라진, N,N'-비스(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐프로피오닐)하이드라진, 3-살리실로일아미노-1, 2,4-트리아졸, 비스(벤질리덴)옥살릴 디하이드라지드, 옥사닐라이드, 이소프탈로일 디하이드라지드, 세바코일 비스페닐디하이드라지드, N,N'-디아세틸아디포일 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)옥살릴 디하이드라지드, N,N'-비스(살리실로일)티오프로피오닐 디하이드라지드.

[0464] 3. 포스파이트 및 포스포나이트, 예를 들면, 트리페닐 포스파이트, 디페닐알킬 포스파이트, 페닐디알킬 포스파 이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 트리옥타데실 포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리 톨 디포스파이트, 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트, 디이소데실 펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스 (2,4-디-3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4-디-쿠밀페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스 (2,6-디-3급-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 디이소데실옥시펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스 (2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 비스(2,4,6-트리스(3급-부틸페닐)펜타에리트리톨 디포스파이트, 트리스테아릴 소르비톨 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-3급-부틸페닐)4,4'-비페닐렌 디포스 포나이트, 6-이소옥틸옥시-2,4,8,10-테트라-3급-부틸-12H-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 비스(2,4-디-3급- 부틸-6-메틸페닐)메틸 포스파이트, 비스(2,4-디-3급-부틸-6-메틸페닐)에틸 포스파이트, 6-플루오로-2,4,8,10-테 트라-3급-부틸-12-메틸-디벤즈[d,g]-1,3,2-디옥사포스포신, 2,2',2"-니트릴로[트리에틸트리스(3,3',5,5'-테트라 -3급-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트], 2-에틸헥실(3,3',5,5'-테트라-3급-부틸-1,1'-비페닐-2,2'-디일)포스파이트, 5-부틸-5-에틸-2-(2,4,6-트리-3급- 부틸페녹시)-1,3,2-디옥사포스포란.

[0465] 다음의 포스파이트가 특히 바람직하다.

[0466] 트리스(2,4-디-3급-부틸페닐)포스파이트[시바-가이거(Ciba-Geigy)에서 제조한 Irgafos[®] 168], 트리스(노닐페 닐)포스파이트,





[0472] 4. 하이드록실아민, 예를 들면, N,N-디벤질하이드록실아민, N,N-디에틸하이드록실아민, N,N-디옥틸하이드록실아민, N,N-디라우릴하이드록실아민, N,N-디테트라데실하이드록실아민, N,N-디헥사데실하이드록실아민, N,N-디옥타데실하이드록실아민, N-헥사데실-N-옥타데실하이드록실아민, N-헵타데실-N-옥타데실하이드록실아민, 및 수소화 텔로(tallow) 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민.

[0473] 5. 니트론, 예를 들면, N-벤질-알파-페닐니트론, N-에틸-알파-메틸니트론, N-옥틸-알파-헵틸니트론, N-라우릴-알파-운데실니트론, N-테트라데실-알파-트리데실니트론, N-헥사데실-알파-펜타데실니트론, N-옥타데실-알파-헵타데실니트론, N-헥사데실-알파-헵타데실니트론, N-옥타데실-알파-펜타데실니트론, N-헵타데실-알파-헵타-데실니트론, N-옥타데실-알파-헥사데실니트론, 및 수소화 텔로 아민으로부터 유도된 N,N-디알킬하이드록실아민으로부터 유도된 니트론.

[0474] 6. 티오상승제(thiosynergist), 예를 들면, 디라우릴 티오디프로피오네이트 또는 디스테아릴 티오디프로피오네이트.

[0475] 7. 피옥사이드 스캐빈저(scavenger), 예를 들면, β-티오디프로피온산의 에스테르, 예를 들면, 라우릴, 스테아릴, 미리스틸 또는 트리데실 에스테르, 머캅토벤즈이미다졸, 또는 2-머캅토벤즈이미다졸의 아연 염, 아연 디부틸디티오카바메이트, 디옥타데실 디설파이드, 펜타에리트리톨 테트라키스(β-도데실머캅토)프로피오네이트.

[0476] 8. 폴리아미드 안정화제, 예를 들면, 요오드 및/또는 인 화합물 및 2가 망간의 염과 배합된 구리염.

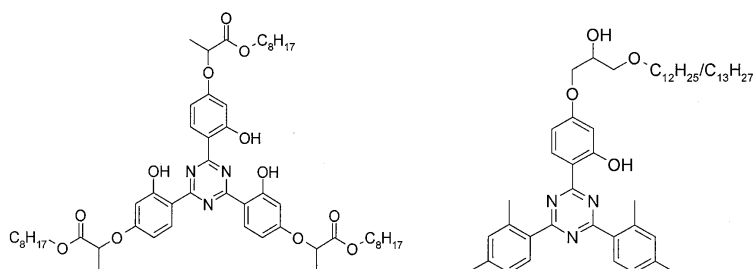
[0477] 9. 염기성 공안정화제, 예를 들면, 멜라민, 폴리비닐피롤리돈, 디시안디아미드, 트리알릴 시아누레이드, 우레아 유도체, 하이드라진 유도체, 아민, 폴리아미드, 폴리우레탄; 고급 지방산의 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속염, 예를 들면, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 베헨산마그네슘, 스테아르산마그네슘, 리시놀레산나트륨 및 팔미트산칼슘, 안티몬 피로카테콜레이트 또는 아연 피로카테콜레이트.

[0478] 10. 조핵제(nucleating agent), 예를 들면, 톨컴(talcum), 이산화티탄 또는 산화마그네슘과 같은 금속 산화물, 인산염, 바람직하게는 알칼리 토금속의 탄산염 또는 황산염과 같은 무기 재료; 모노카복실산 또는 폴리카복실산 및 이들의 염, 예를 들면, 4-3급-부틸벤조산, 아디프산, 디페닐아세트산, 나트륨 석시네이트 또는 나트륨 벤조에이트와 같은 유기 화합물; 및 이온성 공중합체(아이오노머)와 같은 중합체성 화합물. 1,3:2,4-비스(3',4'-디메틸벤질리덴)소르비톨, 1,3:2,4-디(파라메틸디벤질리덴)소르비톨 및 1,3:2,4-디(벤질리덴)소르비톨이 특히 바람직하다.

