

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
A61K 7/48

(11) 공개번호 특허2001-0013153
(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호	10-1999-7011136	(87) 국제공개번호	WO 1998/53796
(22) 출원일자	1999년11월29일	(87) 국제공개일자	1998년12월03일
번역문제출일자	1999년11월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/09493		
(86) 국제출원출원일자	1998년05월13일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 가나 감비아 기네비소 헝가리 인도네시아 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄		
(30) 우선권주장	08/865,536 1997년05월29일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 그라함 이. 테일러		
	미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030		
(72) 발명자	슈미트도날드엘.		
	미국미시간주48640미들랜드세인트메리스2412		
	머셀로버트디.		
	미국미시간주48640미들랜드하스킨드라이브3800		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 다용제계 필름 형성 조성물

요약

물, 저비점 극성 유기 용제 및 고비점 용제를 함유하는 다용제 매질에 용해되거나 분산된 중합체를 포함하는 조성물로부터 실질적으로 영구적이거나 제거 가능한 도막을 제조할 수 있다. 당해 중합체는 중합 가능한 강한 양이온성 단량체, 중합 가능한 산 단량체 및 임의의 비간섭성 단량체를 중합시켜 형성한 구조 단위를 가짐을 특징으로 한다. 본 발명의 조성물은 물과 유기 용제의 혼합물에 의해 제거될 수 있는 무진의 비점착성 필름을 형성한다. 당해 조성물에 가교결합제를 첨가함으로써 당해 필름이 유기 용제에 대해 내성이 있을 뿐만 아니라 산 및 염기에도 내성을 가질 수 있다.

색인어

다용제 매질, 강한 양이온성 단량체, 산 단량체, 무진의 비점착성 필름, 도막의 영구성, 도막의 제거 용이성

명세서

본 발명은 무진의 비점착성(dust-free and tack-free) 도막을 제조하는 데 사용될 수 있는 수 분 산성 중합체 조성물에 관한 것이다.

도막은 마루, 오토차, 가옥의 외부 및 내부, 그리고 사람 피부를 포함하는 다양한 대상에 대해 보호용 차단막을 제공한다. 예를 들면, 마루 보호용 도막은 1950년대 중반 이후로 알려져 왔다. 초기 도료의 다수는 석유 또는 나프탈렌계 용제를 사용하였으나, 이들 용제는 독성과 가연성으로 인해 바람직하지 않다.

1960년대 초반에 개발된 수성 합성 유액 조성물(예: 스티렌 수지 유액, 스티렌-아크릴레이트 공중합체 수지 유액 및 아크릴레이트 유액)은 서서히 유기 용제계 조성물로 대체되었다. 이들 수성 조성물이 유기 용제계 조성물보다 독성이 적고 보다 환경친화적이기는 하지만, 수성 조성물은 경화가 더디고 적용물에서 제거되어야 하는 경우 제거하기가 어렵다. 최상의 내구성을 가진 도막이라도 오염, 마모 및 파손으로 인해 취약해지는 경향이 있기 때문에, 도막을 제거해야 할 필요가 있을 수 있다. 피부 보호용 캐어 제품과 같은 기타 적용에 있어서는 제거 가능한 수성 도막의 이점이 명백하다.

제거 가능한 수성 도막은 공지되어 있다. 예를 들면, 암모늄 카복실레이트 작용기를 함유하는 중합체는 수 혼화성이지만, 용제 및 암모니아의 손실을 통해 비혼화성이 된다.

반응식 1



수 혼화성

수 비혼화성

상술한 방법에 의해 제조된 도막은 후속적으로 수성 알칼리액과의 접촉에 의해 제거될 수 있으며, 이로 인해 산이 혼화성 염으로 전환된다.

예를 들면, 고미(Gomi) 등의 미국 특허 제4,622,360호에는, 카복실 그룹을 함유하는 제거 가능한 수성 폴리우레탄 수지가 기재되어 있다. 도료 조성물은 수성 수지에 대해 다가 착화합물 형성 금속을 가함으로써 제조할 수 있다. 다가 금속은 수용액 속의 수지와 안정한 수 분산성 착화합물을 형성한다. 분산액을 마루 표면에 도포하는 경우, 유독한 휘발성 재료가 증발되어 다가 금속이온이 둘 이상의 카복실 그룹의 가교결합을 개시시키도록 함으로써, 경화된 수 비혼화성 도막을 형성한다. 이러한 경화 도막은 제거될 수 있지만, 에틸렌 디아민 테트라아세트산과 같은 리간드 함유 강알칼리성 용액을 사용해야만 한다.

암모늄 카복실레이트 도막은 몇가지 단점을 갖는다: 1) 당해 조성물은 악취를 풍기며 눈 및 피부에 자극적이다; 2) 허용 가능한 정도의 도막의 물리적 특성을 획득하기 위해서 필요한 경화시간이 길다; 3) 제거 또는 박리 공정에 유해한, 알칼리액을 사용해야 한다.

공지된 기술의 단점의 견지에서, 제거해야 할 경우 유해한 용제를 사용하지 않으면서 제거할 수 있는 무진의 비점착성 도막을 제공하는 조성물이 바람직하다. 추가로, 통상의 내용제성이 요구되는 경우, 통상의 유기 용제에 대한 내성을 갖는 도막이 바람직하다.

