

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C09D 175/16
C03C 25/10
C08G 18/10

(11) 공개번호 10-2005-0024273
(43) 공개일자 2005년03월10일

(21) 출원번호	10-2004-7018511	(87) 국제공개번호	WO 2003/097755
(22) 출원일자	2004년11월16일	국제공개일자	2003년11월27일
번역문 제출일자	2004년11월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/NL2003/000365		
국제출원출원일자	2003년05월16일		

(30) 우선권주장 60/380,867 2002년05월17일 미국(US)

(71) 출원인 디에스엔 아이피 어셋츠 비.브이.
네덜란드 엔엘-6411 티이 헤르렌 헤트 오버룬 1

(72) 발명자 잔센조한프란즈그라두스안토니우스
네덜란드 켈런 마리스스트라아트 11

도르슈마르크
네덜란드 비크 에크레비스세스트라아트 9

아아가아르드올라브마르쿠스
네덜란드 켈런 마아슬라안 62

노렌게리칼
미국 일리노이주 알콘퀸 버터필드 드라이브 721

(74) 대리인 김명신
 김국현
 이영일

심사청구 : 없음

(54) 방사선 경화성 코팅 조성물

명세서

기술분야

본 발명은 우레탄기와 아크릴레이트기를 함유하는 특정 화합물을 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물, 상기 화합물을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 수득가능한 화합물을 함유하는 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 특정 화합물들의 군에 관한 것이다.

배경기술

광학 섬유의 제조에서, 수지 코팅재는 유리 섬유의 보호 및 보강(reinforcement)을 위해 유리 섬유의 연신(drawing) 직 후에 도포된다. 일반적으로, 유리 표면에 직접 코팅되는 가요성 수지의 연질 제1 코팅 층(soft primary coating layer of a flexible resin)(낮은 모듈러스와 낮은 Tg)과 상기 제1 코팅 층 위에 도포되는 비교적 견고한 수지의 제2 코팅 층(secondary coating layer)(더 높은 모듈러스와 더 높은 Tg)인 두개의 코팅재가 도포된다. 종종, 식별 목적을 위해서, 잉크로 섬유를 추가 코팅할 것이며, 상기 잉크는 착색제(예컨대, 안료 및/또는 염료)를 포함하는 경화성 수지이거나, 또는 제2 코팅재는 착색된 제2 코팅재(즉, 착색제를 포함함)일 것이다.

수개의 코팅된(및 선택적으로 잉크 코팅된) 광학 섬유를 다발로 묶어 소위 광학 섬유 리본(optical fiber ribbon)을 형성할 수 있으며, 예를 들어 4개 또는 8개의 코팅된(및 선택적으로 잉크 코팅된) 광학 섬유를 평면으로 배열하고, 결합제로 단단히 고정시켜 직사각형 단면을 갖는 리본 구조로 제조한다. 수개의 광학 섬유를 결속하여 광학 섬유 리본 구조를 제조하기 위한 상기 결합제 재료를 리본 매트릭스 재료(ribbon matrix material)라고 한다. 또한, 수개의 광학 섬유 리본을 추가로 결속시켜서 다중-코어(multi-core) 광학 섬유 리본을 제조하기 위한 재료를 번들링 재료(bundling material)라고 한다.

유리 섬유의 적당한 보호와 보강을 수득하기 위해서, 코팅재와 유리 섬유 사이의 부착성(adhesion)이 좋은 것이 필수적이다. 따라서, 유리 섬유에 도포되고 경화된 후에 개선된 부착성을 나타내는 코팅 조성물의 개발이 바람직하다.

광학 섬유용(보호 또는 식별용의) 코팅 재료로서 사용되는 경화성 수지에 있어서 요즘에 요구되는 또 다른 매우 중요한 특성은 현재 사용되고 증가된 광학 섬유 연신 속도에서 도포가능한 동시에 철저하게 경화되는, 충분히 신속한 경화 속도를 갖는 것이다. 현재, 광학 섬유와 광학 섬유 조립체들의 제조에 있어서, 제조 라인이 얼마나 빠르게 작동될 수 있는지에 대한 한계 중의 하나는 코팅재 및/또는 결합제의 경화 속도이다. 따라서, 더 신속한 경화 속도를 갖는 코팅재 및/또는 결합제의 개발이 바람직하다. 또한, 상기 개선된 경화 속도는 경화된 코팅재의 화학적 및 기계적 특성들을 희생시키지 않으면서 수득되어야 한다.

신속한 경화 속도를 갖는 것 이외에, 코팅재는 다른 많은 요건들, 특히: 장 기간 및 또한 광범위한 온도 범위에서 물리적인 변화를 매우 적게 나타낼 것; 허용가능한 내열성, 내광성[그림으로써, 낮은 황변도(degree of yellowing)와 같은 허용가능한 노화 특성(aging property)을 나타냄], 내 가수분해성, 내유성 및 내약품성(예컨대 산과 알칼리)을 가질 것; 수분 및 물은 단지 비교적 소량 흡수할 것; 광학 섬유에 역효과를 주는 수소 가스는 거의 생성시키지 않을 것 등을 또한 만족시키는 것이 바람직할 것이다.

방사선, 예컨대 자외선에 노출시켜 경화되는 수지는 이들의 신속한 경화 때문에 코팅된 섬유가 신속한 속도로 제조될 수 있어 산업 분야에서 유용하다. 상기 많은 방사선 경화성 수지 조성물에서, 폴리머 주쇄(polymer backbone)와 반응성 말단기[예컨대, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 관능성(이후에는 (메트)아크릴레이트 관능성이라고 함)]을 갖는 우레탄 올리고머를 사용한다. 일반적으로, 상기 조성물은 반응성 희석제, 광개시제, 및 선택적으로 적당한 첨가제를 추가로 포함할 것이다.

본 발명의 목적은 경화 후에 광학 유리 섬유에 매우 양호한 부착성을 나타내는 광학 유리 섬유의 코팅재용으로 적당한 방사선 경화성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

추가 목적은 방사선에 노출시키면 신속한 경화 속도를 나타내는 방사선 경화성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

US-3,979,406에는 옥사졸리돈기, 우레탄기 및 아크릴레이트기를 포함하는 화합물들의 군의 제조가 공지되어 있다. 상기 화합물들에 있어서 단지 일반적인 용도만 언급하고 있다.

발명의 요약

본 발명은 추가로 하기 성분 (A)와 (B)를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물을 제공한다:

(A) 수 평균 분자량이 500 kg/kmol 이상이며, P-(D-아크릴레이트)_n로 표시되는 화합물[여기서, n은 2~40이며, P는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이고, D는 우레탄기와 헤테로고리기를 포함하며, 상기 헤테로고리기는 2.5 디바이(Debye) 이상의 볼츠만 평균 쌍극자 모멘트(Boltzmann average dipole moment)를 가짐], 및

(B) 반응성 희석제.

본 발명은 하기 성분 (A)와 (B)를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물을 제공한다:

(A) 옥사졸리돈기, 우레탄기 및 아크릴레이트기를 포함하며, 분자량이 500 kg/kmol 이상인 화합물, 및

(B) 반응성 희석제.

본 발명은 추가로 조성물이 경화되는 경우에 하기 특성 (i)와 (ii)를 나타내도록 하는 양으로 방사선 경화성 올리고머, 반응성 희석제, 및 광개시제를 포함하는 방사선 경화성 코팅 조성물에 관한 것이다:

(i) 약 0.17 J/cm² 이하의 경화 속도[조사량-모듈러스 시험(dose-modulus test)으로 측정하는 경우] 또는 약 0.11 초 이하의 경화 속도(G'가 2 × 10⁴ Pa에 도달하는데 필요한 시간으로서 실시간 DMA로 측정된 경우),

(ii) 약 250 g/in 이상의 건식 부착성(dry adhesion).

옥사졸리돈기, 우레탄기 및 아크릴레이트기를 포함하며, 500 kg/kmol 이상의 분자량을 갖는 화합물은 또한 옥사졸리돈기 함유 화합물이라고 한다.

놀랍게도, 광학 유리 섬유에 코팅재로서 도포되고, 경화되는 경우의 본 발명의 방사선 경화성 코팅 조성물은 공지된 조성물과 비교하여 매우 양호한 부착성을 가진다. 또한, 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물은 공지된 조성물과 비교하여 매우 신속한 경화 속도를 나타낸다.

본 발명의 조성물은 착색된 또는 착색되지 않은 광학 섬유 단일 보호 코팅재, 제1(또는 내부 제1) 코팅재, 제2(또는 외부 제1) 코팅재, 또는 관련된 광학 섬유 보호 재료, 예컨대 매트릭스 또는 번들링 재료로서 사용하기 위해 고안되는 것이 바람직하다. 상기 광학 섬유 코팅재는 종래의 용도와 구별되는, 이들 자체의 독특한 성능 요건을 갖는다.

추가로, 본 발명에 따른 화합물 및 본 발명에 따른 수지 조성물은 광학 매질 접착제 및 락카(lacquer), 초전도체 코팅재, 전자장치용 접착제, 밀봉제(sealant) 및 포팅 화합물(potting compound), 렌즈 및 렌즈용 코팅재, 또는 경질코팅재(hardcoat)로서 사용하기 위해서 고안될 수 있다. 예를 들어, 수지 조성물은 금속층을 결합시킴으로써 개선된 부착성이 획득되는 DVD 접착제로서 사용될 수 있다.

본 발명은 또한 옥사졸리돈기 함유 화합물의 특징의 제조 방법 및 옥사졸리돈기 함유 화합물들의 신규한 군에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물은 성분 (A)와 (B) 이외에 (C)와 (D)를 포함하는 것이 바람직하다:

(C) 1개 이상의 광개시제, 및/또는

(D) 1개 이상의 첨가제.

바람직하게, 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물은 (조사량-모듈러스 시험으로 측정하는 경우) 약 0.16 J/cm² 이하, 보다 바람직하게는 약 0.14 J/cm² 이하, 보다 더 바람직하게는 약 0.12 J/cm² 이하, 특히 바람직하게는 약 0.10 J/cm² 이하, 가장 바람직하게는 약 0.08 J/cm² 이하의 경화 속도를 가진다.

바람직하게, 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물은 (G'가 2 × 10⁴ Pa에 도달하는데 필요한 시간으로서 실시 시간 DMA로 측정하는 경우) 약 0.10 초 이하, 보다 바람직하게는 약 0.09 초 이하, 보다 더 바람직하게는 약 0.08 초 이하, 특히 바람직하게는 약 0.06 초 이하의 경화 속도를 가진다.

바람직하게, 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물의 건식 부착성은 약 300 g/in 이상, 보다 바람직하게는 약 350 g/in 이상, 보다 더 바람직하게는 약 400 g/in 이상, 특히 바람직하게는 약 450 g/in 이상을 가지며, 가장 바람직하게는 유리에 코팅재의 부착이 매우 강해서 층간분리(delamination)가 발생하기 이전에 코팅재 막이 깨지는 것이다.

(A) 헤테로고리기 함유 화합물 및 옥사졸리돈기 함유 화합물

본 발명의 하나의 실시형태에 따르면, 본 발명에 따라 개선된 방사선 경화성 조성물을 획득하는 바람직한 중요 요소는 조성물 중의 헤테로고리기 함유 화합물이 존재하는 것이며, 상기 헤테로고리기는 2.5 디바이 이상, 보다 바람직하게는 3.0 디바이 이상, 보다 더 바람직하게는 3.5 디바이 이상, 특히 바람직하게는 4.0 디바이 이상, 및 가장 바람직하게는 4.5 디바이 이상의 볼츠만 평균 쌍극자 모멘트를 가진다.

