



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월09일
(11) 등록번호 10-1163804
(24) 등록일자 2012년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/78 (2006.01) C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7019015
(22) 출원일자(국제) 2005년03월05일
심사청구일자 2010년02월24일
(85) 번역문제출일자 2006년09월15일
(65) 공개번호 10-2006-0124760
(43) 공개일자 2006년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/002333
(87) 국제공개번호 WO 2005/092943
국제공개일자 2005년10월06일
(30) 우선권주장
10 2004 012 902.9 2004년03월17일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003048927 A
EP0825211 A

(73) 특허권자
바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 51368 레버쿠젠
(72) 발명자
데트렘블뤼르, 크리스토프
벨기에 비-4000 리게 루 하우테 42
웨이카드, 얀
독일 51519 오펜탈 베르그스트라췌 115아
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 신규한 방사선 경화 결합제의 제조

(57) 요약

본 발명은 화학선택 방사선의 작용 하에 에틸렌계 불포화 화합물과 임의로 이소시아네이트-반응성기의 중합과 함께 반응하는 기를 포함하는 신규한 결합제를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 코팅 물질 중에서의 상기 결합제의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

그레스차-프란츠, 도로타

독일 40699 에르크라트 아우프텐 생겐 43

피셔, 볼프강

독일 40668 미어부쉬 에센돈크 6

슈미츠, 죄르그

독일 51065 쾰른 바이너 프라츠 2

문드스토크, 홀게르

독일 42929 베르멜스키르첸 로르칭스트라쎄 11

특허청구의 범위

청구항 1

A) 우레트디온기를 함유하는 하나 이상의 NCO-작용성 화합물을 먼저
 B) 화학선택 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, 이소시아네이트-반응성기를 함유하는 하나 이상의 화합물과 반응시킨 후,
 C) B)가 아닌 하나 이상의 히드록실-함유 화합물 (이들 화합물 중 하나 이상은 2 이상의 OH 작용기를 가짐)과의 반응을
 D) 촉매로서 폐녹시드기를 함유하는 하나 이상의 화합물의 존재시에 수행하고,
 성분 C)의 화합물과의 반응이 알로파네이트기의 형성에 비례적으로 진행되는 것인,
 화학선택 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, NCO-반응성기를 함유할 수 있는 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, E) 보조물질 및 첨가제가 사용되는 것을 특징으로 하는, 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 우레트디온기를 함유하는 성분 A)의 화합물이 헥사메틸렌 디이소시아네이트에 기초한 것을 특징으로 하는, 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 B)로 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 및 (또는) 아크릴산과 글리시딜 메타크릴레이트의 반응 생성물이 사용되는 것을 특징으로 하는, 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 C)로 62 g/mol 초과 1000 g/mol 미만의 평균 분자량 M_n 을 갖는, 단량체 디올 및 트리올, 이들로부터 유도된 폴리에테르 및 폴리락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물이 사용되는 것을 특징으로 하는, 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 촉매로서 성분 D)로 테트라부틸암모늄 4-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸암모늄 2-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸암모늄 4-포르밀페녹시드, 테트라부틸암모늄 4-니트릴페녹시드, 테트라부틸포스포늄 4-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸포스포늄 2-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸포스포늄 4-포르밀페녹시드, 테트라부틸암모늄 살리실레이트 및(또는) 테트라부틸포스포늄 살리실레이트가 사용되는 것을 특징으로 하는, 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 공정 온도가 20 내지 100℃인 것을 특징으로 하는, 알로파네이트기를 함유하는 결합체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 따른 방법으로 얻을 수 있는, 화학선택 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, 알로파네이트기를 함유하는 결합체.

청구항 9

- a) 제8항에 따른 알로파네이트기를 함유하는 하나 이상의 결합제 및
e) 개시제
를 포함하는 코팅 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

- b) 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유할 수 있는, 자유 또는 블로킹된 이소시아네이트기를 함유하는 하나 이상의 폴리이소시아네이트기,
c) 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, NCO-반응성 기를 함유할 수 있는 a) 화합물과 다른 화합물,
d) 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기가 없는 활성 수소를 함유하는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 화합물, 및
f) 보조물질 및 첨가제
로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 11

제8항에 따른 알로파네이트기를 함유하는 결합제로부터 얻을 수 있는 코팅으로 코팅된 기재.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 화학선적 방사선 (actinic radiation)에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, 임의로 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기도 함유하는 혁신적인 결합제를 제조하는 방법, 및 코팅 조성물에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 화학선적 방사선, 예를 들어 UV 광, IR 방사선 또는 기타 전자빔에 의한 활성화된 이중 결합을 포함하는 코팅 시스템의 경화는 공지되어 있으며, 산업계에 확립되어 있다. 이는 코팅 기술 중에 가장 신속한 경화 방법 중 하나이다.
- [0003] 방사선 경화를 독립적으로 조절가능한 제2의 가교 단계와 조합하는 경우에, 특히 유리한 특성을 얻을 수 있다. 그러한 종류의 코팅 시스템을 이중-경화 시스템 (dual-cure system)이라고 지칭한다 (예를 들어, 문헌 [Macromol. Symp. 187, 531-542, 2002]).
- [0004] 현재의 코팅 시스템에 부과되어 있는, 점도를 조절하기 위하여 유기 용매를 가능한 적게 사용하거나 전혀 사용하지 않아야 한다는 환경적 조건 및 경제적 조건 때문에, 점도가 낮은 코팅 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위하여 알로파네이트 구조를 가진 폴리이소시아네이트가 오랫동안 알려져 있었으며, 특히 EP-A 0 682 012에 기재되어 있다.
- [0005] 산업에서는, 이러한 물질들을 1가 또는 다가 알코올과 과량의 지방족 및(또는) 지환족 디이소시아네이트와 반응시킴으로써 제조하였다 (GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 또는 EP-A 0 712 840 참조). 이후, 감압 하에서 증류에 의하여 반응하지 않은 디이소시아네이트를 제거한다. DE-A 198 60 041에 따르면, 특히 저-단량체 생성물의 제조와 관련된 난점이 발생하지만, 상기 과정은 활성화된 이중 결합을 가진 OH-작용성 화합물, 예를 들어 히드록시알킬 아크릴레이트로 수행할 수도 있다. 증류 단계는 잔류물 이소시아네이트 함량을 충분하게 낮추기 위하여 (잔류물 단량체의 0.5 중량% 미만) 135°C 이하의 온도에서 수행하였기 때문에, 정제 공정 중에도 열 개시 하에 이중 결합을 중합하면서 반응시키는 것이 가능하며, 더이상 이상적인 생성물이 얻어지지 않는다는 것을 의미한다.

- [0006] EP-A 0 825 211에는 활성화된 이중 결합을 가진 방사선 경화 유도체가 공지된 바 없지만, 옥사디아진트리온으로부터 알로파네이트 구조를 합성하는 방법에 대하여 기재하였다. 말레이이트- 및(또는) 푸마레이트-함유 폴리에스테르의 용도에 대해서만 언급하였으며, 방사선 경화의 가능성에 대해서는 기재한 바 없다.
- [0007] US-A 5 777 024는 활성화된 이중 결합을 가진 히드록실-작용성 단량체를 NCO-함유 알로파네이트-개질 이소시아누레이트와 반응시켜 저점도 방사선-경화 알로파네이트를 제조하는 방법에 대하여 기재하였다.
- [0008] 우레트디온 (uretdione)과 알코올과의 개환에 의한 알로파네이트 화합물의 형성은 분말 코팅 물질 중의 가교 기전으로 공지되어 있다 (문헌[Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28th, 405-419] 및 US-A 2003 0153 713 참조). 그럼에도 불구하고, 이러한 목적을 위하여 필요한 반응 온도는 활성화된 이중 결합을 가진 알로파네이트에 기초한 방사선-경화 단량체의 목적하는 제조에 있어서 지나치게 높다 (>120℃).
- [0009] 역사적으로, 우레트디온 환과 알코올의 알로파네이트로의 직접적인 반응은 처음에는 용매 기원의 (solventborne) 이소시아네이트가 없는 2K [2-성분] 폴리우레탄 코팅 물질에 대하여 연구되었다. 촉매 없이, 이 반응은 반응 속도가 낮기 때문에 기술적으로 중요하지 않았다 (F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem.(1989), 171, pp.21-38). 그러나, 적절한 촉매를 사용하여, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI)-기재 우레트디온 경화제와 폴리올 사이의 가교 반응은 60-80℃에서 시작된다고 알려져 있다 (K. B. Chandalia; R.A Englebach; S.L. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), pp.77-89). 이러한 촉매들의 구조는 현재까지 공지된 바 없다. 이러한 반응을 이용하여 제조된 시판 제품 또한 현재까지 개시된 바 없다.
- [0100] 요약하면, 100℃ 미만의 저온에서 알코올과 우레트디온의 개환 반응에 의한 저점도 방사선-경화 알로파네이트의 제조에 대하여 선행기술에서는 알려지지 않았다고 말할 수 있다.