또한, 피부를 일광, 건성화 및 유해한 화학물질로부터 장기간 지속적으로 보호하는 도막을 제공하는 알레르기 유발이 적고 무독성인 수성 조성물을 사용하는 것이 유용할 것이다.

본 발명은,

강한 양이온성 그룹과 산 그룹을 함유하는 중합체(a)와

물, 하나 이상의 하이드록시 그룹을 가지며 어떠한 비율로도 물에 용해될 수 있는 비점 범위 70 내지 134°C의 저비점 극성 유기 용제 및 임의 성분인 비점 범위 135 내지 250°C의 고비점 용제를 함유하는 다용제 매질(b)을 포함[중합체, 물, 극성 유기 용제 및 임의의 고비점 용제는 중합체가 다용제 매질에 분산되도록 하는 비율로 존재하며, 다용제 매질(b)은 중합체(a)에서의 강한 양이온성 그룹이 비닐벤질 트리알킬암모늄 염, 디알킬설포늄 염, 벤질설포늄 염, 사이클릭 설포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-알킬-비닐벤질포스포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-아르알킬-비닐벤질포스포늄 염 또는 트리-C₁-C₁₈-아릴-비닐벤질포스포늄 염을 중합시켜 형성한 구조 단위인 경우에만 고비점 용제를 함유한다]하며,

기판에 도포된 후에 무진의 비점착성 필름을 형성하는 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 조성물은 제거되지 않거나, 유해한 화학물질을 사용하지 않고도 용이하게 제거될 수 있도록 조성될 수 있다.

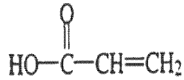
본 발명의 조성물은 물 및 하나 이상의 하이드록시 그룹을 가지며 어떠한 비율로도 물에 용해될 수 있는 비점 범위 70 내지 134°C의 저비점 극성 유기 용제를 함유하는 다용제 매질에 분산된 중합체를 포함하며, 이때 중합체, 물 및 극성 유기 용제는 중합체가 다용제 매질에 분산되도록 하는 비율로 존재하고, 기판에 도포된 후에 무진의 비점착성 필름을 형성한다.

용어 "분산액" 또는 "분산된"은 중합체와 다용제 매질과의 안정성 또는 준안정성 혼합물을 의미하며, 용액, 미셀물라 또는 부분 콜로이드성 현탁액을 포함한다. 필름 또는 도막에 대해 본원에서 사용하는 표현인 "무진(dust-free)"이란, 손가락으로 누르지 않고 손가락으로 필름 표면을 가볍게 스치는 경우에 손가락에 필름이 묻어나지 않음을 의미한다. 필름 또는 도막에 대해 본원에서 사용되는 표현인 "비점착성(tack-free)"이란 손가락으로 살짝 눌러도 표가 나지 않고 표면이 끈적거

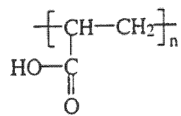
리지 않음을 의미한다.

당해 중합체는 중합 가능한 강한 양이온성 단량체와 중합 가능한 산 단량체를 중합시켜 형성할 수 있는 구조 단위를 가짐을 특징으로 한다. 본원에서 사용되는 용어 "중합 가능한 강한 양이온성 단량체"는 pH에 대해 독립적인 전하를 갖는 에틸렌성 불포화 양이온성 그룹을 갖는 단량체를 지칭한다. 유사하게, 용어 "중합 가능한 산 단량체"는 에틸렌성 불포화되고 산 그룹을 갖는 단량체를 지칭한다. 용어 ".....를 중합시켜 형성한 구조 단위"는 다음 화학식 1의 단량체(아크릴산)와 이러한 아크릴산을 중합시켜 형성한 구조단위인 다음 화학식 2의 구조 단위로서 예시할 수 있다.

화학식 1



화학식 2



중합 가능한 강한 양이온성 단량체와 중합 가능한 약산 단량체를 중합시켜 형성한 구조 단위 이외에도, 중합체는 중합 가능한 비간섭성 단량체를 중합시켜 형성할 수 있는 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 본원에서 용어 "중합 가능한 비간섭성 단량체"는 중합체의 분산액으로부터 제조되는 필름의 형성 및 이의 특성에 악영향을 미치지 않는 하전되지 않은 단량체를 지칭하는 것으로 사용된다. 본원에서 사용되는 용어 "분산액"은 안정한 수성 분산액 또는 라텍스는 아닌 2상(two-phase) 시스템을 지칭한다.

무진인 비점착성 도막을 제조하는 데 사용되는 분산액의 제조에 적합한 중합 가능한 산 단량체는 카복실산, 페놀산, 티오펜산, 포스포닐산, 설폰산, 설피산, 포스포산 또는 설폰아미드 작용기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물을 포함한다. 바람직한 중합 가능한 산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, β-카복시에틸 아크릴레이트(통상, 아크릴산 올리고머의 혼합물로서 사용), 비닐벤조산, 비닐글로로페놀, 비닐브로모페놀, 비닐티오펜, 2-프로펜산:2-메틸-(하이드록시포스포닐)메틸 에스테르, 비닐포스포산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산 및 2-설포에틸 메타크릴레이트를 포함한다. 보다 바람직한 산 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산, 및 비닐포스포산이고, 아크릴산, 메타크릴산 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산이 가장 바람직하다.