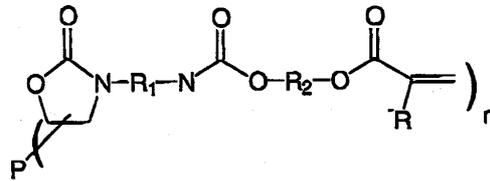
높은 쌍극자 모멘트를 가지며 본 발명의 범주내에 속하는 헤테로고리기의 예로는 5-원자 또는 6-원자 고리 포스페이트, 5-원자 또는 6-원자 고리 포스파이트, 4-원자 고리 락톤, 5-원자 고리 락톤, 6-원자 고리 락톤, 5-원자 고리 카르보네이트, 6-원자 고리 카르보네이트, 5-원자 고리 설페이트, 6-원자 고리 설페이트, 5-원자 고리 설폭시드, 6-원자 고리 설폭시드, 6-원자 고리 아미드, 5-원자 고리 우레탄, 6-원자 고리 우레탄, 7-원자 고리 우레탄, 5-원자 고리 우레아, 6-원자 고리 우레아 및 7-원자 고리 우레아로 이루어진 군으로부터 선택되는 관능기를 갖는 성분들이 있다. 분자내에 우레탄기, 및 5-원자 고리 포스페이트, 6-원자 고리 포스페이트, 5-원자 고리 포스파이트, 6-원자 고리 포스파이트 4 고리 락톤, 5-원자 고리 락톤, 6-원자 고리 락톤, 5-원자 고리 카르보네이트, 6-원자 고리 카르보네이트, 5-원자 고리 설페이트, 6-원자 고리 설페이트, 5 고리 설폭시드, 6-원자 고리 설폭시드, 5-원자 고리 아미드, 6-원자 고리 아미드, 7 고리 아미드, 5-원자 고리 우레탄, 6-원자 고리 우레탄, 7-원자 고리 우레탄, 5-원자 고리 우레아, 6-원자 고리 우레아, 7-원자 고리 우레아기를 갖는 성분들이 특히 바람직하다.

또한 매우 반응성이며, 바람직한 성분들은 분자 중에 카르보네이트 관능성과, 5-원자 고리 포스페이트, 6-원자 고리 포스페이트, 5-원자 고리 포스파이트, 6-원자 고리 포스파이트, 4-원자 고리 락톤, 5-원자 고리 락톤, 6-원자 고리 락톤, 5-원자 고리 카르보네이트, 6-원자 고리 카르보네이트, 5-원자 고리 설페이트 또는 설폭시드, 6-원자 고리 설페이트 또는 설폭시드, 5-원자 고리 설파이트, 6-원자 고리 설파이트, 5-원자 고리 설폭시드, 6-원자 고리 설폭시드, 5-원자 고리 아미드, 5-원자 고리 이미드, 6-원자 고리 아미드, 7-원자 고리 아미드, 5-원자 고리 이미드, 6-원자 고리 이미드, 5-원자 고리 티오이미드, 6-원자 고리 티오이미드, 5-원자 고리 우레탄, 6-원자 고리 우레탄, 7-원자 고리 우레탄, 5-원자 고리 우레아, 6-원자 고리 우레아 및 7-원자 고리 우레아기로 이루어진 군으로부터 선택된 관능성 둘 다를 갖는 성분들이다.

본 발명에 따른 바람직한 조성물들은 방사선 경화성 코팅 조성물이며, 상기 헤테로고리기는 옥사졸리돈기 함유 화합물이다.

본 발명에 따른 매우 적당한 조성물들은 방사선 경화성 코팅 조성물이며, 옥사졸리돈기, 우레탄기 및 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다.

화학식 1



(상기 화학식 1에서,

P는 옥사졸리돈의 4번째 또는 5번째 위치 중 하나와 연결되는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이며,

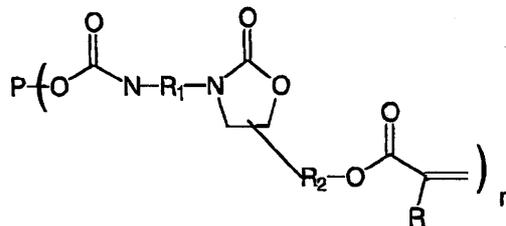
n은 2 내지 40이고,

R은 H, C₁-C₅ 알킬이며,

R₁은 C₁-C₃₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 알킬아릴이고,

R₂은 C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시 알킬 또는 알콕시 아릴이다)

화학식 2



(상기 화학식 2에서,

P는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이며,

n은 2 내지 40이고,

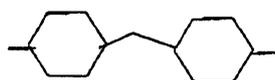
R은 H, C₁-C₅ 알킬이며,

R₁은 C₁-C₃₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 알킬아릴이고,

R₂은 C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시 알킬 또는 알콕시 아릴이며, 옥사졸리돈의 4번째 또는 5번째 위치 중 하나와 연결되어 있다)

바람직하게, n은 2 내지 10이며, 보다 바람직하게 n은 2이다. 바람직하게, R은 H이거나 또는 CH₃이다. 바람직하게 R₁은 C₂-C₂₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아릴알킬, 보다 바람직하게 R₁은 시클로알킬, 가장 바람직하게 R₁은 시클로헥실이다. 추가의 바람직한 실시형태에서, R₁은 하기 화학식 I으로 표시된다:

화학식 I



바람직하게 R₂는 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 부틸 또는 에톡시에틸이다. 다른 추가의 바람직한 실시형태에서, 상기 화합물을 포함하는 조성물은 탁월한 가공성(processability)을 나타내기 때문에, R₁은 상기 화학식 I으로 표시되는 것이고, R₂는 에틸이다.

적당한 폴리머 및 올리고머 P는 예를 들어 첨가 반응 또는 축합 반응에 의해 수득되는 폴리머 및 올리고머이다.

올리고머(oligomer)와 폴리머(polymer)라는 용어를 본 명세서에서 사용하고 있지만, 올리고머와 폴리머 사이에 명확한 구별은 존재하지 않는다. 올리고머는 분자량 범위가 낮은 경향이 있으며, 폴리머는 분자량 범위가 높은 경향이 있다. 이후에, "올리고머(oligomer)"와 "폴리머(polymer)"라는 용어는 서로 교체가능하도록 사용된다.

폴리머와 올리고머는 예를 들어 직쇄형, 분지쇄형일 수 있으며, 별집 구조, 별 구조 및 래더(ladder) 구조를 가진다. 또한 덴드리머(dendrimer) 및 고차분지쇄형 폴리머(hyperbranched polymer)가 유용하다.

적당한 첨가 폴리머 및 올리고머 P는 예를 들어 (메트)아크릴레이트, 아크릴아미드, 스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 말레산, 시아노아크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐에테르, 비닐클로라이드, 비닐실란 및 이들의 혼합물과 같은 단량체들로부터 유도된 폴리머 및 올리고머를 포함한다.

적당한 축합 폴리머 및 올리고머 P는 예를 들어 폴리에스테르, 폴리락톤, 폴리아미드, 폴리에스테르아미드, 폴리에테르, 폴리에스테르에테르, 폴리우레탄 및 폴리우레탄-우레아를 포함한다.

적당한 직쇄형 폴리머 및 올리고머 P는 디올로부터 유도된 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리-MMA, 디올로부터 유도된 폴리에스테르, 2관능성(difunctional) 산 및/또는 모노-히드록시(mono-hydroxy) 산을 포함한다.

적당한 분지쇄형 폴리머 및 올리고머 P는 예를 들어 1개 이상의 3관능성 알콜 단위체를 포함하는 폴리에테르, 1개 이상의 3관능성 또는 4관능성 알콜 단위체 및/또는 1개의 3관능성/4관능성 산 단위체를 포함하는 폴리에스테르를 포함한다.

적당한 덴드리머는 예를 들어 EP-A-575596, EP-A-707611, EP-A-741756, EP-A-672703, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1994, 33, 2413, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1990, 29, 138, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1993, 32, 1308, 및 Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1992, 31, 1200에 기재되어 있다.

적당한 고차분지쇄형(hyperbranched) 폴리머는 예를 들어 β-히드록시알킬아미드기를 함유하고, 중량 평균 분자량은 800 g/mol 이상인 축합 폴리머를 포함한다.

화학식 1로 표시되는 화합물의 경우에, P는 에폭시 관능성, 보다 바람직하게는 글리시딜 관능성 폴리머 또는 올리고머로부터 유도되는 것이 바람직하다. 에폭시 관능성 폴리머 또는 올리고머는 예를 들어 첨가 폴리머 또는 올리고머의 잔존하는 불포화물의 에폭시화(epoxydation)로 수득가능할 수 있다.

글리시딜 관능성 폴리머 또는 올리고머의 예로는 폴리테트라히드로퓨란(THF) 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 에톡실화 비스 페놀 A 디글리시딜 에테르 및 프로폭실화 비스페놀 A 디글리시딜 에테르가 있다.

바람직하게, 글리시딜 관능성 폴리머 및 올리고머는 폴리올로부터 유도된 이것의 대체물이다.

화학식 2로 표시되는 화합물의 경우에, P는 폴리올로부터 직접 유도되는 것이 바람직하다.

적당한 폴리올의 예로는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 아크릴 폴리올, 및 다른 폴리올이 있다. 상기 폴리올은 개별적으로 또는 2개 이상의 배합물로 사용될 수 있다. 상기 폴리올에서 구조적 단위체의 중합 방법에 특정 제한은 없다. 임의의 랜덤 중합(random polymerization), 블록 중합(block polymerization), 또는 그래프트 중합(graft polymerization)이 허용가능하다.

폴리에테르 폴리올의 예로서 주어진 것은 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜-에틸렌 글리콜 공중합체, 폴리테트라메틸렌 글리콜, 폴리헥사메틸렌 글리콜, 폴리헵타메틸렌 글리콜, 폴리데카메틸렌 글리콜, 및 2개 이상의 이온-중합성 고리 화합물들의 개환 공중합(ring-opening copolymerization)에 의해 수득된 폴리에테르 디올이 있다. 여기서, 이온-중합성 고리 화합물의 예로서 주어진 것은 고리 에테르, 예컨대 에틸렌 옥사이드, 이소부텐 옥사이드, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 3-메틸테트라히드로퓨란, 디옥산, 트리옥산, 테트라옥산, 시클로헥센 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 이소프렌 모노옥사이드, 비닐 옥세탄, 비닐 테트라히드로퓨란, 비닐 시클로헥센 옥사이드, 페닐 글리시딜 에테르, 부틸 글리시딜 에테르 및 글리시딜 벤조에이트와 같은 고리형 에테르이다. 2개 이상의 이온-중합성 고리 화합물들의 배합물의 특정 예로는 2원 코폴리머(binary copolymer) 제조용 배합물, 예컨대 테트라히드로퓨란과 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란과 3-메틸테트라히드로퓨란, 및 테트라히드로퓨란과 에틸렌 옥사이드; 및 3원 코폴리머(ternary copolymer) 제조용 배합물, 예컨대 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란 및 에틸렌 옥사이드 배합물, 테트라히드로퓨란, 부텐-1-옥사이드 및 에틸렌 옥사이드의 배합물 등을 포함한다. 상기 이온-중합성 고리 화합물들의 개환 코폴리머는 랜덤 코폴리머 또는 블록 코폴리머일 수 있다.

