



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0057719
(43) 공개일자 2018년05월30일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 16/12 (2006.01) C08F 26/02 (2006.01)
C08F 4/38 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08F 16/12 (2013.01)
C08F 26/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7013241</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년09월23일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년05월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2016/053469</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2017/065957
국제공개일자 2017년04월20일</p> <p>(30) 우선권주장
62/242,837 2015년10월16일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 67056 루트빅샤켄 암 라인 칼-보쉬-스트라췌 38</p> <p>(72) 발명자
쉐어, 폴
미국 48104 미시간주 앤 아버 나바르 서클 2207
버거, 세바스찬
미국 48104 미시간주 앤 아버 에지우드 드라이브 3321</p> <p>(74) 대리인
양영준, 이귀동</p> |
|--|---|

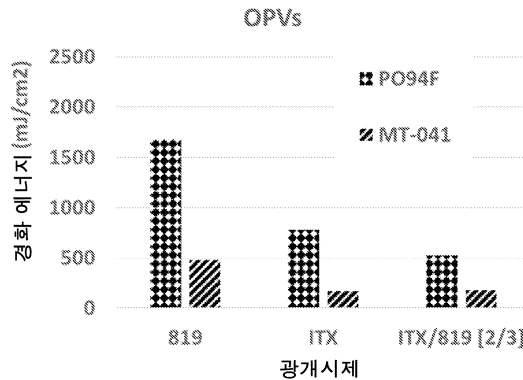
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **에너지 경화성의 고 반응성 다중 비닐에테르 또는 아크릴레이트 작용성 수지**

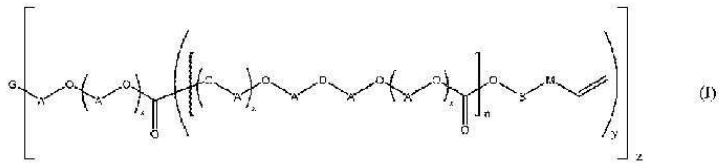
(57) 요약

하기 식 (I)의 에너지 경화성의 고 반응성 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자, 또는 하 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기 식 (II)의 에너지 경화성의 고 반응성 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함하는, 잉크 또는 코팅 제형이 제공된다:



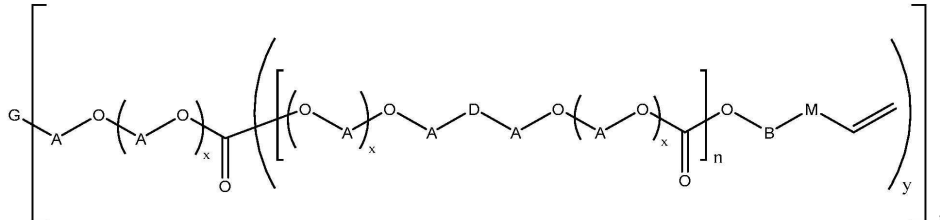
(52) CPC특허분류
C08F 4/38 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (I)의 다작용성-비닐 에테르 분자:

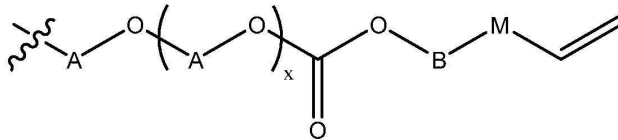


(I)

상기 식에서,

G는 S 또는 N이고;

각각의 D는 독립적으로 S, O, 또는 N^{R10}이고, R¹⁰은 구조



를 가지며;

각각의 A는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;

각각의 B는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;

각각의 M은 독립적으로 O 또는 S이고;

각각의 x는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

각각의 y는 독립적으로 1 내지 20의 정수이고; 그리고

G가 S인 경우에 z는 2이거나 G가 N인 경우에 z는 3이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, A가 임의로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌 기인, 다작용성-비닐 에테르 분자.

청구항 3

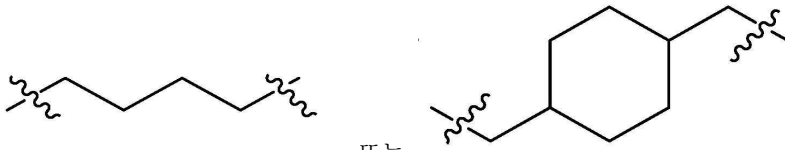
청구항 1 또는 2에 있어서, B가 하나 이상의 R² 기로 임의로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고, 각각의 R² 기는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이거나, 2개의 R² 기가 함께 연결되어 5, 6, 또는 7원의 사이클로알킬을 형성하는, 다작용성-비닐 에테르 분자.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, A가 -CH₂CH₂-인, 다작용성-비닐 에테르 분자.

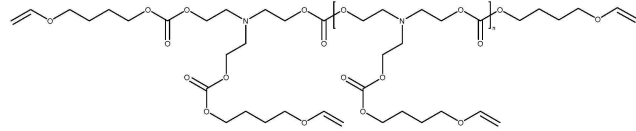
청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, B가

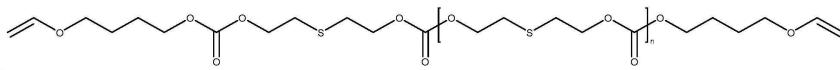


작용성-비닐 에테르 분자.

청구항 6



청구항 1에 있어서,



또는

다작용성-비닐 에테르 분자.

로 이루어지는 군으로부터 선택된,

청구항 7

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 1000 센티푸아즈의 점도를 나타내는, 다작용성-비닐 에테르 분자.

청구항 8

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 300 센티푸아즈의 점도를 나타내는, 다작용성-비닐 에테르 분자.

청구항 9

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 다작용성-비닐 에테르 분자의 제조 방법으로서,
 촉매의 존재 하에 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올을 카보네이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키는 단계;
 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여, 제1 알콜 또는 물 및 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 형성시키는 단계;
 과량의 카보네이트 및 용매로부터 상기 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 단리시키는 단계;
 촉매의 존재 하에, 상기 단리된 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 비닐 에테르와 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 및
 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여 제2 알콜 또는 물을 형성시키는 단계를 포함하되,
 상기 제1 알콜, 상기 제2 알콜, 및/또는 상기 물이 상기 공비 환류 조건 하에서 상기 반응 혼합물로부터 제거되는, 제조 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 다작용성-비닐 에테르 분자의 제조 방법으로서,
 촉매의 존재 하에 용매 중에서 하이드록실-작용성 비닐 에테르를 카보네이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키는 단계;
 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여, 제1 알콜 또는 물 및 비닐 에테르 카보네이트를 형성시키는 단계;

과량의 카보네이트 및 용매로부터 상기 비닐 에테르 카보네이트를 단리시키는 단계;

촉매의 존재 하에, 상기 단리된 비닐 에테르 카보네이트를 헤테로원자-함유 폴리올과 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시키는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여 제2 알콜 또는 물을 형성시키는 단계를 포함하되,

상기 제1 알콜, 상기 제2 알콜, 및/또는 상기 물이 상기 공비 환류 조건 하에서 상기 반응 혼합물로부터 제거되는, 제조 방법.

청구항 11

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 반응 혼합물을 가열하는 것이 약 70°C 내지 약 140°C의 온도로 가열하는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 반응 혼합물을 가열하는 것이 약 100°C에서 수행되는, 제조 방법.

청구항 13

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 헤테로원자-함유 폴리올이 알칸올아민, 티오알콜, 알콕시아민, 또는 티오알콕시를 포함하는, 제조 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 헤테로원자-함유 폴리올이 트리에탄올아민 또는 티오디글리콜을 포함하는, 제조 방법.

청구항 15

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 카보네이트가 유기 다가 산의 알킬 에스테르를 포함하는, 제조 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서, 상기 카보네이트가 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 또는 시트르산 트리에틸 에스테르를 포함하는, 제조 방법.

청구항 17

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 비닐 에테르가 4-하이드록시부틸 비닐 에테르, 사이클로헥산디메탄올 모노-비닐 에테르, 또는 2-비닐설폰에탄올을 포함하는, 제조 방법.

청구항 18

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 촉매가 강 염기, 경도(mild) 에스테르교환 촉매, 또는 루이스 산을 포함하는, 제조 방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서, 상기 촉매가 수산화칼륨, 수산화나트륨, 또는 메톡시화나트륨을 포함하는, 제조 방법.

청구항 20

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 공비 환류 조건이 약 54°C 내지 55°C의 비등점을 갖는 공비혼합물을 포함하는, 제조 방법.

청구항 21

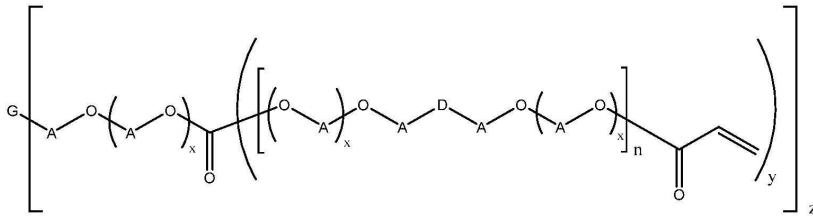
청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 용매가 C₅-C₁₀ 알칸, C₅-C₁₀ 사이클로알칸, 또는 방향족 용매를 포함하는, 제조 방법.

청구항 22

청구항 9 또는 10에 있어서, 상기 용매가 사이클로헥산, 톨루엔, 디메틸 카보네이트, 또는 헵탄인, 제조 방법.

