



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0137859  
(43) 공개일자 2017년12월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 153/00 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)  
C08F 4/12 (2006.01) C08F 4/16 (2006.01)  
C08F 4/26 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C09D 153/00 (2013.01)  
C08F 2/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7032923
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월13일  
심사청구일자 2017년11월14일
- (85) 번역문제출일자 2017년11월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/027232
- (87) 국제공개번호 WO 2016/168262  
국제공개일자 2016년10월20일
- (30) 우선권주장  
14/686,825 2015년04월15일 미국(US)

- (71) 출원인  
피피지 인더스트리즈 오하이오 인코포레이티드  
미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트  
143 스트리트
- (72) 발명자  
모라벡 스콧 제이  
미국 펜실베이니아주 16046 마르스 랫지 락 레인  
206  
보울스 스티븐 이  
미국 펜실베이니아주 15215 피츠버그 글렌개리 드라  
이브 607  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **캡슐화된 촉매 성분을 함유하는 경화성 막-형성 조성물**

**(57) 요약**

경화성 막-형성 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제; (b) (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및 (c) 연속 상에서 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가되는 촉매 성분을 포함한다. 상기 촉매 성분(c)은 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 촉매 화합물 및 담체는 함께 연속 상에서 교질입자를 형성한다. 담체는 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 (1) 친수성 단량체 및/또는 (2) 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 293/005* (2013.01)

*C08F 4/10* (2013.01)

*C08F 4/12* (2013.01)

*C08F 4/16* (2013.01)

*C08F 4/26* (2013.01)

*C09D 7/12* (2013.01)

(72) 발명자

**슈와츠밀러 데이비나 제이**

미국 펜실베이니아주 16249 루랄 밸리 파운 로드 150

**왕 웨이**

미국 펜실베이니아주 15101 알리슨 파크 팀버랜드 드  
라이브 4221

**펜 데이비드 알**

미국 펜실베이니아주 15101 알리슨 파크 코빙톤 플레  
이스 1096

**포웰 아담 비**

미국 펜실베이니아주 15090 웨스포드 새도우 글렌 코  
트 1000 아파트먼트 314

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제;  
 (b) 상기 (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및  
 (c) 연속 상에서 비-교차결합된 교질입자(micelle)의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된 촉매 성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물로서,

상기 촉매 성분이 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 상기 촉매 화합물 및 담체가 함께 연속 상에서 교질입자를 형성하고, 상기 담체가 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 (1) 친수성 단량체 및/또는 (2) 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함하는, 경화성 막-형성 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

소수성 블록이 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 친수성 블록이 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상이 수성 및/또는 극성 용매인, 경화성 막-형성 조성물.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

촉매 화합물이 다이부틸주석 디라우레이트, 칼슘 나프타네이트, 세슘 나프타네이트, 코발트 나프타네이트, 다이부틸 주석 디아세테이트, 다이부틸 주석 디옥토에이트, 다이부틸 주석 나프타네이트, 비스무트 에틸헥사노에이트, 지르코늄 카복실레이트 및 아연 아세틸아세토네이트 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

담체가 가역성 부가-분열 쇠 전달(RAFT) 또는 산화질소-매개 중합(NMP) 공정을 통해 제조된 블록 공중합체를 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

친수성 블록이 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 소수성 블록이 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상이 비수성 및/또는 비극성인 경화성 막-형성 조성물.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

촉매 화합물이 다이부틸주석 옥사이드, 트라이에틸아민, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, N-에틸모폴린 도데실벤젠 설펜산, 다이메틸에탄올아민 및 트라이하이드록시프로필 포스핀 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

소수성 단량체가 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에

틸렉실 (메트)아크릴레이트, 스테아틸 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트 및 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

친수성 단량체 또는 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체가 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 하이드록시 작용성 부가물, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 이소프로필 아크릴아미드, 메틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

촉매 화합물이 촉매 성분(c) 중 고체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 90 중량%의 양으로 촉매 성분(c)에 존재하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

조성물이 2-패키지 조성물이고, 촉매 성분(c)이 제 1 패키지에서 경화제(a)와 함께 존재하고/하거나 제 2 패키지에서 막-형성 화합물(b)과 함께 존재하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 11**

(a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제;

(b) 상기 (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및

(c) 연속 상에서 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된 촉매 성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물로서,

상기 촉매 성분이 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 상기 촉매 화합물 및 담체가 함께 연속 상에서 교질입자를 형성하고, 상기 담체가 원자 이동 라디칼 중합(ATRP) 공정을 통해 제조되고 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 (1) 친수성 단량체 및/또는 (2) 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함하는, 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

소수성 블록이 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 친수성 블록이 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상이 수성 및/또는 극성 용매인, 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

블록 공중합체가 마이크로겔에 공유적으로 교차결합되지 않는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

촉매 화합물이 트라이페닐 포스핀, 메틸 다이코코아민, 다이부틸주석 다이라우레이트, 칼슘 나프타네이트, 세슘 나프타네이트, 코발트 나프타네이트, 다이부틸 주석 다이아세테이트, 다이부틸 주석 다이옥토에이트, 다이부틸 주석 나프타네이트, 비스무트 에틸헥사노에이트, 지르코늄 카복실레이트 및 아연 아세틸아세토네이트 중 하나

이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 15**

제 11 항에 있어서,

친수성 블록이 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 소수성 블록이 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상이 비수성 및/또는 비극성인 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서,

촉매 화합물이 다이부틸주석 옥사이드, 트라이에틸아민, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, N-에틸모폴린 도데실벤젠 설펜산, 다이메틸에탄올아민 및 트라이하이드록시프로필 포스핀 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 17**

제 11 항에 있어서,

소수성 단량체가 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트 및 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 18**

제 11 항에 있어서,

친수성 단량체 또는 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체가 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 하이드록시 작용성 부가물, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 이소프로필 아크릴아미드, 메틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 19**

제 11 항에 있어서,

촉매 화합물이 촉매 성분(c) 중 고체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 90 중량%의 양으로 촉매 성분(c)에 존재하는 경화성 막-형성 조성물.

**청구항 20**

제 11 항에 있어서,

조성물이 2-패키지 조성물이고, 촉매 성분(c)이 제 1 패키지에서 경화제(a)와 함께 존재하고/하거나 제 2 패키지에서 막-형성 화합물(b)과 함께 존재하는 경화성 막-형성 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 막-형성 수지 및 교질입자(micelle) 형태의 제어-방출 촉매 성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 촉매작용은 촉매라 부르는 물질의 관여로 인한 화학 반응의 개시 또는 화학 반응 속도의 또는 변화이다. 반응을 빠르게 하는 촉매를 정촉매라 부른다. 반응을 느리게 하는 촉매를 역촉매 또는 억제제라 부른다. 반응물과는 달리, 촉매는 반응 자체에 의해 소모되지 않는다.

- [0003] 촉매는 반응 생성물에 대한적인 반응 경로를 제공함으로써 작용한다. 반응 속도는 이 대한적인 경로가 촉매에 의해 매개되지 않는 반응 경로보다 낮은 활성화 에너지를 가질 때 증가한다. 또한 촉매는 달리 차단되거나 운동 장벽에 의해 느려질 수 있는 반응이 가능하게 할 수 있다. 촉매는 반응 속도 또는 선택성을 증가시킬 수 있거나, 달리 가능할 수 있는 것보다 낮은 온도에서 반응이 진행되게 할 수 있다. 상기와 같이, 촉매는 산업 공정에서 매우 가치있는 도구일 수 있다. 촉매를 사용하는데 문제점이 있을 수 있다. 예를 들어, 주석 화합물은 이소시아네이트/하이드록시 반응을 위한 촉매처럼 산업용 제품, 예컨대 코팅제로서 광범위하게 사용된다. 불행하게도, 종종 허용할 수 있는 빠른 경화 속도 및 최종 제품 특성을 제공하는데 요구되는 촉매 수준은 전형적으로 성분이 혼합된 후 짧은 적용 시간 창을 초래한다.
- [0004] 혼합된 성분을 분사하기 위해 충분히 낮은 점도로 유지하도록 시간 방식으로 작동할 필요가 있다. 코팅이 기관에 도포될 준비가 되고 여전히 충분히 낮은 점도로 적용되는 동안의 시간을 보통 "가용 시간"(pot life)이라 칭한다.
- [0005] 전형적으로, 가용 시간은 도포된 코팅의 경화 속도와 균형을 이루어야 한다. 예를 들어, 촉매를 사용하는 다중-성분 코팅 시스템에서, 가용 시간 및 경화 속도는 주로 존재하는 촉매의 양으로 제어된다. 따라서, 빠른 경화 속도가 요구되는 경우 더 많은 촉매가 사용될 수 있지만 또한 짧은 가용 시간을 야기할 것이다. 반대로, 긴 가용 시간이 필요한 경우, 촉매가 덜 사용될 수 있지만 경화 속도는 또한 지연될 수 있다.
- [0006] 또한, 건조하는 동안, 먼지 제거를 최소화하고 가치있는 상점 공간이 자동차와 같은 코팅된 기관으로 가득하지 않도록 도포된 코팅 조성물을 빠르게 건조하고 경화하는 것이 중요하다. 코팅이 기관에 도포된 시간과 코팅된 기관에 떨어지는 먼지가 코팅된 기관에 부착되지 않게 충분하게 건조되고 경화되는 시간 사이의 길이를 "무진 시간"(dust-free time)이라 칭하고 경화 속도의 지표이다. 조성물의 건조 및 경화를 빠르게 하는 한 가지 방법은 추가 촉매를 첨가하는 것이지만, 반응 속도가 증가함에 따라 촉매 수준이 높을수록 조성물의 점도가 더욱 빠르게 증가하기 때문에 분무할 수 있는 시간을 줄인다.
- [0007] 조성물의 가용 시간을 늘리거나 가용 시간에 불리하게 영향을 미치지 않고 도포 후 반응 속도를 촉진함으로써 종래 기술의 이러한 문제점을 해결하는 촉매를 사용하여 화학 반응을 촉매화합이 바람직할 수 있다.