상기 폴리에테르 폴리올에 포함되는 것은 예를 들어 PTMG 1000, PTMG 2000(Mitsubishi Chemical Corp.제), PEG#1000(Nippon Oil and Fats Co., Ltd.제), PTG650(SN), PTG1000(SN), PTG2000(SN), PTG3000, PTGL1000, PTGL2000(Hodogaya Chemical Co., Ltd.제), PEG400, PEG600, PEG1000, PEG1500, PEG2000, PEG4000, PEG6000(Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.제) 및 플루로닉스(Pluronic, BASF제)의 상표명으로 시판되는 제품이다.

다가 알콜과 다가산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리에스테르 디올은 폴리에스테르 폴리올의 예로서 주어진다. 다가 알콜의 예로서, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리에테트라메틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,9-노난디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올 등이 주어질 수 있다. 다가산의 예로서, 프탈산, 다이머(dimer)산, 이소프탈산, 테레프탈산, 말레산, 푸마르산, 아디프산, 세바신산 등이 주어질 수 있다.

상기 폴리에스테르 폴리올 화합물은 MPD/IPA500, MPD/IPA1000, MPD/IPA2000, MPD/TPA500, MPD/TPA1000, MPD/TPA2000, 쿠라폴(Kurapol) A-1010, A-2010, PNA-2000, PNOA-1010 및 PNOA-2010(Kuraray Co., Ltd.제)과 같은 상표명으로 시판된다.

폴리카르보네이트 폴리올의 예로서, 폴리테트라히드로푸란의 폴리카르보네이트, 폴리(헥산디올 카르보네이트), 폴리(노난디올 카르보네이트), 폴리(3-메틸-1,5-펜타메틸렌 카르보네이트) 등이 주어질 수 있다.

상기 폴리카르보네이트 폴리올의 시판되는 제품으로서, DN-980, DN-981(Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.제), 프리플라스트(Priplast) 3196, 3190, 2033(Unichema제), PNOC-2000, PNOC-1000(Kuraray Co., Ltd.제), PLACCEL CD220, CD210, CD208, CD205(Daicel Chemical Industries, Ltd.제), PC-THF-CD(BASF제) 등이 주어질 수 있다.

ϵ -카프로락톤과 디올 화합물을 반응시킴으로써 수득되는 폴리카프로락톤 디올은 0 °C 이상의 용융점을 갖는 폴리카프로락톤 폴리올의 예로서 주어진다. 여기서, 디올 화합물의 예로서 주어지는 것은 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 테트라메틸렌 글리콜, 폴리에테트라메틸렌 글리콜, 1,2-폴리부틸렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,4-부탄디올 등이 있다.

상기 폴리카프로락톤 폴리올의 시판되는 제품은 PLACCEL 240, 230, 230ST, 220, 220ST, 220NP1, 212, 210, 220N, 210N, L230AL, L220AL, L220PL, L220PM, L212AL(Daicel Chemical Industries, Ltd.제), 라우카르브(Rauccarb) 107(Enichem제) 등을 포함한다.

다른 폴리올의 예로서, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 폴리옥시에틸렌 비스페놀 A 에테르, 폴리옥시프로필렌 비스페놀 A 에테르, 폴리옥시에틸렌 비스페놀 F 에테르, 폴리옥시프로필렌 비스페놀 F 에테르 등이 주어질 수 있다.

상기 다른 폴리올로서, 분자내에 알킬렌 옥시드 구조를 가지는 것들 특히 폴리에테르 폴리올이 바람직하다. 특히, 폴리올 함유 폴리에테트라메틸렌 글리콜, 및 부틸렌옥시드와 에틸렌옥시드의 코폴리머 글리콜이 특히 바람직하다.

상기 폴리올의 히드록실기로부터 유도되는 감소된 수 평균 분자량은 약 50 내지 약 15,000, 바람직하게는 약 1,000 내지 약 8,000이 일반적이다.

옥사졸리돈기 함유 화합물용으로 사용되는 폴리아소시아네이트의 예로서 주어지는 것은 2,4-톨일렌 디이소시아네이트, 2,6-톨일렌 디이소시아네이트, 1,3-크실일렌 디이소시아네이트, 1,4-크실일렌 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트, m-페닐렌 디이소시아네이트, p-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸페닐렌 디이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌 디이소시아네이트, 1,6-헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 비스(2-이소시아네이트-에틸)푸마레이트, 6-이소프로필-1,3-페닐 디이소시아네이트, 4-디페닐프로판 디이소시아네이트, 수소화 디페닐메탄 디이소시아네이트, 수소화 크실일렌 디이소시아네이트, 테트라메틸 크실일렌 디이소시아네이트, 라이신 이소시아네이트 등이 있다. 상기 폴리아소시아네이트 화합물은 개별적으로 또는 2개 이상의 배합물로 사용될 수 있다. 바람직한 폴리아소시아네이트는 1,6-헥산 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실 이소시아네이트)와 수소화 디페닐메탄 디이소시아네이트이다. 상기 이소시아네이트로 매우 양호한 가공성을 가지는 조성물이 수득된다.

올리고머에 사용되는 히드록실기-함유 (메트)아크릴레이트의 예로는 (메트)아크릴산과 에폭시로부터 유도된 (메트)아크릴레이트, 및 알킬렌 옥시드를 포함하는 (메트)아크릴레이트, 보다 특히 2-히드록시 에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 2-히드록시-3-옥시페닐(메트)아크릴레이트를 포함한다. 아크릴레이트 관능기는 메타아크릴레이트 보다 바람직하다. 추가의 예는 참고문헌으로 여기에 통합되어 있는 US-3,979,406에 주어진다.

화학식 2에 따른 화합물의 경우에, 히드록시 (메트)아크릴레이트는 히드록시 (메트)아크릴레이트의 히드록실기의 에폭시화(epoxidizing)에 의해서 에폭시 (메트)아크릴레이트로의 전환이 가능하다.

또한 P는 2개 이상의 P 블록을 포함하는 P'가 가능하다. 상기 블록들은 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

본 발명의 조성물에 사용되는 헤테로고리(바람직하게는 옥사졸리돈) 함유 화합물의 수 평균 분자량은 약 800 내지 약 20,000, 보다 바람직하게는 1,200 내지 12,000, 보다 바람직하게는 약 2,200 내지 약 8,000의 범위가 바람직하다. 제1 코팅재용으로 특히 바람직한 것은 2,200 내지 5,500, 보다 바람직하게는 2,500 내지 4,500, 보다 더 바

람직하게는 2,700 내지 4,000의 수 평균 분자량을 갖는 헤테로고리기(바람직하게는 옥사졸리돈) 함유 화합물 또는 올리고머이다.

헤테로고리기(바람직하게는 옥사졸리돈) 함유 화합물은 (A)와 (B)의 총량의 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량% 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 사용하는 것이 적당하다. 조성물을 광학 섬유용 코팅 재료로서 사용하는 경우, 약 20 중량% 내지 약 80 중량%, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 70 중량%의 범위가 경화된 코팅재의 우수한 가요성과 장기간의 신뢰성(reliability) 뿐만 아니라 탁월한 코팅력(coatability)을 확실하게 하기 위해 특히 바람직하다.

헤테로고리기(바람직하게는 옥사졸리돈기) 함유 화합물 (A) 이외에 본 발명에 따른 조성물은 올리고머 (E)를 포함하는 것이 또한 가능하며, 상기 올리고머 (E)는 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머 및/또는 또 다른 올리고머, 예를 들어 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리아미드 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴로일옥시기를 갖는 실록산 폴리머, (메트)아크릴산의 반응에 의해서 수득되는 반응성 폴리머, 글리시딜 메타크릴레이트와 다른 중합성 단량체의 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 비스페놀 A계 (메트)아크릴레이트 올리고머, 예컨대 알콕실화 비스페놀-A-디(메트)아크릴레이트와 디글리시딜-비스페놀-A-디(메트)아크릴레이트가 특히 바람직하다. 바람직하게 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물에 있어서, 성분 (A)/(E)의 비율은 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 특히 보다 바람직하게는 8 이상이다.

상기에 기재된 성분 이외에, 추가의 경화성 올리고머 또는 폴리머 (E)는 액상 경화성 수지 조성물의 특성에 역 효과를 주지 않는 정도로 본 발명의 경화성 코팅 조성물에 첨가될 수 있다.

바람직한 올리고머 (E)는 폴리에테르계 (메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리카르보네이트 (메트)아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머, 알키드 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 아크릴화 아크릴 올리고머가 있다. 이의 우레탄-함유 올리고머가 보다 바람직하다. 폴리에테르 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머와 상기 폴리올의 혼합물을 사용한 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머가 보다 더 바람직하며, 지방족 폴리에테르 우레탄 (메트)아크릴레이트 올리고머가 특히 바람직하다. "지방족(aliphatic)"이라는 용어는 사용된 완전한 지방족 폴리이소시아네이트를 나타낸다. 그러나, 또한 우레탄이 없는 (메트)아크릴레이트 올리고머, 예컨대 우레탄이 없는 (메트)아크릴레이트 아크릴 올리고머, 우레탄이 없는 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트 올리고머, 및 우레탄이 없는 알키드 (메트)아크릴레이트 올리고머가 또한 바람직하다.

본 발명은 또한 옥사졸리돈기 함유 화합물을 제조하기 위한 바람직한 방법, 및 상기 화합물을 포함하는 수지 조성물을 제조하기 위한 바람직한 방법에 관한 것이다.

화학식 2에 따른 화합물의 제조 방법은 US-3,979,406에 공지되어 있다. 그러나, US-3,979,406에 기재되어 있는 방법으로 수득되는 수지 조성물은 점도가 매우 높은 단점을 나타낸다. 따라서, 상기 수지 조성물은 본 발명에 따른 경화성 코팅 조성물을 제조하기 위해 부적당하다.

본 발명에 따른 방법에서, 옥사졸리돈기 함유 화합물에 (메트)아크릴레이트기를 도입시키는 반응 단계를 산화방지제의 존재하에서 실행시킨다.

상기 방법에서, 수지 조성물은 더 낮은 점도를 갖는 것으로 수득되며, 따라서 상기 조성물은 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위해 매우 적합하다.

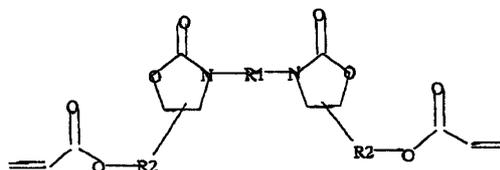
바람직하게, 본 발명에 따른 방법은 옥사졸리돈기와 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 화합물, 보다 바람직하게는 우레탄기를 추가로 포함하는 상기 화합물을 포함하는 수지 조성물을 제조하기 위한 방법이다.