중합 가능한 강한 양이온성 단량체는, 예를 들어, 클로라이드 또는 브로마이드와 같은 할라이드, 니트레이트, 포스페이트 또는 설페이트일 수 있는 짝이온과 결합할 수 있다. 적합한 중합 가능한 강한 양이온성 단량체는 4급 암모늄, 설포늄, 사이클릭 설포늄 및 포스포늄 작용기를 갖는 에틸렌성 불포화 화합물의 염을 포함한다. 4급 암모늄 작용기를 갖는 적합한 단량체의 예는 비닐벤질 트리-C₁-C₄-알킬암모늄 클로라이드 또는 브로마이드와 같은 에틸렌성 불포화 트리알킬암모늄 염; 2-[(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드 및 N,N-디에틸-N-메틸-2-[(1-옥소-2-프로페닐)옥시]에탄아미늄 메틸 설페이트(참고: Chem. Abstracts Reg. No.45076-54-8)과 같은 트리알킬암모늄알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트; N,N,N-트리메틸-3-[(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)아미노]-1-프로판아미늄 클로라이드 (참고: Chem. Abstracts Reg. No.51441-64-6) 및 N,N-디메틸-N-[3-[(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)아미노]프로필-벤젠메타물 클로라이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.122988-32-3)과 같은 트리알킬암모늄알킬 아크릴아미드 포함한다. 바람직한 중합 가능한 4급 암모늄 염은 2-[(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드이다.

중합 가능한 불포화 설포늄 염의 예는 [4-에톡시-3-(에톡시카보닐)- 2-메틸렌-4-옥소부틸]디메틸 설포늄 브로마이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.63810-34-4)와 같은 디알킬설포늄 염; 및 비닐벤질디메틸설포늄 클로라이드와 같은 비닐벤질 디알킬설포늄 염을 포함한다. 중합 가능한 사이클릭 설포늄 염의 예는 1-[4-[(에틸페닐)에톡시]페닐]테트라하이드로-2H-티오피라늄 클로라이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.93926-67-1), 및 비닐벤질 클로라이드와 테트라하이드로티오피라늄의 반응에 의해 제조될 수 있는 비닐벤질 테트라하이드로티오피라늄 클로라이드를 포함한다.

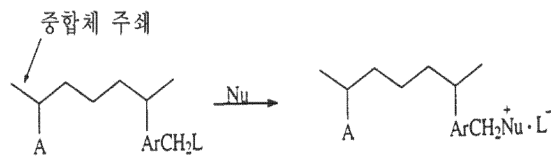
중합 가능한 포스포늄 염의 예는 2-메타크릴옥시에틸트리-n-옥타데실-포스포늄 할라이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.166740-88-1)과 같은 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-알킬-, 아르알킬- 또는 아릴-포스포늄 염; 트리옥틸-3-비닐벤질포스포늄 클로라이드, 트리옥틸-4-비닐벤질포스포늄 클로라이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.15138-12-4), 트리부틸-3-비닐벤질포스포늄 클로라이드, 트리부틸-4-비닐벤질포스포늄 클로라이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.149186-03-8), 트리페닐-3-비닐벤질포스포늄 클로라이드 및 트리페닐-4-비닐벤질포스포늄 클로라이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.145425-78-1)과 같은 트리-C₁-C₁₈-알킬-, 아르알킬- 또는 아릴-비닐벤질포스포늄 염; 7-옥테닐트리페닐 포스포늄 브로마이드(참고: Chem. Abstracts Reg. No.82667-45-6)과 같

은 C₃-C₁₈-알케닐트리알킬-, 아르알킬- 또는 아릴-포스포늄 염; 및 트리스(하이드록시메틸)-(1-하이드록시-2-프로페닐)포스포늄 염(참고: Chem. Abstracts Reg. No.73082-48-1)을 포함한다.

촉매 강한 양이온성 그룹과 산 그룹을 함유하는 중합체 또한 산 그룹과 강한 양이온성 그룹을 둘 다 함유하는 단량체로부터 제조될 수 있다. 이러한 단량체의 예는 N-(4-카복시)벤질-N,N-디메틸-2-[(2-메틸-1-옥소-2-프로페닐)-옥시]에탄아미늄 클로라이드 및 N-(3-설포프로필)-N-메타크로일옥시메틸-N,N-디메틸 암모늄 베타인을 포함한다.

또한, 이미 제조된 중합체에 강한 양이온성 작용기를 부가함으로써 강한 양이온성 그룹 및 산 그룹을 함유하는 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 약산 그룹을 갖는 중합 가능한 단량체가 친전자성 그룹(예: 비닐벤질 할라이드 또는 글리시딜 메타크릴레이트)을 함유하는 중합 가능한 비간섭성 단량체와 공중합되어 약산 그룹과 친전자성 그룹을 갖는 중합체를 형성할 수 있다. 이어서, 이러한 중합체가, 다음 반응식 2에서와 같이, 할라이드 그룹을 치환시키거나 옥시란 환을 개환시켜 벤질로늄 염을 형성할 수 있는 친핵성 물질(예: 3급 아민, 피리딘, 디알킬 설파이드 또는 사이클릭 설파이드)과 후반응할 수 있다.