**발명의 내용**

- [0008] 본 발명에 따라,
- [0009] (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제;
- [0010] (b) (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및
- [0011] (c) 연속 상에서 비-교차결합된 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된 촉매 성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물이 제공되고,
- [0012] 을 포함하는 경화성 막-형성 조성물이 제공되고,
- [0013] 이때 상기 촉매 성분은 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 촉매 화합물 및 담체는 함께 연속 상에서 교질입자를 형성하고, 담체는 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 (1) 친수성 단량체 및/또는 (2) 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함한다.
- [0014] 또한,
- [0015] (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제;
- [0016] (b) (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및
- [0017] (c) 연속 상에서 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된 촉매 성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물이 제공되고,
- [0019] 이때 상기 촉매 성분은 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 촉매 화합물 및 담체는 함께 연속 상에서 교질입자를 형성하고, 담체는 원자 이동 라디칼 중합(ATRP) 공정을 통해 제조되고 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 친수성 단량체 및/또는 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0020] 작동 실시예에서, 또는 달리 나타낸 경우를 제외하고, 명세서 및 청구범위에서 사용된 성분, 반응 조건 등의 양을 나타내는 모든 숫자는 모든 경우에 용어 "약"으로 수식되고 상기 용어가 명확하게 나타나지 않을지라도 이해되어야 한다. 따라서, 달리 나타내지 않는 한, 하기 명세서 및 첨부된 청구범위에 제시된 수치 매개변수는 본 발명에 의해 얻으려 하는 목적인 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 적어도, 청구범위의 균등론의 적용을 제한하려는 시도는 아니고, 각각의 수치 매개변수는 적어도 보고된 유효 숫자와 반올림 기법을 적용하여 해석되어야 한다.
- [0021] 본 발명의 넓은 범주를 설명하는 수치 범위 및 매개변수가 근사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 제시된 수치값은 가능한 한 정확하게 기록된다. 그러나, 임의의 수치값은 본질적으로 이들의 각각의 시험 측정에서 발견된 표준 편차로 인해 반드시 발생하는 특정 오류를 함유한다.
- [0022] 본원에 인용된 임의의 수치 범위는 이에 포함된 모든 하위 범위를 포함하는 것으로 의도된다. 예를 들어, "1 내지 10"의 범위는 인용된 최소값 1과 인용된 최대값 10을 포함하고 이들 사이의 모든 하위 범위, 즉 1 이상의 최소값 및 10 이하의 최대값을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0023] 복수형은 단수형을 포함하고 단수형은 복수형을 포함한다. 예를 들어 단수형은 명시적으로 및 명백하게 하나의 지시대상으로 제한되지 않는 한, 복수 지시 대상을 포함한다. 예를 들어, 본 발명이 1개의 폴리이소시아네이트에 관해 기재되는 경우, 상기 화합물의 혼합물을 포함하여 복수 개가 사용될 수 있다.
- [0024] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 프리폴리머, 올리고머, 및 단독중합체 및 공중합체 둘 다를 지칭하는 것을 의미하고, 접두사 "폴리"는 2개 이상을 의미한다.
- [0025] 조성물에 대한 용어 "막-형성" 및 "코팅"은 상호교환적으로 사용된다.
- [0026] 본 발명의 경화성 막-형성 조성물은 용매계 또는 수계일 수 있다. 경화성 조성물은 전형적으로 반응 혼합물 및 촉매 성분을 포함한다. 반응 혼합물은 (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제 또는 가교제, 및 (b) (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물을 포함한다.
- [0027] 막-형성 반응 혼합물(즉, 경화제 및 막-형성 화합물) 및 담체와 혼합된 촉매를 포함하는, 본 발명의 코팅 조성물의 독특한 특징은 촉매의 일부 또는 전부가 원할 때까지 반응물로부터 단리될 수 있기 때문에 사용하기 전에 1-패키지 조성물로서 제공되고 저장되도록 할 수 있다. 1-패키지 조성물은 모든 코팅 성분이 제조 후, 저장 동안 등 동일한 용기에서 유지되는 조성물을 칭하는 것으로 이해될 것이다. 전형적인 1-패키지 코팅은 기판에 도포되고 예컨대 가열, 강제 공기, 방사선 경화 등에 의해 임의의 통상적인 방식으로 경화될 수 있다. 주위 경화 코팅과 같은 일부 코팅의 경우, 1-패키지로서 이들의 저장을 실용화할 수 없지만, 오히려 다중-패키지 코팅처럼 저장되어 사용 전에 경화로부터 성분을 보호하여야 한다. 용어 "다중-패키지 코팅"은 다양한 성분이 도포 직전까지 별도로 유지되는 코팅을 의미한다. 본 코팅은 또한 2-패키지 코팅과 같은 다중-패키지 코팅일 수 있다.
- [0028] 따라서, 성분(a) 및 (b)는 1-패키지(1K) 또는 2-패키지(2K) 시스템과 같이 다중-패키지로서 제공될 수 있다. 반응 혼합물의 성분은 종종 별도 패키지로 제공되고 반응 직전에 함께 혼합된다. 반응 혼합물이 다중-패키지 시스템인 경우, 촉매 성분(c)은 별도 성분(a) 및 (b) 중 하나 또는 둘 다 및/또는 추가의 별도 성분 패키지로 존재할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 경화성 막-형성 조성물에 사용하기 위한 적합한 경화제(a)는 아미노플라스트, 블록된 이소시아네이트를 비롯한 폴리이소시아네이트, 폴리에폭사이드, 베타-하이드록시알킬아미드, 이산, 유기금속 산-작용성 물질, 폴리아민, 폴리아미드, 폴리설파이드, 폴리티올, 폴리엔, 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리올, 폴리실란 및 이들의 임의의 혼합물을 포함하고, 임의의 이들 물질에 대해 당해 분야에 공지된 것을 포함한다.
- [0030] 유용한 아미노플라스트는 포름알데하이드와 아민 또는 아미드의 축합 반응으로부터 수득될 수 있다. 아민 또는 아미드의 비제한적인 예는 멜라민, 우레아 및 벤조구안아민을 포함한다.
- [0031] 알코올 및 포름알데하이드와 멜라민, 우레아 또는 벤조구안아민의 반응으로부터 수득된 축합 생성물이 가장 흔할지라도, 다른 아민 또는 아미드와의 축합물이 사용될 수 있다. 포름알데하이드는 가장 흔하게 사용된 알데하이드지만 다른 알데하이드, 예컨대 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 및 벤즈알데하이드도 사용될 수 있다.
- [0032] 아미노플라스트는 이미노 및 메틸올 기를 함유할 수 있다. 특정한 예에서, 메틸올 기의 적어도 일부는 알코올과 에터화하여 경화 반응을 바꿀 수 있다. 메탄올, 에탄올, n-부틸 알코올, 이소부탄올, 및 헥산올과 같은 임

의 일가 알코올은 이 목적을 위해 사용될 수 있다. 적합한 아미노플라스트 수지의 비제한적인 예는 사이텍 인더스트리즈 인코포레이티드(Cytec Industries, Inc)에서 상표명 사이멜(CYMEL, 등록상표)로 시판중이고 솔루티아 인코포레이티드(Solutia, Inc)에서 상표명 레시메네(RESIMENE, 등록상표)로 시판중이다.

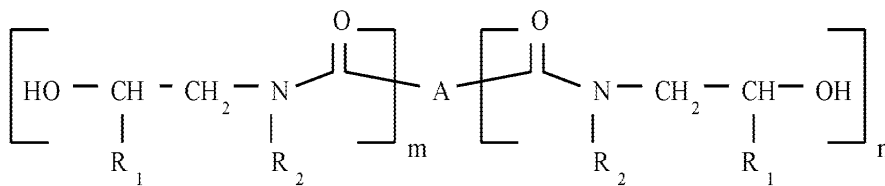
[0033] 사용하기에 적합한 다른 가교제는 폴리이소시아네이트 가교제를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "폴리이소시아네이트"는 블록된 (또는 캡핑된) 폴리이소시아네이트뿐만 아니라 비블록된 폴리이소시아네이트를 포함하는 것으로 의도된다. 폴리이소시아네이트는 지방족, 방향족, 또는 이의 혼합물일 수 있다. 고급 폴리이소시아네이트, 예컨대 다이이소시아네이트의 이소시아누레이드가 종종 사용될지라도, 다이이소시아네이트도 사용될 수 있다. 이소시아네이트 프리폴리머, 예를 들어 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응 생성물도 사용될 수 있다. 폴리이소시아네이트 가교제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0034] 폴리이소시아네이트는 다양한 이소시아네이트-함유 물질로부터 제조될 수 있다. 적합한 폴리이소시아네이트의 예는 하기 다이이소시아네이트로부터 제조된 삼량체를 포함한다: 톨루엔 다이이소시아네이트, 4,4'-메틸렌-비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 이소포론 다이이소시아네이트, 2,2,4- 및 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트의 이성질체 혼합물, 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 테트라메틸 자일렌 다이이소시아네이트 및 4,4'-다이페닐메틸렌 다이이소시아네이트. 또한, 다양한 폴리올의 블록된 폴리이소시아네이트 프리폴리머, 예컨대 폴리에스터 폴리온도 사용될 수 있다.

[0035] 이소시아네이트 기는 목적인 만큼 캡핑되거나 비캡핑될 수 있다. 폴리이소시아네이트가 블록되거나 캡핑된 경우, 당업자에게 공지된 임의의 적합한 지방족, 지환족, 또는 방향족 알킬 일가알코올 또는 폐놀계 화합물은 폴리이소시아네이트를 위한 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 블로킹제의 예는 고온에서 비블록될 수 있는 그러한 물질, 예컨대 메탄올, 에탄올, 및 n-부탄올을 비롯한 저급 지방족 알코올; 지환족 알코올, 예컨대 사이클로헥산올; 방향족-알킬 알코올, 예컨대 페닐 카르비놀 및 메틸페닐 카르비놀; 및 폐놀계 화합물, 예컨대 페놀 자체, 및 치환기가 코팅 작동에 영향을 미치지 않는 치환된 페놀, 예컨대 크레솔 및 니트로페놀을 포함한다. 글리콜 에터도 캡핑제로서 사용될 수 있다. 적합한 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 부틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에터, 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 포함한다. 다른 적합한 캡핑제는 옥심, 예컨대 메틸 에틸 케톡심, 아세톤 옥심 및 사이클로헥산온 옥심, 락탐, 예컨대 ε-카프로락탐, 피라졸, 예컨대 다이메틸 피라졸, 및 아민, 예컨대 다이부틸 아민을 포함한다.

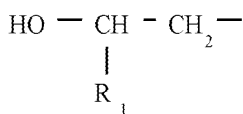
[0036] 폴리에폭사이드는 카복실산 기 및/또는 아민 기를 갖는 중합체에 적합한 경화제이다. 적합한 폴리에폭사이드의 예는 저분자량 폴리에폭사이드, 예컨대 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 3,4-에폭시사이클로헥산카복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-메틸) 아디페이트를 포함한다. 다가 폐놀 및 후술된 알코올의 폴리글리시딜 에터를 비롯한 고 분자량 폴리에폭사이드도 가교제로서 적합하다.

[0037] 베타-하이드록시알킬아미드는 카복실산 기를 갖는 중합체에 적합한 경화제이다. 베타-하이드록시알킬아미드는 하기와 같은 구조식으로 도시될 수 있다:



[0038] [상기 식에서,

[0039] R<sub>1</sub>은 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬이고; R<sub>2</sub>는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 알킬이다]; 또는



[0041] [상기 식에서,

[0042] R<sub>1</sub>은 전술된 바와 같고; A는 결합 또는 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 치환된 탄화수소 라디칼을 비롯한 포화, 불포화, 또는 방향족 탄화수소로부터 유래된 다가 유기 라디칼이고; m은 1 또는 2이고; n은 0 또는

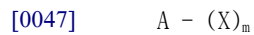


2이고; m + n은 2 이상, 보통 2 내지 4 이하이다. 가장 종종, A는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 2가 알킬렌 라디칼이다.

[0044] 이산, 특히 폴리카복실산은 에폭시 작용기를 갖는 중합체에 적합한 경화제이다. 적합한 폴리카복실산의 예는 아디프산, 숙신산, 세박산, 아젤산 및 도데칸이산을 포함한다. 다른 적합한 이산 가교제는 하나 이상의 카복실산기를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체 및 카복실산기가 없는 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 제조된 산 기-함유 아크릴 중합체를 포함한다. 상기 산 작용성 아크릴 중합체는 30 내지 150의 산 가를 가질 수 있다. 산 작용성 기-함유 폴리에스터도 사용될 수 있다. 저분자량 폴리에스터 및 절반-산 에스터는 지방족 폴리올과 지방족 및/또는 방향족 폴리카복실산 또는 무수물의 축합에 기초하여 사용될 수 있다. 적합한 지방족 폴리올의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 트라이메틸올 프로판, 다이-트라이메틸올 프로판, 네오펜틸 글리콜, 1,4-사이클로헥산다이메탄올, 펜타에리트리톨, 등을 포함한다. 폴리카복실산 및 무수물은 그 중에서도, 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 무수 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 무수 테트라하이드로 프탈산, 무수 헥사하이드로 프탈산, 무수 메틸헥사하이드로 프탈산, 무수 클로렌드산, 등을 포함할 수 있다. 산 및/또는 무수물의 혼합물도 사용될 수 있다. 전술된 이산 가교제는 본원에 참조로 혼입된 US 4,681,811의 6 단 45 행 내지 9 단 54 행에 추가로 상세하게 기재되어 있다.

[0045] 적합한 폴리아민 가교제의 비제한적인 예는 질소 원자에 부착된 라디칼이 포화 또는 불포화, 지방족, 지환형, 방향족, 방향족-지환된-지방족, 지방족-지환된-방향족, 및 헤테로환형일 수 있는 1차 또는 2차 다이아민 또는 폴리아민을 포함한다. 적합한 지방족 및 지환형 다이아민의 비제한적인 예는 1,2-에틸렌 다이아민, 1,2-프로필렌 다이아민, 1,8-옥탄 다이아민, 이소포론 다이아민, 프로판-2,2-사이클로헥실 아민, 등을 포함한다. 적합한 방향족 다이아민의 비제한적인 예는 페닐렌 다이아민 및 톨루엔 다이아민, 예를 들어 o-페닐렌 다이아민 및 p-톨릴렌 다이아민을 포함한다. 다핵 방향족 다이아민, 예컨대 4,4'-바이페닐 다이아민, 메틸렌 다이아닐린 및 모노클로로메틸렌 다이아닐린이 또한 적합하다.

[0046] 적합한 폴리엔은 하기 식으로 나타낸 것을 포함할 수 있다:



[0048] 상기 식에서,

[0049] A는 유기 잔기이고; X는 올레핀계 불포화 잔기이고; m은 2 이상, 전형적으로 2 내지 6이다. X의 예는 하기 구조식의 기이다:



[0050] (메트)아크릴

(메트)알킬

[0051] 상기 식에서,

[0052] 각각의 R은 H 및 메틸로부터 선택된 라디칼이다.