청구항 23

하기 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자:



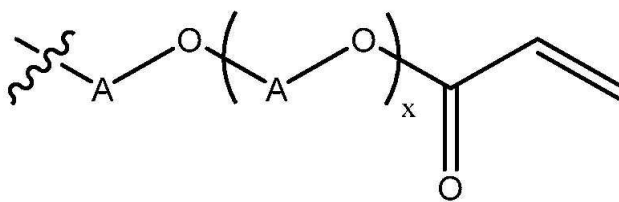
(II)

상기 식에서,

G는 S 또는 N이고;

각각의 A는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;

각각의 D는 독립적으로 S, O, 또는 N^{R10}이고, R¹⁰은 구조



를 가지며;

각각의 x는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

각각의 n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

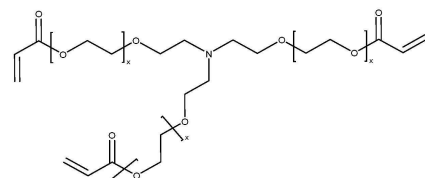
각각의 y는 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

G가 S인 경우에 z는 2이거나 G가 N인 경우에 z는 3이다.

청구항 24

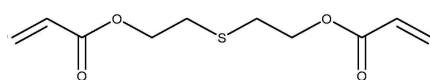
청구항 23에 있어서, A가 -CH₂CH₂-인, 아크릴레이트 분자.

청구항 25



청구항 23에 있어서, 식 (II)의 분자가

및



로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 아크릴레이트 분자.

청구항 26

청구항 23 내지 25 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 15000 센티푸아즈의 점도를 나

타내는, 아크릴레이트 분자.

청구항 27

청구항 23 내지 26 중 어느 한 항에 있어서, 25℃에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 1000 센티푸아즈의 점도를 나타내는, 아크릴레이트 분자.

청구항 28

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 다작용성-비닐 에테르 분자, 또는 청구항 23 내지 27 중 어느 한 항의 다작용성 아크릴레이트 분자를 포함하는, 잉크, 코팅 또는 접착제 조성물.

청구항 29

청구항 28에 있어서, 통상적인 인쇄, 3D 인쇄, 잉크, 잉크젯 잉크, 페인트, 및 포장 응용예에서 사용하도록 구성되는, 잉크, 코팅 또는 접착제 조성물.

청구항 30

청구항 29에 있어서, 코팅 조성물이며, 코팅이 자동차 주문자 상표부착 생산 페인트 응용예 또는 자동차 보수도장 응용예에 사용하도록 구성되는, 잉크, 코팅 또는 접착제 조성물.

청구항 31

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 다작용성-비닐 에테르 분자, 또는 청구항 23 내지 27 중 어느 한 항의 다작용성 아크릴레이트 분자를 포함하는, 광섬유 코팅.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련된 출원에 대한 상호 참고

[0002] 본원은 2015년 10월 16일 출원된 미국 가 특허 출원 62/242,837을 우선권 주장하며, 상기 가 출원은 전체가 본원에 참고로 편입된다.

[0003] 본 기술은 일반적으로, 에너지 경화성의 고 반응성 다중 비닐에테르 또는 아크릴레이트 작용성 수지, 공비 에스테르교환 과정을 통한 이들의 제조 방법, 및 하류 응용예에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

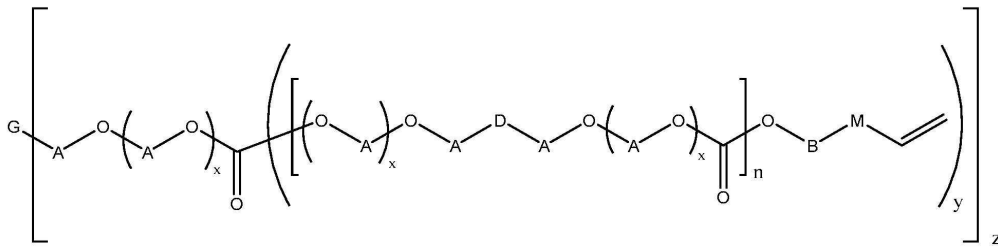
배경 기술

[0004] UV (자외선 광) 및 EB (전자 빔) 경화성 코팅 및 잉크의 상업적 성공에는 중요한 여러 요인이 있다. 인쇄기 및 코팅 장비가 더욱 더 높은 속도에서 가동되기 때문에, 시간당 생산 비용을 감소시키기 위해서는, 잉크 및 코팅의 경화 속도에 대한 요구가 증가하고 있다. 동시에, 컨버터에 의한 에너지 소비에 상당히 집중되고 있어서, 더 낮은 수은 램프 에너지, 및 많은 경우에 LED 광원으로 전환되려는 경향이 있다. 더 높은 라인 속도 및 더 약한 세기의 광원 둘 모두는, 그러한 응용예를 위한 제형에 사용된 모노머 및 올리고머의 반응성을 요구하고 있다.

[0005] 포장 응용예에 대한 또 하나의 중요한 인자는, 백(bag), 파우치 및 라벨에서 필름 기재(substrate)의 사용이 증가하고 있다는 것이다. 이러한 기재는 매우 얇지만, 결과적으로 경화 과정 동안 코팅 및 잉크에서 나타나는 임의의 수축에 의해 필름이 주름지거나 다르게 비틀어질 수 있다. 또한, 몇몇 예에서는, 잉크 또는 코팅의 필름으로의 접착력이 손실된다. 이러한 필름은 식품 또는 음료를 포장하는데 종종 사용되기 때문에, 잉크 또는 코팅으로부터 미반응 모노머의 이동은 매우 엄격히 제한된다.

발명의 내용

[0006] 한 측면에서, 하기 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자가 제공된다:

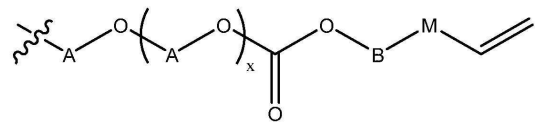


(I)

[0007]

[0008] 상기 식에서,

[0009] G는 S 또는 N이고;



[0010] 각각의 D는 독립적으로 S, O, 또는 N^{R10}이고, 여기서 R¹⁰은 구조를 가지며;

[0011] 각각의 A는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;

[0012] 각각의 B는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;

[0013] 각각의 M은 독립적으로 O 또는 S이고;

[0014] 각각의 x는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

[0015] 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

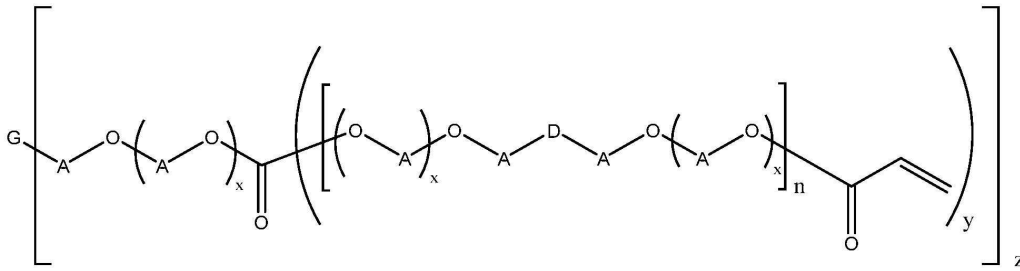
[0016] 각각의 y는 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

[0017] G가 S인 경우에 z는 2이거나 G가 N인 경우에 z는 3이다.

[0018] 또 하나의 측면에서, 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은, 촉매의 존재 하에 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올을 카보네이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키고; 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여, 알콜 또는 물 및 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 형성시키고; 과량의 카보네이트 및 용매로부터 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 단리시키고; 촉매의 존재 하에, 단리된 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 비닐 에테르와 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시키고; 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여 제2 알콜 또는 물을 형성시키는 것을 포함한다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물로부터 (부산물로 생성된) 알콜 또는 물을 제거하여 앞으로 진행된다.

[0019] 한 측면에서, 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은, 촉매의 존재 하에 용매 중에서 하이드록시-작용성 비닐 에테르를 카보네이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키고; 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물을 가열하여, 알콜 또는 물 및 비닐 에테르 카보네이트를 형성시키고; 과량의 카보네이트 및 용매로부터 비닐 에테르 카보네이트를 단리시키고; 촉매의 존재 하에, 단리된 비닐 에테르 카보네이트를 헤테로원자-함유 폴리올과 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시키고; 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여 제2 알콜 또는 물을 형성시키는 것을 포함한다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물로부터 (부산물로 생성된) 알콜 또는 물을 제거하여 앞으로 진행된다.

[0020] 또 하나의 측면에서, 하기 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자가 제공된다:



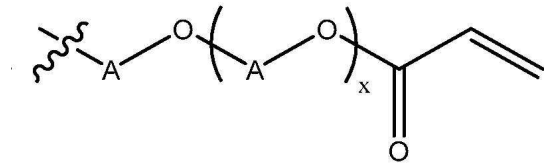
(II)

[0021]

[0022] 상기 식에서,

[0023] G는 S 또는 N이고;

[0024] 각각의 A는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;



[0025] 각각의 D는 독립적으로 S, O, 또는 N^{R¹⁰}이고, 여기서 R¹⁰은 구조를 가지며;

[0026] 각각의 x는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

[0027] 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

[0028] 각각의 y는 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

[0029] G가 S인 경우에 z는 2이거나 G가 N인 경우에 z는 3이다.

[0030] 또 하나의 측면에서, 코팅 조성물이 제공된다. 상기 코팅 조성물은 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 또는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다.

[0031] 또 하나의 측면에서, 잉크 또는 코팅 제형이 제공된다. 상기 잉크 또는 코팅 제형은 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 또는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다.

[0032] 더욱 또 하나의 측면에서, 광섬유 코팅이 제공된다. 상기 광섬유 코팅은 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 또는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은, 통상적인 아크릴레이트의 마이클 첨가생성물 (Laromer® P094F)과 비교한, 실시예에 따른 트리에탄올아민-카보네이트-비닐 에테르 첨가생성물 (MT-041)의 감소된 경화 에너지 (즉, 증가된 경화 속도)를 예시하는 차트이다.