반응식 2



위의 반응식 2에서,

A는 촉매 약산 그룹이고,

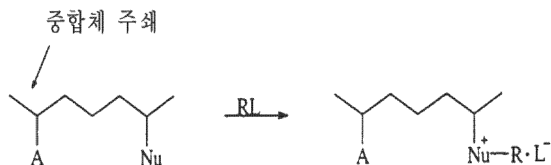
Ar은 방향족 그룹, 바람직하게는 페닐 그룹이고,

L은 이탈 그룹, 바람직하게는 할라이드 그룹, 보다 바람직하게는 클로라이드 그룹이고,

Nu는 친핵성 물질이다.

이미 제조된 중합체에 강한 양이온성 작용기를 가하는 다른 예에서, 촉매 산 그룹과 3급 아민 또는 설파이드를 함유하는 중합체 주쇄는 알킬 할라이드와 같은 알킬화제와 후반응하여 산 그룹과 강한 양이온성 그룹을 함유하는 중합체를 형성한다.

반응식 3



상기 반응식 3에서,

RL은 알킬화제이다.

비간섭성 중합 가능한 단량체의 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트 및 알릴 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트; 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 메타크릴레이트; 4-메타크릴옥시-2-하이드록시-벤조페논 또는 2-(2'-하이드록시-5-메타크릴알옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸과 같은 알케닐 방향족 탄화수소; 및 C₁-C₄-알킬- 또는 알케닐 치환된 스티렌, 바람직하게는 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 비닐벤질 클로라이드를 포함한다. 비간섭성 중의 기타 예는 2-(퍼플루오로옥틸)에틸 메타크릴레이트와 같은 C₃-C₁₈-퍼플루오로알킬 메타크릴레이트; 2-[에틸(헥사데카플루오로옥틸)-설포닐]아미노]에틸-2-프로페노이드와 같은 C₃-C₁₈-퍼플루오로알킬 아크릴레이트; 및 C₃-C₁₈-퍼플루오로알킬 비닐벤젠을 포함한다[참고: 미국 특허 제4,929,666호, 컬럼 4, 라인 54-68 및 컬럼 5, 라인 1-30].

바람직하게는, 촉매 강한 양이온성 그룹에 대한 촉매 산 그룹의 비는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.75 이상이고, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 가장 바람직하게는 1.33 이

하이다.

중합 가능한 비간섭성 단량체를 중합시켜 형성한 구조 단위 대 중합 가능한 산 단량체와 중합 가능한 양이온성 중합체를 중합시켜 형성한 구조 단위의 합 의 비는 조성물의 고형분(%)에 따라 좌우 되지만, 바람직하게는 70:30 이상, 보다 바람직하게는 80:20 이상, 가장 바람직하게는 85:15 이상 이고, 바람직하게는 99:1 이하, 보다 바람직하게는 98:2 이하, 가장 바람직하게는 95:5 이하이다.

전형적으로, 중합체의 수 평균 분자량은 1000 내지 200,000달톤, 바람직하게는 8000 내지 50,000 달톤의 범위이다.

당해 조성물은 물, 저비점 극성 유기 용제 및 임의 성분인 비점 범위 135 내지 250℃의 고비점 성분과 중합체를 포함한다. 바람직하게는, 당해 조성물은 물을, 용제와 중합체의 총량을 기준으로 하여, 10중량% 이상, 보다 바람직하게는 20중량% 이상, 가장 바람직하게는 30중량% 이상, 바람직 하게는 98중량% 이하, 보다 바람직하게는 80중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 70중량% 이하, 가 장 바람직하게는 60중량% 이하 포함한다.

저비점 극성 유기 용제의 한센 기준(Hansen-based) 수소결합 용해도 파라미터는 바람직하게는 6.4 내지 10.5cal/cm³이고, 고비점 용제의 한센 기준 수소결합 용해도 파라미터는 바람직하게는 1 내지 6.2cal/cm³이다. 한센 기준 용해도 파라미터는 문헌에 기재되어 있다[참고: Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., Vol.24, p.473(1985), and in J. Paint Technol., Vol. 39, p.505(1967)]. 수소 결 합 용해도 파라미터(δ_h)는 비극성 용해도 파라미터(δ_n) 및 극성 용해도 파라미터(δ_p)와 다음 수 학식 1의 관계를 가지며, 당 분야의 숙련가에 의해 용이하게 측정될 수 있다.

$$\delta_h = (\delta_n^2 + \delta_p^2)^{1/2}$$

저비점 극성 유기 용제는 하나 이상의 하이드록실 그룹을 갖는다는 점, 어떠한 비율로든 물에 용 해될 수 있다는 점, 그리고 비점 범위가 70 내지 134℃이라는 점을 특징으로 한다. 바람직한 저 비점 용제의 예는 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 2-메틸-1-프로판올, 1-부 탄올 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함한다. 바람직하게는, 당해 조성물은 저비점 극성 용 제를, 용제와 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 1중량% 이상, 보다 바람직하게는 10중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 20중량% 이상, 가장 바람직하게는 30중량% 이상, 그리고 바람직하게는 80중 량% 이하, 보다 바람직하게는 70중량% 이하, 가장 바람직하게는 60중량% 이하 포함한다.