[0053] 폴리엔은 방사선에 노출시 분자에서 중합가능한 올레핀 이중 결합을 갖는 중합체 또는 화합물일 수 있다. 상기 물질의 예는 (메트)아크릴-작용성 (메트)아크릴 공중합체, 에폭시 수지 (메트)아크릴레이트, 폴리에스터 (메트)아크릴레이트, 폴리에터 (메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 아미노 (메트)아크릴레이트, 실리콘 (메트)아크릴레이트, 및 멜라민 (메트)아크릴레이트이다. 이들 화합물의 수 평균 몰 질량(Mn)은 바람직하게는 약 200 내지 10,000이다. 분자는 바람직하게는 방사선에 노출시 중합가능한 올레핀 이중 결합을 평균 2 내지 20개 함유한다. 지방족 및/또는 지환족 (메트)아크릴레이트는 각각의 경우에 바람직하게 사용된다. (사이클로)지방족 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트 및 (사이클로)지방족 폴리에스터 (메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 결합체는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

[0054] 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트의 특정한 예는 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트 및/또는 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트와 같은 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트를 갖는 이소시아누레이트 및 이의 뷰렛 유도체를 비롯한 폴리이소시아네이트, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트 및/또는 이소포론 다이이소시아네이트

트의 반응 생성물이다. 폴리이소시아네이트는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트와 1:1 당량비로 반응할 수 있거나 1 초과와 NCO/OH 당량비로 반응하여 다이올 또는 트라이올과 같은 폴리올로 쇠 연장될 수 있는 NCO-함유 반응 생성물, 예를 들어 1,4-부탄 다이올, 1,6-헥산 다이올 및/또는 트라이메틸올 프로판올 형성할 수 있다. 폴리에스터 (메트)아크릴레이트의 예는 (메트)아크릴산 또는 무수물과 알킬화된 폴리올, 예컨대 프로폭실화된 다이올 및 트라이올을 비롯한 폴리올, 예컨대 다이올, 트라이올 및 테트라올과의 반응 생성물이다. 폴리올의 예는 1,4-부탄 다이올, 1,6-헥산 다이올, 네오펜틸 글리콜, 트라이메틸올 프로판, 펜타에리트리톨 및 프로폭실화된 1,6-헥산 다이올을 포함한다. 폴리에스터 (메트)아크릴레이트의 특정한 예는 글리세롤 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로판 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트 및 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트이다.

[0055] (메트)아크릴레이트 이외에, (메트)알릴 화합물 또는 중합체가 단독으로 또는 (메트)아크릴레이트와 조합하여 사용될 수 있다. (메트)알릴 물질의 예는 폴리알릴 에터, 예컨대 1,4-부탄 다이올의 다이알릴 에터 및 트라이메틸올 프로판의 트라이알릴 에터가다. 다른 (메트)알릴 물질의 예는 (메트)알릴 기를 함유하는 폴리우레탄이다. 예를 들어, 하이드록실-작용성 알릴 에터, 예컨대 1,4-부탄 다이올의 모노알릴 에터 및 트라이메틸올 프로판의 다이알릴에터를 갖는 이소시아누레이트 및 이의 뷰렛 유도체를 비롯한 폴리이소시아네이트의 반응 생성물, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트 및/또는 이소포론 다이이소시아네이트. 폴리이소시아네이트는 하이드록실-작용성 알릴 에터와 1:1 당량비로 반응할 수 있거나, 1 초과와 NCO/OH 당량비로 반응하여 다이올 또는 트라이올과 같은 폴리올, 예를 들어 1,4-부탄 다이올, 1,6-헥산 다이올 및/또는 트라이메틸올 프로판으로 쇠 연장될 수 있는 NCO-함유 반응 생성물을 형성한다.

[0056] 본원에 사용된 용어 "폴리티올 작용성 물질"은 2개 이상의 티올 작용기(SH)를 함유하는 폴리작용성 물질을 칭한다. 경화성 막-형성 조성물을 형성하는데 사용하기에 적합한 폴리티올 작용성 물질은 많고 다양하게 변할 수 있다. 상기 폴리티올 작용성 물질은 당해 분야에 공지된 것을 포함할 수 있다. 적합한 폴리티올 작용성 물질의 비제한적인 예는 화합물 및 중합체를 포함하여 2개 이상의 티올 기를 갖는 폴리티올을 포함할 수 있다. 상기 폴리티올은 에터 연결기(-O-), 폴리설파이드 연결기(-S<sub>x</sub>-)를 비롯한 설파이드 연결기(-S-)를 가질 수 있고, 여기서 x는 2 이상, 예컨대 2 내지 4, 및 상기 연결기의 조합이다.

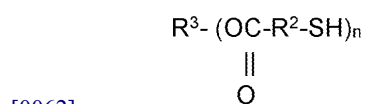
[0057] 본 발명에서 사용하기 위한 폴리티올은 하기 화학식의 물질을 포함한다:



[0059] 상기 식에서,

[0060] R<sup>1</sup>은 다가 유기 잔기이고, n은 2 이상, 전형적으로 2 내지 6의 정수이다.

[0061] 적합한 폴리티올의 비제한적인 예는 화학식 HS-R<sup>2</sup>-COOH(여기서 R<sup>2</sup>는 유기 잔기임)의 티올-함유 산의 에스터와 구조식 R<sup>3</sup>-(OH)<sub>n</sub>(여기서 R<sup>3</sup>은 유기 잔기이고, n은 2 이상, 전형적으로 2 내지 6임)의 폴리하이드록시 화합물을 포함한다. 이들 성분은 적합한 조건하에 반응하여 하기 구조식을 갖는 폴리티올을 제공할 수 있다:

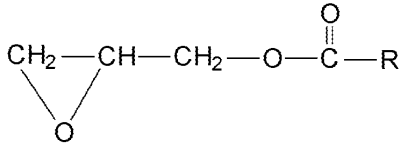


[0063] 상기 식에서,

[0064] R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 n은 전술된 바와 같다.

[0065] 티올-함유 산의 예는 폴리하이드록시 화합물, 예컨대 글리콜, 트라이올, 테트라올, 펜타올, 헥사올 및 이들의 혼합물을 갖는 티오글리콜산(HS-CH<sub>2</sub>COOH), α-머캅토프로피온산(HS-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH) 및 β-머캅토프로피온산(HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)이다. 적합한 폴리티올의 다른 비제한적인 예는 에틸렌 글리콜 비스(티오글리콜레이트), 에틸렌 글리콜 비스(β-머캅토프로피오네이트), 트라이메틸올프로판 트리스(티오글리콜레이트), 트라이메틸올프로판 트리스(β-머캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(티오글리콜레이트) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(β-머캅토프로피오네이트), 및 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0066] 적합한 이산 및 경화제로서 유용한 폴리올은 폴리에스터의 제조를 위해 하기 기재된 것과 같이, 당해 분야에 공지된 임의의 것을 포함한다.
- [0067] 또한 가교제의 적절한 혼합물이 본 발명에서 사용될 수 있다. 경화성 막-형성 조성물에서 가교제의 양은 일반적으로 경화성 막-형성 조성물에서 수지 고체의 총 중량을 기준으로 5 내지 75 중량%, 종종 약 10 내지 약 35 중량%, 더욱 종종 약 15 내지 약 25 중량%의 범위이다.
- [0068] 본 발명의 경화성 막-형성 조성물에서 사용된 막-형성 화합물(b)은 아크릴 중합체, 폴리에스터, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에터, 폴리티오에터, 폴리티오에스터, 폴리티올, 폴리엔, 폴리올, 폴리실란 폴리카보네이트, 및 에폭시 수지 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 일반적으로 중합성일 필요가 없는 이들 화합물은 화합물이 물에 분산가능하거나 유화할 수 있거나 당해 분야에서 이해되는 바와 같이 제한된 수 용해도로 존재하는 경우 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 막-형성 화합물에서 작용기는 카복실산 기, 아민 기, 에폭사이드 기, 하이드록실 기, 티올 기, 카바메이트 기, 아미드 기, 우레아 기, (메트)아크릴레이트 기, 스티렌 기, 비닐 기, 알릴 기, 알데하이드 기, 아세토아세테이트 기, 하이드라지드 기, 환형 카보네이트, 아크릴레이트, 말레익 기 및 머캅탄 기 중 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 막-형성 화합물에서 작용기는 경화제(a)에서 작용기와 반응성이도록 선택된다.
- [0069] 적합한 아크릴 화합물은 임의적으로 하나 이상의 다른 중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체와 함께 아크릴산 또는 메트아크릴산의 하나 이상의 알킬 에스터의 공중합체를 포함한다. 아크릴산 또는 메트아크릴산의 유용한 알킬 에스터는 알킬 기에 1 내지 30개, 바람직하게는 4 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 지방족 알킬 에스터를 포함한다. 비제한적인 예는 메틸 메트아크릴레이트, 에틸 메트아크릴레이트, 부틸 메트아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트를 포함한다. 적합한 다른 공중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체는 비닐 방향족 화합물, 예컨대 스티렌 및 비닐 톨루엔; 니트릴, 예컨대 아크릴로니트릴 및 메트아크릴로니트릴; 비닐 및 비닐리덴 할라이드, 예컨대 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 플루오라이드 및 비닐 에스터, 예컨대 비닐 아세테이트를 포함한다.
- [0070] 아크릴 공중합체는 하이드록실 작용기를 포함할 수 있고, 이는 공중합체를 제조하기 위해 사용된 반응물에서 하나 이상의 하이드록시 작용성 단량체를 포함하여 중합체로 종종 혼입된다. 유용한 하이드록시 작용성 단량체는 전형적으로 하이드록시알킬 기에 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트, 카프로락톤의 하이드록시 작용성 부가물 및 하이드록시알킬 아크릴레이트, 및 상응하는 메트아크릴레이트, 뿐만 아니라 후술된 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 포함한다. 아크릴 중합체는 또한 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 및 N-(알콕시메틸)메트아크릴아미드로 제조될 수 있다.
- [0071] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체는 에틸렌계 불포화, 에폭시 작용성 단량체 및 약 13 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 카복실산으로부터, 또는 에틸렌계 불포화 산 작용성 단량체 및 에틸렌계 불포화 산 작용성 단량체로 중합가능하지 않는 5개 이상의 탄소 원자를 함유하는 에폭시 화합물로부터 제조될 수 있다.
- [0072] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 제조하는데 사용된 유용한 에틸렌계 불포화 에폭시 작용성 단량체는 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메트아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에터, 메트알릴 글리시딜 에터, 에틸렌계 불포화 모노이소시아네이트와 글리시딜과 같은 하이드록시 작용성 모노에폭사이드의 1:1(몰) 부가물, 및 중합가능한 폴리카복실산, 예컨대 말레산의 글리시딜 에스터를 포함한다. 카복실산의 예는 포화 모노카복실산, 예컨대 이소스테아르산 및 방향족 불포화 카복실산을 포함한다.
- [0073] 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체를 제조하는데 사용된 유용한 에틸렌계 불포화 산 작용성 단량체는 모노 카복실산, 예컨대 아크릴산, 메트아크릴산, 크로톤산; 다이카복실산, 예컨대 이타콘산, 말레산 및 푸마르산; 및 다이카복실산의 모노에스터, 예컨대 모노부틸 말레에이트 및 모노부틸 이타코네이트를 포함한다. 에틸렌계 불포화 산 작용성 단량체 및 에폭시 화합물은 전형적으로 1:1 당량비로 반응한다. 에폭시 화합물은 자유 라디칼-개시된 중합시 불포화 산 작용성 단량체와 관여할 수 있는 에틸렌계 불포화를 함유하지 않는다. 유용한 에폭시 화합물은 1,2-펜텐 옥사이드, 스티렌 옥사이드 및 글리시딜 에스터, 또는 바람직하게는 8 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 에터, 예컨대 부틸 글리시딜 에터, 옥틸 글리시딜 에터, 페닐 글리시딜 에터 및 파라-(3차-부틸)페닐 글리시딜 에터를 포함한다. 특정한 글리시딜 에스터는 하기 구조식을 포함한다:



[0074]

[0075]

상기 식에서,

[0076]

R은 약 4 내지 약 26개의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소 라디칼이다. 전형적으로, R은 약 8 내지 약 10개의 탄소 원자를 갖는 분지형 탄화수소 기, 예컨대 네오펜타노에이트, 네오헵타노에이트 또는 네오데카노에이트이다. 카복실산의 적합한 글리시딜 에스터는 베르사트산 911 및 카르듀라(CARDURA) E를 포함하고, 이들 각각은 셸 케미칼 캄파니(Shell Chemical Co)에서 시판중이다.

[0077]

카바메이트 작용기는 아크릴 단량체를 카바메이트 작용성 비닐 단량체, 예컨대 메트아크릴산의 카바메이트 작용성 알킬 에스터와 공중합하거나, 하이드록시 작용성 아크릴 중합체를 예컨대 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도될 수 있는 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 트랜스카바모일화 반응에 의해 반응시켜 아크릴 중합체로 포함할 수 있다. 다르게는, 카바메이트 작용기는 하이드록시 작용성 아크릴 중합체를 예컨대 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도될 수 있는 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 트랜스카바모일화 반응에 의해 반응시켜 아크릴 중합체로 도입할 수 있다. 이 반응에서, 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도된 저분자량 카바메이트 작용성 물질을 아크릴 폴리올의 하이드록실 기와 반응시켜, 카바메이트 작용성 아크릴 중합체 및 원래의 알코올 또는 글리콜 에터를 수득한다. 알코올 또는 글리콜 에터로부터 유도된 저분자량 카바메이트 작용성 물질은 알코올 또는 글리콜 에터를 촉매의 존재하에 우레아와 반응시켜 제조될 수 있다. 적합한 알코올은 저분자량 지방족, 지환족, 및 방향족 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올, 및 3-메틸부탄올을 포함한다. 적합한 글리콜 에터는 에틸렌 글리콜 메틸 에터 및 프로필렌 글리콜 메틸 에터를 포함한다. 프로필렌 글리콜 메틸 에터 및 메탄올이 가장 흔히 사용된다. 당업자에게 공지된 다른 카바메이트 작용성 단량체도 사용될 수 있다.