발명의 상세한 설명

- [0011] 그러므로, 본 발명의 목적은 화학선적으로 경화성인 기 (actinically curable group), 바람직하게는 이소시아네이트-반응성 기를 함유하고, 이로써 이중-경화 적용을 위한 가교제로서 적절한 저점도 알로파네이트를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 이들의 알로파네이트 구성을 기초로 하여, 이러한 화합물들은 우레탄 구조만을 함유하는 상응하는 화합물보다 낮은 점도를 가질 것이다. 또한, 100℃ 미만의 온도는 그의 제조 및(또는) 후처리를 위하여 충분할 것이다.
- [0012] 촉매로서 페녹시드 염을 사용하여 우레트디온- 및 NCO-작용성 화합물과 화학선적으로 경화성인 이중 결합을 함유하는 알코올을 폴리히드록시 화합물과 반응시킴으로써, 화학선적으로 경화성이고 임의로는 NCO-반응성기를 함유할 수 있는 언급한 요건을 충족하는 결합제를 얻었다.
- [0013] 본 발명의 목적에 있어서, 용어 "방사선-경화성 기 (radiation-curing group)", "화학선적으로 경화성 기" 및 "화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기"는 동의어로 사용된다.
- [0014] 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기는 예를 들어 성분 B)의 화합물 중 비닐, 비닐 에테르, 프로페닐, 알릴, 말레이, 푸마릴, 말레이미드, 디시클로펜타디에닐, 아크릴아미드, 아크릴기 및 메타크릴기이고, 바람직하게는 이러한 종류의 활성화된 기, 예를 들어 비닐 에테르, 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트기, 더욱 바람직하게는 아크릴레이트기와 같은 이러한 종류의 활성화된 기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0015] NCO-반응성기는 OH-, SH- 및 NH-작용성 화합물, 특히 히드록실기, 1급 및(또는) 2급 아미노기 및(또는) 아스파르테이트기를 의미한다. 히드록실기가 바람직하다.
- [0016] 따라서, 본 발명은 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, 임의로는 NCO-반응성기를 함유하는 알로파네이트기를 함유하는 결합제를 제조하는 방법을 제공하는데,
- [0017] A) 우레트디온기를 함유하는 하나 이상의 NCO-작용성 화합물을 먼저
- [0018] B) 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, 이소시아네이트-반응성기를 함유하는 하나 이상의 화합물과 반응시킨 후,
- [0019] C) B)가 아닌 하나 이상의 히드록실-함유 화합물 (이들 화합물 중 하나 이상은 2 이상의 OH 작용기를 가짐)과

의 반응을

- [0020] D) 촉매로서 폐복시드기를 함유하는 하나 이상의 화합물과
- [0021] E) 임의로는 보조물질 및 첨가제의 존재시에 수행하고,
- [0022] 성분 C)의 화합물과의 반응은 알로파네이트기의 형성과 적어도 비례적으로 진행된다.
- [0023] 추가적으로, 본 발명의 방법에 의하여 얻을 수 있는 결합체가 본 발명에서 제공된다.
- [0024] 성분 A)에서는, 하나 이상의 우레트디온 및 하나의 NCO 기를 함유하는 모든 유기 화합물을 사용할 수 있다.
- [0025] 바람직하게는, A)에서 사용되는 화합물은 3 중량% 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%, 특히 25 중량% 내지 40 중량%의 우레트디온기 함량 ($C_2N_2O_2=84$ g/mol로 계산)을 가진다.
- [0026] 바람직하게는, 동시에 상기한 바와 같은 우레트디온기 함량을 갖는 A)에서 사용되는 화합물은 또한 3 중량% 내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 15 중량% 내지 25 중량%의 NCO기 함량 ($NCO기=42$ g/mol로 계산)을 가진다.
- [0027] 이러한 종류의 화합물들은 보통 그자체가 공지되어 있는 방법에 의하여 지방족, 지환족, 방향족 및(또는) 아르지방족 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 촉매적 이량체화에 의하여 제조된다 (문헌[J. Prakt. Chem. 1994, 336, page 196-198] 참조).
- [0028] 적절한 디이소시아네이트의 예는 1,4-디이소시아네이토부탄, 1,6-디이소시아네이토헥산, 트리메틸헥산 디이소시아네이트, 1,3- 및 1,4-비스이소시아네이토메틸시클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 4,4'-디이소시아네이토디시클로헥실메탄, 1,3- 및 1,4-자일릴렌 (xylylene) 디이소시아네이트 (XDI, 일본 타케다 (Takeda) 제 시판제품), 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트 및 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트 (MDI), 2,4- 및 2,6-톨루엔 디이소시아네이트 (TDI), 또는 그의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 목적에 있어서, 1,6-디이소시아네이토헥산, 이소포론 디이소시아네이트 및(또는) 그의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 이러한 문맥상 사용되는 촉매의 예는 트리알킬포스핀, 디메틸아미노피리딘, 트리스(디메틸아미노)포스핀을 포함한다.
- [0030] 이량체화 반응의 결과는 당업자에게 알려진 방식으로 사용된 촉매, 공정 조건 및 사용된 디이소시아네이트에 따라 좌우된다. 특히, 분자 당 평균 하나가 넘는 우레트디온기를 함유하는 생성물이 형성되는 것이 가능하고, 우레트디온기의 수는 분배될 수 있다. 사용된 촉매, 공정 조건 및 사용된 디이소시아네이트에 따라서, 우레트디온 이외에 다른 구조 단위 (예를 들어, 이소시아누레이트 및(또는) 이미노옥사디아진디온)를 함유하는 생성물 혼합물이 형성된다.
- [0031] 성분 A)의 특히 바람직한 화합물은 HDI의 촉매적 이량체화의 생성물을 포함하며, 0.5 중량% 미만의 자유 HDI 함량, 17-25중량%, 특히 21-24 중량%의 NCO 함량, 및 23°C에서 20 내지 500 mPas, 특히 50 내지 200 mPas의 점도를 가진다.
- [0032] 촉매적 이량체화에 의하여 얻을 수 있는 NCO-작용성 화합물은 바람직하게는 성분 A)에 직접적으로 사용되고; 다르게는 이소시아네이트기의 일부가 초기에 추가로 반응할 수도 있고, 그후 얻어진 생성물이 A)에 사용될 수 있다. 이러한 추가의 반응은 예를 들어 자유 NCO 기의 일부를 블로킹하는 것이나, 이소시아네이트 화학에서 알려져 있고, 특히 예를 들어 문헌[J. Prakt. Chem. 1994, 336, page 185]에 기재되어 있는 NCO 기와 NCO-반응성 화합물과 추가로 반응하여 이미노옥사디아진디온, 이소시아누레이트, 우레트디온, 우레탄, 알로파네이트, 비우레트, 우레아, 옥사디아진트리온, 옥사졸리딘온, 아실우레아 또는 카르보디이미드 구조를 형성하는 것일 수 있다. 선택된 비율에 따라서 다른 양의 NCO 기를 함유하는 분자량이 증가하는 우레트디온기를 함유하는 화합물을 얻을 수 있다.
- [0033] 적절한 블로킹화제는 예를 들어 알코올, 락탐, 옥심, 말로네이트, 알킬 아세토아세테이트, 트리아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예를 들어 부탄온 옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 아세톤 옥심, 3,5-디메틸피라졸, ϵ -카프로락탐, N-tert-부틸벤질아민, 시클로펜탄온 카르복시에틸 에스테르 또는 이러한 블로킹화제의 임의의 원하는 혼합물이다. NCO기의 블로킹 과정은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 문헌[Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172]에 예시적으로 기재되어 있다.
- [0034] 예를 들어, NCO 기는 친수화 작용을 가지며, 각각 또는 혼합물로 하나 이상의 이소시아네이트-작용성기를 함

유하는 화합물과 부분적으로 사용될 수 있다. 친수화 작용을 갖는 화합물은 특히 본 발명의 공정 생성물이 물 또는 물-함유 혼합물 중에 분산되거나 용해될 때 사용된다.

[0035] 친수화 작용을 갖는 화합물은 하나 이상의 이소시아네이트-반응성기를 함유하는 이온성, 잠재적으로 이온성 및 비이온성 친수화 화합물 모두를 의미한다. 이소시아네이트-반응성기로서, 이들 화합물은 바람직하게는 히드록시 및(또는) 아미노 작용기를 함유한다.

[0036] 성분 C)의 이온성 또는 잠재적 이온성 친수화 화합물로서, 하나 이상의 이소시아네이트-작용성기 및 하나 이상의 작용기 (예를 들어, $-COOY$, $-SO_3Y$, $-PO(OY)_2$ ($Y=H$, NH_4^+ , 금속 양이온), $-NR_2$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$ ($R=H$, 알킬, 아릴))를 함유하는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 잠재적으로 이온성 친수화 화합물은 수성 매질과 상호 작용시에 임의적으로 pH에 의존적인 분해 평형에 이르는 것을 의미하며, 이러한 방법으로 음성으로, 양성으로 또는 중성으로 하전된다.

