

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08J 3/03

(11) 공개번호 특1999-0077261
(43) 공개일자 1999년10월25일

(21) 출원번호	10-1998-0705406	(87) 국제공개번호	WO 1997/26295
(22) 출원일자	1998년07월15일	(87) 국제공개일자	1997년07월24일
번역문제출일자	1998년07월15일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/00171		
(86) 국제출원출원일자	1997년01월16일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 중국 체코 일본 대한민국 노르웨이 폴란드		
(30) 우선권 주장	196 01 699.1 1996년01월18일 독일(DE)		
(71) 출원인	와커-헤미 게엠베하 에리히 프란케 ; 칼 하인츠 뢰비크 독일연방공화국 81737 룬헨 한스-사이델-플라츠 4		
(72) 발명자	피게 라이네르 독일연방공화국 데-84539 암프핑 부헨 스트라세 3 제 하랄드 독일연방공화국 데-84489 버그하우센 폰-바이에르-스트라세 21 바이스게르베르 루돌프 독일연방공화국 데-84489 버그하우센 칼-그로스-스트라세 9		
(74) 대리인	박태경, 정우훈		

심사청구 : 있음

(54) 재분산성 폴리머 분말 및 그 분말에서 얻을 수 있는 수용성폴리머 분산액

요약

본 발명은 물불용성 폴리머와, PH 의 변화에 따라 불활성화시킬 수 있는 수용성 분무 보호콜로이드의 혼합물을 기재로 한 재분산성 폴리머 분말에 관한 것이다.

본 발명은 또 그 폴리머분말로 제조할 수 있는 수용성 분산액에 관한 것이다.

본 발명은 접착제 , 플라스틱 및 페인트의 바인더로서 폴리머 분말 또는 그 수용성 분산액의 사용에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 물불용성 필름 형성 폴리머와, pH 의 변화에 의해 불활성화시킬 수 있는 수용성 분무보호콜로이드의 혼합물을 기재로 한 재분산성 폴리머 분말에 관한 것이다.

또 본 발명은 그 폴리머 분말로 제조할 수 있는 수용성 분산액에 관한 것이다.

배경기술

분산액 분말은 특히 수경화계를 플라스틱으로 개질시키는 건축분야, 플라스틱(plasters), 페인트 및 접착제에 다년간 사용되었다.

이와같은 계(systems)에서 재분산성 플라스틱 분말을 첨가 또는 사용하여 접착성, 내마모성, 내긁기경도성(scratch resistance) 및 휨강도의 특성을 실질적으로 개량하였다.

하나의 대체품으로 동일하게 사용할 수 있는 액상폴리머 분산액에 비하여 분산액 분말의 큰 잇점은 보존제의 첨가없이도 저장안정성이 높고, 미분쇄 건조혼합물의 내결상성(frost resistance)이 있다.

종래에 공지된 분산액 분말은 수용성 분무 보호콜로이드(water-soluble atomizing protective colloids)로 이루어졌으며, 그 콜로이드는 일반적으로 분무 건조전에 건조시킬 폴리머 분산액에 첨가시키며, 예로서 분무건조할 때 그 분산액분말을 기재로 한 기재폴리머의 초기 필름형성을 방지하도록 하여 수중에서 그 폴리머 분말을 재분산시키도록 하였다.

폴리비닐 알코올이 그 보호 콜로이드로서 주로 사용되었다.

그 폴리 알코올의 예로는 특허문헌 DE-A 4030638(US-A 5118751) 및 EP-A 149098(US-A 4859751)에 기재되

어 있다.

분무 보호 콜로이드로서 페놀설폰산-포름 알데히드 축합물의 수용성염으로 이루어진 분산액 분말은 특허 문헌 EP-A 407889(US-A 5225478)에서 공지되었다.

분무 보호 콜로이드로서 덱스트린 또는 전분 에테르 등 천연물질의 사용과 접착제 및 수경성 바인더에서 이와같은 분산액분말의 사용은 특허문헌 EP-A 134451에서 공지되었다.

특허문헌 EP-A 467103(US-A 5342897)에서는 불포화산 또는 그 무수물과 알켄 또는 스티렌의 수용성 코폴리머로 이루어진 폴리머 분산액을 분무 건조시켜 분산액 분말을 제조하는 방법에 대하여 기재되었다.

위에서 설명한 수용성 보호콜로이드는 그 분산액을 건조할 때 그 폴리머의 조기필름형성을 방지하며, 수중에서 건조폴리머 분말을 1차적으로 재분산하도록 한다(즉, 그 기재분산액의 주요한 입자로 실제적으로 분해)그러나, 대부분의 응용에 있어서, 공지의 분산액 분말에서 사용되는 그 보호 콜로이드는 그 생성물의 특성에 대하여 역효과를 가진다.