- [0479] 11. 충전제 및 보강제, 예를 들면, 탄산칼슘, 규산염, 유리 섬유, 유리 벌브, 석면, 활석, 카올린, 마이카, 황산바륨, 금속 산화물 및 금속 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 목분(wood flour), 및 다른 천연 제품의 분 또는 섬유, 합성 섬유.
- [0480] 12. 기타 첨가제, 예를 들면, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 레올로지 첨가제, 촉매, 유동 조절제, 광학 광택제, 내화제, 대전방지제 및 블로잉제(blowing agent).
- [0481] 13. 벤조푸란온 및 인돌리논, 예를 들면, 미국 특허공보 제4,325,863호, 제4,338,244호, 제5,175,312호, 제5,216,052호 및 제5,252,643호; 독일 공개특허공보 제4 316 611호, 제4 316 622호, 및 제4 316 876호; 유럽 공개특허공보 제0 589 839호 또는 유럽 공개특허공보 제0 591 102호에 기재되어 있는 벤조푸란온 또는 인돌리논, 또는 3-[4-(2-아세톡시에톡시)-페닐]-5,7-디-3급-부틸벤조푸란-2-온, 5,7-디-3급-부틸-3-[4-(2-스테아로일옥시에톡시)페닐]-벤조푸란-2-온, 3,3'-비스[5,7-디-3급-부틸-3-(4-[2-하이드록시에톡시]페닐)벤조푸란-2-온], 5,7-디-3급-부틸-3-(4-에톡시페닐)벤조푸란-2-온, 3-(4-아세톡시-3,5-디메틸페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,5-디메틸-4-피발로일옥시페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸란-2-온, 3-(3,4-디메틸페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸란-2-온, 3-(2,3-디메틸페닐)-5,7-디-3급-부틸벤조푸란-2-온.
- [0482] 위에서 언급한 바와 같은 성분 이외에도, 본 발명의 피복 조성물은 페인트 및 래커에 통상적으로 사용되는 첨가제, 예를 들면, 슬립제(slip agent), 균전제, 습윤제, 안료, 안료분산제, 소포제, 소광제(matting agent), 왁스, 피막생성 방지제(anti skinning additive), 점착 촉진제, 인 캔 안정화제(in can stabilizer), 합착제(coalescent), 레올로지 변형제, 침하(sag) 조절제 및 요변제를 추가로 함유할 수 있다.
- [0483] 다음의 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예

- [0484] 일반적인 사항
- [0485] 입자 크기 분포는 동적 광산란법(DLS: dynamic light scattering)(산란각 90°)[미국 캘리포니아주 산타 바바라에 소재한 파티클 싸이징 시스템(Particle Sizing System)에서 제조한 니콤 모델(Nicomp Model) 380]으로 측정하여 중위 강도 직경(D_{INT})(INT: mean intensity diameter)을 구한다.
- [0486] 소노플러스(SONOPLUS) HD 2200[(반델린 엘렉트로닉 게엠베하 운트 코. 카게(BANDELIN electronic GmbH & Co. KG)에서 시판중인 장치임)[초음파 컨버터 UW 2200, 부스터 혼(booster horn) SH 213 G 및 티탄 플랫 팁(flat tip) TT19가 포함된 제너레이터 GM 2200)를 사용하여 초음파 처리를 수행한다. 통상적으로, 유/수 에멀전 500 ml는 60% 동력에서 3분 동안 처리한다.
- [0487] 단량체를 추가로 정제하지 않고 사용한다.
- [0488] 다음과 같은 소수성 UV 흡수제의 수성(waterborne) 물질을 제조한다.



[0489]

[0490] 화합물 101 화합물 102

[0491] A. 제조 실시예

[0492] 실시예 A1

[0493] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 101 20g을 메틸 메타크릴레이트(MMA) 20g, 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 1.6g 및 부탄디올디아크릴레이트(BDDA) 0.06g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 56.5g 중의 나트륨도데실설페이트 1.6g의 용액에 적가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 3g에 용해된 아스코르브산 0.06g; 탈이온수 0.5g에 희석된 H₂O₂(35%) 0.25mL)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μm 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(DINT)는 141nm이다. 화합물 101의 활성 성분의 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량%이다.

[0494] 실시예 A2

[0495] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 101 24g을 메틸 메타크릴레이트(MMA) 16g, 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 1.6g 및 부탄디올디아크릴레이트(BDDA) 0.05g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 56.5g 중의 나트륨도데실설페이트 1.6g의 교반된 용액에 가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 3g에 용해된 0.08g 아스코르브산; 탈이온수 0.5g에 희석된 H₂O₂(35%) 0.32mL)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μ m 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 182nm이다. 화합물 101의 활성 성분의 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 24중량%이다.

[0496] 실시예 A3

[0497] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 101 20g을 에틸 아크릴레이트(EA) 20g, 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 1.6g 및 부탄디올디아크릴레이트(BDDA) 0.06g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 56.5g 중의 나트륨 도데실설페이트 1.6g의 교반된 용액에 가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만인 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 3g에 용해된 아스코르브산 0.06g; 탈이온수 0.5g에 희석된 H₂O₂(35%) 0.25ml)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μ m 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 156nm이다. 화합물 101의 활성 성분의 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량%이다.

[0498] 실시예 A4

[0499] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 101 24g을 에틸 아크릴레이트(EA) 16g, 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 1.6g 및 0.05g 부탄디올디아크릴레이트(BDDA) 0.05g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 56.5g 중의 나트륨 도데실설페이트 1.6g의 교반된 용액에 적가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 3g에 용해된 0.08g 아스코르브산; 탈이온수 0.5g에 희석된 H₂O₂(35%) 0.32mℓ)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20μm 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 199nm이다. 화합물 101의 활성 성분의 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 24중량%이다.