[0037] 적절한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수화 화합물의 예는 모노- 및 디히드록시카르복실산, 모노- 및 디아미노카르복실산, 모노- 및 디히드록시술폰산, 모노- 및 디아미노술폰산 및 모노- 및 디히드록시포스폰산 또는 모노- 및 디아미노포스폰산 및 그의 염, 예를 들어 디메틸올 프로피온산, 디메틸올부티르산, 히드록시피발산, N-(2-아미노에틸)- β -알라닌, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산, 에틸렌디아민-프로필- 또는 부틸술폰산, 1,2- 또는 1,3-프로필렌디아민- β -에틸술폰산, 말산, 시트르산, 글리콜산, 락트산, 글리신, 알라닌, 타우린, 리신, 3,5-디아미노벤조산, IPDI와 아크릴산의 부가물 (EP-A 0 916 647; 실시예 1) 및 그의 알칼리금속 및(또는) 암모늄염; 소듐 바이술파이트와 부트-2-엔-1,4-디올의 부가물, 폴리에테르술포네이트, 예를 들어 DE-A 2 446 440 (page 5-9, formula I-III)에 기재된 2-부탄디올과 $NaHSO_3$ 의 프로폭시화 부가물 및 양이온성기로 전환될 수 있는 구조 단위, 예를 들어 N-메틸디에탄올아민 (친수성 합성 성분으로서)이다. 바람직한 이온성 또는 잠재적 이온성 친수화 화합물은 카르복실 또는 카르복실레이트 및(또는) 술포네이트기 및(또는) 암모늄기를 포함하는 것이다. 특히 바람직한 이온성 화합물은 이온성 또는 잠재적 이온성기로서 카르복실 및(또는) 술포네이트기를 함유하는 것, 예를 들어 N-(2-아미노에틸)- β -알라닌의 염, 2-(2-아미노에틸아미노)에탄술폰산의 염 또는 IPDI 및 아크릴산의 부가물의 염 (EP-A 0 916 647, 실시예 1) 및 디메틸올프로피온산의 염이다.

[0038] 친수성 비이온성 화합물로서, 폴리에테르 구조, 바람직하게는 이소시아네이트-반응성기로서 하나 이상의 히드록실 또는 아미노기를 함유하는 알킬렌 옥시드-기재 폴리에테르를 가지는 화합물을 사용할 수 있다.

[0039] 폴리에테르 구조를 갖는 이들 화합물은 예를 들어 분자당 평균 5 내지 70, 바람직하게는 7 내지 55의 에틸렌 옥시드 단위를 함유하는 30 몰% 이상의 에틸렌 옥시드를 갖는 단작용성 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르 알코올일 수 있으며, 예를 들어 적절한 출발 분자를 알콕시화하여 통상적인 방법으로 얻을 수 있다 (예를 들어, 문헌[Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4th edition, volume 19, Verlag Chemie, Weinheim pp.31-38]).

[0040] 적절한 출발 분자의 예는 포화 모노알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, 이성질체 펜탄올, 헥산올, 옥탄올 및 노난올, n-데칸올, n-도데칸올, n-테트라데칸올, n-헥사데칸올, n-옥타데칸올, 시클로헥산올, 이성질체 메틸 시클로헥산올 또는 히드록시메틸시클로헥산, 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄 또는 테트라히드로퍼퓨릴 알코올, 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 불포화 알코올, 예를 들어 알릴 알코올, 1,1-디메틸알릴 알코올 또는 올레일 알코올, 방향족 알코올, 예를 들어 페놀, 이성질체 크레솔 또는 메톡시페놀, 아르지방족 알코올, 예를 들어 벤질 알코올, 아니실 알코올 또는 신나밀 알코올, 2급 모노아민, 예를 들어 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디이소프로필아민, 디부틸아민, 비스(2-에틸헥실)아민, N-메틸- 및 N-에틸시클로헥실아민 또는 디시클로헥실 아민 및 또한 헤테로시클릭 2급 아민, 예를 들어 모르폴린, 피롤리딘, 피페리딘 또는 1H-피라졸이다. 바람직한 출발물질은 포화 모노알코올이다. 출발 분자로서 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0041] 알콕시화 반응에 적절한 알킬렌 옥시드는 특히 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드이고, 이들은 알콕시화 반응에서 서로 별개로 또는 혼합물 중에서 임의의 순서대로 사용될 수 있으며, 블록 폴리에테르 또는 코폴리에테르가 얻어진다.

[0042] 바람직하게는, 폴리에테르 구조를 갖는 화합물은 단순 폴리에틸렌 옥시드 폴리에테르 또는 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르이며, 이들 알킬렌 옥시드 단위의 30 몰% 이상, 바람직하게는 40 몰% 이상이 에틸렌 옥시드 단위로 이루어져 있다.

- [0043] 40 몰% 이상의 에틸렌 옥시드 단위 및 60 몰% 미만의 프로필렌 옥시드 단위를 함유하는 단일작용성 혼합 폴리알킬렌 옥시드 폴리에테르가 매우 특히 바람직하다.
- [0044] 특히, 이온성 기를 함유하는 친수화제를 사용하는 경우에, 촉매 D)의 작용에 대한 그의 효과를 조사하는 것이 필요하다. 이러한 이유로, 비이온성 친수화제가 바람직하다.
- [0045] 적절하고, 단독으로 또는 혼합물 중에서 사용될 수 있는 성분 B) 중의 화합물은 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어 PEA6/PEM6; 영국 라포르테 퍼포먼스 케미칼사 (Laporte Performance Chemicals Ltd.)), 폴리프로필렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어 PPA6, PPM5S; 영국 라포르테 퍼포먼스 케미칼사), 폴리알킬렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어 PEM63P, 영국 라포르테 퍼포먼스 케미칼사), 폴리-(ε-카프로락톤) 모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어 Tone M100(등록상표) 독일 슈발바흐 다우 (Dow)), 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 3-히드록시-2,2-디메틸프로필 (메트)아크릴레이트, 히드록시-작용성 모노-, 디- 또는 그 이상의 아크릴레이트, 예를 들어 글리세릴 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 또는 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트이며, 이들은 산업상 얻어지는 혼합물로서 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨과 같은 다가, 임의로는 알콕시화 알코올을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0046] 또한, B)의 성분으로서 이중결합을 함유하는 산과 임의로 이중결합을 함유하는 에폭시드 화합물의 반응으로부터 얻은 알코올, 예를 들어 (메트)아크릴산과 글리시딜(메트)아크릴레이트 또는 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 반응 생성물이 적절하다.
- [0047] 또한, 임의로 불포화산 무수물과 히드록시 화합물 및 임의로 아크릴레이트기를 함유하는 에폭시드 화합물의 반응으로부터 얻은 불포화 알코올을 사용하는 것이 가능하다. 예로써는, 이들은 말레산 무수물과 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트 및 글리시딜(메트)아크릴레이트의 반응 생성물이다.
- [0048] B)의 특히 바람직한 화합물은 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, Tone M100 (등록상표) (독일 슈발바흐 다우), 폴리에틸렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어, PEA6/PEM6; 영국 라포르테 퍼포먼스 케미칼사), 폴리프로필렌 옥시드 모노(메트)아크릴레이트 (예를 들어, PPA6, PPM5S; 영국 라포르테 퍼포먼스 케미칼사) 및 아크릴산과 글리시딜 메타크릴레이트의 반응 생성물이다.
- [0049] 성분 C)는 B) 이외의 하나 이상의 히드록실-함유 화합물을 포함하며, 상기 하나 이상의 화합물은 2 이상의 이러한 종류의 작용기를 가진다. 화합물은 단량체 및(또는) 중합체일 수 있다.
- [0050] 적절한 저분자량 모노올, 디올 또는 폴리올의 예는 단쇄 (즉, 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유함) 지방족, 아르지방족 또는 지환족 모노알코올, 디올 또는 폴리올이다. 모노 알코올의 예는 메탄올, 에탄올, 이성질체 프로판올, 부탄올, 펜탄올 및 디아세톤 알코올, 지방 알코올 또는 플루오르화 알코올 (예를 들어, 듀폰 (DuPont)의 상표명 조닐 (Zonyl) (등록상표)로 얻을 수 있음)이다. 디올의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 2-에틸-2-부틸프로판디올, 트리메틸펜탄디올, 위치 이성질체 디에틸옥탄디올, 1,3-부틸렌 글리콜, 시클로hex산디올 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-헥산디올, 1,2- 및 1,4-시클로hex산디올 수소화비스페놀 A (2,2-비스(4-히드록시시클로hex일)프로판), 2,2-디메틸-3-히드록시프로필 2,2-디메틸-3-히드록시프로피오네이트이다. 적절한 트리올의 예는 트리메틸올에탄, 트리메틸올-프로판 또는 글리세롤이다. 적절한 폴리올의 예는 디트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨이다. 알코올 1,4-부탄디올, 1,4-시클로hex산디메탄올, 1,6-헥산디올 및 트리메틸올프로판이 바람직하다.
- [0051] 고분자량 폴리올, 예를 들어 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 히드록시-작용성 (메트)아크릴레이트 (공)중합체, 히드록시-작용성 폴리우레탄 또는 상응하는 혼성화물이 또한 적절하다 (문헌[Rompp Lexikon Chemie, pp.465-466, 10th ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart] 참조).
- [0052] 히드록시-작용성 폴리에스테르의 제조에 있어서, 특히 하기 단량체 성분의 6종의 군이 사용될 수 있다:
- [0053] 1. (시클로)알칸디올, 예를 들어 (시클로)지방족 부착된 히드록실기를 가진 2가 알코올, 예를 들어 저분자량 디올로서 앞서 언급된 화합물, 및 200 내지 4000 g/mol, 바람직하게는 300 내지 2000 g/mol, 더욱 바람직하게는 450 내지 1200 g/mol의 분자량 M_n 을 가진 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리부틸렌 글리콜.