[0078]

아미드 작용기는 중합체의 제조시 적합한 작용성 단량체를 사용하거나, 당업자에게 공지된 기술을 사용하여 다른 작용기를 아미도 기로 전환시켜 아크릴 중합체로 도입될 수 있다. 마찬가지로, 다른 작용기는 이용가능한 경우 적합한 작용성 단량체를 사용하거나 필요한 경우 전환 반응을 사용하여 목적인 만큼 도입될 수 있다.

[0079]

아크릴 중합체는 수성 에멀전 중합 기술을 통해 제조될 수 있고 수성 코팅 조성물의 제조시 직접 사용될 수 있거나, 용매계 조성물에 대한 유기 용액 중합 기술을 통해 제조될 수 있다. 유기 용액 중합을 통해 산 또는 아민 기와 같이 염을 형성할 수 있는 기로 제조된 경우, 염기 또는 산으로 이들 기의 중합시 중합체는 수성 매질에 분산될 수 있다. 일반적으로 인지된 양의 단량체를 이용하여 당업자에게 공지된 상기 중합체를 제조하는 임의의 방법이 사용될 수 있다.

[0080]

아크릴 중합체 이외에, 경화성 막-형성 조성물 중 막-형성 화합물(b)은 알키드 수지 또는 폴리에스테릴 수 있다. 상기 중합체는 다가 알코올 및 폴리카복실산의 축합에 의해 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 다가 알코올은 비제한적으로, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 1,6-헥실렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 다이에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트라이메틸올 프로판, 및 펜타에리트리톨을 포함한다. 적합한 폴리카복실산은 비제한적으로 숙신산, 아디프산, 아젤산, 세박산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 및 트라이멜리트산을 포함한다. 전술된 폴리카복실산 이외에, 존재하는 경우 산의 작용성 등가물, 예컨대 무수물 또는 산의 저급 알킬 에스터, 예컨대 메틸 에스터가 사용될 수 있다. 공기-건조 알키드 수지를 생성하는 것이 바람직한 경우, 적합한 건조 오일 지방산이 사용될 수 있고, 예를 들어, 아마유, 대두유, 톨유, 건조된 피마자유 또는 동유로부터 유래된 것을 포함한다.

[0081]

마찬가지로, 폴리아미드는 이산 및 폴리아민을 사용하여 제조될 수 있다. 적합한 이산은 전술된 것을 포함하고, 폴리아민은 에틸렌 다이아민, 1,2-다이아미노프로판, 1,4-다이아미노부탄, 1,3-다이아미노펜탄, 1,6-다이아미노헥산, 2-메틸-1,5-헵탄 다이아민, 2,5-다이아미노-2,5-다이메틸헥산, 2,2,4- 및/또는 2,4,4-트라이메틸-1,6-다이아미노-헥산, 1,11-다이아미노운데칸, 1,12-다이아미노도데칸, 1,3- 및/또는 1,4-사이클로헥산 다이아민, 1-아미노-3,3,5-트라이메틸-5-아미노메틸-사이클로헥산, 2,4- 및/또는 2,6-헥사하이드로톨루엔 다이아민, 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄 및 3,3'-다이알킬-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄(예컨대 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄 및 3,3'-다이에틸-4,4'-다이아미노-다이사이클로헥실 메탄), 2,4- 및/또는 2,6-다이아미노톨루엔 및 2,4'- 및/또는 4,4'-다이아미노다이페닐 메탄 중 하

나 이상으로부터 선택될 수 있다.

[0082] 카바메이트 작용기는 먼저 이산을 폴리에스터 또는 폴리아미드를 형성하는데 사용된 폴리올/폴리아민과 반응시킬 수 있는 하이드록시알킬 카바메이트를 형성하여 폴리에스터 또는 폴리아미드로 혼입될 수 있다. 하이드록시알킬 카바메이트는 중합체에서 산 작용기로 축합되어 말단 카바메이트 작용기를 생성한다. 카바메이트 작용기는 또한 카바메이트 기를 아크릴 중합체로 혼입하는 것과 관련하여 전술된 것과 유사한 트랜스카바모일화 과정을 통해 폴리에스터의 말단 하이드록실 기를 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응시키거나, 이소시아나산을 하이드록실작용성 폴리에스터와 반응시켜 폴리에스터로 혼입될 수 있다.

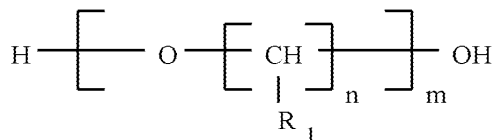
[0083] 아민, 아마이드, 티올, 우레아, 또는 상기 열거된 것과 같은 다른 작용기는 이용가능한 경우 적합한 작용성 반응물을 사용하거나 목적한 작용기를 획득하는데 필요한 만큼 전환 반응을 사용하여 목적한 만큼 폴리아미드, 폴리에스터 또는 알키드 수지로 혼입될 수 있다. 상기 기술은 당업자에게 공지되어 있다.

[0084] 또한 폴리우레탄은 경화성 막-형성 조성물 중 막-형성 화합물(b)로서 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 폴리우레탄 중에서는 하이드록실 기가 생성물에 존재하지 않도록 OH/NCO 당량비가 1:1 초과하도록 전술된 것과 같은 폴리에스터 폴리올 또는 아크릴 폴리올을 폴리이소시아네이트와 반응시켜 일반적으로 제조된 중합체 폴리올이다. 폴리우레탄 폴리올을 제조하는데 사용된 유기 폴리이소시아네이트는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 또는 지방족 폴리이소시아네이트와 방향족 폴리이소시아네이트의 혼합물일 수 있다. 고급 폴리이소시아네이트가 다이이소시아네이트 대신에 또는 다이이소시아네이트와 조합하여 사용될 수 있지만, 다이이소시아네이트가 전형적으로 사용된다. 적합한 방향족 다이이소시아네이트의 예는 4,4'-다이페닐메탄 다이이소시아네이트 및 톨루엔 다이이소시아네이트이다. 적합한 지방족 다이이소시아네이트의 예는 직쇄 지방족 다이이소시아네이트, 예컨대 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트이다. 또한, 지환족 다이이소시아네이트가 사용될 수 있다. 예는 이소포론 다이이소시아네이트 및 4,4'-메틸렌-비스-(사이클로헥실 이소시아네이트)를 포함한다. 적합한 고급 폴리이소시아네이트의 예는 1,2,4-벤젠 트라이이소시아네이트 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트, 및 1,6-헥사메틸렌 다이이소시아네이트 또는 이소포론 다이이소시아네이트에 기초한 이소시아네이트 삼량체이다. 폴리에스터와 마찬가지로, 폴리우레탄은 염기, 예컨대 아민으로 중화시 수성 매질로 분산되도록 하는 비반응된 카복실산 기로 제조될 수 있다.

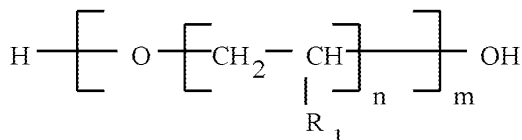
[0085] 말단 및/또는 펜던트 카바메이트 작용기는 폴리이소시아네이트를 말단/펜던트 카바메이트 기를 함유하는 중합체 폴리올과 반응하여 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 다르게는, 카바메이트 작용기는 폴리이소시아네이트를 폴리올 및 하이드록시알킬 카바메이트 또는 별도 반응물로서 이소시아나산과 반응하여 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 카바메이트 작용기는 또한 카바메이트 기를 아크릴 중합체로 혼입하는 것과 관련하여 전술된 것과 유사한 트랜스카바모일화 방법을 통해 하이드록시 작용성 폴리우레탄을 저분자량 카바메이트 작용성 물질과 반응하여 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 추가적으로, 이소시아네이트 작용성 폴리우레탄은 하이드록시알킬 카바메이트와 반응하여 카바메이트 작용성 폴리우레탄을 획득할 수 있다.

[0086] 아민, 아마이드, 티올, 우레아, 또는 상기 열거된 것과 같은 다른 작용기는 이용가능한 경우 적합한 작용성 반응물을 사용하거나 목적한 작용기를 획득하는데 필요한 만큼 전환 반응을 사용하여 목적한 만큼 폴리우레탄으로 혼입될 수 있다. 상기 기술은 당업자에게 공지되어 있다.

[0087] 폴리에터 폴리올의 예는 하기 구조식 (i) 또는 (ii)를 갖는 것을 포함하는 폴리알킬렌 에터 폴리올이다:



[0088] (i) 또는



[0089] (ii)

[0090] 상기 식에서,

[0091] 치환기 R<sub>1</sub>은 수소, 또는 혼합된 치환기를 포함하는 1 내지 5개의 탄소 원자를 함유하는 저급 알킬이고, n은 전

형적으로 2 내지 6이고, m은 8 내지 100 이상이다. 폴리(옥시테트라메틸렌) 글리콜, 폴리(옥시테트라에틸렌) 글리콜, 폴리(옥시-1,2-프로필렌) 글리콜, 및 폴리(옥시-1,2-부틸렌) 글리콜이 포함된다.

- [0092] 다양한 폴리올, 예를 들어, 다이올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,6-헥산다이올, 비스페놀 A 등, 또는 다른 고급 폴리올, 예컨대 트라이메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 등의 옥시알킬화로부터 형성된 폴리에터 폴리올이 또한 유용하다. 나타난 만큼 사용될 수 있는 높은 작용기의 폴리올은 예를 들어 화합물, 예컨대 수크로스 또는 소르비톨의 옥시알킬화로 제조될 수 있다. 한가지 공통으로 사용된 옥시알킬화 방법은 폴리올을 산성 또는 염기성 촉매의 존재하에 알킬렌 옥사이드, 예를 들어, 프로필렌 또는 에틸렌 옥사이드와 반응시키는 것이다. 특정한 폴리에터는 인비스타(Invista)에서 입수가능한 상표명 테라탄(TERATHANE) 및 테라콜사(TERACOL) 및 라이온델 케미칼 캄파니(Lyondell Chemical Co)에서 입수가능한 상표명 폴리메그(POLYMEG)를 포함한다.
- [0093] 펜던트 카바메이트 작용기는 트랜스카바모일화 반응에 의해 폴리에터로 혼입될 수 있다. 산, 아민, 에폭사이드, 아미드, 티올 및 우레아와 같은 다른 작용기는 이용가능한 경우 적합한 작용성 반응물을 사용하거나 목적인 작용기를 획득하는데 필요한 만큼 전환 반응을 사용하여 목적인 만큼 폴리에터로 혼입될 수 있다.
- [0094] 막-형성 화합물(b)로서 사용하기에 적합한 에폭시 작용성 중합체는 폴리에폭사이드 및 알코올성 하이드록실 기-함유 물질 및 페놀계 하이드록실 기-함유 물질로부터 선택된 폴리하이드록실 기-함유 물질을 함께 반응시켜 폴리에폭사이드의 분자량을 꽤 연장하거나 형성하는 연장된 폴리에폭사이드 쇠를 포함할 수 있다.
- [0095] 꽤 연장된 폴리에폭사이드는 전형적으로 폴리에폭사이드 및 폴리하이드록실 기-함유 순물질과 함께 또는 불활성 유기 용매, 예컨대 메틸 이소부틸 케톤 및 메틸 아밀 케톤, 방향족을 포함하는 케톤, 예컨대 톨루엔 및 자일렌, 및 글리콜 에터, 예컨대 다이에틸렌 글리콜의 다이메틸 에터의 존재하에 반응시켜 제조된다. 상기 반응은 일반적으로 에폭시 기-함유 수지성 반응 생성물을 획득할 때까지 약 30 내지 180 분 동안 약 80°C 내지 160°C의 온도에서 수행된다.
- [0096] 반응물, 즉, 에폭시:폴리하이드록실 기-함유 물질의 당량비는 전형적으로 약 1.00:0.75 내지 1.00:2.00이다.
- [0097] 정의에 의하면 폴리에폭사이드는 2개 이상의 1,2-에폭시 기를 갖는다. 일반적으로 폴리에폭사이드의 에폭사이드 당량은 100 내지 약 2000, 전형적으로 약 180 내지 500일 것이다. 에폭시 화합물은 포화 또는 불포화, 환형 또는 비환형, 지방족, 지환형, 방향족 또는 헤테로환형일 수 있다. 에폭시 화합물은 치환기, 예컨대 할로겐, 하이드록실 및 에터 기를 함유할 수 있다.
- [0098] 폴리에폭사이드의 예는 1 초과 및 일반적으로 약 2의 1,2-에폭시 등가성을 갖는 것이고, 즉, 분자당 평균 2개 에폭사이드 기를 갖는 폴리에폭사이드이다. 가장 흔하게 사용된 폴리에폭사이드는 환형 폴리올의 폴리글리시딜 에터, 예를 들어, 다가 페놀, 예컨대 비스페놀 A, 레소르시놀, 하이드로퀴논, 벤젠다이메탄올, 플로로글루시놀, 및 카테콜의 폴리글리시딜 에터; 또는 다가 알코올, 예컨대 지환형 폴리올, 특히 지환족 폴리올, 예컨대 1,2-사이클로헥산 다이올, 1,4-사이클로헥산 다이올, 2,2-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 1,1-비스(4-하이드록시사이클로헥실)에탄, 2-메틸-1,1-비스(4-하이드록시사이클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시-3-3차-부틸사이클로헥실)프로판, 1,3-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산 및 1,2-비스(하이드록시메틸)사이클로헥산의 폴리글리시딜 에터가다. 지방족 폴리올의 예는 그 중에서도, 트라이메틸헥탄다이올 및 네오펜틸 글리콜을 포함한다.
- [0099] 쇠를 연장하거나 폴리에폭사이드의 분자량을 늘리는데 사용된 폴리하이드록시 기-함유 물질은 추가적으로 전술된 바와 같은 중합체 폴리올일 수 있다.
- [0100] 에폭시 작용성 막-형성 중합체는 다르게는 에폭시 작용성 단량체, 예컨대 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메트아크릴레이트, 알릴 글리시딜 에터, 및 메트알릴 글리시딜 에터로 제조된 아크릴 중합체일 수 있다. 글리시딜 알코올 또는 글리시딜 아민으로 제조되거나, 에피할로하이드린과 반응된 폴리에스터, 폴리우레탄 또는 폴리아미드가 또한 적합한 에폭시 작용성 수지이다.
- [0101] 본 발명의 특정한 양상에서, 경화제(a)는 폴리이소시아네이트를 포함할 수 있고, 막-형성 화합물(b)은 폴리올을 포함할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 경화성 조성물에서, 촉매를 반응 혼합물에 첨가함은 촉매의 사용이 필요하지 않을 수 있는 저온에서 진행되도록 경화 반응을 야기할 수 있다. 또한, 반응은 특정한 반응물 사이에서 달리 관찰될 수 있는 것보다 주어진 온도에서 더 빠르게 발생할 수 있다. 반응은 포함된 화학 물질에 따라 주위 온도 또는 고온, 예컨대 30°C 초과 온도에서 수행될 수 있다.