본 발명의 방법에 따라 제조된 옥사졸리돈기 함유 화합물은 약 10 이하, 보다 바람직하게는 약 8 이하, 보다 더 바람직하게는 약 5 이하, 가장 바람직하게는 약 3.5 이하의 Mw/Mn(여기서, Mw는 중량 평균 분자량이며, Mn는 수 평균 분자량임) 비율로 특성화되는 다분산성(polydispersity) D를 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 따라 제조되는 옥사졸리돈 함유 화합물을 포함하는 수지 조성물의 겔 분율(gel fraction)은 약 5% 이하, 보다 바람직하게는 약 4% 이하, 및 특히 바람직하게는 약 3% 이하가 바람직하다. 상기 겔 분율은 수지 조성물의 불용성, 겔화 분획물을 여과 제거하고, 상기 분획물의 중량을 측정한다.

본 발명에 따른 방법은 화학식 1로 표시되거나 또는 화학식 2로 표시되는 옥사졸리돈 함유 화합물, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 옥사졸리돈 (메트)아크릴레이트 2관능성 단량체를 포함하는 수지 조성물을 제조하기에 특히 적당하다:

화학식 3



(상기 화학식 3에서,

R은 H, C₁-C₅ 알킬이며,

R₁은 C₁-C₃₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 알킬아릴이고, 및

R₂은 C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시 알킬 또는 알콕시 아릴이며, 옥사졸리돈의 4번째 또는 5번째 위치 중 하나와 연결되어 있다)

적당한 산화방지제는 예를 들어 금속계, 아민계, 포스핀계, 셀피드계 또는 페놀계일 수 있다.

금속계 산화방지제의 예로는 예를 들어 아연 디알킬 티오카르바메이트, 니켈 디알킬 티오카르바메이트, 아연-2-머캅토-톨루이미다졸이 있으며, 아민계 산화방지제의 예로는 예를 들어 N,N-디페닐-p-페닐렌 디아민, 디옥틸 디페닐 아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌 디아민, 나프틸 페닐 아민이 있다.

포스핀계 산화방지제의 예로는 예를 들어 트리스 노닐페닐 포스파이트, 트리라우릴 포스파이트, 디-이소 옥틸 포스파이트, 디-이소 데실 페닐 포스파이트, 트리페닐 포스파이트, 트리스(디 프로필렌 글리콜) 포스파이트, 디페닐 포스파이트, 비스(2,4-디-t-부틸-페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트가 있다.

셀피드계 산화방지제의 예로는 예를 들어 디라우릴 티오디프로피오네이트, 디 옥타데실 디셀피드가 있다.

페놀계 산화방지제의 예로는 예를 들어 히드로퀴논, 메틸 히드로퀴논, 2,6-디부틸 히드로퀴논, 디아밀 히드로퀴논, 2-t-부틸-4-메틸 페놀, 부틸화 히드록시아니졸, 2,6-디-t-부틸-4-메틸 페놀, 2,6-디-t-부틸-4-디 메틸 아미노 메틸 페놀, 2,6-디페닐-4-옥타데실 시클로 옥시 페놀, 디에틸-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시 벤질 포스페이트, 프로필 갈레이트, 4-메틸-2,6-비스(2-페닐에테닐) 페놀, 2,6-디-t-부틸 페놀, 비스페놀 A가 있다.

페놀성 산화방지제가 바람직하다. 바람직한 페놀성 산화방지제는 디-t-부틸 히드록시 톨루엔과 2,6-디부틸-히드로퀴논을 포함한다.

산화방지제는 예를 들어 500 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 800 ppm 내지 2000 ppm의 양으로 사용된다.

본 발명에 따른 추가의 개선된 방법은 옥사졸리돈기 함유 화합물에 (메트)아크릴레이트기를 도입시키는 반응 단계 중에, 산소 또는 산소 함유 가스 혼합물, 바람직하게는 공기가 반응 혼합물로 결과적으로는 반응 혼합물을 통해서 유도되는 경우에 취득된다. 상기 방법으로 취득된 수지 조성물은 본 발명에 따른 조성물의 제조에 보다 더 적당하다.

건식 산소 또는 건식 산소 함유 가스 혼합물이 사용되는 것이 바람직하다. 바람직하게 산소 또는 가스 혼합물은 0.1 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.03 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.01 중량% 이하의 물을 포함하며, 특히 물 함량은 가능한 아주 소량이 바람직하다.

사용되는 산소의 양은 산화방지제로서 반응 혼합물에 산소와 동량 이상으로 용해시킨 양이다(물을 기준으로 함).

본 발명에 따른 옥사졸리돈기 함유 화합물의 제조 방법에서, 이 후의 반응 단계는 (메트)아크릴레이트기를 마지막 반응 단계 중에 화합물에 도입시키는 순서로 실행시키는 것이 바람직하다. 상기 방법으로 취득된 코팅 조성물은 본 발명에 따른 조성물의 제조에 보다 더 적당하다.

화학식 1로 표시되는 화합물은 폴리올과 에폭시기 형성 화합물(예컨대, 에피 클로로 히드린)을 일차로 반응시킴으로써 제조되는 것이 바람직하다. 상기 방법에서, 글리시딜 관능성 폴리올이 형성된다. 이후에, 취득된 화합물은 옥사졸리돈 형성 촉매의 존재하에서 디이소시아네이트와 반응한다. 최종적으로, 상기로 취득된 유리 이소시아네이트기를 포함하는 화합물은 우레탄 형성 촉매의 존재하에 히드록시 (메트)아크릴레이트와 반응한다. 각 개별 단계를 실행시키는 방법은 당업에 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있다.

화학식 2의 화합물은 우레탄 형성 촉매의 존재하에 폴리올과 디이소시아네이트를 반응시키는 1차 단계와 옥사졸리돈 형성 촉매의 존재하에 상기에 의해 취득된 화합물과 에폭시 관능성 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 글리시딜 관능성 (메트)아크릴레이트가 반응하는 제2 단계에 의해서 제조되는 것이 바람직하다.

화학식 3의 화합물은 옥사졸리돈 형성 촉매의 존재하에, 에폭시 관능성 (메트)아크릴레이트, 바람직하게는 글리시딜 관능성 (메트)아크릴레이트와 디이소시아네이트를 반응시킴으로써 제조하는 것이 바람직하다.

옥사졸리돈 형성 촉매의 예로는 3차 아민, 예컨대 디메틸 벤질아민, 디메틸시클로헥실 아민, 테트라 메틸 에틸렌 디아민, N-메틸 모르폴린, 1,8-디아자 비시클로-(5,4,0)-7-운데센, 1,4-디아자 비시클로 (2,2,2) 옥탄, 피리딘, 퀴놀린 이미다졸 또는 루이스산, 예컨대 4차 암모늄 염, 예를 들어 테트라 메틸 암모늄 브로마이드 또는 테트라 에틸 암모늄 아이오다이드, 4차 포스포늄 염, 예컨대 테트라부틸 포스포늄 브로마이드가 있다. 바람직하게, 금속계 루이스산이 사용되며, 예컨대 4차 안티모늄 염, 예컨대 트리부틸 안티모늄 디아이오다이드, 테트라에틸 안티모늄 브로마이드, 금속 알콕실레이트 예를 들어 리튬 부톡시드, 소듐 부톡시드, 마그네슘 페녹시드 또는 알루미늄 페녹시드, 알칼리의 할라이드, 알칼리 금속, 및 주기율표 3족 금속, 예를 들어 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 마그네슘 클

로라이드, 철 클로라이드, 알루미늄 클로라이드 또는 아연 클로라이드, 틴(tin) 염 및 착화물, 예를 들어 트리알킬틴 할라이드, 틴 클로라이드, 틴 옥토에이트, 디옥틸 틴 옥사이드, DBTDL 또는 유기알킬 또는 유기 알콕실레이트 예를 들어 디에틸 아연 트리메틸 알루미늄, 또는 아연 디카르복실레이트 및 이들의 혼합물이다.

보다 바람직한 실시형태에 따르면, 루이스산은 루이스염기, 예를 들어 포스핀, 포스핀 옥시드 및 포스페이트, 예컨대 트리페닐 포스핀, 트리페닐 포스핀 옥시드, 트리부틸 포스핀 옥시드, 트리스(디메틸 아미노) 포스핀 옥시드 또는 트리스(2-에틸헥실) 포스핀 옥시드, 트리에틸 포스페이트와 결합한다. 루이스 염기로서 또한 3차 아민이 적용될 수 있다. 루이스 염기 및 루이스 산은 각각 루이스 염기와 루이스 산의 혼합물이 될 수 있다.

반응은 예를 들어 100 °C 내지 150 °C의 온도, 및 1 기압에서 실행된다. 반응 중에 용매를 사용하지 않는 것이 바람직하다.

바람직하게, 옥사졸리돈기를 형성하는 반응 단계는 산화방지제의 존재하에서 실행시킨다. 상기 방법에서, 높은 투명도를 갖는 코팅 조성물이 수득된다. 산화방지제의 예는 상기에 나타내었다. 상기 반응 단계에서 포스핀 산화방지제를 사용하는 것이 바람직하다.

우레탄기 형성 반응 단계에서, 우레탄 형성 촉매, 예컨대 구리 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 디-n-부틸 틴 디라우레이트, 트리에틸아민, 및 트리에틸렌디아민-2-메틸트리에틸렌아민은 반응물의 총량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 사용하는 것이 일반적이다. 상기 반응은 약 10 °C 내지 약 90 °C, 및 바람직하게는 약 30 °C 내지 약 80 °C의 온도에서 실행한다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 수득가능한 수지 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 또한 화학식 1로 표시되는 화합물에 관한 것이다.

화학식 1로 표시되는 화합물은 조성물의 추가의 양호한 특성들을 유지하면서, 이의 유리한 저 점도로 인하여 조성물의 가공성이 매우 양호하기 때문에 본 발명에 따른 조성물로 사용하기에 매우 유리하다는 것이 입증되었다.

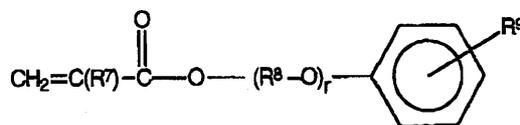
(B) 반응성 희석제

적당한 반응성 희석제는 하기에 예로 들었다.

중합성 비닐 단량체, 예컨대 분자 중에 1개의 중합성 비닐기를 함유하는 중합성 단일관능성 비닐 단량체, 및 분자 중에 2개 이상의 중합성 비닐기를 함유하는 중합성 다관능성 비닐 단량체를 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 첨가할 수 있다.

중합성 단일관능성 비닐 단량체의 특정 예로서 비닐 단량체, 예컨대 N-비닐 피롤리돈, N-비닐 카프로락탐, 비닐 이마다졸, 및 비닐 피리딘; (메트)아크릴레이트 함유 지환족 구조체, 예컨대 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 보르닐 (메트)아크릴레이트, 트리스클로데카닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로펜타닐 (메트)아크릴레이트, 디시클로헥테닐 (메트)아크릴레이트, 및 시클로헥실 (메트)아크릴레이트; 벤질 (메트)아크릴레이트, 4-부틸시클로헥실 (메트)아크릴레이트, 아크릴로일모르폴린, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메트)아크릴레이트, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 이소프로필 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 아밀 (메트)아크릴레이트, 이소부틸 (메트)아크릴레이트, t-부틸 (메트)아크릴레이트, 펜틸 (메트)아크릴레이트, 이소아밀 (메트)아크릴레이트, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 노닐 (메트)아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 운데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 이소스테아릴 (메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 부톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 에톡시디에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노(메트)아크릴레이트, 메톡시에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 메톡시프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 디아세톤(메트)아크릴아미드, 이소부톡시 메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, t-옥틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 7-아미노-3,7-디메틸옥틸 (메트)아크릴레이트, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸 아미노 프로필(메트)아크릴아미드, 히드록시 부틸 비닐 에테르, 라우릴 비닐 에테르, 세틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 하기 화학식 II로 표시되는 아크릴레이트 단량체이다.