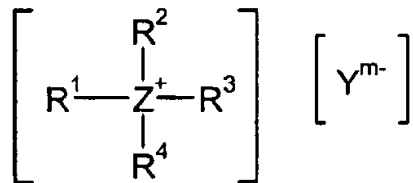
- [0054] 상기 디올과 ϵ -카프로락톤 또는 다른 락톤과의 반응 생성물이 디올로서 사용될 수도 있다.
- [0055] 2. 3 이상의 수산기 (hydricity)를 가지고, 92 내지 254 g/mol의 분자량을 가진 알코올, 예를 들어 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨 및 소르비톨, 이들 알코올로부터 출발하여 제조된 폴리 에테르, 예를 들어 1 몰의 트리메틸올프로판과 4몰의 에틸렌 옥시드와의 반응 생성물, 또는 ϵ -카프로락톤 또는 다른 락톤의 반응에 의하여 얻어진 알코올.
- [0056] 3. 모노알코올, 예를 들어 에탄올, 1- 및 2-프로판올, 1- 및 2-부탄올, 1-헥산올, 2-에틸헥산올, 시클로헥산 올 및 벤질 알코올.
- [0057] 4. 104 내지 600 g/mol의 분자량 M_n 을 가진 디카르복실산 및(또는) 그의 무수물, 예를 들어, 프탈산, 프탈산 무수물, 이소프탈산, 테트라히드로프탈산, 테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산, 헥사히드로프탈산 무수물, 시클로헥산디카르복실산, 말레산 무수물, 푸마르산, 말론산, 숙신산, 숙신산 무수물, 글루타르산, 아 디프산, 피멜산, 수베르산, 세바스산, 도데칸디온산, 수소화 이량체 지방산.
- [0058] 5. 비교적 고작용성 카르복실산 및(또는) 그의 무수물, 예를 들어 트리멜리트산 및 트리멜리트산 무수물.
- [0059] 6. 모노카르복실산, 예를 들어 벤조산, 시클로헥산카르복실산, 2-에틸헥사논산, 카프로산 (caproic acid), 카 프릴산 (caprylic acid), 카프르산 (capric acid), 라우르산, 천연 및 합성 지방산.
- [0060] 적절한 히드록실-함유 폴리에스테르는 군 1 또는 2로부터 얻은 하나 이상의 성분과 군 4 또는 5로부터의 하나 이상의 성분의 반응 생성물을 포함한다. 다르게는, 알코올과 락톤의 상기 반응 생성물을 사용하는 것도 가능 하다. 히드록실-함유 폴리에스테르는 500 내지 10000 g/mol, 바람직하게는 800 내지 3000 g/mol의 수평균 분 자량 M_n , 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%의 히드록실기를 가진다. 폴리에스테 르는 그 자체로 사용될 수 있거나, 또는 본 발명의 방법에 적절한 반응성 희석제 또는 용매 중에 용액으로 사 용될 수 있다.
- [0061] 기재된 폴리에스테르 폴리올 뿐만 아니라 덴드리머성 또는 고분자 화합물, 예를 들어 에톡시화 펜타에리트리 톨 및 디메틸올프로피온산으로부터 얻을 수 있는 것도 적절하다.
- [0062] 적절한 폴리카르보네이트 폴리올은 공지된 방법으로 예를 들어 폴리에스테르 폴리올과 관련된 상기 알코올과 유기 카르보네이트, 예를 들어 디페닐, 디메틸 또는 디에틸 카르보네이트와 반응시켜서 얻을 수 있다. 이들 은 통상적으로 500 내지 5000 g/mol, 바람직하게는 750 내지 2500 g/mol의 수평균분자량, 및 1.5 내지 3의 히 드록실 작용기를 가진다.
- [0063] 적절한 폴리에테르는 예를 들어 상기 저분자량 모노올, 디올 또는 폴리올로부터 출발하여 제조한 알킬렌 옥시 드 폴리에테르이다. 또한, 폴리에테르는 테트라히드로푸란을 중합하여 얻을 수 있다. 폴리에테르는 400 내 지 13000 g/mol, 바람직하게는 400 내지 2500 g/mol, 특히 500 내지 1200 g/mol의 수평균분자량 M_n , 및 1 중 량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%의 히드록실기 함량을 가진다.
- [0064] (메트)아크릴레이트 (공)중합체는 WO 03/000812, 제8 내지 제16면에 상세하게 기재되어 있으며, 적절한 제조 방법을 참고할 수 있으며, 하나 이상의 히드록실기를 함유하는 이들 (메트)아크릴레이트 (공)중합체를 이용하 는 발명이 적절하다. (메트)아크릴레이트 (공)중합체는 바람직하게는 500 내지 10000 g/mol, 특히 1000 내지 5000 g/mol의 수평균 분자량 M_n , 및 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 15 중량%의 히드록실 기 함량을 가진다.
- [0065] 성분 C)에는 1000 g/mol 미만의 평균분자량 M_n 을 갖는 단량체 디올 및 트리올, 이들로부터 유도된 폴리에테르 및 폴리락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 촉매 성분 D)의 화합물로서는, 본 발명에 따라서 사용되는 페녹시드 이외에, 원칙적으로 개별적으로 또는 서로 의 바람직한 혼합물 중에서 이소시아네이트기와 이소시아네이트-반응성기의 반응을 촉매한다고 당업자에게 그 자체가 알려져 있는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0067] 본원에서 언급할 수 있는 예는 3급 아민, 예를 들어 트리에틸아민, 피리딘, 메틸피리딘, 벤질디메틸아민, N,N-엔도에틸렌피페라진, N-메틸피페리딘, 펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N-디메틸아미노시클로헥산, N,N'-디 메틸피페라진, 1,4-디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 또는 금속 염, 예를 들어 철 (III) 클로라이드, 티 (II) 옥토에이트, 티 (II) 에틸카프로에이트, 티 (II) 팔미테이트, 디부틸틴 (IV) 디라우레이트, 디부틸틴

(IV) 디아세테이트 및 몰리브덴 글리콜레이트 또는 그러한 촉매들의 임의의 바람직한 혼합물을 포함한다.

[0068] 그러나, D)에는 오로지 촉매로서 페녹시드 및(또는) 페녹시드를 함유한 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0069] 페녹시드기를 함유하는 성분 D)의 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 (I)의 화합물에 해당한다.

화학식 I



[0070]

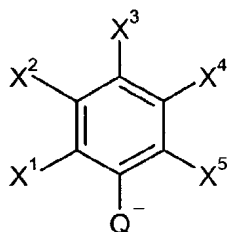
[0071] 상기 식에서

[0072] Z는 질소 또는 인이고,

[0073] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 수소이거나, 또는 동일하거나 상이하며 임의로는 불포화된, 치환기를 가지거나 헤테로원자를 함유하는 24개 이하의 탄소원자를 가진 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼이며,

[0074] Y는 하기 화학식 (II)의 페녹시드 라디칼이며,

화학식 II



[0075]

[0076] Q는 산소이고,

[0077] X^1 , X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노, 히드록실, 아마이드, 아민, 에테르, 에스테르, 티오에테르, 케톤, 알데히드 및 카르복실레이트기로 이루어진 군에서 선택된 치환기이고, 또한 임의로는 불포화된, 치환기를 가지거나 헤테로원자를 함유하는 24개 이하의 탄소원자를 가진 지방족, 지환족 또는 방향족 라디칼이며, 임의로는 시클릭 또는 폴리시클릭 계의 일부를 형성한다.

[0078] 페녹시드기를 함유하는 화학식 (I)의 화합물로서, 암모늄 페녹시드 및 포스포늄 페녹시드를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 테트라알킬암모늄 페녹시드 및 테트라알킬포스포늄 페녹시드를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0079] 특히 바람직한 페녹시드는 테트라부틸암모늄 4-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸암모늄 2-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸암모늄 4-포르밀페녹시드, 테트라부틸암모늄 4-니트릴페녹시드, 테트라부틸포스포늄 4-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸포스포늄 2-(메톡시카르보닐)페녹시드, 테트라부틸포스포늄 4-포르밀페녹시드, 테트라부틸암모늄 살리실레이트 및(또는) 테트라부틸포스포늄 살리실레이트이다.

[0080] 본 공정 중에 제자리에서 (in situ) 성분 D)의 상기 페녹시드를 형성하는 것도 가능하다. 상응하는 페놀 및 강염기, 예를 들어 테트라부틸암모늄 히드록시드 또는 테트라부틸포스포늄 히드록시드를 사용하여, 공정 중에 촉매적으로 활성인 페녹시드를 형성하는 것이 가능하다.