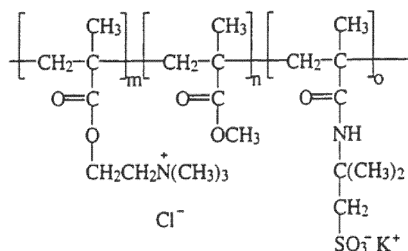
바람직하지만 당해 조성물에서 필수 성분이 아닌 고비점 용제는 비점 범위가 135 내지 250℃임을 특징으로 한다. 바람직한 고비점 용제의 예는 벤조니트릴, 디메틸 석시네이트, 디메틸 글루타레 이트, 디메틸 아디페이트, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테 르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메틸 포름아미드, 디메틸설폭사이드, 프로필 렌 카보네이트, N-메틸-2-피롤리돈, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테 르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 트리프로필렌 글 리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 또는 프로필렌 카보네이트를 포함한다.

당해 조성물은 바람직하게는 고비점 용제를, 용제와 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 1중량% 이상, 보다 바람직하게는 3중량% 이상, 가장 바람직하게는 5중량% 이상, 그리고 바람직하게는 75 중량% 이하, 보다 바람직하게는 50중량% 이하, 가장 바람직하게는 15중량% 이하 포함한다.

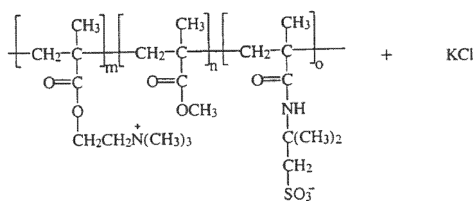
당해 조성물에 함유된 중합체의 양은 중합체를 제조하는 데 사용되는 단량체의 성질, 사용되는 용 제 및 최종 용도를 포함하는 다양한 인자에 따라 좌우된다. 중합체의 양은, 용제와 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5중량% 이상, 보다 바람직하게는 2중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 이상, 가장 바람직하게는 8중량% 이상, 그리고 바람직하게는 50중량% 이하, 보다 바람직하 게는 25중량% 이하, 가장 바람직하게는 15중량% 이하 포함한다.

중합체는 임의의 적합한 수단에 의해 제조될 수 있지만, 중합체가 용해될 수 있는 수 함유 매질, 예를 들면, 물 및 1-프로판올의 존재하에 용액으로서 제조하는 것이 바람직하다. 중합체는 다음 화학식 3의 짝이온 또는 화학식 4의 내부염으로 분리할 수 있다.

화학식 3



화학식 4



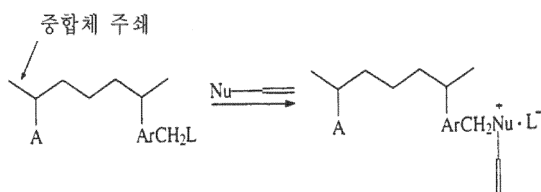
위의 화학식 3 및 4에서,

m, n 및 o는 정수이다.

중합체가 측쇄 약산 그룹을 함유하는 경우, 내부 염은 중합체를 함유하는 용액을 수성 수산화나트륨 또는 탄산나트륨과 같은 수성 염기를 사용하여 침전시킴으로써 분리할 수 있다. 중합체가 측쇄 강산 그룹을 함유하는 경우, 물은 내부 염을 침전시키기에는 충분하다.

지금까지 기재된 도막은 내수성이지만, 용제 혼합물, 바람직하게는 물과 기타 용제의 혼합물, 보다 바람직하게는 물과 1-프로판올의 혼합물을 사용하여 용이하게 제거할 수 있다. 이러한 도막은 실질적으로 영구적일 수 있다. 즉, 유기 용제 뿐만 아니라 수성 산 또는 염기에 의한 제거에 대한 내성을 두 웨이(two-way) 이상의 방식으로 갖는다. 우선, 유효량의 가교결합제(예: 멜라민 수지, 에폭시 수지 또는 디아민)를 가하여 중합체의 작용성 그룹과 반응시켜 공유 가교결합을 형성시킨다. 두번째로, 아크릴산 또는 메타크릴산과 같은 중합 가능한 산을 조성물에 가한 다음 경화시킨다. 셋째, 중합체가 중합 가능한 에틸렌성 또는 아세틸렌성 불포화 그룹, 설포늄 그룹, 에폭시 그룹 또는 2-옥사졸린과 같은 측쇄 가교 결합 가능한 작용성 그룹을 포함하도록 설정할 수 있다. 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 중합체의 제조에는 다음 반응식 4에 나타내었다.

반응식 4



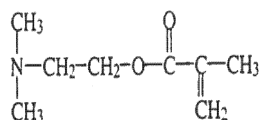
위의 반응식 4에서,

Nu-는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 친핵성 물질(예: 3급 아민 또는 설파이드)이고,

A, Ar 및 L은 앞에서 정의한 바와 같다.

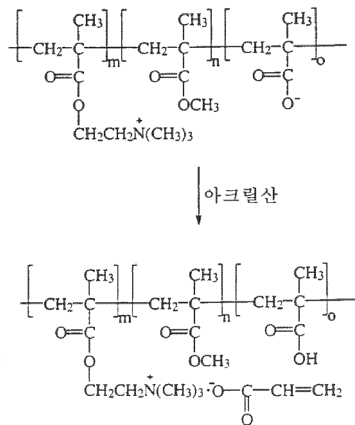
앞의 설명에서, 중합 가능한 산 단량체, 중합 가능한 아릴 할라이드, 바람직하게는 비닐벤질 클로라이드 및 중합 가능한 비관성성 단량체는 공중합되어 산 그룹과 벤질 할라이드 그룹을 갖는 중합체를 형성한다. 이어서, 중합체는 중합체에 가교결합력을 부여할 수 있는 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 친핵성 물질과 반응한다. 에틸렌성 불포화 그룹을 갖는 적합한 친핵성 물질은 다음 화학식 5의 화합물이다.