화학식 II



(상기 화학식 II에서,

R⁷은 수소 원자 또는 메틸기이며,

R⁸은 2개 내지 6개, 바람직하게는 2개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이고,

R⁹은 수소 원자 또는 1개 내지 12개의 탄소 원자 또는 방향족 고리를 함유하는 유기기이며,

r은 0 내지 12, 바람직하게는 1 내지 8의 정수이다

중합성 다관능성 비닐 단량체의 예로서 주어진 것은 하기의 (메트)아크릴레이트 화합물이다: 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시에틸 (메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 디(메트)아크릴레이트, 비스(히드록시메틸)트리시클로데칸 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 화합물을 첨가한 디올의 디(메트)아크릴레이트, 수소화 비스페놀 A에 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드의 화합물을 첨가한 디올의 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르에 (메트)아크릴레이트를 첨가하여 수득된 에폭시(메트)아크릴레이트, 폴리옥시알킬렌 비스페놀 A의 디아크릴레이트, 및 트리에틸렌 글리콜 디비닐 에테르.

바람직한 반응성 희석제는 알콕실화 알킬 치환된 페놀 (메트)아크릴레이트, 예컨대 에톡실화 노닐 페놀 (메트)아크릴레이트, 비닐 단량체, 예컨대 비닐 카프로락탐, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 및 알콕실화 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 예컨대 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트이다.

(C) 광개시제

본 발명의 액상 경화성 수지 조성물은 방사선으로 경화될 수 있으며, 바람직하게는 1개 이상의 광-중합 개시제가 사용된다. 또한, 광감작제(photosensitizer) 또는 상승제(synergist)가 필요에 따라 첨가될 수 있다. 광-중합 개시제의 예로서 주어진 것은 1-히드록시시클로헥실페닐 케톤, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 크산톤(xanthone), 플루오렌, 벤즈알데히드, 플루오렌, 안트라퀴논, 트리페닐아민, 카르바졸, 3-메틸아세토페논, 4-클로로벤조페논, 4,4'-디메톡시벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 마이클러 케톤(Michler's ketone), 벤조인 프로필 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤질 메틸 케탈, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 티옥산톤, 디에틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스-(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 비스-(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥시드 등이다. 상기 광-중합 개시제의 혼합물도 또한 사용될 수 있다.

광-중합 개시제의 시판되는 제품의 예로는 IRGACURE 184, 369, 651, 500, 907, 1700, 1750, 1850, 819, CG24-61, Darocur 1116, 1173(Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd.제), 루시린(Lucirin) LR8728(BASF제), 에베크릴(Ebecryl) P36(UCB제) 등이다.

광감작제 또는 상승제의 예로서 주어진 것은 트리에틸아민, 디에틸아민, N-메틸디에탄올아민, 에탄올아민, 4-디메틸아미노벤조산, 메틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 에틸 4-디메틸아미노벤조에이트, 이소아밀 4-디메틸아미노벤조에이트 등이다. 광감작제의 시판되는 제품으로서, 예를 들어 에베크릴 P102, 103, 104 및 105(UCB제)가 있다. 상승제 혼합물의 사용이 또한 가능하다.

여기서 사용된 중합 개시제 양은 수지 조성물 성분들의 총량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 7 중량%의 범위가 바람직하다.

상기에서 기재된 성분들 이외에, 다른 경화성 올리고머 또는 폴리머가 액상 경화성 수지 조성물의 특성에 역효과를 주지 않는 정도로 본 발명의 액상 수지 조성물에 첨가될 수 있다.

(D) 첨가제

아민 화합물은 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 첨가하여, 광학 섬유에서 전송 손실을 야기하는 수소 가스의 발생을 방지할 수 있다. 여기서 사용될 수 있는 아민의 예로서 디알릴아민, 디이소프로필아민, 디에틸아민, 디에틸헥실아민 등이 주어질 수 있다.

상기에서 기재된 성분들에 더하여, 다양한 첨가제, 예컨대 산화방지제, UV 흡수제, 광 안정제, 실란 결합제(silane coupling agent), 코팅 표면 개선제(coating surface improver), 열 중합 억제제(heat polymerization inhibitor), 레벨링제(leveling agent), 계면활성제, 착색제, 보존제(preservative), 가소제, 윤활제, 용매, 충전제, 에이징 방지제(aging preventive), 및 습윤력 개선제(wettability improver)가 필요하다면 본 발명의 액상 경화성 수지 조성물에 사용될 수 있다.

실란 결합제의 예로는 아미노프로필트리에톡시실란, 머캅토프로필트리에톡시-실란 및 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 및 시판되는 제품, 예컨대 SH 6062, SH6030(Toray-Dow Corning silicone Co., Ltd.제) 및 KBE903, KBE603, KBE403(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제)를 포함한다.

방사선 경화성 조성물의 설명은 또한 착색된 조성물로도 적용될 수 있으며, 착색된 단일, 착색된 제1 또는 제2 외부 제1 조성물, 잉크 조성물, 또는 착색된 매트릭스 또는 번들링 재료일 수 있다. 착색제는 안료 또는 염료일 수 있다. 안료는 안료화 착색 광학 섬유 코팅재에 사용하기에 적당한 임의의 안료일 수 있다. 바람직하게, 안료는 UV-방사선에 견딜 수 있으며, 작은 입자의 형태이다.

안료는 예를 들어 이후에 참고문헌으로 전문 통합된 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A22, VCH Publishers (1993), pages 154-155에 기재된 것과 같이 종래의 또는 유기 안료일 수 있다. 안료는 예를 들어 조성물이 착색된 제2 잉크 코팅재 또는 매트릭스 재료를 기본으로 선택될 수 있다. 잉크 코팅재는 통상 보다 많이 착색된다.

적당한 착색제의 일반적인 분류는 다른 것 중에서도 무기 백색 안료; 검정 안료; 산화철; 크로뮴 옥시드 그린; 철 블루 및 크롬 그린; 바이올렛 안료; 울트라마린 안료; 블루, 그린, 옐로 및 브라운 금속 배합물; 납 크로메이트 및 납 폴리브레이트; 카드뮴 안료; 티탄 안료; 펄레센트(pearlescent) 안료; 금속계 안료; 모노아조 안료, 디아조 안료; 디아조 축합 안료; 퀴아크리돈 안료, 디옥사진 바이올렛 안료; 배트(vat) 안료; 페릴렌 안료; 티오인디고(thioindigo) 안료; 프탈로시아닌 안료; 및 테트라클로로인돌리논; 아조 염료; 안트라퀴논 염료; 크산톤 염료; 및 아진 염료를 포함한다. 플루오레센트(fluorescent) 안료도 또한 사용될 수 있다.

바람직하게, 안료는 약 1 μm 이하의 평균 입자 크기를 가진다. 상업적 안료의 입자 크기는 필요하다면 분쇄에 의해서 더 작게 만들 수 있다. 안료는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 3 중량% 내지 약 8 중량%의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

안료 대신에 염료가 또한 효과적으로 색이 안정하다면 사용될 수도 있다. 반응성 염료가 특히 바람직하다. 적당한 염료는 폴리메틴 염료, 디 및 트리아릴메틴 염료, 디아릴메틴 염료의 아자 유사물, 아자(18) 안닐렌(또는 천연 염료), 니트로 및 니트로소 염료, 아자 염료, 안트라퀴논 염료, 및 황 염료를 포함한다. 상기 염료는 당업에 잘 공지되어 있다.

상기 모든 첨가제는 예를 들어 광학 섬유 코팅재와 같은 특별한 응용에 사용되는 경우에 첨가제에 대한 통상적인 양으로 본 발명에 따른 조성물에 첨가될 수 있다.

물리적인 특성들

본 발명의 액상 경화성 수지 조성물의 점도는 약 200 cP 내지 약 20,000 cP, 바람직하게는 약 2,000 cP 내지 약 15,000 cP의 범위가 일반적이다.

본 발명의 방사선 경화성 조성물은 단일 코팅재, 제1 코팅재, 제2 코팅재, 매트릭스 재료 또는 번들링 재료(상기 모두는 착색될 수도 있고, 착색되지 않을 수도 있음)로서, 또는 잉크로서 사용하기 위해서 제제화될 수 있다. 특히, 본 발명의 방사선-경화성 조성물은 경화 후에 조성물이 0.1 MPa 이하의 모듈러스, 및 2,000 MPa 이상의 모듈러스를 갖도록 제제화될 수 있다. 낮은 범위, 예를 들어 0.1 MPa 내지 10 MPa, 바람직하게는 0.1 MPa 내지 5 MPa, 및 보다 바람직하게는 0.5 MPa 내지 3 MPa 이하의 모듈러스를 갖는 조성물은 광학 섬유용 제1 코팅재로 적당한 것이 일반적이다. 대조적으로, 제2 코팅재, 잉크 및 매트릭스 재료용으로 적당한 조성물은 50 MPa 이상의 모듈러스를 가지며, 제2 코팅재는 보다 특히 약 100 MPa 내지 1,000 MPa의 모듈러스를 가지며, 매트릭스 재료는 보다 특히 연질 매트릭스 재료용으로 약 50 MPa 내지 약 200 MPa 사이이며, 경질 매트릭스 재료용으로는 200 MPa 내지 1500 MPa 이다. 본 발명의 방사선-경화성 조성물은 경화 후에 조성물이 -70 °C 내지 30 °C의 Tg 범위를 가지도록 제제화될 수 있다.

동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)로 측정되는 피크 탄-델타(peak tan-delta)로서 측정되는 유리 전이 온도(Tg)는 용도의 특이성에 따라서 최적화 될 수 있다. 유리 전이 온도는 제1 코팅재로서 사용하기 위해 제제화되는 조성물에 있어서는 10 °C 내지 -70 °C, 보다 바람직하게는 0 °C 이하이고, 및 제2 코팅재, 잉크 및 매트릭스 재료로서 사용하기 위해 고안된 조성물에 있어서는 10 °C 내지 120 °C 이상, 보다 바람직하게는 30 °C 이상일 수 있다.

상기 재료의 연신율(elongation) 및 인장 강도(tensile strength)는 특정 용도에 대한 고안된 표준에 따라서 최적화 될 수 있다. 광학 섬유상에 내부 제1 코팅재로서 사용하기 위해 제제화된 방사선-경화성 조성물로부터 형성된 경화된 코팅재에 있어서, 파단 연신율(elongation-at-break)은 통상 65 % 이상, 바람직하게는 80 % 이상이며, 보다 바람직하게 파단 연신율은 110 % 이상, 보다 바람직하게는 150 % 이상이지만, 통상 400 %를 초과하지 않는다. 외부 제1 코팅재, 잉크 및 매트릭스 재료용으로 제제화된 코팅재에 있어서, 파단 연신율은 통상 6 % 내지 100 %, 및 바람직하게는 10 % 이상이다.

본 발명은 실험으로 추가 설명되며, 이것에 제한하지는 않는다.