[0081] 이러한 점에서 성분 E)의 페놀성 안정화제는 염기와 반응하여 성분 D)의 목적을 위한 촉매로서 작용하는 페녹시드를 형성할 수 있다는 것을 지적할 수 있다. 이 경우, 그러한 페녹시드는 상응하는 페놀과 비교하여, 더 이상 안정화 효과를 가지지 않을 것이 확실하여야 한다. 또한, 강염기, 예를 들어 테트라부틸암모늄 히드록시드 또는 테트라부틸포스포늄 히드록시드는 다른 이로서아네이트 유도체의 형성, 특히 삼량체화를 촉매한다는 것을 기억해야 한다.

- [0082] 촉매 D)를 지지체에 당업자에게 공지된 방법으로 적용하고, 이를 외래의 촉매로서 사용할 수도 있다.
- [0083] 촉매 성분 D)의 화합물은 이롭게는 공정 중에 참여하는 성분 중 하나, 또는 그의 일부에 용해될 수 있다. 특히, 본 발명에 사용하기 위한 폐녹시드 염은 일반적으로 극성 히드록시 화합물에 잘 용해되어, 소량의 C) 중의 용액의 D)는 액상 형태의 농축 용액으로 계량될 수 있다.
- [0084] 본 발명의 방법 중에서, 촉매 성분 D)는 통상적으로 공정 생성물의 고형분에 기초하여 0.001-5.0 중량%, 바람직하게는 0.01-2.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.05-1.0 중량%로 사용된다.
- [0085] 성분 E) 중의 구성요소로서, 본 발명의 공정 중에 예를 들어 용매 또는 반응성 희석제를 사용할 수도 있다.
- [0086] 적절한 용매는 본 방법의 마지막까지 첨가하는 공정 생성물에 존재하는 작용성기에 대하여 비활성이다. 어떤 용매도 첨가하지 않는 것이 바람직하기는 하지만, 적절한 용매는 예를 들어 페인트 산업에서 사용되는 것들, 예를 들어 탄화수소, 케톤 및 에스테르, 예를 들어 톨루엔, 크실렌, 이소옥탄, 아세톤, 부탄온, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 테트라히드로푸란, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드이다.
- [0087] 반응성 희석제로서, UV 경화 과정에서 (공)중합되어 중합체 네트워크 내로 도입되는 화합물을 사용하는 것이 가능하다. 이들 화합물이 NCO-함유 화합물 A)와 이미 접촉하게 되는 경우, 이들은 NCO기에 대하여 비활성이어야 한다. A)와 B)의 반응 후에만 이를 첨가하는 경우, 이러한 한정은 적용되지 않는다. 반응성 희석제는 예를 들어, 문헌[P.K.T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, Vol.2, 1991, SITA Technology, London, pp.237-285]에 기재되어 있다. 이들은 아크릴산 또는 메타크릴산, 바람직하게는 아크릴산과 단일- 또는 다작용성 알코올과의 에스테르일 수 있다. 적절한 알코올의 예는 이성질체 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올 및 데칸올, 또한 지환족 알코올, 예를 들어 이소보르놀, 시클로헥산올 및 알킬화 시클로헥산올, 디시클로펜탄올, 아릴지방족 알코올, 예를 들어 페녹시에탄올 및 노닐페닐에탄올, 및 테트라히드로피루피알 알코올을 포함한다. 또한, 이들 알코올의 알콕시화 유도체를 사용할 수도 있다. 적절한 2가 알코올은 예를 들어 알코올, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 프로판-1,3-디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 이성질체 부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 헥산-1,6-디올, 2-에틸헥산디올 및 트리프로필렌 글리콜 또는 이들 알코올의 기타 알콕시화 유도체이다. 바람직한 2가 알코올은 헥산-1,6-디올, 디프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜이다. 적절한 3가 알코올은 글리세롤 또는 트리메틸올프로판 또는 그의 알콕시화 유도체이다. 4가 알코올은 펜타에리트리톨 또는 그의 알콕시화 유도체이다.
- [0088] 본 발명의 결합제는 미성숙 중합에 대하여 안정화되어야 한다. 그러므로, 성분 E)의 구성요소로서, 성분 A)-D)의 반응 이전 및(또는) 도중에, 바람직하게는 중합을 억제하는 페놀성 안정화제를 첨가한다. 이러한 목적으로, 페놀, 예를 들어 파라-메톡시페닐, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논 또는 2,6-디-tert-부틸-4-메틸-페놀이 사용된다. 또한, 안정화를 위한 N-옥실 화합물, 예를 들어 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥시드 (TEMPO) 또는 그의 유도체가 적절할 수 있다. 안정화제는 결합제 내로 화학적으로 도입될 수도 있고, 이러한 문맥상 상기 군의 화합물이 적절하며, 특히 이들이 추가의 자유 지방족 알코올기 또는 1급 또는 2급 아민기를 가지는 경우에, 우레탄 또는 우레아기를 통하여 성분 A)의 화합물에 화학적으로 부착할 수 있다. 이러한 목적을 위하여 2,2,6,6-테트라메틸-4-히드록시피페리딘 N-옥시드가 특히 적절하다. 페놀성 안정화제, 특히 파라-메톡시페놀 및(또는) 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀이 바람직하다.
- [0089] 한편, 다른 안정화제, HALS (HALS=방해된 아민 광 안정화제)의 군으로부터의 화합물은 바람직하게는 E)에 덜 사용되는데, 이는 이들이 그러한 효과적인 안정화를 가능하게 하지 않는 대신에 불포화된 기의 자유-라디칼 중합의 "크리핑 (creeping)"을 야기한다고 알려져 있기 때문이다.
- [0090] 미성숙 중합에 대하여 반응 혼합물, 특히 불포화기를 안정화시키기 위하여, 산소-함유 기체, 바람직하게는 공기를 반응 혼합물 내 및(또는) 그 위로 통과시킬 수 있다. 기체는 자유 이소시아네이트기의 존재시의 원치 않는 반응을 방지하기 위하여 매우 낮은 수분 함량을 가지는 것이 바람직하다.
- [0091] 일반적으로, 안정화제는 본 발명의 결합제의 제조시에 첨가되며, 마지막에는 장기간 안정성을 확보하기 위하여, 페놀성 안정화제로 안정화를 반복하고, 임의로는 반응 생성물을 공기로 포화시킨다.
- [0092] 본 발명의 방법에서, 안정화제 성분은 공정 생성물의 고형분을 기준으로 0.001-5.0 중량%, 바람직하게는 0.01-2.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.05-1.0 중량%의 양으로 사용된다.