- [0103] 본 발명의 경화성 막-형성 조성물에 사용된 촉매 성분(c)은 촉매 화합물 및 에틸렌계 불포화 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다. 촉매 화합물은 중합체 내에 함유되거나 중합체에 의해 캡슐화된다. 중합체는 촉매 주위에 담체 캡슐을 형성하고 이의 내부에 촉매를 함유한다. 촉매 성분은 연속 상에서 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된다. 교질입자는 연속 상에서 자가-조립하고 촉매 화합물 및 담체로부터 형성된다. 교질입자는 후술되는 바와 같이 내부적으로 교차결합될 수 있거나 교차결합될 수 없다.
- [0104] 적합한 촉매 화합물의 예는 유기-금속 화합물, 예컨대 하프늄, 티타늄, 주석, 아연, 비스무트, 알루미늄, 및 지르코늄 카복실레이트 및 지르코늄 아세틸아세토네이트를 포함하는 지르코늄 화합물을 포함한다. 예시적인 주석 화합물은 트라이알킬- 및 트리아릴주석 할라이드, 아세테이트, 하이드록사이드, 및 관련된 화합물, 다이부틸주석 다이옥토에이트, 다이부틸주석 다이라우레이트(DBTDL), 다이부틸주석 다이아세테이트(DBTA), 다이부틸주석 설페이드(DBTS), 다이부틸주석 말레에이트(DBTM), 다이부틸주석-2-에틸헥사노에이트(DBTEH), 다이부틸주석-다이네오테카노에이트(DBTND), 다이부틸주석 다이클로라이드(DBTC1), 다이부틸주석 옥사이드(DBTO), 모노부틸주석 트라이클로라이드(MBTC1), 모노부틸주석 옥사이드(MBTO), 다이옥틸주석 다이라우레이트(DOTL), 다이옥틸주석 다이아세테이트(DOTA), 다이옥틸주석 설페이드(DOTS), 다이옥틸주석 말레에이트(DOTM), 다이옥틸주석-2-에틸헥사노에이트(DOTEH), 다이옥틸주석-다이네오테카노에이트(DOTND), 다이옥틸주석 다이클로라이드(DOTC1), 다이옥틸주석 옥사이드(DOTO), 모노옥틸주석 트라이클로라이드(MOTC1), 및 모노옥틸주석 옥사이드(MOTO)를 포함한다. 다른 적합한 촉매는 바르톤 염기(Barton's base), 비스무트 에틸헥사노에이트, 도데실벤젠 설포산(DBBSA), 알킬화된 포스핀, 예컨대 트라이하이드록시프로필 포스핀, 아릴화된 포스핀, 예컨대 트라이페닐 포스핀, 아민, 예컨대 다이메틸에탄올아민, 트라이에틸아민, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,8-다이아자바이사이클로-운데크-7-엔 (DBU), 메틸 다이코코아민, 및 N-에틸모폴린, 등을 포함한다.
- [0105] 나프타네이트 화합물, 예컨대 칼슘 나프타네이트, 세슘 나프타네이트, 코발트 나프타네이트, 및 다이부틸주석 나프타네이트가 또한 적합한 촉매이다.
- [0106] 촉매 화합물은 촉매 성분 중 고체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 90 중량%의 양으로 촉매 성분에 존재한다. 예를 들어, 촉매 화합물은 하기 실시예에서 입증된 바와 같이 촉매 성분 중 고체의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이상, 종종 30 중량% 이상, 50 중량% 이상, 심지어 60 중량% 이상의 양으로 촉매 성분에 존재할 수 있다. 더욱이, 촉매 화합물은 촉매 성분 중 고체의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이하, 종종 60 중량% 이하의 양으로 촉매 성분에 존재할 수 있다. 이러한 부하 수준에서 촉매 조성물의 사용은 경화성 막-형성 조성물에 첨가될 필요가 있는 촉매 성분의 양을 최소화하고, 따라서 전체 제형의 허용범위를 최대화한다. 촉매 성분에서 중합체 대 촉매의 전형적인 중량비는 1:1 내지 1.35의 범위이다.
- [0107] 본 발명의 촉매 성분에서 사용된 중합체는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 제조된다. 중합체는 블록 공중합체, 보통 다이-블록, 또는 트라이-블록 공중합체로 제조된다. 전형적으로, 중합체는 친수성 단량체 및/또는 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 블록, 및 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 블록을 갖는다. "친수성"이란 당해 분야에서 이해되는 것과 같이, 생성된 중합체 내에서 단량체 또는 반복 단위가 물 및/또는 다른 극성 물질과 상호작용하거나, 섞일 수 있거나, 용해되는 경향을 갖는 것을 의미한다. 단량체 자체가 극성일 수 있다. 정의에 의해, 극성 분자는 이의 구조 내에 비대칭적으로 배열된 극성 결합으로부터 반대 전하(즉, 부분적 양성 전하 및 부분적 음성 전하를 가짐)의 결과로서 네트 쌍극자를 갖는다. 산 작용성 단량체가 사용되는 경우, 친수성 단량체는 중합체의 수지 고체의 총 중량을 기준으로 수지 g당 45 mg KOH 이상, 예컨대 60 mg KOH 이상, 또는 125 mg KOH 이상의 산 가를 갖는 생성된 중합체를 제공하기 위해 선택될 수 있다. 적합한 친수성 단량체는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산 및 푸마르산 중 하나 이상을 포함한다. 하이드록시 작용성 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트; 즉, 전형적으로 하이드록시알킬 기에서 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예컨대 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 하이드록시 작용성 부가물, 및 다른 베타-하이드록시 에스터 작용성 단량체가 사용될 수 있다. 메틸 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로니트릴, 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 및 친수성 (메트)아크릴아미드, 예컨대 이소프로필 (메트)아크릴아미드가 또한 적합한 친수성 단량체이다.
- [0108] 다른 적합한 친수성 단량체는 아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 다이메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 등을 포함한다. 이들 단량체의 양성화된(양이온성) 유도체가 또한 사용될 수 있다. 전술된 바와 같이, 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체가 또한 사용되어 중합체의 친수성 부분을 형성할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 작용성 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대

글리시딜 메트아크릴레이트 등이 사용되어 공중합체 블록을 형성할 수 있고, 이어서 생성된 중합체에서 에폭시 작용기는 공지된 방법을 사용하여 아미노 알코올과 같은 화합물과 반응 후 중합체 블록이 더 친수성이 되게 할 수 있다.

- [0109] 적합한 소수성 단량체는 전형적으로 4개 이상의 탄소 원자, 예컨대 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 및 C<sub>6</sub> 이상의 아릴, 알크아릴 및 아르알킬을 갖는 구조를 함유한다. 이들 기는 치환되거나 분지형이거나 환형일 수 있다. 예는 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 및 스티렌 중 하나 이상을 포함한다. "소수성"이란 단량체가 비극성 특성을 갖고 알칸 및 오일과 같은 비수성 용매와 상호작용하거나, 섞일 수 있거나, 이에 의해 용해되는 경향을 갖는 것을 의미한다. 정의에 의해, 분자는 이원자 성 분자의 2개 원자 사이에 전자를 동일하게 공유하거나, 분자에서 전체 쌍극자가 없도록, 더욱 복잡한 분자에서 극성 결합의 대칭 배열로 인하는 경우 비극성일 수 있다.
- [0110] 본 발명의 촉매 성분을 제조하는데 있어서, 블록 공중합체가 먼저 제조된다. 공중합체의 구조를 제어하고 친수성 및 소수성 블록의 형성을 보장하기 위해, 제어된 라디칼 중합 공정이 종종 사용된다.
- [0111] 본원에 사용된 용어 "제어된 라디칼 중합" 및 관련 용어, 예컨대 "제어된 라디칼 중합 공정"은 비제한적으로, 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), 단일 전자 이동 중합(SETP), 가역성 부가-분열 쇠 전달(RAFT), 및 산화질소-매개 중합(NMP)을 포함한다.
- [0112] 제어된 라디칼 중합, 예컨대 ATRP 및 상기 열거된 다른 것은, 일반적으로 "활성 중합", 즉, 본질적으로 쇠 전달제가 없고 본질적으로 쇠 종료 없이 번식하는 쇠 배양 중합으로 기재된다. 제어된 라디칼 중합에 의해 제조된 중합체의 분자량은 반응물의 화학량론, 예컨대 단량체 및 개시제의 초기 농도에 의해 제어될 수 있다. 또한, 제어된 라디칼 중합은 또한 좁은 분자량 분포, 예컨대 목적인 범위 내에 다분산 지수(PDI) 값을 포함하는 특징을 갖는 중합체; 및/또는 본 발명의 경화성 막-형성 조성물에서 사용된 촉매 성분을 제조하는데 특히 적합하도록 하는 널리 정의된 중합체 쇠 구조, 예컨대 블록 공중합체 및 대안의 공중합체를 제공한다. 현재 라디칼 중합 기술은 중합체의 제 2 유형을 갖는 1개 단량체의 중합체의 쇠 연장을 허용하여 블록 공중합체를 제공한다.
- [0113] ATRP 공정은 하나 이상의 라디칼 중합가능한 단량체를 개시 시스템의 존재하에 중합하는 단계, 중합체를 형성하는 단계, 및 형성된 중합체를 단리하는 단계를 포함하여 일반적으로 기재될 수 있다. 초기 시스템은 하나 이상의 라디칼로 이동가능한 원자 또는 기를 갖는 개시제; 가역성 산화환원 주기에서 개시제와 함께 참여하는 전이 금속 화합물, 예컨대 촉매; 및 전이 금속 화합물과 배위하는 리간드를 포함할 수 있다. ATRP 공정은 US 5,763,548, US 5,789,487, US 5,807,937, US 6,538,091, US 6,887,962, 및 US 7,572,874에 추가로 상세하게 기재된다. 본 발명에서 촉매 성분 중에 사용되고 제어된 라디칼 중합에 의해 제조된 중합체는 일반적으로 개시 내용이 본원에 참조로 혼입된 US 6,265,489 B1의 4 단락 12 행 내지 5 단락 67행에서 개시된 ATRP 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0114] 가역성 부가-분열 쇠 전달, 또는 RAFT 중합은 가역성-탈활성화 라디칼 중합의 여러 종류 중 하나이다. 이는 티오카본일티오 또는 유사한 화합물(예컨대 다이티오에스터, 티오카바메이트, 및 잔테이트; RAFT 시약으로도 공지됨)의 형태로 쇠 전달제를 사용하여 가역성 쇠-이동 과정을 통해 상기 중합을 매개하고, 따라서 자유-라디칼 중합 동안 생성된 분자량, 구조 및 다분산성에 대한 제어를 제공한다.
- [0115] 니트록사이드-매개 라디칼 중합(NMP)은 알콕시아민 개시제를 사용하여 잘 제어된 입체화학 및 매우 낮은 다분산 지수를 갖는 중합체를 생성하는 라디칼 중합 방법이다. 이는 가역성-탈활성화 라디칼 중합 유형이다.
- [0116] 상이한 친수성 및 소수성 단량체는 사용된 중합 공정에 따라 블록 공중합체에서 사용하기 위해 선택될 수 있다. 예를 들어, RAFT 중합 공정에서, 아크릴산 및 메트아크릴산과 같은 산성 단량체는 종종 친수성 단량체로서 포함되고, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트는 소수성 단량체로서 적합하다. ATRP 중합 공정에서, 빈번하게 사용된 친수성 단량체는 메틸 메트아크릴레이트 및 아미노-작용성 단량체, 예컨대 다이메틸아미노 에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하고, n-부틸 메트아크릴레이트는 종종 소수성 단량체로서 포함된다.
- [0117] 각각의 블록은 먼저 중합될 수 있고, 최종 블록 공중합체는 전형적으로 폴리스티렌 표준(이동상으로서 THF 및 검출 방법으로서 반사 지수를 사용함)을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 5000 내지 25000의 수 평균 분자량을 갖는다. 이블록 공중합체가 가장 종종 제조된다. 각각의 블록의 중량비는 매우 탄력적이고, 소수성 블록 대 친수성 블록의 중량비는 5:95 내지 95:5의 범위일 수 있고, 제조된 교질입자는 촉매 성분의



연속 상을 형성하거나 연속 상 내에 분산될 것이다.