[0500] 실시예 A5

[0501] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 101 40g을 메틸 메타크릴레이트(MMA) 40g, 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 4.8g 및 부탄디올디아크릴레이트(BDDA) 0.12g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 115g 중의 디스포닐(Disponil ?)FES 32 IS(31중량% 활성)[코그니스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) 제조] 10.3g의 교반된 용액에 적가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적

크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 3g에 용해된 아스코르브산 0.2g; 탈이온수 2.0g에 희석된 H_2O_2 (35%) 0.81mℓ)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μ m 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 170nm이다. 화합물 101의 활성 성분의 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량%이다.

[0502] 실시예 A6

[0503] 하이드록시에틸 메타크릴레이트 11%, 비닐 톨루올 15%, 사이클로헥실 메타크릴레이트 15%, 메틸 메타크릴레이트 28% 및 이소-부틸 메타크릴레이트 31%를 함유한 단량체 혼합물(믹스 I)을 사용하여 다음의 샘플들을 제조하였다. 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 102 40g을 믹스 I 40g, 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 3.2g 및 부탄디올디아크릴레이트(BDDA) 0.12g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 110g 중의 디스포닐 FES 32 IS(31중량% 활성)(코그니스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게 제조) 10.3g의 교반된 용액에 적가하였다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 5g에 희석된 아스코르브산 0.2g; 탈이온수 5.0g에 희석된 H_2O_2 (35%) 0.81mℓ)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μ m 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 198nm이다. 화합물 102의 활성 성분 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량%이다.

[0504] 실시예 A7

[0505] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 102 40g을 믹스 I 40g 및 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 3.2g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 110g 중의 디스포닐 FES 32 IS(31중량% 활성)(코그니스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게 제조) 10.3g의 교반된 용액에 가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 5g에 용해된 아스코르브산 0.2g; 탈이온수 5.0g에 용해된 H_2O_2 (35%) 0.81mℓ)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μ m 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 198nm이다. 화합물 102의 활성 성분 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량%이다.

[0506] 실시예 A8

[0507] 안정한 유/수 에멀전을 제조하기 위해, 화합물 102 40g을 믹스 I 40g 및 스테아릴 메타크릴레이트(SMA) 3.2g 및 도데실 머캅탄(DDM) 0.06g에 용해시킨다. 오일 상을 탈이온수 110g 중의 디스포닐 FES 32 IS(31중량% 활성)(코그니스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게 제조) 10.3g의 교반된 용액에 가한다. 30분 동안 교반하고 초음파 변환시킨 후에, 평균 액적 크기가 250nm 미만의 동적으로 안정한 에멀전을 수득한다. 에멀전을 55℃ 이하로 가열하고, 산화환원 개시제(탈이온수 5g에 용해된 아스코르브산 0.2g; 탈이온수 5.0g에 용해된 H_2O_2 (35%) 0.81mℓ)를 후속적으로 반응 혼합물에 가한다. 반응 혼합물을 기계적 교반기로 계속 교반하고, 55℃에서 3시간 동안 유지시킨 후에, 실온으로 냉각시키고, 20 μ m 필터를 통과시켜 여과한다. 생성된 입자 크기(D_{INT})는 198nm이다. 화합물 102의 활성 성분 함량은, 에멀전의 총 중량을 기준으로 하여, 20중량%이다.

[0508] B. 피복 실시예

[0509] 실시예 B1: 투명한 수성(waterborne) 칩투 목재 피복물의 광 안정화제의 시험

[0510] 시험 조성물은 시판중인 수성 목재 피복물로, 당해 피복물의 소수성 성분[스위스에 소재한 뵘(Bohme)에서 제조한 프로피코나졸 함유 Woodcare QS: 고형분 약 12% 함유]으로 인하여 피복된 목재에 발수 특성이 부여된다. 상이한 UV 흡수제 제품을 2시간 동안 교반시키면서 시험 조성물에 가한다. 폐쇄된 병 속에서 조성물의 균질도를 상이한 시간 간격으로 평가하여, 완전히 형성된 페인트의 실온에서의 저장 안정성을 평가한다(표 1 참조). 또한, 에이징시키지 않은 페인트를 전나무 목재 패널 위에 피복하고(브러쉬로 1회 피복함), 가속 내후성 기기(accelerated weathering equipment)[큐 패널 캄파니(Q Panel Company)에서 제조한 QUV Tester: UV-A 340nm 형

광 램프, 시험 주기 5시간, 58℃에서 1시간 동안 노광, 다크 워터 스프레이 22℃]에서 시험한다.

표 1

저장 시험 및 내후성 결과

번호	LS 함량[%] (전체 조성물상의 제품)	저장 안정성		QUV 가속 내후성 기기에서 시험한 후에 평가한, 피복된 전나무 목재 패널의 색 변화(ΔE) 대 노광되지 않은 샘플			
		48시간 후	16주 후	200시간 후	400시간 후	800시간 후	1000시간 후
C1	LS 부재함	약간 분리됨	약간 분리됨 e.th.*	18.5	—	—	—
C2	리그노스텝 (LIGNOSTAB) 1198 2% Tinuvin 1130 2%	심하게 분리됨	심하게 분리됨 e.th.*	5.6	8.2	—	—
1	리그노스텝 1198 2% 실시에 A5의 생성물 5% (활성 UVA 20%)	약간 분리됨	약간 분리됨 e.th.*	1.4	4.7	7.8	
2	리그노스텝 1198 2% 실시에 A5의 생성물 10% (활성 UVA 20%)	약간 분리됨	약간 분리됨 e.th.*	2.5	1.6	6.2	6.9

*) e.th.: 균질화가 용이함(easy to homogenize). 이들 조성물은 간단한 진탕 또는 교반에 의해 용이하게 재균질화될 수 있다.

내후성 성능은 분광계로 측정된 색 변화 ΔE^* (Din 6174) 대 이에 상응하는 노광되지 않은 초기 샘플에 따라 평가한다. 리그닌 열화에 의한 목재 노화가 시작되면 ΔE^* 측정을 중단한다.

C1과 C2는 비교 실시에이고, UVA는 UV 흡수제(UV absorber)이다.

[0511]

[0512]

리그노스텝(LIGNOSTAB ?)1198은 시바 스페셜티 케미칼스에서 시판중인 입체 장애 아민이며, UV 흡수제와 관련된 리그닌 열화를 방지하기 위해 사용한다.