도 2는, 통상적인 비닐 에테르 (GM1046-026/8863) 및 트리에탄올아민 (TEA/8863)과 비교한, 실시예에 따른 트리에탄올아민-카보네이트-비닐 에테르 첨가생성물 (GM1046-041/8863)의 감소된 경화 에너지 (즉, 증가된 경화 속도)를 예시하는 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 다양한 구현예가 이하에 설명된다. 특정한 구현예는, 완전한 설명으로 또는 본원에서 논의된 더욱 광범위한 측면에 대한 제한으로 의도되지 않음이 주목되어야 한다. 특수한 구현예와 함께 설명된 한 측면은 그 구현예로 반드시 제한되지 않으며, 임의의 다른 구현예(들)와 함께 실시될 수 있다.
- [0035] 본원에 사용된 "약"은, 당해 분야에서의 숙련가에 의해 이해될 것이고, 이것이 사용되는 문맥에 따라 어느 정도까지 가변될 것이다. 이것이 사용되는 문맥이 주어지고 여기에 당해 분야에서의 숙련가에게 명확하지 않은 용어가 사용되면, "약"은 그 특수한 용어의 최대 + 또는 -10%를 의미할 것이다.
- [0036] 용어 단수 형태 및 (특히 하기 청구범위의 문맥에서) 상기 요소를 설명하는 문맥에서의 유사한 지시대상은, 본원에서 달리 명시되거나 문맥에 의해 명확하게 반대되지 않는 한, 단수 및 복수 둘 모두를 포함하도록 해석되어야 한다. 본원에서의 값의 범위의 언급은, 본원에서 달리 명시되지 않는 한, 상기 범위에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 지칭하는 속기(shorthand) 방법으로 제공되도록 단지 의도되며, 각각의 개별 값은 마치 이것이 본원에서 개별적으로 언급되는 것처럼 명세서 내로 편입된다. 본원에 기재된 모든 방법은 본원에서 달리 명시되거나 문맥에 의해 명확하게 반대되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 그리고 모든 실시예, 또는 예시적인 언어 (예를 들면, "예컨대")의 사용은, 구현예를 더욱 잘 예시하도록 단지 의도되며, 다르게 설명되지 않는 한 청구범위의 범위에 대한 제한을 부과하지 않는다. 본 명세서에서의 어떠한 언어나, 임의의 청구되지 않은 요소를 필수적인 것으로 명시하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0037] 일반적으로, 용어 "치환된"은, 다르게 구체적으로 정의되지 않는 한, 여기에 포함된 수소 원자로의 하나 이상의 결합이 비-수소 또는 비-탄소 원자로의 결합에 의해 치환되는, 이하에 정의된 (예를 들면, 알킬 기) 알킬, 알케닐, 알킬닐, 아릴, 또는 에테르 기를 지칭한다. 치환된 기는 또한, 탄소(들) 또는 수소(들) 원자로의 하나 이상의 결합이, 헤테로원자로의 이중 또는 삼중 결합을 포함하는 하나 이상의 결합에 의해서 치환되는 기를 포함한다. 따라서, 치환된 기는 달리 특정되지 않는 한, 하나 이상의 치환체로 치환될 것이다. 몇몇 구현예에서, 치환된 기는 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6개의 치환체로 치환된다. 치환체 기의 예는 할로겐 (즉, F, Cl, Br, 및 I); 하이드록실; 알콕시, 알케녹시, 알킬옥시, 아릴옥시, 아르알킬옥시, 헤테로사이클릴옥시, 및 헤테로사이클릴알콕시 기; 카보닐 (옥소); 카복실; 에스테르; 우레탄; 옥심; 하이드록실아민; 알콕시아민; 아르알콕시아민; 티올; 설파이드; 설폰사이드; 설폰; 설폰닐; 설폰아미드; 아민; N-옥사이드; 하이드라진; 하이드라지드; 하이드라존; 아지드; 아미드; 우레아; 아미딘; 구아니딘; 엔아민; 이미드; 이소시아네이트; 이소티오시아네이트; 시아네이트; 티오시아네이트; 이민; 니트로 기; 니트릴 (즉, CN) 등을 포함한다. 몇몇 기에 대해서는, 알킬 기를 또 하나의 정의된 기, 예컨대 사이클로알킬 기로 부착시키기 위해 치환이 제공될 수 있다.
- [0038] 본원에 사용된 "알킬" 기는, 1 내지 약 20개의 탄소 원자, 및 전형적으로 1 내지 12개의 탄소, 또는 몇몇 구현예에서는, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 및 분지형 알킬 기를 포함한다. 본원에 사용된 "알킬 기"는, 이하에 정의된 사이클로알킬 기를 포함한다. 알킬 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 직쇄형 알킬 기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, 및 n-옥틸 기를 포함한다. 분지형 알킬 기의 예는 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 네오펜틸, 및 이소펜틸 기를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 대표적인 치환된 알킬 기는 예를 들면, 아미노, 티오, 하이드록시, 시아노, 알콕시, 및/또는 할로 기, 예컨대 F, Cl, Br, 및 I 기로 1회 이상 치환될 수 있다. 본원에 사용된 용어 할로알킬은, 하나 이상의 할로 기를 갖는 알킬 기이다. 몇몇 구현예에서, 할로알킬은 퍼-할로알킬 기를 지칭한다. 일반적으로, 알킬 기는 상기 나열된 것들에 추가하여 2-펜틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1,2-디메틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, 2-헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 1,1-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1-에틸-2-메틸프로필, 2-헵틸, 3-헵틸, 2-에틸펜틸, 1-프로필부틸, 2-에틸헥실, 2-프로필헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 노닐, 데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, 이소-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실, n-옥타데실, n-에이코실 등을 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다.
- [0039] 알킬렌 기는 2가 알킬 기이다.
- [0040] 사이클로알킬 기는 환형 알킬 기, 예컨대 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 및 사이클로옥틸 기이지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 사이클로알킬 기는 3 내지 8개의 고리 구성원을 갖는 한편, 다른 구현예에서 고리 탄소 원자의 수는 3 내지 5, 6, 또는 7개의 범위이다. 사이클로알킬 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 사이클로알킬 기는 다환식 사이클로알킬 기, 예컨대 노르보르닐, 아다만틸, 보르닐, 캄페닐, 이소캄페닐, 및 카레닐 기를 추가로 포함하지만 이것들로 제한되지 않으며, 융합된 고리, 예컨대 데카린린 등을 추가로 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 사이클로알킬 기는 또한 상

기 정의된 직쇄형 또는 분지형 알킬 기로 치환되는 고리를 포함한다. 대표적인 치환된 사이클로알킬 기는 일 치환되거나 1회 초과로 치환될 수 있으며, 예컨대, 예를 들면, 알킬, 알콕시, 아미노, 티오, 하이드록시, 시아노, 및/또는 할로 기로 치환될 수 있는, 2,2-; 2,3-; 2,4-; 2,5-; 또는 2,6-이치환된 사이클로헥실 기 또는 일-, 이-, 또는 삼-치환된 노르보르닐 또는 사이클로헵틸 기이지만, 이것들로 제한되지 않는다.

[0041] 본원에 사용된 "아릴", 또는 "방향족" 기는 헤테로원자를 함유하지 않는 환형 방향족 탄화수소이다. 아릴 기는 단환, 이환 및 다환 고리 시스템을 포함한다. 따라서, 아릴 기는 페닐, 아줄레닐, 헵탈레닐, 비페닐레닐, 인다세닐, 플루오레닐, 페난트레닐, 트리페닐레닐, 피레닐, 나프타세닐, 크리세닐, 비페닐, 안트라세닐, 인데닐, 인다닐, 펜탈레닐, 및 나프틸 기를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 아릴 기는 기의 고리 부분 중에 6-14개의 탄소를 포함하며, 다른 구현예에서는, 6 내지 12개 또는 심지어는 6-10개의 탄소 원자를 포함한다. 표현 "아릴 기"는 융합 고리를 함유하는 기, 예컨대 융합된 방향족-지방족 고리 시스템 (예를 들면, 인다닐, 테트라하이드로나프틸 등)을 포함한다. 아릴 기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0042] 본원에 사용된 용어 (메트)아크릴 또는 (메트)아크릴레이트는, 아크릴 또는 메타크릴 산, 아크릴 또는 메타크릴 산의 에스테르, 및 아크릴 또는 메타크릴 산의 염, 아미드, 및 다른 적합한 유도체, 및 이들의 혼합물을 지칭한다. 적합한 (메트)아크릴 모노머의 예시적인 예는 제한 없이 하기 메타크릴레이트 에스테르를 포함한다: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA), 이소프로필 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA), 벤질 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, sec-부틸-메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 신나밀 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 사이클로펜틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 메트알릴 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-페닐에틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 프로파길 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트 및 테트라하이드로피라닐 메타크릴레이트를 포함한다. 적합한 아크릴레이트 에스테르의 예는 제한없이 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 (BA), n-데실 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-설포에틸 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, sec-부틸-아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 신나밀 아크릴레이트, 크로틸 아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로펜틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 메트알릴 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 프로파길 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트 및 테트라하이드로피라닐 아크릴레이트를 포함한다.

[0043] 본원에 사용된 용어 "아크릴-함유 기" 또는 "메타크릴레이트-함유 기"는, 중합가능한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기를 갖는 화합물을 지칭한다.

[0044] 이상에서 언급되었듯이, 특히 식품 포장 응용예에 사용되는 경우에 경화성 잉크 또는 코팅으로부터 미반응 모노머의 이동은 매우 엄격히 제한된다. 현재의 기술 상태는, 단위체 분자량 당 반응성 아크릴레이트 이중 결합의 수를 최대화하고/하거나 상승작용적인 효과 및 감소된 산소 억제 때문에 경화 속도를 증가시키는 수지를 도입시킴에 의해 반응성 문제를 다룬다. 후자 방법을 포함하는 예는, 아크릴 이중 결합에서 아민 또는 티오-마이클 첨가를 통하여 아크릴레이트 작용성 수지의 후-개질에 의해서 제조된 알킬 아민 및 티오에테르 수지이다.