- [0118] 촉매 성분(c)를 제조하기 위해, 촉매 화합물 및 블록 공중합체를 함께 연속 매질에 분산시키고, 이때 교질입자로 자가-조립한다. 블록 공중합체의 양쪽 친매성 특징은 촉매 화합물과 인접한 교질입자의 내부 도메인, 또는 코어를 형성하기 위한 하나의 유형의 블록을 야기한다. 상기 코어는 전형적으로 촉매 성분의 연속 상과 섞이지 않는다. 연속 매질과 더욱 섞일 수 있는 다른 유형의 블록은 교질입자의 중심으로부터 외향 반경으로 연속 매질로 연장되어 교질입자의 "셸" 또는 외부 도메인을 형성한다. 따라서, 블록 공중합체는 촉매 화합물 주위에 캡슐화 단체를 형성한다.
- [0119] 블록 공중합체는 교질입자 내에 마이크로젤을 형성하는 정도까지 스스로 교차결합하거나 교질입자에서 인접한 블록 공중합체와 교차결합하도록 하는 다중 작용기를 갖는 단량체로 제조될 수 있다. 그러나, 전형적으로 RAFT 또는 NMP 중합 공정이 사용될 때, 블록 공중합체는 마이크로젤로 공유적으로 교차결합되지 않는다.
- [0120] 본 발명의 특정한 양상에서, 소수성 블록은 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 친수성 블록은 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상은 수성 및/또는 극성 용매, 예컨대 아세톤, 다이메틸포름아미드, 다이메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈, 부틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 또는 메탄올이다. 수성 매질은 보통 물을 20 중량% 이상, 더욱 종종 50 중량% 이상으로 포함한다. 이 시나리오에서, 촉매 화합물은 종종 소수성이고 공중합체의 소수성 블록과 섞인다. 상기 촉매 화합물은 트라이페닐 포스핀, 메틸 다이코코아민, 다이부틸주석 다이라우레이트, 칼슘 나프타네이트, 세슘 나프타네이트, 코발트 나프타네이트, 다이부틸 주석 다이아세테이트, 다이부틸 주석 다이옥토에이트, 다이부틸 주석 나프타네이트, 비스무트 에틸헥사노에이트, 지르코늄 카복실레이트, 및 아연 아세틸아세토네이트를 포함한다. 수성 또는 극성 분산액은 전형적으로 본 발명의 용매계 막-형성 조성물에 사용되지만, 용매계 또는 수계 막-형성 조성물에서도 사용될 수 있다.
- [0121] 본 발명의 대안적인 양상에서, 친수성 블록은 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 소수성 블록은 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상은 비수성 및/또는 비극성, 예컨대 미네랄 스피릿(mineral spirits), 헵탄 n-부틸 아세테이트, (o-, m-, p-)자일렌, 톨루엔, 방향족 용매 블렌드, 예컨대 엑손 모빌(Exxon Mobil)에서 입수가 가능한 방향족 100/150/200, 비극성 에스터 알코올, 예컨대 이스트만(Eastman)에서 입수가 가능한 텍사놀(TEXANOL), 에틸렌 글리콜 다이아세테이트, 사이클로헥산온, 아밀 아세테이트, 및 메틸 이소아밀 케톤이다. 이 시나리오에서, 촉매 화합물은 종종 친수성이고 공중합체의 친수성 블록과 섞인다. 상기 촉매 화합물은 다이부틸주석 옥사이드, 트라이에틸아민, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, N-에틸모폴린 도데실벤젠 설펜산, 다이메틸에탄올아민, 및 트라이하이드록시프로필 포스핀을 포함한다. 비극성 분산액은 전형적으로 본 발명의 수계 막-형성 조성물에서 사용되지만, 용매계 또는 수계 막-형성 조성물에서도 사용될 수 있다.
- [0122] 진술된 중합 후, 후속 공정 단계는 다양한 방식으로 수행되고 조합되어 분산액을 형성할 수 있다. 후속 공정 단계는 목록에 있는 순서대로 순차적으로 수행되거나 순서가 변할 수 있다. 2가지 이상의 후속 공정 단계는 동시에 수행될 수 있다. 예시적인 공정에서, 하기 단계가 수행될 수 있다:
- [0123] (i) 별도로 또는 동시에 (A) 임의의 산 또는 염기 기를 바람직한 경우 중합체에서 중화하고 (B) 상기 중합체를 실질적인 수성 매질 중에 분산시켜 중합체 분산액을 형성하는 단계;
- [0124] (ii) 촉매 화합물을 상기 중합체 분산액에 첨가하는 단계; 및
- [0125] (iii) 상기 촉매 화합물을 중합체 분산액에 분산시켜 중합체 내에 함유되거나 중합체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하는 분산된 촉매 조성물을 형성하는 단계.
- [0126] 또한, 단계 (i)은 "직박"(direct thin)(물을 중합체에 첨가함) 또는 "역박"(reverse thin)(중합체를 물에 첨가함)에 의해 수행될 수 있음이 이해될 것이다. 어느 하나의 경우에, 중화제(사용된 경우)를 먼저 중합체에 첨가할 수 있거나 물에 첨가할 수 있고, 이 경우 중합체는 중화되고 동시에 분산된다.
- [0127] 다르게는, 촉매 및 중합체는 동시에 분산될 수 있다. 즉, 촉매 화합물 및 블록 공중합체는 하기 단계에 의해 실질적으로 수성 매질에 분산될 수 있다:
- [0128] (i) 임의적으로, 먼저 산 또는 염기 기가 중합체에 존재하는 경우 중화하는 단계;
- [0129] (ii) 촉매 화합물을 상기 중합체에 첨가하여 혼합물을 형성하는 단계;
- [0130] (iii) 별도로 또는 동시에 (A) 상기 중합체에서 산 또는 염기 기를 중화하는 단계(중합체에 존재하는 산 또는

염기 기가 단계 (i)에서 중화되지 않은 경우 그렇게 하는 것이 바람직함) 및 (B) 상기 중합체 및 촉매를 동시에 실질적인 수성 매질에 동시분산시켜 교질입자 형태의 중합체 내에 함유되거나 중합체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하는 분산된 촉매 조성물을 형성하는 단계.

- [0131] 상기와 같이, 단계 (iii)은 "직박"(물을 중합체에 첨가함) 또는 "역박"(중합체를 물에 첨가함)에 의해 수행될 수 있다. 어느 하나의 경우, 중화제를 먼저 중합체에 첨가할 수 있거나 물에 첨가할 수 있고, 이 경우 중합체는 중화되고 동시에 분산된다.
- [0132] 2가지 시나리오에서, 중합체가 오직 비산 또는 비염기 친수성 기, 즉, 하이드록시 기 또는 에터 작용기와 같은 "비-이온성" 친수성 기를 포함하는 경우, 주화가 필요하지 않음이 당업자에 의해 추가로 이해될 것이다.
- [0133] 중합체에서 산 기의 중화는 필요하지 않지만, 보통 수행되고 예를 들어 암모늄 하이드록사이드와 같은 무기 염기 또는 다이메틸에탄올아민, 다이이소프로판올아민, 트라이에틸아민, 등과 같은 아민을 사용하여 전체적으로 또는 부분적으로 수행될 수 있다. 마찬가지로 염기 기의 중화는 필요하지 않지만, 보통 수행되고 예를 들어 HCl과 같은 무기산 또는 아세트산, 프로피온산, 락트산, 등과 같은 유기산을 사용하여 전체적으로 또는 부분적으로 수행될 수 있다.
- [0134] 촉매 화합물 및 담체의 "유중수(water-in-oil)" 유형 분산액이 또한 공지된 기술을 사용하여 제조될 수 있음에 주목한다.
- [0135] 효과적인 분산 기술은 예컨대 균질화에 의한 고전단 혼합, 유화제, 예컨대 마이크로플루이딕스 코포레이션 (Microfluidics Corporation, 미국 메사추세츠주 뉴턴 소재)에서 입수가 가능한 마이크로플루이디라이저 (MICROFLUIDIZER, 등록상표) 유화제의 사용에 의한 유화, 회전자/고정자 혼합기의 사용, 코울스 분산제, 또는 실시예에 예시된 바와 같이 높은 교반 속도에서 통상적인 교반기를 사용하여 작은 부피의 물질의 혼합을 포함할 수 있다. 분산액은 중합체에 의한 촉매 화합물의 캡슐화를 촉진한다.
- [0136] 본원에서 가용 시간은 코팅이 도포될 준비가 되고(예를 들어 모든 성분이 합해졌기 때문임) 여전히 충분히 낮은 점도로 도포되는 동안의 시간으로 정의된다. 다른 경화성 조성물의 경우, 가용 시간은 경화성 조성물이 물딩되거나 주조되거나 압출될 준비가 되고(예를 들어 모든 성분이 합해졌기 때문임) 여전히 충분히 낮은 점도로 물딩되거나 주조되거나 압출되는 동안의 시간이다. 캡슐화 촉매 성분을 포함하는 본 발명의 코팅 조성물은 비캡슐화 형태의 동량의 촉매를 포함하는 경화성 조성물과 비교하여 가용 시간이 연장됨을 보이지만, 여전히 도포 후 허용되는 시간 내에 경화된다. 작동 시간에서 이러한 개선은 코팅 조성물의 도포 동안 유리할 수 있다. 다르게는, 본 발명의 캡슐화 촉매 성분은 비캡슐화 촉매의 낮은 부하와 비교하여 가용 시간을 갖지만 높은 촉매 수준의 사용을 허용하여 단축된 경화 시간 및 증가된 작업 처리량을 야기할 수 있다. 이는 많은 경우에, 예를 들어 자동차 표면 재처리 코팅의 적용시 바람직할 수 있다.
- [0137] 촉매 성분은 경화제(a) 및 막-형성 화합물(b)을 포함하는 반응 혼합물에서 임의의 반응성 작용기의 반응을 할 수 있게 하거나 촉진하는데 충분한 양으로 사용된다.
- [0138] 바람직한 경우, 코팅 조성물은 제형된 표면 코팅 분야에서 널리 공지된 다른 임의의 물질, 예컨대 가소제, 산화 방지제, 장애 아민 광 안정화제, UV 광 흡수제 및 안정화제, 계면활성제, 유동 제어제, 텍스트로픽제, 예컨대 벤토나이트 점토, 안료, 충전제, 유기 공용매, 인산을 포함하는 촉매, 착색제, 마모 방지 입자 및 다른 통상의 보조제를 포함할 수 있다.
- [0139] 본원에 사용된 용어 "착색제"는 조성물에 색 및/또는 다른 불투명도 및/또는 다른 시각 효과를 부여하는 임의의 물질을 의미한다. 착색제는 임의의 적합한 형태, 예컨대 별개의 입자, 분산액, 용액 및/또는 플레이크로 코팅물에 첨가될 수 있다. 단일 착색제 또는 2개 이상의 착색제의 혼합물은 본 발명의 코팅시 사용될 수 있다.
- [0140] 착색제의 예는 안료, 염료 및 틴트, 예컨대 페인트 산업에서 사용되고/되거나 드라이 컬러 제조 협회(Dry Color Manufacturers Association: DCMA)에서 열거된 것, 뿐만 아니라 특수 효과 조성물을 포함한다. 착색제는 예를 들어, 사용 조건하에 불용성이지만 젖기 쉬운 미분된 고체 분말을 포함할 수 있다. 착색제는 유기물 또는 무기물일 수 있고 응집되거나 비응집될 수 있다. 착색제는 연마 또는 단순 혼합에 의해 코팅물에 혼입될 수 있다. 착색제는 연마 비히클, 예컨대 아크릴 연마 비히클의 사용에 의해 코팅물을 연마하여 혼입될 수 있고, 연마 비히클의 사용은 당업자에게 친숙할 것이다.
- [0141] 안료 및/또는 안료 조성물의 예는 비제한적으로, 카바졸 다이옥사진 조질 안료, 아조, 모노아조, 다이아조, 나프톨 AS, 염 유형(레이크), 벤즈이미다졸론, 축합물, 금속 착체, 이소인돌린온, 이소인돌린 및 폴리환형 프탈로

시아닌, 퀴나크리돈, 페릴렌, 페리논, 다이케토피롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라반트론, 피란트론, 안탄트론, 다이옥사진, 트리아틸카보늄, 퀴노프탈론 안료, 다이케토 피롤로 피롤 레드("DPPBO 레드"), 티타늄 다이옥사이드, 카본 블랙, 탄소 섬유, 그래파이트, 다른 전도성 안료 및/또는 충전제 및 이들의 혼합물을 포함한다. 용어 "안료" 및 "유색 필터"는 상호교환적으로 사용될 수 있다.