[0513]

티누빈 1130은 시바 스페셜티 케미칼스에서 시판중인 UV 흡수제이다.

[0514]

실시에 B2: 투명한 수성(waterborne) 필름 형성 목재 피복물의 광 안정화제의 시험

[0515]

시험 조성물로서, 다음의 조성물을 갖는 아크릴성 분산액을 기초로 하는 투명한 수성(waterborne) 목재 피복물을 사용한다(고형물 함량 약 43중량%).

[0516]

네오크릴(Neocryl ?)XK 90[네오레진스(NeoResins) 제조] 91.2부

[0517]

물 4.7부

[0518]

에틸디글리콜 3.4부

[0519]

보르키겔(Borchigel ?) L75 N[보르헤스(Borchers) 제조]/물(1/1) 0.4부

[0520]

디하이드란(Dehydran ?) 1293[코그니스(Cognis) 제조] 0.3부

[0521]

총 100.0부

[0522]

표 2에 기재한 첨가제를 2시간 동안 교반시키면서 조성물에 가한다. 조성물을 전나무 목재 패널에 브러쉬로 피복한다. 1회 피복할 때마다 1일 동안 건조시켜(1회 피복량: 약 100g/m²), 총 3회 피복한다. 폐쇄된 병 속에서 조성물의 균질도를 상이한 시간 간격으로 평가하여, 완전히 형성된 페인트의 실온에서의 저장 안정성을 평가한다. 피복된 전나무 목재 패널을 가속 내후성 기기[큐 패널 캄파니에서 제조한 QUV Tester: UV-A 340nm 형광 램프, 시험 주기 5시간, 58℃에서 1시간 동안 노광, 다크 워터 스프레이 22℃]에서 시험한다. 내후성 성능은, 최초의 목재 색(노광 전)에 대한 목재의 색 변화 및 현미경으로 조사한 크랙 형성 시작 시점에 의해 평가한다.

표 2

투명한, 필름 형성, 아크릴성 목재 피복물의 저장 시험 및 가속 내후성 결과

번호	LS 함량[%] (고형 성분상의 제품)	6시간 후의 저장 안정성	QUV 가속 내후성 기기에서 시험한 후에 평가한, 피복된 전나무 목재 패널의 색 변화(ΔE) 대 노광 되지 않은 샘플		첫 번째 크랙 발생 시간
			400시간 후	800시간 후	
C1	LS 부재함	양호함	27.3	27.1	2000시간 후
C2	Tin 1130 2%	양호함	19.0	23.0	2000시간 후
1	실시에 A1의 생성물 10% (UVA 20%)	분리됨 e.th.*	14.9	18.4	2800시간 초과 후
2	실시에 A2의 생성물 10% (UVA 24%)	분리됨 e.th.*	14.3	17.2	1600시간 후
3	실시에 A3의 생성물 10% (UVA 20%)	분리됨 e.th.*	15.2	19.0	2800시간 초과 후
4	실시에 A4의 생성물 10% (UVA 24%)	분리됨 e.th.*	14.8	19.7	2800시간 초과 후

*) e.th.: 균질화가 용이함(easy to homogenize). 이들 조성물은 간단한 진탕 또는 교반에 의해 용이하게 재균질화될 수 있다. C1과 C2는 비교 실시예이다.

표 2는, 본 발명에 따르는 생성물이 혼화성이 양호하고 조성물 안정성이 양호할 뿐만 아니라 내후성 성능이 대부분의 경우 현저하게 향상됨(내구성이 연장됨)을 보여준다.

실시에 B3: 약간 착색된, 수성(waterborne) 침투 목재 피복물의 광 안정화제의 시험

베르(Behr)(USA)(데크플러스(Deckplus)) 목재 색깔의 방수 목재 마감재, 자연스럽게 투명함)에서 시판중인 제품을 피복 시스템으로서 사용한다. 상이한 UV 흡수제 제품들을 2시간 동안 교반시키면서 조성물에 가한다. 조성물을 전나무 목재 패널에 1회 피복하고, 가속 내후성 기기[큐 패널 캄파니에서 제조한 QUV Tester: UV-A 340nm 형광 램프, 시험 주기 5시간, 58℃에서 1시간 동안 노광, 다크 워터 스프레이 22℃]에서 시험한다. 내후성 성능은, 리그닌 열화에 의한 목재 노화의 정도를 육안으로 식별하여 평가한다. 리그노스텝 1198을 추가로 사용하여 목재 안정성을 향상시킨다. 시험된 제품은, 조성물의 저장 안정성에 어떠한 부정적인 영향도 나타내지 않았다.

표 3

가속 내후성 노광을 가한, 데크플러스 목재 색깔의 방수 목재 마감재(고형분 함량: 약 20%)[베르(Behr)에서 제조]의 목재 노화 평가

번호	LS 함량(%) (전체 조성물상의 제품)	목재 노화 평가	
		800시간 후	1200시간 후
C1	LS 부재함	상당히 노화됨	상당히 노화됨
C2	리그노스텝 1198 1% Tin 1130 1%	약간 노화됨	약간 노화됨
C3	리그노스텝 1198 1% Tin 1130 2%	약간 노화됨	약간 노화됨
C4	리그노스텝 1198 1% Tin 1130 3%	약간 노화됨	약간 노화됨
C5	리그노스텝 1198 1% Tin 1130 5%	양호함	매우 약간 노화됨
1	리그노스텝 1198 1% 실시에 A5의 생성물 2.5% (활성 UVA 20%)	양호함	매우 약간 노화됨

본 발명에 따르는 생성물은, 조성물의 활성 성분의 처리량(중량%)이 낮음에도 불구하고 수명이 증가되었다(목재

노화가 늦게 시작됨).

[0529] 실시예 B4: 수성(waterborne) 1p 및 2p 아크릴산/이소시아네이트 산업용 피복물의 광 안정화제의 시험

[0530] 수성 1-팩 아크릴산/블러킹된 폴리이소시아네이트 및 두 가지 상이한 수성 2-팩 아크릴성/폴리이소시아네이트 피복 조성물에서, 실시예 A6, A7 및 A8의 광 안정화제 생성물을 티누빈 1130와 비교하여 시험한다.