[0045] 따라서, 그러한 분자의 효과는 두 배이다. UV 제형에서 3차 아민과 광-여기된 중, 예컨대 벤조페논의 조합은, 중합제로 작용하는 α-메틸렌 기반 라디칼을 형성시킨다. 이는 아민 상승작용제로 지칭된다. 또한, 이러한 α-메틸렌 기반 라디칼은 또한 대기 산소와 아크릴레이트 라디칼의 반응으로부터 비롯되는 피옥시 라디칼 중간체와의 반응에 의해서 형성될 수 있다. 이러한 아크릴레이트 기반 피옥시 라디칼 중간체는 코팅 또는 잉크에서 추가

아크릴레이트 중합을 다른 방식으로 억제할 것이다. 상응하는 티오에테르는 유사한 방식으로 반응한다.

[0046] 최신 기술의 방법은 비교적 낮은 수지 제조 비용 때문에 유리하다. 상기 방법은 몇몇 응용에 대해서는 충분하다 하더라도, 나머지에서는 특정의 단점을 갖는다. 하나의 단점은, 아민, 티올 또는 유사한 헤테로원자 구성원의 수지 전구물질의 아크릴레이트 기로의 마이클 첨가로 인한 에너지 경화 반응성 이중 결합 밀도의 손실이다. 더 많은 일 또는 이-치환 아민이 상기 수지 내로 혼입될수록, 최종 수지의 아크릴레이트 작용기(functionality)가 더 낮아지고 비-UV 활성의 이동하는 성분이 존재할 가능성이 높아지며, 이것은 특히 민감한 식품 포장 응용에서는 큰 관심사이다.

[0047] 또한, 분자 당 평균 작용기가 감소될 위험을 최소화시키기 위해, 2개의 마이클-활성 아민 양성자를 갖는 1차 아민이 작용화 목적을 위해 빈번하게 사용되며, 이는 수지 전구물질의 사슬 연장을 초래한다. 코팅 및 잉크가 특정한 도포(application) 점도로 일반적으로 제형화되고 더 높은 분자량이 종종 점도를 증가시키기 때문에, 이러한 물질을 함유하는 코팅 및 잉크를 제형화하는데 있어서의 유연성이 제한되게 된다. 이는 매우 낮은 도포 점도를 필요로 하는 UV 잉크젯 인쇄 응용에서 특별한 관심사이다.

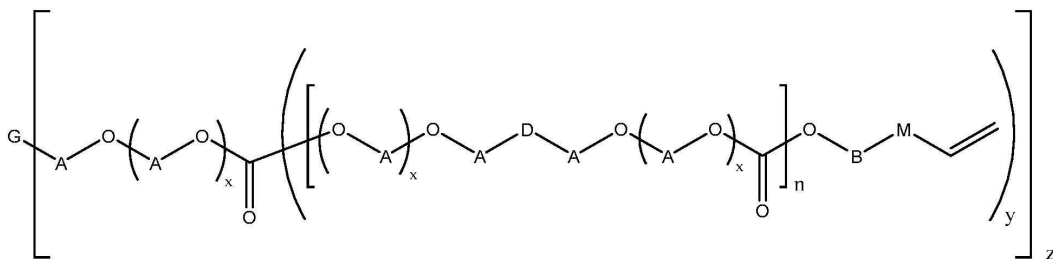
[0048] 또 하나의 단점은, 매우 반응성인 마이클 첨가생성물의 공정 및 저장 안정성을 보장하는데 필요한, 증가된 억제제 수준에 관련된다. 이는 궁극적으로 코팅 또는 인쇄 라인 위, 코팅 또는 잉크의 경화 속도를 감소시킨다.

[0049] 다양한 구현예에서 본원에 기재된 다작용성 비닐 에테르 작용성 폴리카보네이트 헤테로원자-함유 선형 및 분지형 폴리카보네이트는 최신 기술의 방법에 따라 제조된 생성물에 비하여 현격히 개선된 경화 프로파일을 갖지만, 상기 언급된 단점 중 어느 것도 갖지 않음이 놀랍게도 지금 발견되었다. 그와 같은 폴리카보네이트는 다양한 구현예에서 본원에 기재된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 및 식 (II)의 선형 및 분지형 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다. 한 구현예에서, 본원에 개시된 폴리카보네이트는 알콕실화된 트리에탄올아민 또는 티오디글리콜 기반일 수 있다.

[0050] 총체적인(holistic) 방법으로 에너지 경화 활성이 되는, 폴리를 주쇄를 갖는 헤테로원자-함유 에너지 경화 분자가 본원에 제공된다. 폴리를 주쇄를 갖는 이러한 헤테로원자-함유 에너지 경화 활성 분자는 원하는 α-메틸렌 반응성 중심을 얻도록 마이클 첨가 반응을 통한 후-작용화를 필요로 하지 않으므로, 전형적으로 마이클 첨가생성물과 관련된 문제가 없다.

[0051] 본원에 제공된 다작용성 비닐 에테르 작용성 폴리카보네이트 헤테로원자-함유 선형 및 분지형 폴리카보네이트는 마이클 첨가생성물과 비교하여 다수의 이점을 갖는다. 단위체 중량 당 질소 (또는 다른 헤테로원자)의 중량 백분율은 마이클 첨가생성물에 대해서보다 훨씬 더 높으므로, 단위체 중량 당, 더 높은 수의 α-메틸렌 반응성 중심이 얻어진다. 또한, 에너지-경화성 작용 기의 마이클 첨가생성물로의 전환은 일반적으로 반응성 및 가교결합 밀도를 감소시키며, 이는 본원에 제공된 분자에 대해서는 문제되지 않는다. 셋째로, 코어 분자를 (메트)아크릴 에스테르보다는 비닐 에테르 기로 종결시키면, 비닐 에테르가 유리 라디칼 조건 하에서는 자가 반응하지 않기 때문에 제조 및 저장 시간 동안 유리 라디칼 억제가 필요 없어진다. 넷째로, 말단 비닐 에테르를 코어 카보네이트 구조와 조합시키면, 더욱 극성의 마이클 첨가생성물과 비교하여 분자의 전반적인 극성 및 얻어지는 이것의 점도가 현격히 감소된다.

[0052] 한 측면에서, 하기 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자가 제공된다:

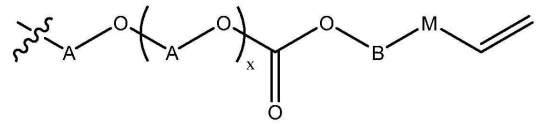


(I)

[0053]

[0054] 상기 식에서,

[0055] G는 S 또는 N이고;



[0056] 각각의 D는 독립적으로 S, O, 또는 $N^{R^{10}}$ 이고, 여기서 R^{10} 은 구조를 가지며;

[0057] 각각의 A는 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬렌 기이고;

[0058] 각각의 B는 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬렌 기이고;

[0059] 각각의 M은 독립적으로 O 또는 S이고;

[0060] 각각의 x는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

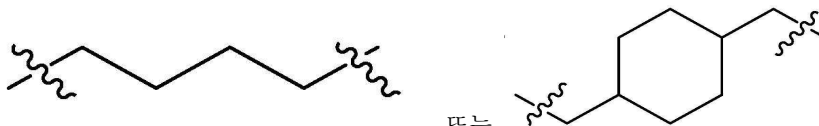
[0061] 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

[0062] 각각의 y는 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

[0063] G가 S인 경우에 z는 2이거나 G가 N인 경우에 z는 3이다.

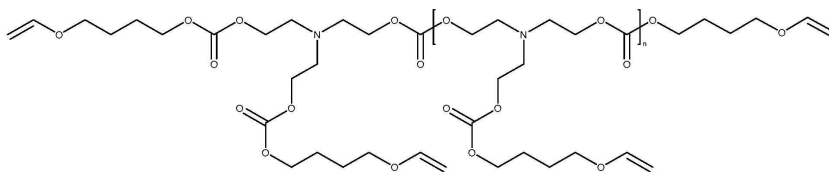
[0064] 한 구현예에서, 각각의 A는 독립적으로 임의로 치환된 C_1-C_{10} 알킬렌 기이다. 또 하나의 구현예에서, 각각의 A는 독립적으로 $-CH_2CH_2-$ 이다.

[0065] 한 구현예에서, 각각의 B는 독립적으로, 하나 이상의 R_2 기로 임의로 치환된 C_1-C_{10} 알킬렌 기인데, 여기서 각각의 R_2 기는 독립적으로 C_1-C_6 알킬이거나, 2개의 R^2 기가 함께 연결되어 5, 6, 또는 7원의 사이클로알킬을 형성시킨다. 또 하나의 구현예에서, 각각의 B는 독립적으로

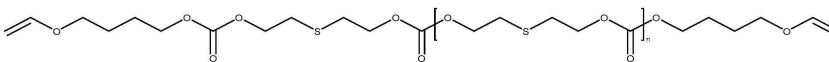


[0066] 또는 이다.

[0067] 한 구현예에서, 식 (I)의 다작용성-비닐 에테르 분자는 하기 것들로 이루어지는 군으로부터 선택된다:



[0068] 또는



[0069]

[0070] 한 구현예에서, 본 다작용성-비닐 에테르 분자는 (순수한 상태에서) 25°C에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 1000 센티푸아즈의 점도를 나타낸다. 또 하나의 구현예에서, 본원에 제공된 다작용성-비닐 에테르 분자는 25°C에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 300 센티푸아즈의 점도를 나타낸다.

[0071] 한 측면에서, 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은, 촉매의 존재 하에 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올을 카보네이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키고; 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에서 가열하여, 알콜 또는 물 및 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 형성시키고; 과량의 카보네이트 및 용매로부터 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 단리시키고; 촉매의 존재 하에 단리된 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 비닐 에테르와 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시키고; 상기 반응 혼합물을 공비 환류 조건 하에 가열하여 제2 알콜 또는 물을 형성시키는 것을 포함한다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물로부터 (부산물로 생성된) 알콜 또는 물을 제거하여 앞으로 진행된다.