화학식 5



중합 가능한 산이 가교결합제로서 사용되는 경우, 이를 내부 염에 가하여 다음 반응식 5에 제시된 바와 같이 가교결합 가능한 중합체를 형성하는 것이 바람직하다.

반응식 5



측쇄 가교결합 가능한 그룹을 포함하는 중합체의 다른 예는 2-이소프로페닐-2-옥사졸린을 중합 가능한 강한 양이온성 단량체 및 중합 가능한 산 단량체와 공중합시켜 형성한 중합체이다.

가교결합제 또는 가교결합 가능한 작용성 그룹을 포함하는 조성물을 기판 위에 도포하는 경우, 도막이 열 또는 자외선과 같은 수단을 사용하여 가교결합을 촉진시키기 전에 무진의 비점착성이 되는 것이 유리하다.

본 발명의 조성물은, 예를 들면, 마루, 오토차 부품, 사람 피부, 카운터탑, 목재, 가구 및 가옥의 내부 또는 외부를 도장하거나 보호하는데 사용될 수 있다. 당해 조성물은 또한 안료, 염료, 향균제 또는 항박테리아제를 포함할 수 있다.

다음 실시예는 설명을 목적으로 하여 주어졌으나, 본 발명의 범위를 제한하려는 의도는 전혀 없다. 모든 %는 별도의 언급이 없는 한 중량 기준이다.

실시예 1

물/1-프로판올/프로필렌 카보네이트 매질 중의 10중량% 중합체의 제조 및 이로부터제조한 도막

질소하에서 60℃에서 계속 교반되며 물(30g) 및 1-프로판올(30g)을 함유하는 반응 용기에 4개의 액체 스트림을 동시에 연속적으로 가한다. 스트림들을 사제 인스트루먼트(Sage instruments) 시린지 펌프 모델 355(제조원: Cole-Palmer Instrument Company)에 의해 구동되는 100ml 시린지를 사용하여 5시간에 걸쳐서 가한다. 모두 다 가한 후, 반응을 추가로 1시간 동안 60℃에서 지속시킨다. 4개의 스트림의 함량은 표 1에 제시하였다.

[표 1]

스트림 번호	성분	함량
1	메틸 메타크릴레이트 아크릴산	100.45g(1.00mol) 5.9(0.082mol)
2	M-쿼트 ^a 물	18.2g(13.5g 활성, 0.065mol) 75g
3	폴리프로필렌 글리콜 모노 메타크릴레이트	19.8g(0.022mol)
4	VAZO TM 52 ^b 1-프로판올	1.00g 75g

^a 74% 수용액으로 수득된 2-[(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드[제조원: 비막스 인코포레이티드(Bimax Inc.), 매릴랜드주 21225 발티모어 체사피크 애브뉴 717 소재]

^b 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄 니트릴)[제조원: 이.아이.듀폰 드 네모어 앤드 캄파니, 인코포레이티드(E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.)]

중합체 용액을 냉각시키고 반응기로부터 제거하며, 탄산나트륨의 0.1M 수용액 속에 침전시킨다. 고체 중합체를 수거하고 물로 여러번 세척한 다음, 24시간 동안 70℃에서 건조시킨다. 건조된 중합체를 중합체 10중량%, 프로필렌 카보네이트 10중량%, 1-프로판올 40중량% 및 물 40중량%로 이루어진 다용제 매질에 용해시킨다. 조성물의 성능은 흑색 오토 패널(배치 제50225511호, 공급원:

ACT Laboratories Inc., 미시간주 할스데일 소재) 상에서 조성물의 박막을 KIMWIPES[®] EX-L 와이퍼[김벌리-클락 코퍼레이션(Kimberly-Clark Corp.)의 상표명]를 사용하여 도포함으로써 평가한다. 당해 박막을 24시간 동안 건조시키고, 물 및 면봉을 사용하여 와이핑 시험을 실시한다. 당해 박막을 80회 이상 와이핑해야 기판으로부터 제거된다.

실시예 2

실시예 1에 사용되는 중합체를 제조하는 과정을 반복하되, 단량체의 분포는 표 2에서와 같이 변경한다.

[표 2]

번호	성분	함량
1	메틸 메타크릴레이트	78.1g(0.780mol)
	아크릴산	7.95(0.110mol)
2	M-쿼트	30.9g(22.9g 활성, 0.110mol)
	물	75g
3	폴리프로필렌 글리콜 모노 메타크릴레이트	19.8g(0.022mol)
4	VAZO [™] 52	1.00g
	1-프로판올	75g

반응을 종결한 후, 반응 혼합물의 분획(40g, 반응기로부터 직접 취득한 것)을 프로필렌 카보네이트(10g), 물(25g) 및 1-프로판올(25g)과 혼합하여, 용액을 형성한다. 이 용액의 분획을 이전과 같은 조직을 갖는 흑색 오토 패널에 도포한다. 15분 후, 도포된 투명한 도막은 물로 적신 면(cotton)이 끝에 달린 도포장치를 사용하는 20회의 와이핑(약 1000g의 수직력)을 견딘다.