[0531] 광 안정화제(Tin 292 1% 및 활성 UVA 2%; 이들 함량은 페인트 시스템의 결합제 고형물의 총 함량을 기준으로 한다)를 완전히 제조된 페인트에 가하고, 균질한 혼입, 실온 및 40℃에서의 저장 안정성, 가사 시간(pot-life)(2p 조성물의 경우) 및 내구성(유브콘(UVCON 및 CAM 180 노광)을 시험하였다.

[0532] 2p 조성물의 경우, 경화제 성분이 부재한 상응하는 조성물에서 저장 안정성을 시험한다. 항상, 이에 대한 비교는 광 안정화제가 부재한 조성물을 사용하여 수행한다.

[0533] 시험 4.1: 수성 1p 조성물 중의 광 안정화제 조성물(Joncryl 결합제)

표 4.1

	1	2	3	4	5
	LS 부제함	Tin 1130	실시예 A6의 생성물	실시예 A7의 생성물	실시예 A8의 생성물
존크릴 (Joncryl)8300 ¹⁾	31.2	31.2	31.2	31.2	31.2
AMP 90	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Byk 022 ²⁾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
선피놀 (Surfynol)104 S ³⁾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
탈이온수	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
존크릴 8300	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8
도와놀 (Dowanol)TPNB	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
로도코트 (Rhodocoat) WT 1000 ⁴⁾	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
Byk 022	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
티누빈 292 ⁵⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
티누빈 1130	-	0.8	-	-	-
실시예 A6의 생성물	-	-	4.2	-	-
실시예 A7의 생성물	-	-	-	4.2	-
실시예 A8의 생성물	-	-	-	-	4.2
총 함량	100.4	101.2	104.6	104.6	104.6

¹⁾ 아크릴성 분산액 [존슨 폴리머(Johnson Polymer) 제조]

²⁾ 소포제 (Byk 제조)

³⁾ 습윤제 [에어 프러덕츠(Air Products) 제조]

⁴⁾ 경화제 [로디아(Rhodia) 제조]

⁵⁾ HALS (시바 스페셜티 케미칼스 제조)

[0534]

[0535] 시험 4.2: 수성 2p 조성물 중의 광 안정화제 조성물(Macrynal 결합제)

표 4.2

	1	2	3	4	5
	LS 부제합	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
마크리날 (Macrynal) VSM 6299w ¹⁾	87.6	87.6	87.6	87.6	87.6
설피놀 104/BG ²⁾	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
보르키겔 LW 44 ³⁾ (탈이온수 중의 50% 용액)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
베이오웨트(Bayowet)FT 248 ⁴⁾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
보르키겔 LAC 80 ⁵⁾ (부복실 중의 10% 용액)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
탈이온수	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
티누빈 292 ⁶⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
티누빈 1130	-	1.2	-	-	-
실시에 A6의 생성물	-	-	6.0	-	-
실시에 A7의 생성물	-	-	-	6.0	-
실시에 A8의 생성물	-	-	-	-	6.0
기제 총 함량	100.6	101.8	106.6	106.6	106.6
로도코트 WT 2104 ⁷⁾	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
톨로네이트 (Tolonate) HDT-LV2 ⁸⁾	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7
부복시	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
경화제 총 함량	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
총 기제+경화제	133.9	135.1	139.9	139.9	139.9

¹⁾ 아크릴성 분산액 [솔루티아(Solutia) 제조]²⁾ 습윤제 (에어 프러덕츠 제조)

³⁾ 증점제 (보르헤스 제조)

⁴⁾ 습윤제 (보르헤스 제조)

⁵⁾ 슬립제 (보르헤스 제조)

⁶⁾ HALS (시바 스페셜티 케미칼스 제조)

⁷⁾ 경화제 (로디아 제조)

⁸⁾ 경화제 (로디아 제조)

시험 4.3: 수성 2p 조성물 중의 광 안정화제 조성물(Setalux 결합제)

표 4.3

	1	2	3	4	5
	LS 부재함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
세탈럭스(Setalux 6511)AQ-47 ¹⁾	60.2	60.2	60.2	60.2	60.2
타피겔 (Tafigel)PUR 60 ²⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
디하이드란 1293 ³⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
설피놀 104 BG ⁴⁾	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Byk 301 ⁵⁾	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Byk 348 ⁶⁾	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
탈이온수	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
세탈럭스 6511 AQ-47	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
탈이온수	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
티누민 292 ⁷⁾	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
티누빈 1130	-	1.2	-	-	-
실시에 A6의 생성물	-	-	6.0	-	-
실시에 A7의 생성물	-	-	-	6.0	-
실시에 A8의 생성물	-	-	-	-	6.0
기재 총 합량	100.6	101.8	106.6	106.6	106.6

로도코트 WT 2104 ⁸⁾	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
부틸아세테이트	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
부틸글리콜아세테이트	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
메톡시프로필아세테이트	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
자일렌	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
경화제 총 합량	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3

총 기재+경화제	133.9	135.1	139.9	139.9	139.9
----------	-------	-------	-------	-------	-------

¹⁾ 아크릴성 분산액 [아크조 노벨 레진스(Akzo Novel Resins) 제조]

²⁾ 증점제 [뮌치크(Munzig) 제조] ³⁾ 소포제 (코그니스 제조)

⁴⁾ 습윤제 (에어 프러덕츠 제조) ⁵⁾ 표면 장력제 (Byk 제조)

⁶⁾ 습윤제 (Byk 제조) ⁷⁾ HALS (시바 스페셜티 케미칼스 제조)

⁸⁾ 경화제 (로디아 제조)

표 4.1, 4.2 및 4.3의 모든 시험에서, 실시에 A6, A7 및 A8의 생성물은 비교 실시에와 동일한 방식으로 Tin 1130과 간단하게 혼합하여 페인트에 용이하고 균일하게 혼합할 수 있다. 반면, CG43-0365, CG43-0366 및 CG43-0367 제품에 사용되는 UVA인 화합물 102는 이들 조성물에 균일하게 혼합할 수 없다.