[0072] 한 구현예에서, 헤테로원자-함유 폴리올은 알칸올아민, 티오알콜, 알콕시아민, 또는 티오알콕시이다. 또 하나의

구현예에서, 헤테로원자-함유 폴리올은 트리에탄올아민 또는 티오디글리콜이다.

- [0073] 한 구현예에서, 카보네이트는 유기 다가 산의 알킬 에스테르이다. 또 하나의 구현예에서, 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 또는 시트르산 트리에틸 에스테르이다.
- [0074] 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올을 카보네이트 및 촉매와 접촉시키는 것은 다양한 순서로 수행될 수 있다. 예를 들면, 헤테로원자-함유 폴리올을 카보네이트 및 촉매와 접촉시키는 것은 동시에 수행될 수 있다. 대안적으로, 헤테로원자-함유 폴리올과 카보네이트 및 촉매의 접촉은, 첨가 순서를 다르게 하여 순차적으로 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 헤테로원자-함유 폴리올이 용매에 첨가된 다음, 카보네이트가 첨가되고, 차후 촉매가 첨가된다.
- [0075] 헤테로원자-함유 폴리올, 카보네이트, 및 촉매를 가열하여 공비 환류 조건을 성취하고 이에 의해 반응으로 형성된 알콜 또는 물의 제거가 촉진된다. 한 구현예에서, 반응 혼합물은 약 70℃ 내지 약 140℃의 온도로 가열된다. 또 하나의 구현예에서, 반응 혼합물은 약 100℃로 가열된다. 몇몇 구현예에서, 공비 혼합물은 약 54 - 55℃의 비등점을 갖는다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 알콜 또는 물 부산물을 제거하여 앞으로 진행된다.
- [0076] 헤테로원자-함유 폴리올, 카보네이트, 및 촉매의 반응에 의해 헤테로원자-함유 폴리카보네이트가 생성되고, 이것은 이후에 단리된다. 그 후, 단리된 헤테로원자-함유 폴리카보네이트를 촉매의 존재 하에 비닐 에테르와 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시킨다. 한 구현예에서, 상기 비닐 에테르는 4-하이드록시부틸 비닐 에테르, 사이클로헥산디메탄올 모노-비닐 에테르, 또는 2-비닐설풀닐에탄올이다. 이러한 하이드록실 비닐 에테르 및 다른 유사한 하이드록실 비닐 에테르는 상업적으로 입수가 가능하다. 또한, 상기 언급된 하이드록실 비닐 에테르 및 다른 유사한 하이드록실 비닐 에테르의 제조는 당해 분야에 잘 알려져 있다. 예를 들면, 알콜 또는 머캅토알콜은 강 염기, 예컨대 메톡사이드 또는 하이드록사이드의 존재 하에, 아세틸렌의 존재 하에서 압력 하에 가열된다. 아세틸렌과 알콜의 염기-촉매화된 축합은 약 120 내지 180℃에서 수행된다. 상기 반응은 알콜레이트의 형성에 의해 진행되는데, 이 알콜레이트에서는 아세틸렌성 이중 결합으로의 친핵성 첨가가 일어난다. 생성물은 양성자 교환에 의해서 알콜레이트로 재생된다.
- [0077] 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리카보네이트와 비닐 에테르 및 촉매의 접촉은 다양한 순서로 수행될 수 있다. 예를 들면, 헤테로원자-함유 폴리카보네이트와 비닐 에테르 및 촉매의 접촉은 동시에 수행될 수 있다. 대안적으로, 헤테로원자-함유 폴리카보네이트와 비닐 에테르 및 촉매의 접촉은 첨가 순서를 다르게 하여 순차적으로 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 헤테로원자-함유 폴리카보네이트가 용매에 첨가된 다음, 비닐 에테르가 첨가되고, 차후 촉매가 첨가된다.
- [0078] 헤테로원자-함유 폴리카보네이트, 비닐 에테르, 및 촉매를 가열하여 공비 환류 조건을 성취하고 이에 의해 반응으로 형성된 알콜 또는 물의 제거가 촉진된다. 한 구현예에서, 반응 혼합물은 약 70℃ 내지 약 140℃의 온도로 가열된다. 이것은 반응 혼합물을 약 70℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 140℃, 약 90℃ 내지 약 110℃로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 또 하나의 구현예에서, 반응 혼합물은 약 100℃로 가열된다. 몇몇 구현예에서, 공비 혼합물은 약 54℃ 내지 약 55℃의 비등점을 갖는다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 알콜 또는 물 부산물을 제거하여 앞으로 진행된다.
- [0079] 본원에 개시된 방법에 사용된 촉매는 문헌 [Otera, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449-1470]에 나열된 모든 촉매를 포함하는, 에스테르교환 반응을 촉매화할 수 있는 임의의 촉매를 포함한다. 예시적인 촉매는 예를 들면, 둘 모두 그 전체가 본원에 참고로 편입되는 DE 10138216에 그리고 DE 10147712에 기재된, 바람직하게는 나트륨의, 칼륨의 또는 세슘의 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 수소 카보네이트, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄 또는 유기비스무트 화합물, 및 이중 금속 시안화 (DMC) 촉매를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 촉매는 강 염기, 경도 에스테르교환 촉매, 또는 루이스 산이다.
- [0080] 촉매의 구체적인 예는 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 디아자비사이클로옥탄 (DABCO), 디아자비사이클로노넨 (DBN), 디아자비사이클로운데센 (DBU), 이미다졸, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 이들의 임의 둘 이상의 혼합물을 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 촉매는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 및 메톡시화나트륨이다. 그와 같은 촉매의 임의의 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0081] 개시된 방법의 용매는, 공비 용매로 기능할 수 있는 임의의 용매일 수 있다. 공비 용매는 또 하나의 물질, 예컨대 알콜 또는 물과 공비혼합물을 형성하는 용매이다. 공비 용매의 예는 C₅-C₁₀ 알칸, C₅-C₁₀ 사이클로알칸, 및 방향족 용매를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 공비 용매는 사이클로헥산, 톨루엔, 디메틸 카보네이트, 또는 헵탄이다. 그와 같은 용매의 임의의 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0082] 또 하나의 측면에서, 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은, 촉매의 존재 하에 용매 중에서 하이드록시-작용성 비닐 에테르를 카보네이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키고; 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물을 가열하여 알콜 또는 물 및 비닐 에테르 카보네이트를 형성시키고; 과량의 카보네이트 및 용매로부터 비닐 에테르 카보네이트를 단리시키고; 촉매의 존재 하에, 단리된 비닐 에테르 카보네이트를 헤테로원자-함유 폴리올과 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시키고; 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물을 가열하여 제2 알콜 또는 물을 형성시키는 것을 포함한다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물로부터 (부산물로 생성된) 알콜 또는 물을 제거하여 앞으로 진행된다.
- [0083] 한 구현예에서, 상기 하이드록시-작용성 비닐 에테르는 4-하이드록시부틸 비닐 에테르, 사이클로헥산디메탄올 모노-비닐 에테르, 또는 2-비닐설파닐에탄올이다.
- [0084] 한 구현예에서, 상기 카보네이트는 유기 다가 산의 알킬 에스테르이다. 또 하나의 구현예에서, 상기 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 또는 시트르산 트리에틸 에스테르이다.
- [0085] 용매 중에서 하이드록시-작용성 비닐 에테르와 카보네이트 및 촉매의 접촉은 다양한 순서로 수행될 수 있다. 예를 들면, 하이드록시-작용성 비닐 에테르와 카보네이트 및 촉매의 접촉은 동시에 수행될 수 있다. 대안적으로, 하이드록시-작용성 비닐 에테르와 카보네이트 및 촉매의 접촉은 첨가 순서를 다르게 하여 순차적으로 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 하이드록시-작용성 비닐 에테르가 용매에 첨가된 다음, 카보네이트가 첨가되고, 차후 촉매가 첨가된다.
- [0086] 하이드록시-작용성 비닐 에테르, 카보네이트, 및 촉매를 가열하여 공비 환류 조건을 성취하고 이에 의해 반응으로 형성된 알콜 또는 물의 제거가 촉진된다. 한 구현예에서, 반응 혼합물은 약 70°C 내지 약 140°C의 온도로 가열된다. 또 하나의 구현예에서, 반응 혼합물은 약 100°C로 가열된다. 몇몇 구현예에서, 공비 혼합물은 약 54 - 55°C의 비등점을 갖는다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 알콜 또는 물 부산물을 제거하여 앞으로 진행된다.
- [0087] 하이드록시-작용성 비닐 에테르, 카보네이트, 및 촉매의 반응에 의해 비닐 에테르 카보네이트가 생성되며, 이것은 그 후 단리된다. 그 후, 단리된 비닐 에테르 카보네이트를 촉매의 존재 하에 헤테로원자-함유 폴리올과 접촉시켜서 제2 반응 혼합물을 형성시킨다.
- [0088] 한 구현예에서, 상기 헤테로원자-함유 폴리올은 알칸올아민, 티오알콜, 알콕시아민, 또는 티오알콕시이다. 또 하나의 구현예에서, 상기 헤테로원자-함유 폴리올은 트리에탄올아민 또는 티오디글리콜이다.
- [0089] 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올과 비닐 에테르 카보네이트 및 촉매의 접촉은 다양한 순서로 수행될 수 있다. 예를 들면, 헤테로원자-함유 폴리올과 비닐 에테르 카보네이트 및 촉매의 접촉은 동시에 수행될 수 있다. 대안적으로, 헤테로원자-함유 폴리올과 비닐 에테르 카보네이트 및 촉매의 접촉은 첨가 순서를 다르게 하여 순차적으로 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 헤테로원자-함유 폴리올이 용매에 첨가된 다음, 비닐 에테르 카보네이트가 첨가되고, 차후 촉매가 첨가된다.
- [0090] 헤테로원자-함유 폴리올, 비닐 에테르 카보네이트, 및 촉매를 가열하여 공비 환류 조건을 성취하고 이에 의해 반응으로 형성된 알콜 또는 물의 제거가 촉진된다. 한 구현예에서, 반응 혼합물은 약 70°C 내지 약 140°C의 온도로 가열된다. 이것은 반응 혼합물을 약 70°C 내지 약 120°C, 약 80°C 내지 약 140°C, 약 90°C 내지 약 110°C로 가열하는 것을 포함할 수 있다. 또 하나의 구현예에서, 반응 혼합물은 약 100°C로 가열된다. 몇몇 구현예에서, 공비 혼합물은 약 54 내지 약 55°C의 비등점을 갖는다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 알콜 또는 물 부산물을 제거하여 앞으로 진행된다.
- [0091] 본원에 개시된 방법에 사용된 촉매는 문헌 [Otera, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449-1470]에 나열된 모든 촉매를 포함하는, 에스테르교환 반응을 촉매화할 수 있는 임의의 촉매를 포함한다. 예시적인 촉매는 예를 들면, 둘 모두 그 전체가 본원에 참고로 편입되는 DE 10138216에 그리고 DE 10147712에 기재된, 바람직하게는 나트륨의, 칼륨