실시에

분석 방법 설명

실시에 및 비교 실험에서 제조된 화합물은 하기로 분석하였다:

- 적외선 분광법(Bruker TMISS 55),

- NMR[Bruker 400 MHz, 옥사졸리돈, 우레탄 및 (메트)아크릴레이트 카르보닐의 카르보닐 신호를 정량적으로 기록하기 위해서, 스펙트럼을 중수소화 클로로포름(deuterated chloroform)에서 기록하고, ¹³C NMR를 120 초의 이완 시간(relaxation time)에 따라 기록하였다],

- GPC[워터 2410 시차굴절율 검출기(Waters 2410 Refractive Index Detector)로 워터 알리안스 2690 분리 모듈(Waters Alliance 2690 separation module), 칼리브레이트(Calibration): SEC_LT4_20011010, 용출액(Eluent): THF 바이오솔브(Biosolve), HPLC-등급, 유속: 1.0 ml/분, 컬럼: 1 *PL Gel Mixed C(가드 컬럼(guard column, 5µm)과 예비컬럼 필터(precolumn filter)와 함께), 온도: 폴리스티렌 표준과 비교해서 30 °C(컬럼과 검출기)]

시험 방법과 계산 방법 설명

실시예와 비교 실험으로 제조된 방사선 경화성 조성물은 하기의 시험 방법으로 시험하였다.

경화 속도를 측정하는 방법

1. 조사량 대 모듈러스 측정에 의한 경화 속도의 측정

본 방법에서, 다양한 조사량에서 방사선 경화성 코팅 조성물의 인장 모듈러스가 측정되어 조사량 대 모듈러스 곡선을 수득하였다. 경화 속도는 최종 모듈러스 값의 95%가 달성될 때 까지의 조사량으로서 규정하였다.

시험될 각 방사선 경화성 코팅 조성물에 있어서, (경화된 막) 1개의 드로우다운(drawdown)을 각 일련의 조사량(J/cm²)에서 제조하였다: 0.2 J/cm², 0.3 J/cm², 0.5 J/cm², 0.75 J/cm², 1.0 J/cm² 및 2.0 J/cm².

각 드로우다운에 있어서 시험편은 각 드로우다운의 중심 위치로부터 5개의 시험편들을 절단하여 준비하였다. 막 두께의 단일 측정은 시험될 각 시험편 면적의 중심에서 하였다. 각 시험편의 모듈러스는 제1 드로우다운에서 측정하였다. 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)은 2.5% 이상의 연신율로 측정되었다. 상기 측정은 조사량-모듈러스 곡선의 각 드로우다운에 대해서 반복하였다. 그 다음에 평균 모듈러스를 각 드로우다운에 대해 결정하였다.

최소자승적합분석(least squares fit)은 하기 비선형 수학적 식 3에 맞도록 모듈러스 대 조사량 데이터로 실행된다:

$$\text{수학식 3} \\ \text{모듈러스} = k_1 \cdot x [1 - e^{-k_2 \cdot x^{\text{조사량}}}]$$

조사량-모듈러스 곡선은 선형으로서는 수학적식과 분산 플롯(scatter plot)으로서는 모듈러스 값을 플롯팅함으로써 만들었다. 각 모듈러스 값의 표준 편차를 나타내는 오차 막대기(error bar)는 가능한 언제든지 포함하였다. 코팅재의 경화 속도는 "최종 시컨트 모듈러스의 95%가 달성될 때의 조사량(the dose at which 95% of the ultimate secant modulus is attained)"로 규정한다.

2. 실시간 DMA("RTDMA")에 의한 경화 속도 결정

기본 장비는 UV 경화 부속물을 구비한 스트레스테크 레오미터(StressTech rheometer)이다. UV 부속물의 주요한 특성은 일반적으로 낮은 금속 플레이트가 UV 광이 하기 시료에 전송되도록 하는 퀴츠 플레이트(quartz plate)로 대체된다.

UV 공급원은 철-혼입 램프(iron-doped lamp)를 갖는 블루포인트 2(Dr. Honle Company제)이다. 퀴츠(quartz) 섬유로 제조된 가요성 라이트 가이드(flexible light guide)는 광이 시료의 바닥부에 직접 비칠 수 있도록, 램프로부터 시료의 아래 위치까지 광을 유도한다.

시료의 크기는 8 mm 직경의 상급 도구(upper tool)로 측정하였을 때 8 mm 직경 × 0.1 mm 두께이고, 장비 격간 설정(instrument gap setting)은 0.1 mm이다.

시료 위치에서 UV 강도의 가장 좋은 평가는 IL 1445 라디오미터(International Light Co제)로 측정하여 105 milliwatts/cm²이다. 검출기에 있어서의 분광감도(spectral sensitivity)는 IL390B와 사실상 동일하다. 상기 강도는 9.5 초에 약 1 J/cm²에 상응한다. 시료를 올려놓고, 갭(gap)을 설정한 후, 오븐의 도어를 닫고, 시료를 경화시키기 전에 15 분 동안 오븐에 질소 가스를 넣는다. 측정은 23 °C에서 실행한다.

실험을 개시할 때(0 초), 갭에서 액상 시료에 10 Hz 진동(oscillation)을 적용시킨다. 데이터 수집은 1 초에 개시한다. 실험 2 초에, 소프트웨어는 블루포인트 2의 셔터를 열기 위해서 릴레이 신호(relay signal)를 보낸다.

릴레이 결합(relay combination)은 고형물-상태 릴레이(solid-state relay)와 이후의 기계적 릴레이(mechanical relay)이다. 후자에서 접촉이 닫히면 셔터의 오픈이 개시된다. 릴레이-셔터 결합의 지연 시간이 측정되며, 0.035 초

로 평가되었다. 셔터는 오픈하기 위한 신호를 받고 6 초 후에 오픈되도록 설정된다. 데이터 포인트가 수집되는 5 초 동안 360 데이터 포인트가 수집되며 이는 초당 72 데이터 포인트가 제공된다.

수평 축은 시간이며, 수직 축은 위상(phase angle)인 그래프에서 100 Pa 내지 10⁶ Pa의 로그 스케일(log scale)로 G'와 G''를 플로팅하였다.

2 × 10⁴ Pa에 도달하는 G'에 있어서 그래프에 나타나 있는 시간은 실험이 개시된 이후의 시간이다. UV 광이 시료를 비추기 시작한 이후의 시간을 취득하기 위해서, 트루 시간(true time)을 얻기 위해 "원(raw)" 시간으로부터 2.035 초를 뺐다. RTDMA 시험에 있어서 응력(Pa) 대 시간(초)은 다항식: 응력(t)=100 + 200t² - 13t³를 따른다. 세 계급은 시료 당 실시된다.

건식 부착력 측정 방법

Fusion™ F450 D 벌브를 사용하여 질소하에 1 J/cm²의 조사량으로 유리 플레이트에 막(두께는 150 마이크론임)을 경화시킴으로써 부착력을 측정하는 방법이다.

코팅 시료의 건식 부착은 적당한 데이터 시스템과 응용 소프트웨어가 구비된 Universal testing instrument, Instron Model 4201 또는 균등물을 사용함으로써 시험하였다. 2개의 드로우다운(유리 플레이트에 경화된 막)을 시험해야 할 재료 당 준비하였다. 경화된 막은 23 °C ± 2 °C 및 50 ± 5 % 상대 습도에서 조건화시켰다. 4개의 시험편을 각 드로우다운으로부터 절단하였다. 작은 시료 결함을 효과적으로 최소화하기 위해서, 시험편은 경화 막의 드로우다운이 제조되는 방향과 평행하게 절단하였다. 탈크의 박층을 각 드로우다운상의 제1 및 제3 스트립에 붙이 면으로 된 도포기(cotton-tipped applicator) 또는 균등물을 사용하여 도포하여, 부착 시험 중에 블로킹(blocking)을 감소시킬 수 있다.

하중셀(load cell)과 압식 작용 그립(pneumatic action grip)을 인스트론(Instron)에 설치하였다. 인스트론 시험 장치에 가로대의 이동속도(crosshead speed)는 10.00 인치/분으로 설정하였다. 바인더 클립(binder clip)을 끈 나일론 끈(braided nylon string)의 길이에 부착하고, 상기 끈은 마찰 시험 장치의 계수에서 도르래를 통해 진행시키며, 끝이 없는 와이어를 인스트론 시험 장치의 위턱에 클램프시켰다. 공압식 그립용 공기 압력은 20 psi로 돌렸다.

제1 스트립의 말단을 약 1 인치의 하나의 유리 플레이트에서 벗겨낸다. 플레이트를 도르래에서 떨어진 시험편의 벗겨진 끝(peeled-back end)으로 COF 지지 테이블에 올려놓았다. 바인더 클립을 시험편의 벗겨진 끝에 부착하였다. 플레이트를 인스트론에 부하량이 양성으로 일할때 까지 끈 나일론 끈에 인장을 주기 위해 잡아당긴다. 시험은 평균 힘 값이 비교적 일정하게 될 때 까지 지속하였다. 시험은 4개의 시험편으로 반복하였다.

소프트웨어는 4개의 시험편에 대한 평균 부착율을 자동적으로 계산한다. 분석은 임의의 복제가 평균으로부터 상대 20 % 이상으로 벗어나면 의심되는 것으로 간주하며, 이런 경우에는 반복하였다.

볼츠만 평균 쌍극자 모멘트의 계산

볼츠만 평균 쌍극자 모멘트는 하기의 방법으로 계산하였다. 첫번째, 고려되는 헤테로고리기에 있어서, 개시 형태의 설정은 모든 가능한 결합 회전을 생각함으로써 만들었다. 상기는 디스커버 95 프로그램(Discover 95 program)으로 실행하였다[Molecular Simulations의 소프트웨어 프로그램을 사용하여 취득된 산출 결과-역장이론 계산(force field calculation)은 CVFF 역장이론(forcefield)를 사용하여 디스커버(상표명) 프로그램으로 실행하고, 준경험적 계산(semi-empirical calculation)은 MOPAC 6.0 프로그램으로 실행함].

결합(예를 들어, 2개의 sp³ 탄소 사이의 결합)의 타입에 따라서 비틀림각(torsional angle)이 달라지며, 상기 각은 2개의 가능한 비대칭 구조와 교차 구조에 대응하는 것이다. 따라서 생성되는 원자배열 수는 이것의 형태와 결합의 수 둘다에 따라서 달라지며, 예를 들어 3개의 sp³와 같은 결합에 있어서, 3³=243 원자배열을 가진다. 결과적으로, 어떤 아크릴레이트에 있어서, 원자배열의 총 수는 수천개이다.

그 다음에 상기 모든 원자배열은 0.05로 설정된 최대 준위(GNORM)에 있어서 수렴 표준으로 MOPAC 6.0을 사용하여 AM1 수준에서 최소화시킨다. 그 다음에 취득된 구조는 에너지에 의해서 정렬되고, 구형의 최소 구조의 형성열과는 3 kcal/몰 이하로 다른 형성열을 가지는 독특한 구조만이 보존된다. 구조가 독특하건 독특하지 않건 하기의 방법으로 이들의 형성열과 이들의 쌍극자 모멘트를 비교함으로써 결정한다. 첫째로, 구조는 형성열이 0.01 kcal/몰 이하로 다르다면 동일하다고 간주된다. 그럼에도 불구하고, 에너지 표준을 기본으로 동일하다고 간주되는 구조는 이들의 쌍극자 모멘트가 0.2 디바이 이상으로 다르다면 독특하다고 간주된다.