실시예 3

물/1-프로판올/프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 매질 중의 10중량% 중합체의 제조 및 이로부터 제조한 도막

메틸 메타크릴레이트 76.0%, 2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트 10%, M-쿼트 7.0% 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산 7.0%의 상응하는 물비로부터 제조된 중합체 용액 10중량%를 건조된 중합체, 즉 중합체 용제가 제거된 중합체 10g을 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르:1-프로판올:물의 10:50:40 중량% 혼합물 90g에 가함으로써 제조한다. 생성된 조성물의 분획을 단일 KIMWIPE[®] EXL 와이퍼를 사용하여 오토 패널에 도포한다. 3분 후, 도막은 비점착성이고 흐르는 물에 내성을 갖지만 1:1 중량비의 물과 에탄올로 적신 면봉으로 와이핑하여 제거할 수 있다.

멜라민-포름알데히드 가교결합제(RESIMENE[®] 717, 제조원: Monsanto Co., 미주리주 샌트루이스 소재) 약 0.1g을 상기 중합체-용제 조성물 9g에 가한다. 가교결합제를 함유하는 조성물을 상기한 바와 같이 오토 패널에 도포한 다음, 도막을 30분 동안 130℃에서 경화시킨다. 생성된 도막은 1:1 에탄올:물 또는 메틸 에틸 케톤을 사용하는 100회 이상의 와이핑에 대해 내성을 갖는다.

실시예 4

물/1-프로판올 중의 10중량% 중합체의 제조 및 이로부터 제조한 도막

5개의 스트림을 실시예 1에 기재된 바와 같은 조건하에서 반응 용기에 연속적으로 동시에 가한다. 5개의 스트림의 함량은 다음 표 3에 제시하였다.

[표 3]

번호	성분	함량
1	메틸 메타크릴레이트	81.1(0.81mol)
2	ZONYL [®] TM 플루오로메타크릴레이트	5.1g
	NMP	25g
3	M-쿼트	19.4g(14.5g 활성, 0.07mol)
	물	75g
4	2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산	14.5g(0.07mol)
5	VAZO [™] 52	1.00g
	1-프로판올	75g

용액을 교반하면서 물 4ℓ에 가함으로써 용액으로부터 중합체를 침전시킨다. 12시간 후, 침전물

을 여과하고, 물 3ℓ에 가한다. 추가로 12시간이 지난 후, 침전물을 여과하고 물로 반복적으로 세척한다. 물로 세척된 침전물을 후속적으로 50℃의 오븐에서 12시간 동안 건조시킨다. 건조된 중합체를 모르타르 및 막자로 제분하고, 분획(0.2g)을 1-프로판올 1.4g 및 물 0.6g을 함유하는 용액 속에 용해시킨다. 용액의 분획을 상기한 바와 같은 오토 패널에 도포하고, 3분 후(23℃에서 46%의 상대습도), 무진의 비점착성 도막이 형성된다. 도막을 차가운 흐르는 물(15℃)로 1분 동안 세척한 다음 와이핑하여 건조시킨다. 생성된 도막을 물로 적신 면이 끝에 달린 도포장치를 사용한 40회의 와이핑(약 1000g의 수직력)을 건넌다. 도막을 흐르는 뜨거운 물(70℃)로 1분 동안 세척한 다음 와이핑시키는 경우, 생성된 도막은 100회의 와이핑을 건넌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

강한 양이온성 그룹과 산 그룹을 함유하는 중합체(a)와

물, 하나 이상의 하이드록시 그룹을 가지며 어떠한 비율로도 물에 용해될 수 있는 비점 범위 70 내지 134℃의 저비점 극성 유기 용제 및 임의 성분인 비점 범위 135 내지 250℃의 고비점 용제를 함유하는 다용제 매질(b)을 포함[중합체, 물, 극성 유기 용제 및 임의의 고비점 용제는 중합체가 다용제 매질에 분산되도록 하는 비율로 존재하며, 다용제 매질(b)은 중합체(a)에서의 강한 양이온성 그룹이 비닐벤질 트리알킬암모늄 염, 디알킬설포늄 염, 벤질설포늄 염, 사이클릭 설포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-알킬-비닐벤질포스포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-아르알킬-비닐벤질포스포늄 염 또는 트리-C₁-C₁₈-아릴-비닐벤질포스포늄 염을 중합시켜 형성한 구조 단위인 경우에만 고비점 용제를 함유한다]하며,

기판에 도포된 후에 무진의 비점착성(dust-free and tack-free) 필름을 형성하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체가 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필 메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, C₃-C₁₈-퍼플루오로알킬 메타크릴레이트, C₃-C₁₈-퍼플루오로알킬 아크릴레이트, C₃-C₁₈-퍼플루오로알킬 비닐벤젠, 스티렌, α-메틸스티렌 또는 비닐톨루엔인 중합 가능한 비간섭성 단량체를 중합시켜 형성한 구조 단위를 추가로 갖는 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산 그룹이 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, β-카복시에틸 아크릴레이트, 비닐벤조산, 비닐포스포산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산, 2-설포에틸메타크릴레이트 또는 2-프로펜산:2-메틸(하이드록시포스포닐)메틸 에스테르를 중합시켜 형성한 구조단위이고,