의 또는 세슘의 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 수소 카보네이트, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄 또는 유기비스무트 화합물, 및 또한 이중 금속 시안화 (DMC) 촉매로 알려진 종류의 촉매를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 촉매는 강 염기, 경도 에스테르교환 촉매, 또는 루이스 산이다.

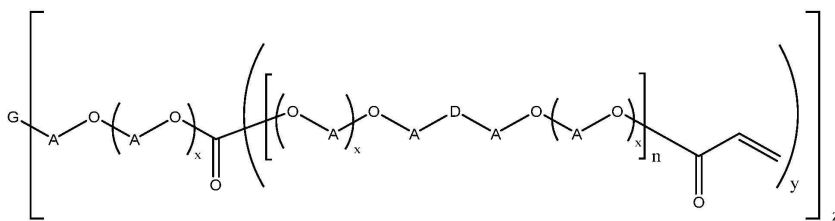
[0092] 촉매의 구체적인 예는 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 디아자비사이클로옥탄 (DABCO), 디아자비사이클로노넨 (DBN), 디아자비사이클로운데센 (DBU), 이미다졸, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 이들의 임의의 둘 이상의 혼합물을 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 촉매는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 및 메톡시화나트륨이다. 그와 같은 촉매의 임의의 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0093] 개시된 방법의 용매는, 공비 용매로 기능할 수 있는 임의의 용매일 수 있다. 공비 용매는 또 하나의 물질, 예컨대 알콜 또는 물과 공비혼합물을 형성하는 용매이다. 공비 용매의 예는 C₅-C₁₀ 알칸, C₅-C₁₀ 사이클로알칸, 및 방향족 용매를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 공비 용매는 사이클로헥산, 톨루엔, 디메틸 카보네이트, 또는 헵탄이다.

[0094] 다양한 구현예에서 본원에서 설명된 아크릴레이트화된 헤테로원자 기반의 선형 및 분지형 폴리카보네이트가 또한 최신 기술 방법에 따라 제조된 생성물에 비하여 현격하게 개선된 경화 프로파일을 나타내지만, 마이클 첨가 생성물의 상기 언급된 단점은 갖지 않음이, 놀랍게도 또한 발견되었다. 이러한 아크릴레이트화된 헤테로원자 기반의 선형 및 분지형 폴리카보네이트는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다. 헤테로원자-함유 알콜은 상기 알콜과 메틸 아크릴레이트의 에스테르교환 반응을 통하여 아크릴레이트화되어, 메탄올 부산물을 제거함에 의해서 상응하는 아크릴 에스테르를 형성시킨다. 아크릴레이트화된 알콜은 이들의 제조 및 저장 안정성을 이유로 라디칼 억제제와 단독중합되는 것에 대하여 억제되어야 한다.

[0095] 아크릴레이트화된 알콜의 강한 억제력에도 불구하고, 이러한 수지는 또한 표준 에너지 경화 체형으로 이들을 중합시키는 경우에 경화 향상을 보인다. 이러한 시스템과 비교한 이점은, 헤테로 원자 (즉, 아민)가 아민-마이클 첨가생성물보다는 분자 주쇄의 일부이기 때문에 최종 아크릴레이트의 작용가에 또한 영향받지 않는다는 것이다. 비교가능한 분자량에서의 상응하는 생성물 점도는 비닐에테르 버전의 생성물 점도보다 약간 더 높다. 이러한 방법의 또 하나의 이점은, 주로 원료 선택으로 인한, 비닐에테르 수지보다 낮은 제조 비용이다. 그러나, 아크릴 에스테르의 명백한 단점은 이들의 강한 라디칼 억제력인데, 이는 변색을 초래하며 최종 수지에 저 분자량 중을 부가시킬 수 있다. 그럼에도 불구하고, 헤테로원자-함유 아크릴레이트는 최신 기술의 아민 마이클-첨가생성물과 비교한 경우에 현격히 증가된 경화 속도를 나타낸다.

[0096] 한 측면에서, 하기 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자가 제공된다:



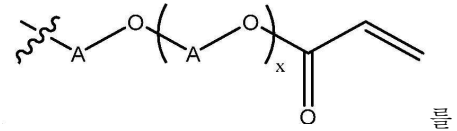
(II)

[0097]

[0098] 상기 식에서,

[0099] G는 S 또는 N이고;

[0100] 각각의 A는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이고;



[0101] 각각의 D는 독립적으로 S, O, 또는 N^{R10}이고, 여기서 R¹⁰은 구조 가지며;

[0102] 각각의 x는 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

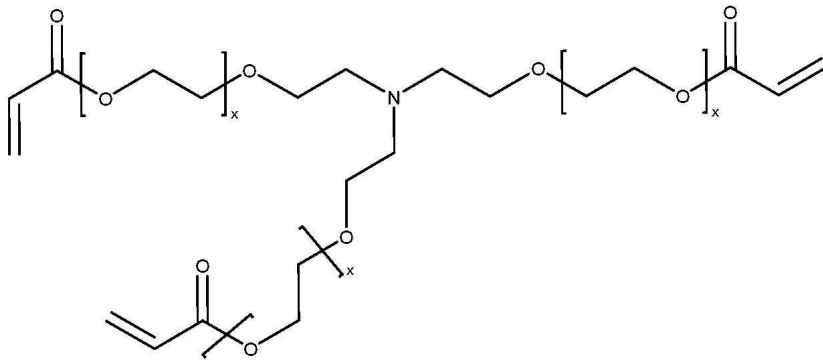
[0103] 각각의 n은 독립적으로 0 내지 20의 정수이고;

[0104] 각각의 y는 독립적으로 1 내지 20의 정수이고;

[0105] G가 S인 경우에 z는 2이거나 G가 N인 경우에는 z는 3이다.

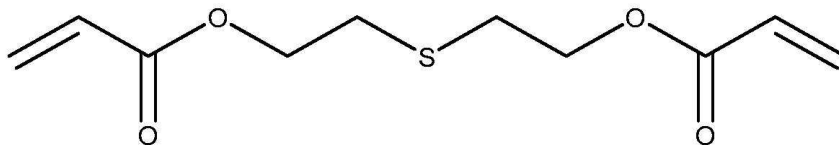
[0106] 한 구현예에서, 각각의 A는 독립적으로 임의로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌 기이다. 또 하나의 구현예에서, 각각의 A는 독립적으로 -CH₂CH₂-이다.

[0107] 한 구현예에서, 식 (II)의 아크릴레이트 분자는 하기 것들로 이루어지는 군으로부터 선택된다:



[0108]

[0109] 또는



[0110]

[0111] 한 구현예에서, 식 (II)의 아크릴레이트 분자는 25℃에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 15000 센티푸아즈의 점도를 나타낸다. 또 하나의 구현예에서, 식 (II)의 아크릴레이트 분자는 25℃에서 약 10 센티푸아즈 내지 약 1000 센티푸아즈의 점도를 나타낸다.

[0112] 식 (II)의 아크릴레이트 분자는 미국 가 출원 62/165,086에 개시된 방법에 의해서 제조될 수 있다. 상기 방법은, 촉매의 존재 하에 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올을 아크릴레이트와 접촉시켜서 반응 혼합물을 형성시키고, 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물을 가열하여 반응 혼합물로부터 알콜 또는 물을 형성시키는 것을 포함한다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 반응 혼합물로부터 (부산물로 생성된) 알콜 또는 물을 제거하여 앞으로 진행된다.