독특한 구조로 결정된다면, 볼츠만 중량 쌍극자 모멘트는 결과적으로 하기 수학적 4로 평가된다:

$$\langle D \rangle = \sum_j D_j \frac{e^{-\Delta H_j / RT}}{\sum_i e^{-\Delta H_i / RT}} = \sum_j D_j p_j$$

수학적 4

(상기 수학식 4에서,

D_j 는 배좌 j 의 쌍극자 모멘트이며,

ΔH_j 는 배좌 j 의 형성열과 구형 최소 배좌의 형성열 사이의 차이이고,

T 는 절대온도이며,

R 은 볼츠만 상수이고,

p_j 는 온도 T 에서 배좌 j 내의 분자의 발견 확률이며,

T 는 298.15 K로 설정한다).

j 에서의 합계는 모든 독특한 구조에서 진행된다. 구조를 분류하고, 단지 독특한 구조만 보존되며, $\langle D \rangle$ 의 계산은 개발된 FORTRAN 프로그램으로 실행한다.

구형의 최소 구조의 쌍극자 모멘트 대신에 볼츠만 중량 쌍극자 모멘트를 고려하는데 잇점은 전자는 몇가지의 배좌가 T 에서 접근가능하다는 사실을 고려해야한다는 것이다. 상기는 접근가능한 배좌의 쌍극자 모멘트가 현저하게 다른 경우에, $\langle D \rangle$ 의 값은 구형 최소의 쌍극자 모멘트와는 현저하게 다르다는 것이 명백하다. 따라서 볼츠만 중량 쌍극자 모멘트는 시스템의 보다 더 사실적인 설명을 제공한다.

실험 부분

실시에에서 사용되는 에폭시 관능성 화합물은 EMS에서 구입하였다.

실시예 1. 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 폴리테트라히드로퓨란(폴리 THF)(화합물 A)의 합성

교반기, 건식 공기 유입구, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 500 ml 유리 반응기에 102 g의 4,4-메틸렌 비스(시클로헥실 이소시아네이트)(HMDI), 1.1 g의 트리 부틸 포스핀 옥시드, 0.3 g의 리튬 브로마이드 및 0.3 g의 비스(2,4-디-*t*-부틸-페닐) 펜타에리트리톨 디포스파이트(Ultranox 626™ General Electric)를 넣었다. 상기 혼합물은 모든 리튬 브로마이드가 용해될 때까지 80 °C에서 교반하고 이후에 온도를 130 °C로 올렸다. 152 g의 폴리THF 디글리시딜 에테르(Mn 780)를 ±500 ml/시간의 속도로 130 °C에서 첨가하였다. 상기 첨가를 완료시키고, 상기 반응 혼합물을 1 시간 동안 130 °C에 유지시킨 이후에, 0.3 g의 디부틸-히드로퀴논(DBH)과 0.3 g의 디 부틸 턴 디라 우레이트(DBTDL)를 첨가하고, 반응 온도를 80 °C로 감소시켰다. 건식 공기를 반응 혼합물을 통해 퍼지시키고, 45 g의 2-히드록시 에틸 아크릴레이트(HEA)를 반응 혼합물을 통해 건식 공기 버블링(bubbling)하에 천천히 첨가하였다(상기 속도는 온도를 100 °C 이하로 유지시키는 속도와 같음). 상기 첨가를 완료시키고, 1 시간 동안 80 °C에서 반응 혼합물을 유지시키고, 이후에 IR을 사용하여 검출되는 이소시아네이트가 없으며, 결과적으로 하기의 특성을 갖는 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 화합물 A가 수득된다:

GPC: Mn=2400 kg/kmol, D=2.8(D=Mw/Mn; Mw=중량 평균 분자량, Mn=수 평균 분자량), ¹³C-NMR 카르보닐 비율의 옥사졸리돈/우레탄/아크릴레이트=2/2/2.

실시예 2. 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 폴리THF(화합물 B)의 합성

교반기, 건식 공기 유입기, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 300 ml 유리 반응기에 61 g의 HMDI, 0.7 g의 트리 부틸 포스핀 옥시드, 0.2 g의 리튬 브로마이드 및 0.3 g의 울트라녹스(Ultranox) 626(상표명)를 넣었다. 상기 혼합물을 리튬 브로마이드가 80 °C에서 모두 용해될 때 까지 교반한 이후에 온도를 130 °C로 올렸다. 121 g의 폴리 THF 디글리시딜 에테르(Mn 780)를 130 °C에서 ±500 ml/시간의 속도로 첨가하였다. 상기 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 130 °C에 유지시킨 후에 0.2 g의 디부틸-히드로퀴논(DBH)과 0.2 g의 DBTDL을 첨가하고, 반응 온도를 80 °C로 감소시킨다. 건식 공기를 반응 혼합물을 통해 퍼지시키고, 18 g의 HEA를 반응 혼합물을 통해 건식 공기 버블링하에 천천히 첨가하였다(상기 속도는 온도를 100 °C 이하로 유지시키는 속도임). 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 80 °C로 유지시킨 이후에 IR을 통해 이소시아네이트가 검출되지 않으며, 하기의 특성을 갖는 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 화합물 B가 수득된다:

GPC: Mn=3800, D=2.9,

¹³C-NMR 카르보닐 비율의 옥사졸리돈/우레탄/아크릴레이트=4/2/2.

실시예 3. 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 폴리프로필렌 글리콜 PPG(화합물 C)의 합성

교반기, 건식 공기 유입기, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 300 ml 유리 반응기에 58 g의 HMDI, 0.7 g의 트리 부틸 포스핀 옥시드, 0.2 g의 리튬 브로마이드 및 0.2 g의 울트라녹스 626(상표명)를 넣었다. 상기 혼합물을 리

듀브로마이드가 80 °C에서 모두 용해될 때 까지 교반한 이후에 온도를 130 °C로 올렸다. 105 g의 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르(Mn 710)를 130 °C에서 ±500 ml/시간의 속도로 첨가하였다. 상기 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 130 °C에 유지시킨 후에 0.2 g의 디부틸-히드로퀴논(DBH)과 0.2 g의 DBTDL을 첨가하고, 반응 온도를 80 °C로 감소시킨다. 건식 공기를 반응 혼합물을 통해 퍼지시키고, 17 g의 HEA를 반응 혼합물을 통해 건식 공기 버블링하에서 천천히 첨가하였다(상기 속도는 온도를 100 °C 이하로 유지시키는 속도임). 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 80 °C로 유지시킨 이후에 IR을 통해 이소시아네이트가 검출되지 않으며, 하기의 특성을 갖는 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 화합물 C가 수득된다:

GPC: Mn=3700, D=3.0;

¹³C-NMR 카르보닐 비율의 옥사졸리돈/우레탄/아크릴레이트=4/2/2.

실시예 4. 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 PPG(화합물 D)의 합성

교반기, 건식 공기 유입기, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 300 ml 유리 반응기에 63 g의 HMDI, 0.7 g의 트리부틸 포스핀 옥사이드, 0.2 g의 리튬 브로마이드 및 0.2 g의 울트라녹스(Ultrinox) 626(상표명)를 넣었다. 상기 혼합물을 리튬 브로마이드가 80 °C에서 모두 용해될 때 까지 교반한 이후에 온도를 130 °C로 올렸다. 130 g의 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르(Mn 710)를 130 °C에서 ±500 ml/시간의 속도로 첨가하였다. 상기 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 130 °C에 유지시킨 후에 0.2 g의 디부틸-히드로퀴논(DBH)과 0.2 g의 DBTDL을 첨가하고, 반응 온도를 80 °C로 감소시킨다. 건식 공기를 반응 혼합물을 통해 퍼지시키고, 14 g의 HEA를 반응 혼합물을 통해 건식 공기 버블링하에 천천히 첨가하였다(상기 속도는 온도를 100 °C 이하로 유지시키는 속도임). 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 80 °C로 유지시킨 이후에는 IR을 통해 이소시아네이트가 검출되지 않으며, 하기의 특성을 갖는 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 화합물 D가 수득된다:

GPC: Mn=5700, D=3.2;

¹³C-NMR 카르보닐 비율의 옥사졸리돈/우레탄/아크릴레이트=6/2/2.

실시예 5. 폴리 THF와 PPG의 인 시츄(in situ) 제조된 블록 코폴리머를 기본으로 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트(화합물 E)의 합성

교반기, 건식 공기 유입기, 환류 응축기 및 적하 깔때기가 구비된 300 ml 유리 반응기에 63 g의 HMDI, 0.7 g의 트리부틸 포스핀 옥사이드, 0.2 g의 리튬 브로마이드 및 0.4 g의 울트라녹스 626(상표명)를 넣었다. 상기 혼합물을 리튬 브로마이드가 80 °C에서 모두 용해될 때 까지 교반한 이후에 온도를 130 °C로 올렸다. 62 g의 폴리THF 디글리시딜 에테르(Mn 780)와 57 g의 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르(Mn 710)의 혼합물을 130 °C에서 ±500 ml/시간의 속도로 첨가하였다. 상기 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 130 °C에서 유지시킨 후에 0.2 g의 디부틸-히드로퀴논(DBH)과 0.2 g의 DBTDL을 첨가하고, 반응 온도를 80 °C로 감소시킨다. 건식 공기를 반응 혼합물을 통해 퍼지시키고, 18.5 g의 HEA를 반응 혼합물을 통해 건식 공기 버블링하에서 천천히 첨가하였다(상기 속도는 온도를 100 °C 이하로 유지시키는 속도임). 첨가를 완료시킨 후에, 반응 혼합물을 1 시간 동안 80 °C로 유지시킨 이후에 IR을 통해 이소시아네이트가 검출되지 않으며, 하기의 특성을 갖는 옥사졸리돈 우레탄 아크릴레이트 관능성 화합물 F가 수득된다:

GPC: Mn=4700, D=2.8;

¹³C-NMR 카르보닐 비율의 옥사졸리돈/우레탄/아크릴레이트=4/2/2.

실시예 1은 본 발명에 따른 방법으로 본 발명에 따른 화합물의 제조를 설명한다. 실시예 2 내지 4는 옥사졸리돈 형성 반응이 폴리머 사슬의 연신율에 있어서 적용될 수 있다는 것을 설명한다. 실시예 5는 상기 옥사졸리돈 형성 반응은 블록 코폴리머의 형성에 사용될 수 있다는 것을 설명한다.

실시예 6. 올리고머로서 화합물 B를 함유하는 UV 경화성 조성물

올리고머로서 52.8 중량%의 화합물 B, 9.5 중량%의 N-비닐 카프로락탐, 8.64 중량%의 에톡실화 노닐 페놀 아크릴레이트[사르토머(Sartomer) SR504D], 9.22 중량%의 라우릴 아크릴레이트 및 반응성 희석제로서 15.84 중량%의 이소보르닐 아크릴레이트, 광개시제로서 3 중량%의 루세린 TPO, 및 1 중량%의 실란 부착 프로모터 γ-머캡토 프로필 트리메톡시 실란(OSi Specialties제 A-189)을 함유하는 제제를 제조하였다.

경화 속도:

조사량 모듈러스 방법에 따라 결정되는 상기 제제의 경화 속도는 0.06 J/cm²이다. G' 2 × 10⁴ Pa에 도달하는 시간은 0.05 초이다.