실온 및 40℃에서 저장한지 4주가 지난 후에, LS가 부재한 대조 시험군을 포함한 모든 시험 페인트는 비혼화성이 나타나지 않았다(즉, 점도가 감소하지 않거나, 최초 값의 20%를 초과하였다).

시험 4.4: 표 4.2의 조성물을 4주 동안 저장한 후에 조성물의 점도를 측정한 저장 안정성 시험

표 4.4

전단 속도 1000s⁻¹에서 측정한 점도

	1	2	3	4	5
	LS 부재함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
최초 점도[mPas]	189	212	163	161	161
실온에서 4주가 경과한 후의 점도[mPas]	179	210	147	145	148
40℃에서 4주가 경과한 후의 점도[mPas]	188	204	148	160	142

시험 4.5: 표 4.3의 조성물을 4주 동안 저장한 후에 조성물의 점도를 측정한 저장 안정성 시험

표 4.5

전단 속도 1000s^{-1} 에서 측정된 점도

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
최초 점도[mPas]	9.5	10.6	9.4	9.5	9.3
실온에서 4주가 경과한 후의 점도[mPas]	9.5	10.4	9.2	9.1	9.2
40℃에서 4주가 경과한 후의 점도[mPas]	9.4	10.2	9.3	9.1	9.1

페인트 조성물(경화제 부재함)은 저장 동안 점도가 현저하게 증가하지 않는다(표 4.4 및 4.5 참조). 이는 신규 제품이 2p 페인트 조성물에 저장 안정성을 부여하지 않는다는 것을 입증한다.

시험 4.6: 조성물 4.3에 따르는 페인트 필름의 외관

"이미지의 특징, 단파장 및 장파장"의 관점에서 경화된 투명 피복물의 일반적인 외관 특성은, 실시에 A6, A8 및 A8에 따르는 UVA 생성물의 존재하에 변하지 않는다.

표 4.6

DFT 약 40 내지 $45\mu\text{m}$

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
DOI	93.6	93.4	93.5	93.9	93.5
단파장 값	9.2	9.6	8.0	8.6	7.4
장파장 값	4.3	4.9	4.3	4.6	4.2

시험 4.7: 표 4.2의 조성물의 유브콘 내구성 시험

표 4.7a

DFT 약 40 내지 $45\mu\text{m}$, 유브콘 (UVCON) 노광하에서의 ΔE^* 값의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
유브콘 500시간	21.2	8.2	1.7	1.7	1.8
유브콘 1000시간	24.5	8.5	2.0	2.0	1.8
유브콘 1500시간	25.0	10.4	3.3	3.3	2.8

표 4.7b

DFT 약 40 내지 $45\mu\text{m}$, 유브콘 노광하에서의 60° 광택의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
최초	92	92	91	91	91
유브콘 500시간	91	92	89	90	90
유브콘 1000시간	92	92	91	92	91
유브콘 1500시간	81	91	89	91	88

표 4.7c

DFT 약 40 내지 45 μ m, CAM 180 노광하에서의 ΔE^* 값의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
CAM 180 500시간	2.2	0.2	0.4	0.3	0.4
CAM 180 1000시간	2.3	0.3	0.3	0.2	0.2
CAM 180 1500시간	2.9	0.5	0.2	0.1	0.2
CAM 180 2000시간	3.1	0.7	0.2	0.2	0.2

[0552]

표 4.7d

DFT 약 40 내지 45 μ m, CAM 180 노광하에서의 60° 광택의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
최초	92	92	90	92	89
CAM 180 500시간	92	92	91	92	91
CAM 180 1000시간	92	92	91	92	90
CAM 180 1500시간	90	92	90	91	89
CAM 180 2000시간	89	90	89	90	89

[0553]

[0554]

시험 4.8: 표 4.3의 조성물의 유브콘 내구성 시험

표 4.8a

DFT 약 40 내지 45 μ m, 유브콘 노광하에서의 ΔE^* 값의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
유브콘 500시간	22.0	9.5	3.2	2.8	2.7
유브콘 1000시간	27.8	9.9	4.7	5.0	5.1
유브콘 1500시간	31.6	11.3	5.3	5.1	5.0
유브콘 2000시간	28.8	16.3	6.6	6.9	9.0

[0555]

표 4.8b

DFT 약 40 내지 45 μ m, 유브콘 노광하에서의 60° 광택의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
최초	95	96	96	96	95
유브콘 500시간	85	96	96	96	94
유브콘 1000시간	83	92	91	92	91
유브콘 1500시간	75	94	94	94	94
유브콘 2000시간	72	96	88	91	94

[0556]

표 4.8c

DFT 약 40 내지 45 μ m, CAM 180 노광하에서의 ΔE^* 값의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
CAM 180 500시간	1.7	0.5	0.2	0.3	0.3
CAM 180 1000시간	2.4	0.9	0.1	0.1	0.3
CAM 180 1500시간	1.5	0.5	0.2	0.2	0.3
CAM 180 2000시간	1.8	1.0	0.3	0.4	0.6

표 4.8d

DFT 약 40 내지 45 μ m, CAM 180 노광하에서의 60° 광택의 변화.

	1	2	3	4	5
	LS 부재 함	Tin 1130	실시에 A6의 생성물	실시에 A7의 생성물	실시에 A8의 생성물
최초	95	96	96	96	94
CAM 180 500시간	96	96	96	96	92
CAM 180 1000시간	95	96	95	96	95
CAM 180 1500시간	88	96	95	96	95
CAM 180 2000시간	91	96	95	95	94

안정화되지 않은 샘플 및 티누빈1130(= Tin 1133)과 비교하면, 실시에 A6, A8 및 A8의 생성물을 사용하는 경우 가속화 노광하에서의 ΔE^* 값의 증가는 현저하게 감소한다. 또한, 페인트를 본 발명에 따르는 제품으로 안정화시키는 경우, 광택 보유력이 향상된다.