[0142] 용매계 및/또는 수계인 염료의 예는 비제한적으로 산 염료, 아조 염료, 염기성 염료, 직접 염료, 분산 염료, 반응성 염료, 용매 염료, 황 염료, 매염 염료, 예를 들어, 비스무트 바나데이트, 안트라퀴논, 페릴렌 알루미늄, 퀴나크리돈, 티아졸, 티아진, 아조, 인디고이드, 니트로, 니트로소, 옥사진, 프탈로시아닌, 퀴놀린, 스틸벤, 및 트리아릴 메탄을 포함한다.

[0143] 틴트의 예는 비제한적으로, 수계 또는 수혼화성 담체에 분산된 안료, 예컨대 데구싸 인코포레이티드(Degussa, Inc.)에서 시판중인 아쿠아-캠(AQUA-CHEM) 896; 이스트만 케미칼스 인코포레이티드(Eastman Chemicals, Inc)의 정밀 분산 부서에서 시판중인 카리스마 컬러런츠(CHARISMA COLORANTS) 및 맥시토너 인더스트리얼 컬러런츠(MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS)를 포함한다.

[0144] 진술된 바와 같이, 착색제는 비제한적으로 나노입자 분산액을 포함하는 분산액의 형태로 존재할 수 있다. 나노입자 분산액은 목적인 가지적인 색 및/또는 불투명도 및/또는 시각 효과를 생성하는 하나 이상의 주로 분산된 나노입자 착색제 및/또는 착색제 입자를 포함할 수 있다. 나노입자 분산액은 착색제, 예컨대 150 nm 미만, 예컨대 70 nm 미만 또는 30 nm 미만의 입자 크기를 갖는 안료 또는 염료를 포함할 수 있다. 나노입자는 스톱 요기 또는 무기 안료를 0.5 nm 미만의 입자 크기를 갖는 연마제로 밀링하여 생성될 수 있다. 나노입자 분산액의 예 및 이의 제조 방법은 본원에 참조로 혼입된 US 6,875,800 B2에서 확인된다. 나노입자 분산액은 또한 결정화, 침전, 기체 상 축합 및 화학적 소모(즉, 부분 용해)에 의해 생성될 수 있다. 코팅물 내에 나노입자의 제응집을 최소화하기 위해, 수지-코팅된 나노입자의 분산액이 사용될 수 있다. 본원에 사용된 "수지-코팅된 나노입자의 분산액"은 나노입자 및 나노입자에서 수지 코팅물을 포함하는 "합성 마이크로입자"가 신중하게 분산된 연속 상을 칭한다. 수지-코팅된 나노입자의 분산액의 예 및 이의 제조 방법은 참조로서 본원에 혼입된 2004년 6월 24일자로 출원된 미국 특허 출원 공개 2005-0287348 A1, 2003년 6월 24일자로 출원된 미국 가출원 제 60/482,167 호, 및 2006년 1월 20일자로 출원된 미국 특허 출원 제 11/337,062 호에서 확인된다.

[0145] 사용될 수 있는 특수 효과 조성물의 예는 하나 이상의 외형 효과, 예컨대 반사율, 광택도, 금속 광택, 인광, 형광, 광색성, 감광성, 감온성, 입체변색성 및/또는 색-변화를 생성하는 안료 및/또는 조성물을 포함한다. 추가의 특수 효과 조성물은 다른 감지할 수 있는 특성, 예컨대 불투명도 또는 질감을 제공할 수 있다. 예를 들어, 특수 효과 조성물은 코팅이 상이한 각에서 보여질 때 코팅의 색이 변화하도록 색 전이를 생성할 수 있다. 색 효과 조성물의 예는 참조로서 본원에 혼입된 US 6,894,086에서 확인된다. 추가의 색 효과 조성물은 투명한 코팅된 운모 및/또는 합성 운모, 코팅된 실리카, 코팅된 알루미늄, 투명한 액체 결정 안료, 액체 결정 코팅물, 및/또는 계면이 물질과 공기 사이에 반사 지수 차이가 아니라 물질 내에 반사 지수 차이로 생성되는 임의의 조성물을 포함할 수 있다.

[0146] 하나 이상의 광원에 노출되었을 때 이의 색이 가역적으로 달라지는 감광성 조성물 및/또는 광색성 조성물은 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다. 광색성 및/또는 감광성 조성물은 명시된 파장의 방사선에 노출시 활성화될 수 있다. 조성물이 여기되는 경우, 분자 구조가 변하고 달라진 구조는 조성물의 원래 색과 상이한 새로운 색을 나타낸다. 방사선 노출이 제거되는 경우, 광색성 및/또는 감광성 조성물은 휴식 상태로 돌아갈 수 있고, 이때 조성물의 원래 색으로 돌아간다. 광색성 및/또는 감광성 조성물은 비여기된 상태에서 무색이고 여기된 상태에서 색을 나타낼 수 있다. 완전 색-변화는 1000분의 1 초 내지 수 분 이내에, 예컨대 20 초 내지 60 초에 나타날 수 있다. 광색성 및/또는 감광성 조성물의 예는 광색성 염료를 포함한다.

[0147] 감광성 조성물 및/또는 광색성 조성물은 중합체 및/또는 중합가능한 성분의 중합체 물질과 회합하고/하거나 중합체 및/또는 중합가능한 성분에 예컨대 공유 결합에 의해 적어도 부분적으로 결합할 수 있다. 감광성 조성물이 코팅물 밖으로 이동하고 기관으로 결정화할 수 있는 일부 코팅에 반해, 감광성 조성물 및/또는 광색성 조성물은 코팅물 밖으로 최소한의 이동을 갖는 중합체 및/또는 중합가능한 성분과 회합하고/하거나 중합체 및/또는 중합가능한 성분에 적어도 부분적으로 결합한다. 감광성 조성물 및/또는 광색성 조성물의 예 및 이들의 제조 방법은 2004년 7월 16일자로 출원되고 본원에 참조로 혼입된 US 10/892,919에서 확인된다.

[0148] 일반적으로, 착색제는 목적인 시각 및/또는 색 효과를 부여하기에 충분한 임의의 양으로 존재할 수 있다. 착색제는 조성물의 총 중량을 기준으로 본 조성물을 1 내지 65 중량%, 예컨대 3 내지 40 중량%, 또는 5 내지 35 중량%로 포함할 수 있다.

[0149] "마모 저항 입자"는 코팅에 사용될 때 입자가 부족한 동일한 코팅물과 비교하여 코팅물에 어느 정도의 마모 저항을 부여하는 것이다. 적합한 마모 저항 입자는 유기 및/또는 무기 입자를 포함한다. 적합한 유기 입자의 예는 비제한적으로 다이아몬드 입자, 예컨대 다이아몬드 분말 입자, 및 카바이드 물질로부터 형성된 입자를 포함하고, 카바이드 입자의 예는 비제한적으로 티타늄 카바이드, 규소 카바이드 및 붕소 카바이드를 포함한다. 적합한 무기 입자의 예는 비제한적으로 실리카; 알루미늄; 알루미늄 실리케이트; 실리카 알루미늄; 알칼리 알루미늄 실리케이트; 보로실리케이트 유리; 붕소 니트라이드 및 규소 니트라이드를 포함하는 니트라이드; 티타늄 다이옥사이드 및 아연 옥사이드를 포함하는 옥사이드; 석영; 네펠린 시에나이트; 지르코늄 옥사이드 형태와 같은 지르콘; 부틸루이트; 및 유다이알리트를 포함한다. 상이한 크기의 입자가 사용될 수 있고, 따라서 상이한 입자 및/또는 상이한 크기의 입자의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 입자는 0.1 내지 50  $\mu\text{m}$ , 0.1 내지 20  $\mu\text{m}$ , 1 내지 12  $\mu\text{m}$ , 1 내지 10  $\mu\text{m}$ , 또는 3 내지 6  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기, 또는 이들 범위 내에서 임의의 조합을 갖는 마이크로입자일 수 있다. 입자는 0.1  $\mu\text{m}$  미만, 예컨대 0.8  $\mu\text{m}$  내지 500 nm, 10 nm 내지 100 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm의 평균 입자 크기, 또는 이들 범위 내에서 임의의 조합을 갖는 나노입자일 수 있다.

[0150] 촉매는 전형적으로 자극의 적용시 담체를 통한 확산을 통해 담체로부터 코팅 조성물로 방출되어 코팅 조성물의 경화 개시 및/또는 속도를 사용자가 제어할 수 있게 한다. 자극은 촉매 성분과 막-형성 수지, 즉 경화제(a) 및 막-형성 화합물(b)의 혼합만큼 간단할 수 있다. 막-형성 수지의 하나 이상의 성분, 예를 들어 수지 또는 휘발성 용매는 담체가 촉매를 방출할 수 있도록 교질입자 분해를 야기할 수 있다.

[0151] 전형적으로, 담체를 통한 촉매의 코팅 조성물로의 확산은 연속 상 용매의 증발시 개시되거나 강화된다. 용매의 증발은 예를 들어 코팅 조성물을 기관에 도포시 발생할 수 있다.

[0152] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 추가로 기재될 것이다. 실시예는 단지 본 발명을 예시하고 제한하려 의도되지 않는다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 부는 중량 기준이다.

[0153] **실시예**

[0154] 하기 실시예는 본 발명의 일반적인 원리를 설명하기 위해 제시된다. 실시예 1A 및 1C는 ATRP를 통한 소수성/친수성 블록 공중합체의 제조를 기재한다. 실시예 1B는 실시예 1A의 블록 공중합체의 직박을 입증한다. 실시예 1D는 실시예 1C의 블록 공중합체의 직박을 입증한다. 열거된 모든 양은 달리 나타내지 않는 한 중량부로 기재된다. 본 발명은 제시된 특정한 실시예로 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다.

[0155] **실시예 1A**

[0156] 하기 과정에 따라 ATRP를 통해 소수성/친수성 블록 공중합체를 합성하였다.

전하 A	질량(g)
에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	101.93
에틸 2-브로모이소부티레이트	6.54
구리 (II) 브로마이드	0.34
(에틸헥실아크릴레이트) <sub>6</sub> -TREN <sup>1</sup>	2.10
전하 B	
주석 (II) 에틸헥사노에이트	6.27
다이메틸아미노에틸 메트아크릴레이트	81.05
메틸 메트아크릴레이트	25.78
전하 C	
주석 (II) 에틸헥사노에이트	6.27
부틸 메트아크릴레이트	396.30
에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	305.80
전하 D	
프로필렌 글리콜 메틸 에터	12.74
2,2'-아조비스(2-메틸부탄니트릴)	1.27
<sup>1</sup> 6 몰 당량의 에틸헥실 아크릴레이트를 1 몰 당량의 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN)과 반응시켜 합성됨	

[0157]

[0158] 전하 A를 콘덴서, 질소 어댑터, 기계 교반기, 및 추가 노가 있는 4-목 환저 플라스크에 첨가하였다. 전하 A는 질소로 20 분 동안 버블링하여(질소 살포) 제거된 잔류 산소를 갖는다. 상기 반응 생성물을 교반하는 질소 블랑켓 하에 80°C로 가열하였다. 전하 B를 질소로 20 분 동안 살포하고, 30 분 넘게 첨가하고, 2 시간 동안 80°C에서 유지하였다. 전하 C를 질소로 20 분 동안 살포하고, 30 분 넘게 첨가하고, 3 시간 동안 80°C로 가열하였다. 전하 D를 반응 생성물에 신속하게 첨가하고 1 시간 동안 80°C에서 유지하였다. 연녹색 용액을 붓고, 샘플

을 오븐에서 1 시간 동안 110℃에서 가열하여 고체%를 확인하였다(52.0 고체%). 이동 용매로서 THF 중 GPC: Mn 4695, Mw 56449, PDI 12.0.