- [0093] 본 발명의 방법은 처음에 NCO기가 완전히 전환될 때까지 A)와 B) 함께 수행하는 순서로 수행한다. 형성된 중간체는 임의로 저장되고(되거나) 전달될 수 있다. 그후, 우레트디온기와 성분 C)의 반응이 뒤따른다.
- [0094] A) 중의 NCO기와 B)의 NCO-반응성기의 비율은 1:1 내지 1:1.5, 바람직하게는 1:1 내지 1:1.2, 특히 1:1이다. A) 중의 우레트디온기 대 C) 중의 히드록실기의 비는 1:0.4 내지 1:6, 바람직하게는 1:0.9 내지 1:4, 특히 1:0.9 내지 1:2이다. 또한, A) 중의 NCO기와 우레트디온기의 합은 B) 중의 NCO 반응성기와 우레트디온-기-반응성기의 합보다 크다.
- [0095] 성분 A)-C)의 선택된 비율에 따라서, OH기와 같은 이소시아네이트-반응성기가 없거나, 그러한 기를 여전히 함유하는 공정 생성물이 얻어진다.
- [0096] 본 발명의 방법은 바람직하게는 20 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 40 내지 90℃의 온도에서 수행된다. 특히, 우레트디온기와 히드록실기의 반응은 60 내지 90℃에서 수행된다.
- [0097] 본 발명에 따라서 얻을 수 있는 결합체의 점도는 특히 사용된 성분 C)의 작용기, 분자량 및 화학적 성상, 또한 사용된 화학양론적 비율에 따라 좌우된다. 예를 들어, 바람직한 단량체 디올 또는 트리올, 또한 그로부터 유도된 폴리락톤 및(또는) 폴리에테르 (1000 g/mol 미만의 평균 분자량을 가짐)를 사용하는 경우에, 결과는 바람직하게는 23℃에서 100000 mPas 미만, 더욱 바람직하게는 75000 mPas 미만, 보다 바람직하게는 40000 mPas 미만의 점도를 갖는 결합체이다. 수평균 분자량은 바람직하게는 500 내지 5000, 특히 800 내지 2000 g/mol이다.
- [0098] 본 발명의 공정이 고정 혼합기 중에서 연속적으로 수행되는지, 또는 예를 들어 교반 반응기 중에서 배치형으로 수행되는지는 중요하지 않다.
- [0099] 바람직하게는, 본 발명의 공정은 교반 반응기 중에서 수행되고, 첫 공정 단계 중의 성분 A)와 B)의 첨가 순서 및 두번째 공정 단계 중의 A) 및 B)의 중간체와 C)의 첨가 순서는 자의적이다. E) 중에 존재하는 안정화제의 첨가는 바람직하게는 성분 B)가 열 로딩에 노출되기 전에 일어난다. 성분 E)의 다른 부분은 임의의 원하는 시점에 첨가할 수 있다. D)의 폐녹시드 화합물은 바람직하게는 중간체가 A) 및 B)로부터 제조된 후까지 첨가하지 않는다.
- [0100] 반응 과정은 반응 용기에 장착된 장치를 측정하고(하거나) 샘플의 분석에 기초하여 모니터링할 수 있다. 적절한 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 예를 들어, 점도 측정, 굴절율, OH 함량의 측정, 기체 크로마토그래피 (GC), 핵자기공명 분광법 (NMR), 적외선 분광법 (IR) 및 근적외선 분광법 (NIR)을 포함한다. 존재하는 자유 NCO기 (지방족 NCO기에 대한 밴드 대략 $\nu=2272\text{ cm}^{-1}$), 특히 우레트디온기 (헥사메틸렌 디이소시아네이트에 기초한 우레트디온에 대한 밴드 $\nu=1761\text{ cm}^{-1}$)에 대해서는 IR 검사, B) 및 C)로부터의 반응하지 않은 화합물에 대해서는 GC 분석을 하는 것이 바람직하다. 우레트디온기와 히드록실기의 반응을 완전하게 수행하지 않으면서, 대신에 어느 정도의 전환에 이르렀을 때에 종결하는 것이 가능하다. 추가의 (크리핑) 반응은 산성 제제, 예를 들어 당업자에게 이소시아네이트기를 안정화한다고 알려져 있는 것을 첨가하여 억제할 수 있다. 산 또는 산 유도체, 예를 들어 벤조일 클로라이드, 프탈로일 클로라이드, 포스포논산 (phosphinous acid), 포스포논산 (phosphonous acid) 및(또는) 포스포로우스산 (phosphorous acid), 포스핀산 (phosphinic acid), 포스폰산 (phosphonic acid) 및(또는) 포스포르산 (phosphoric acid) 및 상기 6종의 산 유형의 산성 에스테르, 황산 및 그의 산성 에스테르 및(또는) 술폰산이 적절하다.
- [0101] 본 발명의 결합체는 코팅 및 페인트 및 접착제, 프린팅 잉크, 주형용 수지 (cast resin), 치과용 화합물 (dental compound), 사이즈 (size), 포토레지스트, 광조형 시스템 (stereolithography system), 복합 물질 (composite material)을 위한 수지 및 밀폐제에 있어서 사용될 수 있다. 그러나, 접착 결합 또는 밀폐의 경우에, UV 방사선 경화의 경우에는 서로 결합되거나 밀폐될 2종의 기재 중 하나 이상이 UV 방사선에 투과성이고, 즉, 일반적으로 투명하여야 한다. 전자 빔의 경우에는, 전자에 대한 충분한 투과성이 보장되어야 한다. 페인트 및 코팅에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0102] 본 발명은 추가로
- [0103] a) 본 발명에 따라서 얻을 수 있는 하나 이상의 결합체,
- [0104] b) 임의로, 화학선적 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 임의로 함유하는 자유 또는 블로킹된 이소시아네이트기를 함유하는 하나 이상의 폴리이소시아네이트기,

- [0105] c) 임의로, 화학선택 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하고, 임의로는 NCO-반응성 기를 함유하는 a) 화합물과 다른 화합물,
- [0106] d) 임의로, 화학선택 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기가 없는 활성 수소를 함유하는 하나 이상의 이소시아네이트-반응성 화합물,
- [0107] e) 개시제,
- [0108] f) 임의로, 보조물질 및 첨가제
- [0109] 를 포함하는 코팅 조성물을 제공한다.
- [0110] 폴리이소시아네이트 b)는 방향족, 아르지방향족, 지방족 또는 시클로지방향족 디- 또는 폴리이소시아네이트이다. 그러한 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 혼합물도 사용될 수 있다. 적절한 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트의 예는 부틸렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 2,2,4- 및(또는) 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 또는 임의의 바람직한 이성질체 함량의 그들의 혼합물, 이소시아네이트메틸-1,8-옥탄 디이소시아네이트, 1,4-시클로헥실렌 디이소시아네이트, 이성질체 시클로헥산디메틸렌 디이소시아네이트, 1,4-페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 및(또는) 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 1,5-나프틸렌 디이소시아네이트, 2,4'- 또는 4,4'-디페닐에탄 디이소시아네이트, 트리페닐-메탄-4,4',4''-트리이소시아네이트, 또는 우레탄, 우레아, 카르보디이미드, 아실우레아, 이소시아누레이드, 알로파네이트, 비우레트, 옥사디아진트리온, 우레트디온, 이미노옥사디아진디온 구조 및 그의 혼합물과의 유도체이다. 적절한 방법에 의하여 과량의 디이소시아네이트가 없도록 한 올리고머화되고(되거나) 유도체화된 디이소시아네이트에 기초한 폴리이소시아네이트, 특히 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 이성질체 비스(4,4'-이소시아네이트시클로헥실)메탄 및 그의 혼합물의 그것이 바람직하다. HDI의 올리고머 이소시아누레이드 및 이미노옥사디아진디온 및 그의 혼합물 및 IPDI의 올리고머 이소시아누레이드가 특히 바람직하다.
- [0111] 임의로는 코팅 기술의 당업자에게 알려져 있는 화합물로 블로킹된 상기 이소시아네이트를 사용할 수도 있다. 언급된 블로킹화제의 예는 알코올, 락탐, 옥심, 말로네이트, 알킬 아세토아세테이트, 트리아졸, 페놀, 이미다졸, 피라졸 및 아민, 예를 들어 부탄온 옥심, 디이소프로필아민, 1,2,4-트리아졸, 디메틸-1,2,4-트리아졸, 이미다졸, 디에틸 말로네이트, 에틸 아세토아세테이트, 아세톤 옥심, 3,5-디메틸피라졸, ϵ -카프로락탐, N-tert-부틸-벤질아민, 시클로펜탄온 카르복시에틸 에스테르 또는 이들 블로킹화제의 임의의 바람직한 혼합물로 제조할 수 있다.
- [0112] 폴리이소시아네이트 b)는 임의로는 화학선택 방사선에 노출시에 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 하나 이상의 작용기를 함유할 수 있다. 이들 기는 자체가 공지되어 있는 방법에 의하여 포화 폴리이소시아네이트와 바람직한 범위를 포함하는 B)에서 특정한 불포화된 이소시아네이트-반응성 화합물을 반응시켜서 제조할 수 있다. 이러한 종류의 NCO-함유 우레탄 아크릴레이트는 바이엘 아게(독일 레버쿠젠, 로스키달(Roskydal) (등록상표) UA VP LS 2337, 로스키달 (등록상표) UA VP LS 2336, 또는 로스키달 (등록상표) XP 2510)로부터 시판된다.
- [0113] 성분 c)의 화합물로서는, 화학선택 방사선에 노출을 통하여 에틸렌계 불포화 화합물과 중합하면서 반응하는 기를 함유하는 폴리아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리실록산, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에테르와 같은 중합체를 사용할 수 있다. 그러한 기는 α , β -불포화 카르복실산 유도체, 예를 들어, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트, 말레에이트, 푸마레이트, 말레이미드, 아크릴아미드, 또한 비닐 에테르, 프로페닐 에테르, 알릴 에테르 및 디시클로펜타디에닐 단위를 함유하는 화합물이다. 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트가 바람직하다. 그 예는 방사선 경화 기술 분야에 공지되고, E)에 예시되어 있는 반응성 희석제 (문헌[Rompp Lexikon Chemie, p.491, 10th ed. 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart] 참조), 또는 방사선 경화 기술 분야에 공지되어 있는 결합제, 예를 들어 임의로 이소시아네이트-반응성기, 특히 히드록실기를 함유하는 폴리에테르 아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 멜라민 아크릴레이트, 실리콘 아크릴레이트, 폴리카르보네이트 아크릴레이트 및 아크릴화 폴리아크릴레이트를 포함한다.
- [0114] 적절한 화합물 d)는 예를 들어 C)에서 기재한 히드록실-작용성 단량체 또는 중합체 화합물, 또한 물이며, 이는 코팅 후에만, 대기 수분의 형태로 잔여 구성요소와 접촉한다. 또한, NH-작용성 화합물, 예를 들어 아민-말단 폴리에테르, 폴리아민 및 아스파르테이트를 사용할 수 있다.
- [0115] 자유-라디칼 중합을 위한 성분 e)의 개시제로서는, 열적으로 및(또는) 방사선에 의하여 활성화될 수 있는 개

시제를 사용하는 것이 가능하다. UV 또는 가시광에 의하여 활성화되는 광개시제는 이러한 문맥에서 바람직하다. 광개시제는 시판되는, 그 자체가 공지되어 있는 화합물이며, 단일분자 (유형 I) 및 이분자 (유형 II) 개시제 사이에는 차이가 있다. 적절한 (유형 I) 시스템은 방향족 케톤 화합물, 예를 들어 3급 아민과 조합한 벤조페논, 알킬벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 (마이클러 케톤 (Michler's ketone)), 안트론 및 할로겐화된 벤조페논 또는 언급한 유형들의 혼합물이다. (유형 II) 개시제, 예를 들어 벤조인 및 그의 유도체, 벤질 케탈, 아실포스핀 옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 예를 들어 비스아실포스핀 옥시드, 페닐글리옥실 에스테르, 캄포르퀴논, α-아미노알킬페논, α, α-디알콕시아세토페논 및 α-히드록시알킬페논이 또한 적절하다.