C. 잉크젯 적용예

실시에 C1

HP 970Cxi, 텍스마크 Z65, 캐논 BJC 8200 및 엡손 스타일러스 890 잉크젯 프린터를 사용하여, 팽윤성 및 나노다공성 잉크젯 포토 페이퍼 위에, 다음과 같은 조성물로 이루어진 젤라틴 피복물을 사이안, 마젠타 및 황색 스텝 이미지로 피복한다.

성분: 함량(/m²)

젤라틴 1200mg

습윤제 100mg

실시에 1의 생성물 300mg (활성)

최상단 피복물(top coat)을 건조시킨 후에, 오버코트(overcoat)된 인쇄물을 아틀라스(Atlas) C1-35 내후성 기기에서 조사시키고, 당해 인쇄물의 내광성을 대조군 피복물(UV 흡수제 함유되어 있지 않음)에 의해 보호된 인쇄물의 내광성과 비교 평가한다. 잉크 시스템 또는 프린트 매체와 무관하게, CGL 362 함유 오버코트는 대조군 피복물에 비해 인쇄물의 포토 페이드(photo fade)를 확실하게 보호한다.

D. 사진 실시에

실시에 D1: 젤라틴층 속으로의 혼입 및 UV 흡수제로서의 작용

다음과 같은 조성물로 이루어진 젤라틴 피복물을 통상적인 방법으로 폴리에스테르 기재에 피복한다. 실시에 A1의 중합체 분산액을 온화한 혼합하에 젤라틴 캐스팅 용액에 혼입시킨다(유화 단계는 불필요하다).

성분: 함량(/m²)

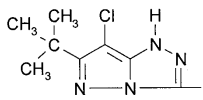
젤라틴 1200mg

- [0573] 경화제 40mg
습윤제 100mg
- [0574] 실시예 1의 생성물 320mg (활성)
- [0575] 경화제는 2-하이드록시-4,6-디클로로-1,3,5-트리아진의 칼륨염이다. 습윤제는 나트륨 4,8-디이소부틸니프탈렌-2-설포네이트이다.
- [0576] 젤라틴 피복물을 20℃에서 2일 동안 건조시킨다.
- [0577] 사진 기록 물질, 예를 들면, UV 필터 피막에 적합한 투명한 UV 흡수층을 수득한다.
- [0578] 당해 UV 흡수층의 UV 흡수 스펙트럼을, 퍼킨 엘머 람다 15(Perkin Elmer Lambda 15) 분광기를 사용하여 기록한다. 최대 흡수 파장($\lambda_{\text{최대}}$) 및 $\lambda_{\text{최대}}$ 에서의 광학 밀도($OD_{\text{최대}}$)는 다음과 같다.

[0579]

UV 흡수제	$\lambda_{\text{최대}}$	$OD_{\text{최대}}$
CGL 362	355nm	1.23

[0580] 실시예 D2:

- [0581] 폴리에틸렌 피복된 기재 물질을, 브롬화은 및 화학식 의 마젠타 발색제(M-9)를 포함하는 젤라틴 피복물로 피복한다. 젤라틴 피복물은 다음과 같은 성분을 포함한다(기재 물질 1m²당 함량임).

[0582]

성분	AgBr 피복물
젤라틴	5.15g
경화제	300mg
습윤제	85mg
브롬화은	260mg
마젠타 발색제	325mg
트리카레실 포스페이트	162mg

- [0583] 사용되는 경화제는 2,4-디클로로-6-하이드록시트리아진의 칼륨염이고, 사용되는 습윤제는 디이소부틸니프탈렌설폰산의 나트륨염이다.
- [0584] 밀도차가 스텝당 0.3 log E인 스텝 웨지(step wedge)를 생성된 샘플 위에 노광시키고, 이어서 제조업자의 지침에 따라 아그파-게바트(Agfa Gevaert)의 컬러 네거티브 페이퍼용 P94 가공방법으로 가공한다.
- [0585] 노광 및 가공 후에, 녹색부에서의 반사율 밀도를 웨지의 밀도 0.9 내지 1.1에서 측정한다.
- [0586] 실시예 1에서 기술한 바와 같은 투명 기재 물질 위에서, 실시예 A1의 생성물을 포함하는 젤라틴을 제조한다. UV 흡수제를 함유하지 않는 대조군 층을 동일한 방법으로 제조한다.
- [0587] 후속적으로, 아틀라스 노광 기기에서, 마젠타 스텝 웨지를 실시예 A1의 생성물 함유층 및 대조군 층 뒤에서 노광시키고(15kJ/cm²), 반사율 밀도를 다시 측정한다. CGL 362 층에 의해, 마젠타 염료 밀도 손실(- ΔD)이 대조군 층에 비해 상당히 감소한다.

[0588] 실시예 D3:

[0589] 다음의 층 구조를 갖는 사진 재료를 제조한다.

[0590]