[0159] **실시예 1B**

[0160] 하기 과정에 따라 n-부틸 아세테이트를 사용하여 실시예 1A로부터의 블록 공중합체의 직박을 수행하였다.

전하 A	질량(g)
실시예 1A	25.30
n-부틸 아세테이트	126.90
전하 B	
물	7.70
포름산	7.10
2-다이메틸아미노에탄올	7.60

[0161]

[0162] 전하 A를 8 oz 병에 첨가하고 15 분 동안 교반하였다. 전하 B를 5 분에 걸쳐 첨가하고 30 분 동안 교반하였다.

[0163] **실시예 1C**

[0164] 하기 과정에 따라 ATRP를 사용하여 소수성/친수성 블록 공중합체를 합성하였다.

전하 A	질량(g)
에틸렌 글리콜 모노부틸 에터	608.31
NMP	17.34
물	3.425
에틸 2-브로모이소부티레이트	6.55
구리(II) 브로마이드	0.943
바이피리딜	1.319
전하 B	
메틸 메트아크릴레이트	83.91
다이메틸아미노에틸 메트아크릴레이트	306.67
주석(II) 에틸헥사노에이트	3.17
전하 C	
주석(II) 에틸헥사노에이트	3.17
부틸 메트아크릴레이트	212.15

[0165]

[0166] 전하 A를 콘덴서, 질소 어댑터, 기계 교반기, 및 추가 노가 있는 4-목 환저 플라스크에 첨가하였다. 전하 A는 질소로 40 분 동안 버블링하여(질소 살포) 제거된 잔류 산소를 갖는다. 상기 반응 생성물을 교반하는 질소 블랑켓 하에 70℃로 가열하였다. 전하 B를 질소로 30 분 동안 살포하고, 30 분 넘게 첨가하고, 시간 동안 70℃에서 유지하였다. 전하 C를 질소로 30 분 동안 살포하고, 30 분 넘게 첨가하고, 5 시간 동안 70℃로 가열하였다. 전하 D를 반응 생성물에 신속하게 첨가하고 1 시간 동안 80℃에서 유지하였다. 연녹색 용액을 붓고, 샘플을 오븐에서 1 시간 동안 110℃에서 가열하여 고체%를 확인하였다(45.69 고체%). 이동 용매로서 DMF 중 GPC: Mn 19289, Mw 31326, PDI 1.6.

[0167] **실시예 1D**

[0168] 친수성/소수성 블록 공중합체 물의 직박

전하 A	Mass (g)
실시예 1C	35
다이부틸 주석 디라우레이트.	16
포름산	0.57
전하 B	
물	267.1

[0169]

[0170] 전하 A를 콘덴서, 기계 교반기, 및 추가 노가 있는 4-목 환저 플라스크에 첨가하였다. 반응 생성물을 교반하면서 50℃로 가열하였다. 전하 B를 50℃에서 30 분에 걸쳐서 첨가하였다. 용액을 50℃에서 30 분 동안 교반하고 부었다.

[0171] **실시예 2**

[0172] 하기 과정에 따라 스테인레스 강 비커에서 안료 연마제를 제조하였다.

품목 설명	질량(g)
티오큐어 펄프(Thiocure petmp) <sup>1</sup>	668.6
DISPERBYK-163 <sup>2</sup>	7.5
BYK-325 <sup>2</sup>	7.5
n-부틸 아세테이트	71.6
5 분 동안 코울스 블레이드로 교반함	
마피코 블랙(Mapico Black) 845 <sup>3</sup>	12.1
n-부틸 아세테이트	10.8
5 분 동안 코울스 블레이드로 교반함	
탈크론(Talcron) MP 15-38 <sup>4</sup>	417.5
티옥사이드(Tioxide) TR92 <sup>3</sup>	33.4
n-부틸 아세테이트	71.6
20 분 동안 코울스 블레이드로 교반함	
<sup>1</sup> 브루노 보크 케미스케 페브리크 게엠베하 안트 캄파니 카게(BRUNO BOCK Chemische Fabrik GmbH & Co. KG)에서 입수가가능함.	
<sup>2</sup> 비와이케이 유에스에이 인코포레이티드(BYK USA Inc)에서 입수가가능함.	
<sup>3</sup> 헌츠만에서 입수가가능함.	
<sup>4</sup> 바렛츠 미네랄스 인코포레이티드(Barretts Minerals Inc)에서 입수가가능함.	

[0173]

[0174] 이어서 분산액을 지르코늄(Zirconox) 0.7 내지 1.2 mm 연마 매질이 장착된 호크메이어 마이크로밀(Hockmeyer Micromill) 위에 놓았다. 밀링하는 동안, 드라이 아이스를 용기 주위에 놓고 온도를 제어하였다. 입자 크기가 18 내지 20 μm가 될 때까지 분산액을 밀링하였다. 이어서 혼합물을 n-부틸 아세테이트(220.4 g)로 환원시켰다.

[0175] **실시예 3**

[0176] 하기 표에 열거된 실시예 제형을 합하고 가용 시간에 대해 모니터하였다. 가용 시간은 25℃에서 900 rpm에서 #1 스피들 설정을 갖는 CAP 2000 점도계에서 시간에 따른 점도의 변화를 측정하였다. 초기 점도의 2배가 되는 데 걸리는 시간을 가용 시간으로 기록하였다. 막 건조 및 경화 특성에 대해 선택 제형을 또한 시험하였다. "부점착 시간"(Tack-free time)은 면봉을 적용하고 제거할시 면 섬유가 코팅 표면으로 이동하지 않도록 건조 수준을 달성하도록 코팅에 필요한 시간의 양이다. MEK 이중 러브(rub)는 메틸 에틸 케톤 담근 랙(rag)을 사용하여 기판이 보이도록 코팅물을 용해하는데 필요한 이중 러브의 수로 기록된다. 이 시험을 부점착한지 1 시간 후에 수행하고 기록된 이중 러브의 최대 수는 100이다. 실시예 3A는 촉매 없이 막-형성 조성물의 제조를 설명하는 대조군이다. 실시예 3B는 막0형성 촉매를 함유하지 않는 비교예이고, 실시예 3C는 본 발명에 따른 경화성 막-형성 조성물의 제조를 설명한다.

제형	제형 중량(g)		
	3A	3B	3C
실시예 2	50	50	50
SR399LV <sup>1</sup>	17.4	17.4	17.4
n-부틸 아세테이트	4.1	4.1	4.1
N,N-다이메틸에탄올아민	0	0.05	0
실시예 1B	0	0	0.58 <sup>2</sup>
	특성		
가용 시간(분)	45	15 내지 30	30 내지 45
부점착 시간(분)	>240	90 내지 105	15 내지 30
MEK 이중 러브	n/a	100	100
<sup>1</sup> 사르토머 아르케마(SARTOMER ARKEMA)에서 입수가가능한 펜타-작용성 아크릴레이트.			
<sup>2</sup> 실시예 3B와 동일한 양의 N,N-다이메틸에탄올아민			

[0177]

[0178] 실시예 3A, 3B 및 3C를 1.8 mm 노즐을 갖는 3M 아쿠-스프레이(Accu-Spray) HG18 분무 총으로 에이티씨 래보라토리즈 인코포레이티드(ACT Laboratories, Inc)에서 입수가가능한 ED6060 전기코트와 함께 ACT 냉간 압연 강 패널에 분무 도포하였다. 조성물을 2개 코트 사이에 건조가 눈에 보일 때까지 주위 섭광으로 도포하였다. 약 2.5 내지 3.6 밀(약 64 내지 89 μm)의 건조 막 두께를 표적하였다. 코팅물 도포 후, 주위 조건에서 경화를 수행하도록 하였다.

- [0179] 제형 3C에 실시예 1B의 혼입은 촉매가 없는 제형 3B와 비교하여 연장된 가용 시간을 제공하면서 또한 더 빠른 부점착 시간을 가짐을 상기 데이터로부터 볼 수 있었다. 가용 시간 및 빠른 부점착 시간의 이러한 조합이 바람직하다.
- [0180] 상기 기재된 각각의 특징 및 실시예, 및 이들의 조합은 본 발명에 의해 포괄된다고 말할 수 있다. 따라서 본 발명은 하기 비제한적인 양상으로 다가간다: 제 1 양상에서, (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제; (b) (a)에서의 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및 (c) 연속 상에서 비-교차결합된 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된 촉매성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물이 본 발명에 의해 제공되고, 이때 상기 촉매 성분은 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 상기 촉매 화합물 및 담체는 함께 연속 상에서 교질입자를 형성하고, 상기 담체는 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 (1) 친수성 단량체 및/또는 (2) 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함한다.
- [0181] 제 2 양상에서, (a) 반응성 작용기를 포함하는 경화제; (b) (a)에서 반응성 작용기와 반응성인 작용기를 포함하는 막-형성 화합물; 및 (c) 연속 상에서 교질입자의 분산액으로서 경화성 막-형성 조성물에 첨가된 촉매 성분을 포함하는 경화성 막-형성 조성물이 본 발명에 의해 제공되고, 이때 상기 촉매 성분은 담체 내에 함유되거나 담체에 의해 캡슐화된 촉매 화합물을 포함하고, 상기 촉매 화합물 및 담체는 함께 연속 상에서 교질입자를 형성하고, 상기 담체는 ATRP 또는 NMP 중합 공정을 통해 제조되고 소수성 단량체로부터 유래된 하나 이상의 소수성 블록 및 (1) 친수성 단량체 및/또는 (2) 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체로부터 유래된 하나 이상의 친수성 블록을 포함하는 블록 공중합체를 포함한다.
- [0182] 제 3 양상에서, 전술된 제 1 또는 제 2 양상 중 어느 하나에 따른 임의의 조성물에서, 소수성 블록은 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 친수성 블록은 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상은 수성 및/또는 극성 용매이다.
- [0183] 제 4 양상에서, 상기 제 3 양상에 따른 임의의 조성물에서, 촉매 화합물은 다이부틸주석 다이라우레이트, 칼슘 나프타네이트, 세슘 나프타네이트, 코발트 나프타네이트, 다이부틸 주석 다이아세테이트, 다이부틸 주석 다이옥토에이트, 다이부틸 주석 나프타네이트, 비스무트 에틸헥사노에이트, 지르코늄 카복실레이트 및 아연 아세틸아세토네이트 중 하나 이상을 포함한다.
- [0184] 제 5 양상에서, 전술된 제 1 또는 제 2 양상 중 어느 하나에 따른 임의의 조성물에서, 친수성 블록은 각각의 교질입자의 코어를 형성하고, 소수성 블록은 각각의 교질입자의 셸을 형성하고, 분산액의 연속 상은 비수성 및 비극성이다.
- [0185] 제 6 양상에서, 상기 제 5 양상에 따른 임의의 조성물에서, 촉매 화합물은 다이부틸주석 옥사이드, 트라이에틸아민, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄, 1,8-다이아자바이사이클로[5.4.0]운데크-7-엔, N-에틸모폴린, 도데실벤젠 설펜산, 다이메틸에탄올아민 및 트라이하이드록시프로필 포스핀 중 하나 이상을 포함한다.
- [0186] 제 7 양상에서, 상기 양상 중 임의의 양상에 따른 임의의 조성물에서, 소수성 단량체는 n-부틸 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 스티렌, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트 및 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다.
- [0187] 제 8 양상에서, 상기 양상 중 임의의 양상에 따른 임의의 조성물에서, 친수성 단량체 또는 중합 후 친수성이 되게 할 수 있는 기를 함유하는 단량체는 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤의 하이드록시 작용성 부가물, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 이소프로필 아크릴아미드, 메틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 다이메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 중 하나 이상을 포함한다.
- [0188] 제 9 양상에서, 상기 양상 중 임의의 양상에 따른 임의의 조성물에서, 촉매 화합물은 촉매 성분(c) 중 고체의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 90 중량%의 양으로 촉매 성분(c)에 존재한다.
- [0189] 제 10 양상에서, 상기 양상 중 임의의 양상에 따른 임의의 조성물에서, 조성물은 2-패키지 조성물이고, 촉매 성분(c)은 제 1 패키지에서 경화제(a)와 함께 및/또는 제 2 패키지에서 막-형성 화합물(b)과 함께 존재한다.
- [0190] 제 11 양상에서, 상기 제 1 양상에 따른 임의의 조성물에서, 담체는 RAFT 중합 공정을 통해 제조된 블록 공중합체를 포함한다.

[0191] 제 12 양상에서, 상기 제 2 양상에 따른 임의의 조성물에서, 블록 공중합체는 마이크로젤로 공유적으로 교차결합되지 않는다.

[0192] 본 발명의 특정 양상이 예시의 목적으로 기재되었지만, 본 발명의 세부 사항에 대한 다수의 변형이 첨부된 청구 범위에서 정의된 본 발명을 벗어나지 않고 이루어질 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 양상으로 제한되지 않으며 첨부된 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 사상 및 범위 내에 있는 변형을 포괄하는 것으로 이해된다.