[0116] 필름-형성 결합제의 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%의 양으로 사용되는 개시제를 각각의 물질로, 또는 자주 유리한 상승적인 효과를 위하여 서로 조합하여 사용될 수 있다.

[0117] UV 조사 대신에 전자 빔이 사용되는 경우, 광개시제는 필요하지 않다. 당업자에게 공지되어 있는 전자 빔은 열 방사에 의하여 형성되고, 전압 차이 (potential difference)에 의하여 가속화된다. 그후, 고에너지 전자는 티타늄 호일을 통과하고, 경화되는 결합제로 인도된다. 전자 빔 경화의 일반적인 이론은 문헌["Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints", Vol. 1, P.K.T Oldring (Ed.), SITA Technology, London, England, pp.101-157, 1991]에 상세하게 기재되어 있다.

[0118] 활성화된 이중 결합의 열 경화에 있어서, 이는 열적으로 분해하는 자유-라디칼 개시제를 첨가하면 발생한다. 퍼옥시 화합물, 예를 들어 디알콕시 디카르보네이트, 예를 들어 비스(4-tert-부틸시클로헥실) 퍼옥시디카르보네이트, 디알킬 퍼옥시드, 예를 들어 디라우릴 퍼옥시드, 방향족 또는 지방족 산의 퍼에스테르, 예를 들어 tert-부틸 퍼벤조에이트 또는 tert-아밀 퍼옥시 2-에틸헥사노에이트, 무기 퍼옥시드, 예를 들어 암모늄 퍼옥소디술페이트, 포타슘 퍼옥소디술페이트, 유기 퍼옥시드, 예를 들어 2,2-비스(tert-부틸퍼옥시)부탄, 디쿠밀 퍼옥시드, tert-부틸 히드رو퍼옥시드 또는 기타 아조 화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스[N-(2-프로페닐)-2-메틸프로피온아미드], 1-[(시아노-1-메틸에틸)아조]-포름아미드, 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸-프로피온아미드), 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(1-히드록시부틸)]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[2-(1-히드록시부틸)]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}가 적절하다. 또한, 고도로 치환된 1,2-디페닐에탄(벤즈피나콜), 예를 들어 3,4-디메틸-3,4-디페닐헥산, 1,1,2,2-테트라페닐에탄-1,2-디올 또는 그의 다른 실릴화 유도체가 가능하다.

[0119] 또한, UV 광 및 열에 의하여 활성화되는 개시제의 조합을 사용하는 것이 가능하다.

[0120] 성분 f)의 보조물질 및 첨가제는 E)에 특정된 유형의 용매를 포함한다.

[0121] 또한, f)에 있어서, 경화된 코팅 필름의 내후성 (weather stability)를 증가시키기 위하여, UV 흡수제 및(또는) HALS 안정화제를 포함하는 것이 가능하다. 조합하여 사용하는 것이 바람직하다. 전자는 390 nm 미만의 흡수 범위를 가져야 하며, 예를 들어 트리페닐트리아진 유형 (예를 들어, 티누빈 (Tinuvin) 400 (등록상표) (독일 램페르타임 시바 스페셜리타텐케미 게엠베하(Ciba Spezialitaetenchemie GmbH)), 벤조트리아졸, 예를 들어 티누빈 (등록상표) 622 (독일 램페르타임 시바 스페셜리타텐케미 게엠베하), 또는 옥살릭 디아닐리드 (예를 들어, 산두보르 (Sanduvor) (등록상표) 3206 (스위스 무텐츠 클라리안트 (Clariant))를 들 수 있고, 수지 고체를 기준으로 0.5 중량%-3.5 중량%로 첨가한다. 적절한 HALS 안정화제는 시판된다 (티누빈 (등록상표) 292 또는 티누빈 (등록상표) 123 (독일 램페르타임 시바 스페셜리타텐케미 게엠베하) 또는 산두보르 (등록상표) 3258 (스위스 무텐츠 클라리안트)). 바람직한 양은 수지 고체를 기준으로 0.5 중량%-2.5 중량%이다.

[0122] f)에 있어서는 안료, 염료, 충전제, 평탄화 첨가제 (levelling additive) 및 액화제 (devolatilizing additive)를 포함할 수 있다.

[0123] 추가로, 필요한 경우, NCO/OH 반응을 가속화시키는 폴리우레탄 화학에 공지된 촉매가 f) 중에 존재하도록 할 수 있다. 주석염 또는 아연염 또는 유기주석 화합물, 주석 비누 및(또는) 아연 비누, 예를 들어 틴 옥토에이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 옥시드, 3급 아민, 예를 들어 디아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO), 예를 들어 비스무스 화합물, 지르코늄 화합물 또는 몰리브덴 화합물이 그 예이다.

[0124] 코팅할 물질에 본 발명의 코팅 조성물을 코팅 기술에, 통상적으로 알려져 있는 방법, 예를 들어 분무, 나이프 코팅, 롤링, 붓기 (pouring), 덩핑, 스핀 코팅, 빗질 (brushing) 또는 분출 (squirting)에 의하거나, 또는 프

린팅 기술, 예를 들어 스크린, 그라비아, 플렉소그래피 (flexographic) 또는 오프셋 (offset) 프린팅에 의하여, 또한 전달 방법에 의하여 적용할 수 있다.

- [0125] 적절한 기재는 예를 들어, 나무, 금속, 특히 와이어 에나멜링, 코일 코팅, 캔 코팅 또는 용기 코팅에 사용되는 금속, 또한 플라스틱, 예를 들어 필름 형태의 플라스틱, 특히 ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM 및 UP (DIN 7728T1에 따른 약자), 종이, 가죽, 직물, 펠트, 유리, 나무, 목재 (wood material), 코르크, 무기적으로 결합된 물질, 예를 들어 목재 보드 및 섬유 시멘트 슬랩 (fibre cement slab), 전자 조립체 또는 미네랄 물질이다. 또한, 다양한 상기 물질로 이루어진 물질을 코팅하거나, 이미 코팅된 물질, 예를 들어 자동차, 항공기 또는 배, 또한 그의 부분, 특히 자동차 몸체 또는 외장 부분을 코팅하는 것이 가능하다. 일시적으로 코팅하기 위하여 코팅 조성물을 적용한 후, 이들을 부분적으로 또는 전체적으로 경화하고, 임의로 이를 다시 탈착시켜 예를 들어 필름을 제조할 수 있다.
- [0126] 경화를 위하여, 존재하는 용매를 전체적으로 또는 부분적으로 플래싱 오프 (flashing off)에 의하여 제거하는 것이 가능하다.
- [0127] 연속적으로, 또는 동시에, 임의적으로 필요한 열 및 광화학적 경화 조작(들)을 연속적으로 또는 동시에 수행할 수 있다.
- [0128] 필요한 경우, 열 경화는 실온에서, 또는 승온에서, 예를 들어 40-160℃, 바람직하게는 60-130℃, 더욱 바람직하게는 80-110℃에서 수행할 수 있다.
- [0129] 광개시제가 e)에서 사용되는 경우에, 방사선 경화는 고에너지 방사선, 즉 UV 방사선 또는 일광 (daylight), 예를 들어 200 내지 700 nm 파장의 광, 또는 고에너지 전자의 포격 (bombardment) (전자빔, 150 내지 300 keV)에 노출시에 일어난다. 사용된 광 또는 UV 광의 방사선 공급원은 예를 들어 고압 또는 중간-압력 수은 증기 램프이며, 수은 증기가 다른 원소, 예를 들어 갈륨 또는 철로 도핑되어 개질될 수 있다. 레이저, 펄스 램프 (UV 섬광 (flashlight) 램프를 나타내는 것으로 알려져 있음), 할로겐 램프 또는 엑시머 방출기 (excimer emitter)가 또한 가능하다. 그의 디자인 중의 고유한 부분으로서, 또는 특정 필터 및(또는) 반사기를 사용하여, 방출기를 장착하여, UV 스펙트럼 중 일부가 방출되는 것을 방지한다. 직업적인 위생의 이유로, 예를 들어 UV-C에, 또는 UV-C 및 UV-B에 할당된 방사선을 여과할 수 있다. 방출기를 고정 방식으로 장착하여, 조사를 위한 물질을 기계적 장치를 이용하여 방사선 공급원을 통하여 이동시키거나, 방출기는 이동성일 수 있으며, 조사를 위한 장치는 경화 과정 중에 고정으로 유지할 수 있다. UV 경화의 경우에 가교시키는 것에 보통 충분한 방사선 용량은 80 내지 5000 mJ/cm²의 범위이다.
- [0130] 필요한 경우, 조사는 산소의 부재시에, 예를 들어 비활성 기체 대기 하에서 또는 산소가 감소된 대기하에서 수행할 수 있다. 적절한 비활성 기체는 바람직하게는 질소, 이산화탄소, 희가스 (noble gas) 또는 연소 기체이다. 추가적으로, 조사 (irradiation)는 방사선에 투명한 매질로 코팅을 커버하여 일어날 수 있다. 그러한 예는 예를 들어 중합체 필름, 유리 또는 물과 같은 액체이다.
- [0131] 방사선 용량 및 경화 조건에 따라서, 당업자에게 공지된 방식으로 사용되는 개시제의 유형과 농도를 변형시킬 수 있다.
- [0132] 고정 장치 중에 고압 수은 램프를 사용하여 경화를 수행하는 것이 특히 바람직하다. 그후, 광개시제를 코팅 고체를 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 내지 3.0 중량%를 사용한다. 이들 코팅의 경화에 있어서, 200 내지 600 nm의 파장에서 측정하여 200 내지 3000 mJ/cm²의 용량으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0133] 온도를 증가시키으로써 e) 중에 열적으로 활성화가능한 개시제를 사용하는 것이 가능하다. 열 에너지는 방사선, 열 전도 및(또는) 대류의 방법으로 코팅으로 도입할 수 있고, 통상적으로 코팅 기술 분야에 일반적인 오븐, 근적외선 램프 및(또는) 적외선 램프를 사용한다.
- [0134] 적용된 필름 두께 (경화 전)는 통상적으로 0.5 내지 5000μm, 바람직하게는 5 내지 1000μm이고, 더욱 바람직하게는 15 내지 200μm이다. 용매가 사용되는 경우에는, 이들은 적용 후에, 경화 전에 통상적인 방법으로 제거한다.