최상단층
적색 민감성 층

제2 젤라틴 삽입층
녹색 민감성 층
제1 젤라틴 삽입층
청색 민감성 층
폴리에틸렌 기재

- [0591] 젤라틴층은 다음의 성분으로 이루어진다(기재 물질 1㎡당 함량임).
- [0592] 청색 민감성 층
- [0593] α-(3-벤질-4-에톡시히단토인-1-일)-α-피발로일-2-클로로-5-[α-(2,4-디-타밀페녹시)부탄아미도]아세트아닐리드 (400mg)
- [0594] α-(1-부틸페닐우라졸-4-일)-α-피발로일-5-(3-도데칸설포닐-2-메틸프로판아미도)-2-메톡시아세트아미드 (400mg)
- [0595] 디부틸 프탈레이트 (130mg)
- [0596] 디노닐 프탈레이트 (130mg)
- [0597] 젤라틴 (1200mg)
- [0598] 1,5-디옥사-3-에틸-3-[β-(3,5-디-타-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시메틸]-8,10-디페닐-9-티아[5.5]스피로로운데칸 (150mg)
- [0599] 비스(1-아크릴로일-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)2,2-비스(3,5-디-타-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트 (150mg)
- [0600] 3,5-디-타-부틸-4-하이드록시(2,4-디-타-아밀페닐)벤조에이트 (150mg)
- [0601] 폴리(N-타-부틸아크릴아미드) (50mg)
- [0602] 청색 민감성 은 클로로브로마이드 에멀전 (240mg)
- [0603] 제1 젤라틴 삽입층
- [0604] 젤라틴 (1000mg)
- [0605] 2,5-디-타-옥틸하이드로퀴논 (100mg)
- [0606] 헥실 5-[2,5-디하이드록시-4-(4-헥실옥시카보닐-1,1-디메틸부틸)페닐]-5-메틸헥사노에이트 (100mg)
- [0607] 디부틸 프탈레이트 (200mg)
- [0608] 디이소데실 프탈레이트 (200mg)
- [0609] 녹색 민감성 층
- [0610] 7-클로로-2-{2-[2-(2,4-디-타-아밀페녹시)옥탄아미도]-1-메틸에틸}-6-메틸-1H-피라졸로[1,5-b][1,2,4]트리아졸 (100mg)
- [0611] 6-타-부틸-7-클로로-3-(3-도데칸설포닐프로필)-1H-피라졸로[5,1-o][1,2,4]트리아졸 (100mg)
- [0612] 디부틸 프탈레이트 (100mg)
- [0613] 디크레실 포스페이트 (100mg)
- [0614] 트리옥틸 포스페이트 (100mg)
- [0615] 젤라틴 (1400mg)
- [0616] 3,3,3',3'-테트라메틸-5,5',6,6'-테트라프로폭시-1,1'-스피로비인단 (100mg)
- [0617] 4-(i-트리데실옥시페닐)티오모르폴린 1,1-디옥사이드 (100mg)
- [0618] 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-타-부틸페놀)(50mg)

[0619]	2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀)(10mg)	
[0620]	3,5-디클로로-4-(헥사데실옥시카보닐옥시)에틸벤조에이트 (20mg)	
[0621]	3,5-비스[3-(2,4-디-t-아밀페녹시)프로필카바모일] 나트륨 벤젠설페네이트 (20mg)	
[0622]	녹색 민감성 은 클로로브로마이드 에멀전 (150mg)	
[0623]	<u>제2 젤라틴 삽입층</u>	
[0624]	젤라틴 (1000mg)	
[0625]	5-클로로-2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)벤조-1,2,3-트리아졸 (200mg)	
[0626]	2-(3-도데실-2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조-1,2,3-트리아졸 (200mg)	
[0627]	트리노닐 포스페이트 (300mg)	
[0628]	2,5-디-t-옥틸하이드로퀴논 (50mg)	
[0629]	헥실 5-[2,5-디하이드록시-4-(4-헥실옥시카보닐-1,1-디메틸부틸)페닐]-5-메틸헥사노에이트 (50mg)	
[0630]	<u>적색 민감성 층</u>	
[0631]	2-[α-(2,4-디-t-아밀페녹시)부탄아미도]-4,6-디-클로로-5-에틸페놀 (150mg)	
[0632]	2,4-디클로로-3-에틸-6-헥사데칸아미도페놀 (150mg)	
[0633]	4-클로로-2-(1,2,3,4,5-펜타플루오로벤즈아미도)-5-[2-(2,4-디-t-아밀페녹시)-3-메틸-부탄아미도] (100mg)	페놀
[0634]	디옥틸 프탈레이트 (100mg)	
[0635]	디사이클로헥실 프탈레이트 (100mg)	
[0636]	젤라틴 (1200mg)	
[0637]	5-클로로-2-(3,5-디-t-부틸-2-하이드록시페닐)벤조-1,2,3-트리아졸 (100mg)	
[0638]	2-(3-도데실-2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조-1,2,3-트리아졸 (100mg)	
[0639]	3,5-디-t-부틸-4-하이드록시(2,4-디-t-아밀페닐)벤조에이트 (50mg)	
[0640]	폴리(N-t-부틸아크릴아미드) (300mg)	
[0641]	N,N-디에틸-2,4-디-t-아밀페녹시아세트아미드 (100mg)	
[0642]	2,5-디-t-옥틸하이드로퀴논 (50mg)	
[0643]	적색 민감성 은 클로로브로마이드 에멀전 (200mg)	
[0644]	UV 흡수제가 함유된 최상단층 및 UV 흡수제가 함유되지 않은 최상단층을 제조한다.	
[0645]	<u>UV 흡수제가 함유된 최상단층</u>	
[0646]	2,5-디-t-옥틸하이드로퀴논 (20mg)	
[0647]	헥실 5-[2,5-디하이드록시-4-(4-헥실옥시카보닐-1,1-디메틸부틸)페닐]-5-메틸헥사노에이트 (20mg)	
[0648]	젤라틴 (400mg)	
[0649]	트리노닐 포스페이트 (120mg)	
[0650]	UV 흡수제: 실시예 A1의 생성물 (385mg/활성)	
[0651]	<u>UV 흡수제가 함유되지 않은 최상단층</u>	
[0652]	젤라틴 (800mg)	
[0653]	사용되는 경화제는 2,4-디클로로-6-하이드록시트리아진 칼륨염 용액이고, 사용되는 습윤제는 디이소부틸니프탈	

렌셀폰산의 나트륨염이다.

- [0654] 밀도차가 스텝당 $0.3 \log E$ 인 스텝 웨지 3개를 각각의 샘플 위에 노광시킨다(각각 청색광, 녹색광 및 적색광으로 노광시킴). 이어서, 컬러 페이퍼용 코닥(Kodak)의 가공방법 RA-4를 수행한다.
- [0655] 노광 및 가공 후에, 사이안 스텝에 대한 적색부, 마젠타 스텝에 대한 녹색부 및 황색 스텝에 대한 청색부에서의 반사율 밀도를 웨지의 밀도 0.9 내지 1.1에서 측정한다. 이어서, 아틀라스 노광 기기에서 이들 웨지를 노광시키고($15\text{kJ}/\text{cm}^2$), 반사율 밀도를 다시 측정한다.
- [0656] 마젠타 웨지의 경우, 노광 전후의 반사율 밀도를 황색에 대한 청색부에서 측정한다.
- [0657] 실시예 A1의 생성물이 존재함으로써, 사이안, 마젠타 및 황색 이미지 염료의 염료 밀도 손실이 감소한다.