[0113] 상기 개시된 방법의 아크릴레이트는 (메트)아크릴레이트일 수 있다. (메트)아크릴레이트는 아크릴 산, 메타크릴 산, 메틸메타크릴 산, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 및 하이드록시 비닐 에테르일 수 있다. (메트)아크릴 또는 (메트)아크릴레이트의 다른 적합한 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 (BA), n-데실 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, n-아밀 아크릴레이트, n-헥실 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, t-부틸아미노에틸 아크릴레이트, 2-설포에틸 아크릴레이트, 트리플루오로에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, sec-부틸-아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸부틸 아크릴레이트, 신나밀 아크릴레이트, 크로틸 아크릴레이트,

사이클로헥실 아크릴레이트, 사이클로펜틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 푸르푸릴 아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 아크릴레이트, 메트알릴 아크릴레이트, 3-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시부틸 아크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페닐에틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 프로파길 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트 및 테트라하이드로피라닐 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA), 이소프로필 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, n-아밀 메타크릴레이트, n-헥실 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-설포에틸 메타크릴레이트, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA), 벤질 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 2-n-부톡시에틸 메타크릴레이트, 2-클로로에틸 메타크릴레이트, sec-부틸-메타크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸부틸 메타크릴레이트, 신나밀 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 사이클로헥실 메타크릴레이트, 사이클로펜틸 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 푸르푸릴 메타크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필 메타크릴레이트, 메트알릴 메타크릴레이트, 3-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-메톡시부틸 메타크릴레이트, 2-니트로-2-메틸프로필 메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2-페닐에틸 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 프로파길 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트 및 테트라하이드로피라닐 메타크릴레이트를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 다른 적합한 아크릴 및 메타크릴성 모이어티의 예는 하이드록시알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 아크릴 산 및 이것의 염, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메틸 α-클로로아크릴레이트, 메틸 2-시아노아크릴레이트, N-에틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, 아크롤레인, 메타크릴 산 및 이것의 염, 메타크릴로니트릴, 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N,N-디에틸메타크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, 메타크롤레인, 및 가교결합가능한 작용 기, 예컨대 하이드록시, 카복실, 아미노, 이소시아네이트, 글리시딜, 에폭시, 알릴 등을 함유하는 아크릴 또는 메타크릴 산 유도체를 포함하지만, 이것들로 제한되지 않는다.

[0114] 방법에 사용된 촉매는 에스테르교환 반응을 촉매화할 수 있는 촉매를 포함한다. 예시적인 예는 문헌 [Otera, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449-1470]에 나열된 촉매를 포함한다. 촉매의 몇몇 예는, 예를 들면, DE 10138216에 그리고 DE 10147712에 기재된, 바람직하게는 나트륨의, 칼륨의 또는 세슘의 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 금속 카보네이트, 알칼리 금속 수소 카보네이트, 3차 아민, 구아니딘, 암모늄 화합물, 포스포늄 화합물, 유기알루미늄, 유기주석, 유기아연, 유기티타늄, 유기지르코늄 또는 유기비스무트 화합물, 및 또한 이중 금속 시안화 (DMC) 촉매로 알려진 종류의 촉매를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 촉매는 강 산, 강 염기, 에스테르교환 촉매, 루이스 산, 브뢴스테드 산, 또는 아민이다. 다른 구현예에서, 촉매는 알칼리 알콕사이드이다. 특정한 구현예에서, 알칼리 알콕사이드는 아연 이소프로폭사이드, 구리 이소프로폭사이드, 지르코늄 아세토아세토네이트, 또는 티타늄 테트라프로폭사이드이다.

[0115] 촉매의 특정한 예는 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 디아자비스사이클로옥탄 (DABCO), 디아자비스사이클로노넨 (DBN), 디아자비스사이클로운데센 (DBU), 이미다졸, 예컨대 이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 1,2-디메틸이미다졸, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 주석 디옥토에이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 촉매는 메탄 설펜산, 티타늄 이소프로폭사이드, 또는 유기주석 시약이다. 한 구현예에서, 유기주석 시약은 메톡시화나트륨과 디메틸주석 디클로라이드의 반응을 통하여 그 자리에서 (*in situ*) 생성된다.

[0116] 개시된 방법 중에 존재하는 촉매의 양은, 1부의 헤테로원자-함유 폴리올을 기준으로 (용매 없이 모노머 (헤테로원자-함유 폴리올 및 아크릴레이트)의 중량을 기준으로) 약 400 ppm 내지 약 1000 ppm이다. 몇몇 구현예에서, 촉매의 양은 1부의 헤테로원자-함유 폴리올을 기준으로 (용매 없이 모노머 (헤테로원자-함유 폴리올 및 아크릴레이트)의 중량을 기준으로) 약 1000 ppm이다.

[0117] 용매 중에서 헤테로원자-함유 폴리올과 아크릴레이트 및 촉매의 접촉은 다양한 순서로 수행될 수 있다. 예를 들면, 헤테로원자-함유 폴리올을 아크릴레이트 및 촉매와 접촉시키는 것은 동시에 수행될 수 있다. 대안적으로, 헤테로원자-함유 폴리올과 아크릴레이트 및 촉매의 접촉은 첨가 순서를 다르게 하여 순차적으로 수행될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 헤테로원자-함유 폴리올이 용매에 첨가된 다음, 촉매가 첨가되고, 차후 아크릴레이트가 첨가된다.

[0118] 개시된 방법의 용매는, 공비 용매로 기능할 수 있는 임의의 용매일 수 있다. 공비 용매는 또 하나의 물질, 예컨

대 알콜 또는 물과 공비혼합물을 형성하는 용매이다. 공비 용매의 예는 C₅-C₁₀ 알칸, C₅-C₁₀ 사이클로알칸, 및 방향족 용매를 포함하지만 이것들로 제한되지 않는다. 몇몇 구현예에서, 공비 용매는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 사이클로헥산, 메틸 사이클로헥산, 또는 톨루엔이다.

[0119] 일단 헤테로원자-함유 폴리올 및 아크릴레이트가 용매 중에서 촉매와 접촉하게 되면, 반응 혼합물이 가열되어 공비 환류 조건이 성취된다. 한 구현예에서, 반응 혼합물은 약 70℃ 내지 약 140℃로 가열된다. 또 하나의 구현예에서, 반응의 오버헤드(overhead) 온도는 약 40℃ 내지 약 80℃의 공비 증류 온도를 갖는다. 몇몇 구현예에서, 오버헤드 온도는 약 54℃의 공비 증류 온도를 갖는다. 상기 반응은 공비 환류 조건 하에서 부산물로 생성된 알콜 또는 물을 제거하여 앞으로 진행된다.

[0120] 또 하나의 측면에서, 코팅 조성물이 제공된다. 코팅 조성물은 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 또는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다.

[0121] 또 하나의 측면에서, 코팅, 잉크, 또는 접착제 조성물이 제공된다. 코팅, 잉크, 또는 접착제 조성물은 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 또는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다.

[0122] 한 구현예에서, 코팅, 잉크, 또는 접착제 조성물은 통상적인 인쇄, 3D 인쇄, 잉크, 잉크젯 잉크, 페인트, 및 포장 응용예에서 사용하도록 구성된다. 또 하나의 구현예에서, 코팅, 잉크, 또는 접착제 조성물은 디지털 인쇄에서 사용하도록 구성된다. 또 하나의 구현예에서, 코팅, 잉크, 또는 접착제 조성물은 자동차 주문자 상표부착 생산 페인트 응용예 또는 자동차 보수도장 응용예에서 사용하도록 구성된다.

[0123] 더욱 또 하나의 측면에서, 광섬유 코팅이 제공된다. 광섬유 코팅은 본원에 개시된 식 (I)의 헤테로원자-함유 폴리카보네이트 다작용성-비닐 에테르 분자 또는 본원에 개시된 식 (II)의 헤테로원자-함유 아크릴레이트 분자를 포함한다.

[0124] 따라서 일반적으로 설명된 제시된 구현예는 하기 실시예를 참고하여 더욱 용이하게 이해될 것인데, 이 실시예는 예시를 목적으로 제공된 것이며 본 기술을 어떤 방식으로든 제한하려는 것이 아니다.

[0125] **실시예**

[0126] **실시예 1. 화합물 1의 합성.** 865 g 트리에탄올 아민, 3135 g 디메틸 카보네이트 및 메탄올 중의 25 중량% 메톡시화 나트륨 용액 16 g을 가열하고, 30분 동안 환류에서 유지하였다. 에스테르교환 반응이 시작되었고 메탄올이 생성되었으며, 이것을 디메틸 카보네이트와의 공비 혼합물로 증류시켰다. 일단 전환율이 규격치에 도달하면, 잔여 용매를 최대 120℃에서 감압 하에 제거하였다. 60℃에서 이 메틸 카보네이트 작용성 트리에탄올 아민 전구물질에 (메틸 카보네이트 말단 기의 농도에 대하여 계산된) 등몰 량의 4-하이드록시부틸 비닐 에테르 및 사이클로헥산을 넣었다. 상기 혼합물을 충분한 환류까지 다시 가열하고, 메탄올이 이 에스테르교환 과정에서 생성됨에 따라 사이클로헥산이 메탄올과 저 비등성 공비 혼합물을 형성하였고, 이것을 자동화된 오버헤드 환류 분해 (splitting) 메커니즘을 통하여 제거하였다. 원하는 높은 전환율에 도달되고 나면, 생성물을 감압 및 최대 120℃의 온도 하에서 진공 증류를 통하여 정제하였다. 최종 생성물은 저 점도를 나타냈으며, 연갈색의 자유롭게 유동하는 수지였다.

[0127] **실시예 2. 화합물 2의 합성.** 394 g 티오디글리콜, 306 g 디메틸 카보네이트, 600 g 사이클로헥산 및 메탄올 중의 25 중량% 메톡시화나트륨 용액 3 g을 가열하고, 30분 동안 환류에서 유지하였다. 에스테르교환 반응이 시작되었고, 메탄올이 생성되었으며, 이것을 사이클로헥산 오버헤드와의 공비 혼합물로 증류시켰다. 일단 전환율이 규격치에 도달하면, 잔여 용매를 최대 120℃에서 감압 하에 제거하였다. 60℃에서 이 메틸 카보네이트 작용성 티오에테르 전구물질에 (¹H NMR에 의해 측정된 메틸 카보네이트 말단 기의 농도에 대하여 계산된) 등몰 량의 4-하이드록시부틸 비닐 에테르 및 500 g의 사이클로헥산을 넣었다. 상기 혼합물을 충분한 환류까지 다시 가열하고, 메탄올이 이 에스테르교환 과정에서 생성됨에 따라 사이클로헥산이 메탄올과의 저 비등성 공비 혼합물을 형성하였고, 이것을 자동화된 오버헤드 환류 분해 메커니즘을 통하여 제거하였다. 원하는 높은 전환율에 도달되고 나면, 생성물을 감압 및 최대 120℃의 온도 하에서 진공 증류를 통하여 정제하였다. 최종 생성물은 저 점도, 무색의 자유롭게 유동하는 수지였다.