부착성:

150 마이크론 막은 퓨전 F450 D 벌브를 사용하여 질소하에 1 J/cm²의 조사량으로 경화되어, 하기의 특성을 갖는 경화된 막이 수득된다.

모듈러스:

1.5 MPa, 연신율: 231 %, 유리에 건식 부착성: > 600 g/in(계면박리가 발생하기 전에 깨지는 막)

실시예 7. 올리고머로서 화합물 C를 함유하는 UV 경화성 조성물

올리고머로서 52.8 중량%의 화합물 C, 9.5 중량%의 N-비닐 카프로락탐, 8.64 중량%의 에톡실화 노닐 페놀 아크릴레이트(사르토머 SR504D), 9.22 중량%의 라우릴 아크릴레이트 및 반응성 희석제로서 15.84 중량%의 이소보르닐 아크릴레이트, 광개시제로서 3 중량%의 루세린 TPO, 및 1 중량%의 실란 부착 프로모터(A-189)를 함유하는 제제를 제조하였다.

경화 속도:

조사량 모듈러스 방법에 따라 상기 제제의 경화 속도는 0.06 J/cm²이다. G'가 2 × 10⁴ Pa에 도달하는데 시간은 0.05 초이다.

부착성:

150 마이크론 막은 퓨전 F450 D 벌브를 사용하여 질소하에 1 J/cm²의 조사량으로 경화되어, 하기의 특성을 갖는 경화된 막이 수득된다.

모듈러스:

2.5 MPa, 연신율: 200 %, 유리에의 건식 부착성: > 600 g/in(계면박리가 발생하기 전에 깨지는 막)

실시예 8. 올리고머로서 화합물 E를 함유하는 UV 경화성 조성물

올리고머로서 52.8 중량%의 화합물 F, 9.5 중량%의 N-비닐 카프로락탐, 8.64 중량%의 에톡실화 노닐 페놀 아크릴레이트(사르토머 SR504D), 9.22 중량%의 라우릴 아크릴레이트 및 반응성 희석제로서 15.84 중량%의 이소보르닐 아크릴레이트, 광개시제로서 3 중량%의 루세린 TPO, 및 1 중량%의 실란 부착 프로모터(A-189)를 함유하는 제제를 제조하였다.

경화 속도:

조사량 모듈러스 방법에 따라 상기 제제의 경화 속도는 0.06 J/cm²이다. G'가 2 × 10⁴ Pa에 도달하는데 시간은 0.09 초이다.

부착성:

150 마이크론 막은 퓨전 F450 D 벌브를 사용하여 질소하에 1 J/cm²의 조사량으로 경화되어, 하기의 특성을 갖는 경화된 막이 수득된다.

모듈러스:

2.1 MPa, 연신율: 220 %, 유리에의 건식 부착성: > 600 g/in(계면박리가 발생하기 전에 깨지는 막)

비교 실험 A

2 당량의 히드록시 에틸 아크릴레이트, 3 당량의 이소포론 디이소시아네이트 및 2 당량의 pTGL 2000(THF와 3-메틸 THF의 코폴리머)로 올리고머 1을 제조하였다. 상기 폴리TGL 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 이론 Mn은 4900이다.

52.8 중량%의 올리고머 1, 9.5 중량%의 N-비닐 카프로락탐, 8.64 중량%의 에톡실화 노닐 페놀 아크릴레이트(사르토머 SR504D), 9.22 중량%의 라우릴 아크릴레이트 및 반응성 희석제로서 15.84 중량%의 이소보르닐 아크릴레이트, 광개시제로서 3 중량%의 루세린 TPO, 및 1 중량%의 실란 부착 프로모터(A-189)를 함유하는 제제를 제조하였다.

경화 속도:

조사량 모듈러스 방법에 따라 상기 제제의 경화 속도는 0.19 J/cm²이다. G'가 2 × 10⁴ Pa에 도달하는데 시간은 0.12 초이다.

부착성:

150 마이크론 막은 퓨전 F450 D 밸브를 사용하여 질소하에 1 J/cm²의 조사량으로 경화되어, 하기의 특성을 갖는 경화된 막이 수득된다.

모듈러스:

1.4 MPa, 연신율: 260 %, 유리에의 건식 부착성: 215 g/in.

실시에 6과 비교 실험 A(유사한 올리고머 주쇄를 사용하였음)는 실시간 DMA 뿐만 아니라 조사량 모듈러스 기술로 설명되는 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물이 신속하게 경화되는 것을 명확하게 설명한다.

또한, 실시에 6 내지 8, 및 비교 실험 A는 본 발명에 따른 방사선 경화성 코팅 조성물을 도포하는 경우에 유리에 대한 부착성이 향상된다는 것을 설명한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) 수 평균 분자량(Mn)이 500 kg/kmol 이상이며, P-(D-(메트)아크릴레이트)_n로 표시되는 화합물[상기 식에서, n은 2 내지 40이며, P는 올리고머 또는 폴리머 주쇄(backbone)이고, 및 D는 우레탄기와 헤테로고리기를 포함하며, 상기 헤테로고리기는 2.5 디바이(Debye) 이상의 불쯔만 평균 쌍극자 모멘트(Boltzmann average dipole moment)를 가짐], 및

(B) 반응성 희석제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 헤테로고리기는 옥사졸리돈기인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 3.

(A) 옥사졸리돈기, 우레탄기 및 (메트)아크릴레이트기를 포함하며, 수 평균 분자량(Mn)이 500 kg/kmol 이상인 화합물, 및

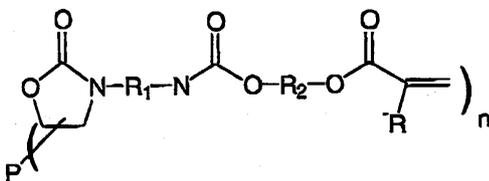
(B) 반응성 희석제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물 (A)는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물:

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서,

P는 옥사졸리돈의 4번째 또는 5번째 위치 중 하나와 연결되는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이며,

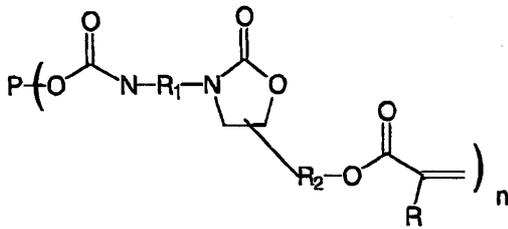
n은 2 내지 40이고,

R은 H, C₁-C₅ 알킬이며,

R₁은 C₁-C₃₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 알킬아릴이고,

R₂은 C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시 알킬 또는 알콕시 아릴이다)

(화학식 2)



(상기 화학식 2에서,

P는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이며,

n은 2 내지 40이고,

R은 H, C₁-C₅ 알킬이며,

R₁은 C₁-C₃₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 알킬아릴이고,

R₂는 C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시 알킬 또는 알콕시 아릴이며, R₂는 옥사졸리돈의 4번째 또는 5번째 위치 중 하나와 연결되어 있다)

청구항 5.

제 1 항, 제 2 항, 또는 제 4 항에 있어서,

n은 2 내지 10인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

n은 2인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 7.

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

R은 H 또는 CH₃인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 8.

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

R₁은 C₂-C₂₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아릴알킬인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 9.

제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

R₁은 시클로알킬인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

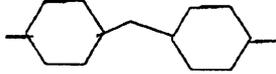
청구항 10.

제 9 항에 있어서,

R₁은 시클로헥실인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 11.

제 9 항에 있어서,



R₁은 인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

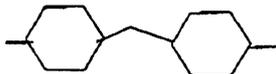
청구항 12.

제 4 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

R₂는 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 부틸 또는 에톡시에틸인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 13.

제 4 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,



R₁은 이며, R₂은 에틸인 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물.

청구항 14.

옥사졸리돈기와 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 화합물을 포함하는 수지 조성물의 제조 방법으로서,

상기 방법은 화합물에 (메트)아크릴레이트기를 도입시키는 반응 단계를 포함하고, 상기 반응 단계는 산화방지제의 존재하에서 실행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 14 항에 있어서,

상기 화합물은 옥사졸리돈기, 우레탄기 및 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

산화방지제는 페놀성 산화방지제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

화합물에 (메트)아크릴레이트기를 도입시키는 반응 단계 중에, 산소 또는 산소 함유 가스 혼합물이 반응 혼합물로 유도하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트기는 반응 단계 마지막에 화합물에 도입되는 것을 특징으로 하는 방법.

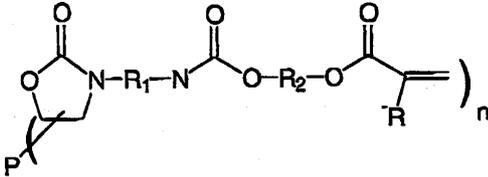
청구항 19.

제 14 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항의 방법에 따라서 수득가능한 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

청구항 20.

화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

(화학식 1)



(상기 화학식 1에서,

P는 옥사졸리돈의 4번째 또는 5번째 위치 중 하나와 연결되는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이며,

n은 2 내지 40이고,

R은 H, C₁-C₅ 알킬이며,

R₁은 C₁-C₃₀ 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 알킬아릴이고,

R₂은 C₁-C₁₂ 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬아릴, 알콕시 알킬 또는 알콕시 아릴이다)

청구항 21.

조성물이 경화되는 경우에 하기 특성 (i)과 (ii)를 나타내도록 하는 양으로 방사선 경화성 올리고머, 반응성 희석제 및 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 방사선 경화성 코팅 조성물:

(i) G'가 2 × 10⁴ Pa에 도달하는데 필요한 시간으로서 실시간 DMA로 측정하는 경우 약 0.11 초 이하의 경화 속도, 및

(ii) 약 250 g/in 이상의 건식 부착성(dry adhesion).

청구항 22.

제 1 항 내지 제 13 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 의한 방사선 경화성 코팅 조성물의 제1 광학 섬유 코팅재용 조성물로서의 용도.

청구항 23.

경화되는 경우에 유리 광학 섬유, 제1 코팅재 및 제2 코팅재를 포함하는 코팅된 광학 섬유로서,

상기 제1 코팅재는 제 1 항 내지 제 13 항, 및 제 21 항 중 어느 한 항에 의한 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 광학 섬유.

요약

본 발명은 방사선 경화성 코팅 조성물에 관한 것으로서,

상기 방사선 경화성 코팅 조성물은 (A) 500 kg/kmol 이상의 수 평균 분자량(Mn)을 갖는 P-(D-(메트)아크릴레이트)_n로 표시되는 화합물(상기에서, n은 2 내지 40이며, P는 올리고머 또는 폴리머 주쇄이고, 및 D는 우레탄기와 헤테로고리기를 포함하며, 상기 헤테로고리기는 2.5 디바이 이상의 볼츠만 평균 쌍극자 모멘트를 가짐), 및

(B) 반응성 희석제를 포함하며,

상기 헤테로고리기는 옥사졸리돈기인 것이 바람직하며,

또한, 본 발명은 옥사졸리돈기와 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 화합물을 포함하는 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것으로서,

상기 방법은 화합물에 (메트)아크릴레이트기를 도입시키는 반응 단계를 포함하며, 상기 반응 단계는 산화방지제의 존재하에서 실행시키는 것을 특징으로 한다.