실시예

- [0135] 모든 백분율은 다르게 표시되는 않는 경우, 중량을 기준으로 한다.
- [0136] NCO 함량 (%)은 DIN EN ISO 11909를 기초로 하여 부틸아민과의 반응 후에, 0.1 mol/l 염산으로 역적정하여 결정한다.
- [0137] 점도 측정은 ISO/DIS 3219:1990에 따라서 콘-플레이트 점도계 (SM-KP) (비스코랩 (Viskolab) LC3/ISO, 독일 오스트필데를 파르 피시카로부터 구함)로 수행하였다.
- [0138] 적외선 분광법은 독일 우베르링겐 퍼킨 엘머 (Perkin Elmer)로부터의 모델 157 장치 상의 염화나트륨 플레이트 사이에 적용한 액체 필름 상에서 수행하였다.
- [0139] 잔류물 단량체의 양 및 휘발성 합성 성분의 양은 GC (내부 표준으로 테트라데칸, 오븐 온도 110℃, 주사기 온도 150℃, 캐리어 기체 헬륨, 기기: 6890 N, 독일 왈트브론 아질런트 6890N, 칼럼: 레스테크 (Restek) RT50, 30 mm, 32 mm 내부 직경, 필름 두께 0.25μm)에 의하여 분석하였다.
- [0140] 고체는 DIN 53216/1 드래프트 4/89, ISO 3251에 따라서 측정하였다.
- [0141] 실험을 수행할 때 23℃의 주위 온도를 RT로 지칭하였다.
- [0142] 테스모두르 (Desmodur) (등록상표) N 3400: 우레트디온 구조를 우세하게 함유하는 폴리이소시아네이트, 점도 185 mPas/23℃, NCO 함량 21.4 %, 독일 레버쿠젠의 바이엘 아게로부터의 시판품
- [0143] 테스모라피드 (Desmorapid) (등록상표) Z: 디부틸틴 디라우레이트 (DBTL), 독일 레버쿠젠의 바이엘 아게로부터의 시판품
- [0144] 다로쿠르 (Darocur) (등록상표) 1173: 광개시제, 독일 램페르타임 시바 스페샬리타텐케미 게엠베하의 시판품
- [0145] 테스모펜 (Desmophen) (등록상표) 850: 선형 히드록실-함유 폴리에스테르, 용매가 없음, 히드록실 함량 8.5 %, 등가의 중량 200 g/Eq, 점도 (메톡시프로필 아세테이트로 75% 고체 함량으로 희석) 23℃에서 850 mPa
- [0146] 실시예 1은 본 발명의 실시예 2-6에서 사용된 적절한 촉매적 활성 페녹시드의 제조를 기재하였다.
- [0147] 실시예 1: 테트라부틸암모늄 살리실레이트
- [0148] 환류 콘덴서, 가열가능한 오일 배쓰, 기계적 교반기 및 내부 온도계가 장착된 유리 플라스크를 실온에서 35.90g의 에틸 살리실레이트 및 282.13g의 물로 채우고, 이러한 성분들을 함께 격렬하게 교반하였다. 이어서, 139.98 g의 테트라부틸암모늄 히드록시드 (물 중에서 40% 강도)를 첨가하고, 반응 혼합물을 60℃로 가열하였다. 1시간 동안 60℃에서 교반하였다 (플라스크의 내용물은 투명해졌다). 그후, 반응 혼합물을 냉각하고, 물을 감압, 20 mbar 하에서 30-45℃에서 증류하였다. 잔류물을 200 ml의 톨루엔 중에서 60℃에서 취하였다. 이어서, 혼합물을 재증류하였다. 잔류물을 50 ml의 부틸 아세테이트로부터 재결정화하였다. 생성물을 여과해내고, 부틸 아세테이트로 세척하고, 80℃ 및 진공 건조 캐비닛 중에서 10 mbar에서 건조하였다. 93℃의 용점을 갖는 백색 고체를 얻었다.
- [0149] 실시예 2: 본 발명의 알로파네이트-함유 결합제
- [0150] 공기가 통과되는 (6 l/h) 환류 콘덴서, 교반기 및 적하 깔때기 (dropping funnel)가 장착된 3구 플라스크를 실온에서 47.02g의 테스모두르 (등록상표) N3400, 0.10 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 및 0.001 g의 테스모라피드 (Desmorapid) (등록상표) Z를 채우고, 그후 이러한 초기 내용물을 60℃로 가열하였다. 28.00 g의 2-히드록시에틸 아크릴레이트를 천천히 적가하였고, 이 과정에서 70℃의 최고 온도를 얻었다. 그후, NCO 함량이 0.1%미만이 될 때까지 반응 혼합물을 70℃에서 유지하였다. 이어서, 20.00 g의 부틸 아세테이트 및 4.42 g의 트리메틸올프로판올을 첨가하고, 반응 혼합물 중에 용해시켰다. 실시예 1에 따른 촉매 0.41 g을 첨가하였다. 반응 혼합물을 가열하고, 5.5 시간 후 우레트디온기에 대한 매우 약한 시그널 ($\nu=1768\text{ cm}^{-1}$ 의 IR 스펙트럼) 만이 관측될 때까지 80℃에서 유지하였다. 얻어진 생성물이 투명하였고, 8700 mPas/23℃의 점도, 81.8%의 고체 함량 및 0%의 NCO 함량을 가진다.
- [0151] 실시예 3-6은 실시예 2와 유사하게 수행하였다. 사용된 양 (g)은 하기 표에 나열하였다.

실시예	2	3	4	5	6
테스모두르(등록상표) N3400	47.02	45.93	43.89	41.78	20.12

2-히드록시에틸 아크릴레이트	28.00	27.35	26.14	24.88	11.45
부틸 아세테이트	20.00	20.00	20.00	20.00	20.92
트리메틸올프로판	4.42	6.16	-	-	-
에톡시화 트리메틸올프로판	-	-	9.42	12.79	-
테스모펜 (등록상표) 850	-	-	-	-	51.10

[0153]

실시예	2	3	4	5	6
실시예 1의 촉매	0.41	0.41	0.41	0.41	0.76
실시예 1의 촉매를 첨가한 후의 반응 시간	5.5h	2.0h	13.0h	4.0h	15.0h
고체 함량	81.8	81.1	81.3	80.6	81.9
23℃에서의 점도	8700	4180	5350	2250	2350

[0154]

*) 평균 4배 에톡시화된 트리메틸올프로판에서 출발하여 제조된 폴리에테르 (히드록실 수 550, 23℃에서의 동적 점도 505 mPa?s)

[0155]

비교예 1 및 2: 알로파네이트-함유 결합제를 제조하려는 시도

[0156]

우레트디온기 및 활성화된 이중 결합이 없는 중합체성 히드록실 화합물을 함유하는 경화제를 포함하는 분말 코팅 물질의 가교를 위한 US-A 2003 301 537 13에 기재된 촉매를 적절성에 대하여 조사하였다.

[0157]

비교예 C1: 실시예 2를 반복하였으나, 이경우 실시예 1의 촉매를 등몰양의 테트라부틸암모늄 히드록시드로 교환하였다.

[0158]

비교예 C2: 실시예 2를 반복하였으나, 이경우 실시예 1의 촉매를 등몰양의 테트라부틸암모늄 플루오라이드로 교환하였다.

[0159]

실시예	2	C1	C2
촉매의 첨가 후의 반응 시간	5.5h	2.5h	2.0h
시각적 측정	투명	심각하게 흐림	심각하게 흐림
고체 함량 [%]	81.8	81.7	82.2
23℃에서의 점도[mPa s]	8700	12000	16000

[0160]

비교는 비교예 C1 및 C2에 다른 생성물이 더 높은 점도를 가지며, 현저하게 흐림이 발생하기 때문에 코팅 조성물로 사용할 수 없다는 것을 나타내었다.