[0128] **실시예 3. 화합물 3의 합성.** 304 g 트리에탄올 아민 폴리머를 중합 억제제 (0.7 g 메퀴놀, 2.3 g 하이드로퀴논), 500 g 사이클로헥산 및 405 g 메틸 아크릴레이트와 함께 균질화시켰다. 이 혼합물에, 메탄올 중의 메톡시

화나트륨 25% 용액 13.6 g 및 메탄올 중의 디메틸주석 디클로라이드 70% 용액 19.8 g을 넣었다. 상기 혼합물을 공비 조건 하에서 가열하고, 메탄올/사이클로헥산 공비혼합물을 자동화된 오버헤드 환류 분해 메커니즘을 통하여 반응기로부터 제거하였다. 일단 반응이 원하는 전환율에 도달되고 나면, 얻어진 모노머 및 용매를 진공 증류 단계를 통하여 제거하였다. 회석된 미정제 생성물의 부식성 세척(caustic wash) 및 차후 완충제 세척을 통하여 촉매를 제거하였다. 최종 수지는 감압 및 최대 100℃의 온도 하에서 진공 증류에 의해 얻었다. 최종 생성물은 저 점도의, 연갈색 수지였다.

[0129] **실시예 4. 화합물 4의 합성.** 209 g 티오디글리콜을 중합 억제제 (0.7 g 메퀴놀, 2.3 g 하이드로퀴논), 500 g 사이클로헥산 및 441 g 메틸 아크릴레이트와 함께 균질화시켰다. 이 혼합물에, 메탄올 중의 메톡시화나트륨 25% 용액 13.6 g 및 메탄올 중의 디메틸주석 디클로라이드 70% 용액 19.8 g을 넣었다. 상기 혼합물을 공비 조건 하에서 가열하고, 메탄올/사이클로헥산 공비혼합물을 자동화된 오버헤드 환류 분해 메커니즘을 통하여 반응기로부터 제거하였다. 일단 반응이 원하는 전환율에 도달되고 나면, 얻어진 모노머 및 용매를 진공 증류 단계를 통하여 제거하였다. 회석된 미정제 생성물의 부식성 세척 및 차후 완충제 세척을 통하여 촉매를 제거하였다. 최종 수지는 감압 및 최대 100℃의 온도 하에서 진공 증류에 의해 얻었다. 최종 생성물은 저 점도의, 무색 수지였다.

[0130] **실시예 5.** 트리에탄올아민-카보네이트-비닐 에테르 첨가생성물 (MT041)의 경화 에너지를, 통상적인 아크릴레이트의 마이클 첨가생성물인 아크릴 에스테르 수지 (PO94F)의 경화 에너지와 비교하였다 (도 1 참고). 도 1은, PO94F보다 MT041의 더 낮은 경화 에너지에 의해 입증되듯이, 동일한 분자 위에 활성 알파 메틸렌 기와 비닐에테르 작용가의 조합이 증가된 경화 속도를 초래함을 보여준다.

[0131] **실시예 6.** 트리에탄올아민-카보네이트-비닐 에테르 첨가생성물 (GM1046-041/8863)의 경화 에너지를, 비닐 에테르 (GM1046-026/8863) 및 트리에탄올아민 (TEA/8863)의 경화 에너지와 비교하였다 (도 2 참고). 도 2는, GM1046-026/8863 및 TEA/8863과 비교한 GM1046-041/8863의 더 낮은 경화 에너지에 의해 입증되듯이, 비닐 에테르 또는 아민이 단독으로는 상기 2개 작용가의 조합과 동일한 방식으로 경화 특성을 개선시키지 않음을 보여준다.

[0132] 특정 구현예를 예시하고 설명하였지만, 하기 청구범위에 정의된 더욱 넓은 측면에서의 기술로부터 벗어나지 않고 당해 분야에서의 숙련가에 의해 여기에 변경 및 변형이 수행될 수 있음이 이해되어야 한다.

[0133] 본원에 예시적으로 설명된 구현예는, 본원에 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소 또는 요소들, 제한 또는 제한들의 부재 하에서 적절하게 실시될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 용어 "포함하는", "함유하는" 등은, 포괄적으로 그리고 제한 없이 읽혀져야 한다. 또한, 본원에 사용된 용어 및 표현은, 제한이 아닌 설명의 용어로 사용되었으며, 그와 같은 용어 및 표현의 사용에서, 보여지고 설명된 특성 또는 그 일부의 임의 등가물을 배제할 의도는 없지만, 다양한 변경이 청구된 기술의 범주 내에서 가능성이 인지된다. 또한, 표현 "필수적으로 이루어지는"은, 청구된 기술의 기본적인 새로운 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않는 그러한 추가 요소 및 구체적으로 언급된 그러한 요소를 포함하도록 이해될 것이다. 표현 "이루어지는"은 특정되지 않은 임의 요소를 배제한다.

[0134] 본 개시내용은 본원에 설명된 특수한 구현예의 측면에서 제한되지 않아야 한다. 당해 분야에서의 숙련가에게 명백할 것이듯이, 다수의 변경 및 변형이 본원의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 수행될 수 있다. 본원에서 열거된 것들에 추가하여, 본 개시내용의 범주 내에 있는 기능적으로 동등한 방법 및 조성물이, 진술된 설명으로부터 당해 분야에서의 숙련가에게 명백할 것이다. 그와 같은 변경 및 변형은 첨부된 청구범위의 범주에 속하는 것으로 의도된다. 본 개시내용은, 그와 같은 청구범위가 부여되는 등가물의 전체 범주와 함께, 첨부된 청구범위의 용어에 의해서만 제한될 것이다. 본 개시내용은, 당연히 가변될 수 있는 특수한 방법, 시약, 화합물, 조성물 또는 생물학적 시스템으로 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 본원에 사용된 용어는 단지 특수한 구현예를 설명하기 위한 것이며 제한되는 것으로 의도되지 않음이 또한 이해되어야 한다.

[0135] 또한, 본 개시내용의 특성 또는 측면이 마쿠시 그룹의 측면에서 설명되는 경우에, 당해 분야에서의 숙련가는, 이 개시내용이 또한 마쿠시 그룹의 임의의 개별 구성원 또는 이 그룹 구성원의 하위 그룹의 측면에서 설명됨을 인지할 것이다.

[0136] 당해 분야에서의 숙련가에 의해 이해될 것이듯이, 특히 서면 설명을 제공하는 측면에서의 임의의 그리고 모든 목적에 대하여, 본원에 개시된 모든 범위는 또한 임의의 그리고 모든 가능한 하위범위 및 그 하위범위의 조합을 포함한다. 임의의 나열된 범위는, 충분히 설명되는 것으로, 그리고 동일한 범위가 적어도 동일한 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/10 등으로 나뉘질 수 있는 것으로 용이하게 인지될 수 있다. 비제한적인 예로, 본원에 논의된 각각의 범

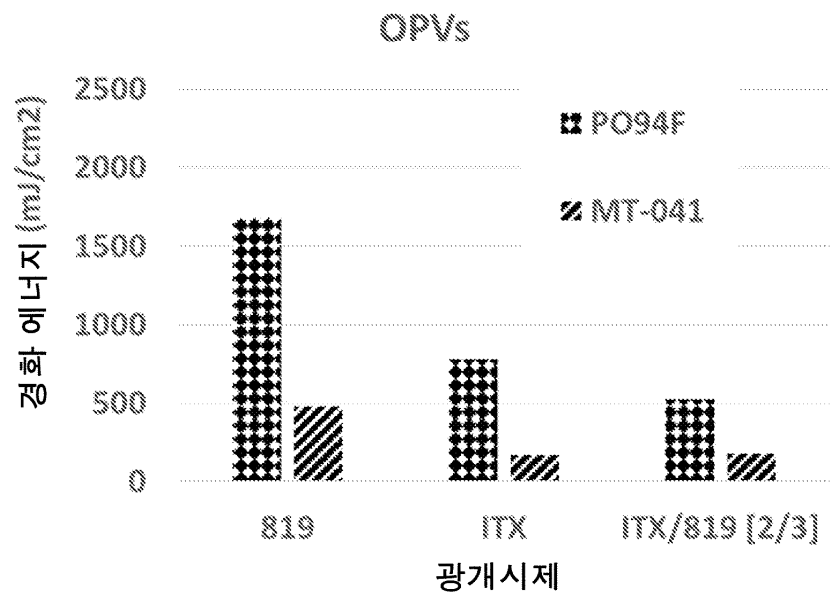
위는 아래 1/3, 중간 1/3 및 위 1/3 등으로 용이하게 나뉘질 수 있다. 당해 분야에서의 숙련가에 의해 또한 이해될 것이듯이, 모든 언어, 예컨대 "이하", "이상", "초과", "미만" 등은 언급된 수를 포함하며, 차후 상기 논의된 하위범위로 나뉘질 수 있는 범위를 지칭한다. 최종적으로, 당해 분야에서의 숙련가에 의해 이해될 것이듯이, 범위는 각각의 개별 구성원을 포함한다.

[0137] 본 명세서에서 언급된 모든 공보, 특허 출원, 발행된 특허, 및 다른 문서는, 각각의 개별 공보, 특허 출원, 발행된 특허, 또는 다른 문서 전체가 참고로 편입되는 것으로 구체적이고 개별적으로 명시된 것처럼, 본원에 참고로 편입된다. 원문에 포함되는 정의는, 이것이 본 개시내용에서의 정의와 모순되는 정도까지 배제된다.

[0138] 다른 구현에는 하기 청구범위에 기재되어 있다.

도면

도면1



도면2