강한 양이온성 그룹이 트리알킬암모늄알킬 아크릴레이트, 트리알킬암모늄알킬메타크릴레이트, 트리알킬암모늄알킬 아크릴아미드, 디알킬설포늄 염, 벤질설포늄 염, 사이클릭 설포늄 염, 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-알킬-포스포늄 염, 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-아르알킬-포스포늄 염, 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-아릴-포스포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-알킬-비닐벤질포스포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-아르알킬-비닐벤질포스포늄 염, 트리-C₁-C₁₈-아릴-비닐벤질포스포늄 염, C₃-C₁₈-알케닐트리알킬-포스포늄 염, C₃-C₁₈-아르알킬-포스포늄 염 또는 C₃-C₁₈-아릴-포스포늄 염을 중합시켜 형성한 구조 단위인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 비간섭성 중합 가능한 단량체가 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 4-메타크릴옥시-2-하이드록시-벤조페논, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트 또는 2-(2'-하이드록시-5-메타크릴옥시에틸페닐)-2H-벤조트리아졸이고,

중합 가능한 비간섭성 단량체를 중합시켜 형성한 구조 단위 대 강한 양이온성 그룹과 산 그룹을 중합시켜 형성한 구조 단위의 비가 70:30 내지 98:2인 조성물.

청구항 5

제1항, 제2항 및 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 강한 양이온성 그룹이 클로라이드, 브로마이드, 니트레이트, 포스페이트 또는 설페이트 짝이온과 결합한 에틸렌성 불포화 4급 암모늄 염을 중합시킴으로써 형성되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 4급 암모늄 염이 2-[(메타크릴로일옥시)에틸]트리메틸암모늄 클로라이드이고,

중합 가능한 산 단량체가 아크릴산, 메타크릴산 또는 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산 또는 이들의 혼합물이고,

비간섭성 중합 가능한 단량체가 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물인 조성물.

청구항 7

제1항, 제2항, 제4항 및 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 저비점 극성 유기 용제가 1-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올 또는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르이고,

고비점 용제가 벤조니트릴, 디메틸 석시네이트, 디메틸 글루타레이트, 디메틸 아디페이트, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 디메틸 포름아미드, 디메틸설폭사이드, 프로필렌 카보네이트, N-메틸2-피롤리돈, 에틸렌 글리콜 페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 또는 프로필렌 카보네이트인 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 고비점 용제가 디프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르 또는 프로필렌 카보네이트이고,

물, 저비점 극성 유기 용제, 고비점 용제 및 중합체의 총량을 기준으로 하여, 다용제 매질 중의 물의 함량이 10 내지 80%이고, 저비점 극성 유기 용제의 함량이 10 내지 80%이며, 고비점 용제의 함량이 1 내지 50중량%이고, 중합체의 함량이 0.5 내지 50%인 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 물, 저비점 극성 유기 용제 및 고비점 용제의 총량을 기준으로 하여, 다용제 매질 중의 물의 함량이 30 내지 60%이고, 저비점 극성 유기 용제의 함량이 30 내지 60%이며, 고비점 용제의 함량이 3 내지 15중량%이고, 중합체의 함량이 0.2 내지 15%이며,

저비점 극성 유기 용제가 1-프로판올이고,

고비점 용제가 프로필렌 카보네이트 또는 프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르인 조성물.

청구항 10

제1항, 제2항, 제4항, 제6항, 제8항 및 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 후속적으로 형성된 필름을 열 또는 자외선 적용시에 사실상 영구 경화시키는 유효량의 가교결합제를 추가로 포함하며, 이때 가교결합제가 멜라민 수지, 에폭시 수지, 디아민, 메타크릴산 또는 아크릴산인 조성물.

청구항 11

제1항, 제2항, 제4항, 제6항, 제8항 및 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 중합체가 가교결합 가능한 에틸렌성 불포화 구조 단위를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 12

트리알킬암모늄알킬 아크릴레이트, 트리알킬암모늄알킬 메타크릴레이트, 트리알킬암모늄알킬 아크릴아미드, 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-알킬-포스포늄 염, 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-아르알킬-포스포늄 염, 2-메타크릴옥시에틸트리-C₁-C₂₀-아릴-포스포늄 염, C₃-C₁₈-알케닐트리알킬-포스포늄 염, C₃-C₁₈-아르알킬-포스포늄 염 또는 C₃-C₁₈-아릴-포스포늄 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 중합 가능한 강한 양이온성 단량체, 중합 가능한 산 단량체 및 중합 가능한 비간섭성 단량체를 중합시켜 중합체를 형성하는 단계(이때, 중합 가능한 비간섭성 단량체 대 중합 가능한 강한 양이온성 단량체와 중합 가능한 산 단량체의 몰비가 70:30 내지 95:5의 범위이다)(a),

생성된 중합체를 물 및 하나 이상의 하이드록시 그룹을 갖고 비점 범위가 70 내지 134℃인 저비점 유기 용제를 함유하는 다용제 매질 속에 분산시키는 단계(b) 및

분산된 중합체를 기판 위에 도포하여 피막을 형성하는 단계(이때, 중합체, 물 및 극성 유기 용제는 15분 이내에 무진의 비점착성 도막을 형성하도록 하는 비율로 존재한다)(c)를 포함하는 무진의 비점착성 도막의 제조방법.