그 수용성 분무 조제의 보호 콜로이드 특성으로 인하여, 공지의 분산액 분말을 접착제의 바인더로 사용될 경우, 예로서 그 접착성은 분무 보호콜로이드의 함량 때문에 악영향을 받거나 완전 파괴할 수 있다.

페인트 및 플라스틱에서, 영구수용성 분무 보호 콜로이드는 내수성을 크게 손상시킬수 있다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명은 수중에서 재분산시킬수 있고, 사용한 분무보호 콜로이드의 작용을 사용할 때 조정하여 제거시킬수 있는 분산액 분말 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.

이 발명의 목적은 그 분무 보호콜로이드로서 아크릴산, 메타아크릴산, 또는 말레인산(무수물)을 기재로 한 저분자량의 수용성 폴리머를 사용함으로써 달성할 수 있다는 것을 기대이상으로 확인하였다.

본 발명은 수중에서 재분산시킬수 있고, a) 비닐에스테르, 아크릴산에스테르, 메타아크릴산에스테르, 스티렌 및 비닐 클로라이드로 이루어진 그룹에서 글라스전이온도 $-60^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ 를 가진 물불용성 필름형성 기재 폴리머 또는 그 기재 폴리머의 혼합물과,

b) 그 기재 폴리머를 기준으로 하여 수용성 분무 보호 콜로이드 2-40wt% 와,

c) 폴리머 성분 총중량을 기준으로 하여 앤티블록킹제 0-30wt% 로 이루어진 분산액 분말 조성물에 있어서, 성분 b)로서 올레핀 불포화 모노 또는 디카르복실산 또는 그 무수물의 중화없는 호모 또는 코폴리머 또는 올레핀 불포화 모노 또는 디카르복실산 또는 그 무수물의 부분 중화 호모 폴리머 또는 올레핀 불포화 모노 또는 디카르복실산 또는 그 무수물의 부분 중화 코폴리머로 이루어지며, $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ -알켄 또는 스티렌을 가진 코폴리머의 경우 산소함량 $>80\text{mol}\%$ 와 다른 코폴리머의 경우 산함량 50-99mol%를 가지며, 상기 폴리머의 중량 평균 분자량은 $\leq 250,000\text{g/mol}$ 이고 그 분산액분말 조성물의 수용성 재분산액의 pH 는 4.5 이하임을 특징으로 하는 분산액 분말 조성물에 관한 것이다.

성분 a) 로서 적합한 비닐 에스테르 호모-또는 코폴리머는 탄소원자 1-18개를 가진 무분기(unbranched)또는 분기 카르복실산의 비닐에스테르로 이루어진 그룹에서 하나이상의 모노머 단위로 이루어진다.

적합한 (메타)아크릴산 에스테르 폴리머에는 탄소원자 1-18개를 무분기 또는 분기 알코올과 아크릴산 및 메타아크릴산의 호모- 및 코폴리머가 있다.

바람직한 비닐에스테르에는 비닐아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐부티레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 1-메틸 비닐 아세테이트, 비닐 피발레이트, 탄소원자 5개 또는 9-10개를 가진 α -분기 모노카르복실산의 비닐에스테르, 예로서 상품명으로 VV5^R, VeoVa9^R 또는 VeoVa10^R 이 있다.

비닐 아세테이트가 특히 바람직하다.

바람직한 메타아크릴산에스테르 또는 아크릴산 에스테르에는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 프로필 메타아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 2-에틸 헥실 메타아크릴레이트가 있다.

메틸아크릴레이트, 메틸 메타아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트가 특히 바람직하다.

적합한 비닐에스테르 폴리머의 예로는 비닐 아세테이트 호모폴리머등 비닐에스테르 호모폴리머; 에틸렌 함량 1-60wt%를 가진 비닐 아세테이트/에틸렌코폴리머등 비닐 에스테르/에틸렌 코폴리머; 에틸렌 함량 1-40wt% 와 비닐클로라이드 함량 20-80wt%를 가진 비닐 아세테이트/에틸렌/비닐 클로라이드 코폴리머 등 비닐에스테르/에틸렌/비닐클로라이드 코폴리머; 비닐 라우레이트, 비닐피발레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트 또는 α -분기 카르복실산의 비닐에스테르, 특히 선택적으로 에틸렌 1-40wt% 로 이루어진 베르사틴 산 비닐에스테르(VeoVa9^R, VeoVa10^R)등 1종이상의 공중합할 수 있는 비닐에스테르 1-50wt를 가진 비닐아세테이트 코폴리머;

비닐에스테르, 특히 비닐 아세테이트 30-90wt% 와, 아크릴산에스테르, 특히 에틸렌 1-40wt%를 선택적으로 구성하는 n-부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸 헥실 아크릴레이트 1-60wt%를 가진 비닐 에스테르/아크릴산에스테르 코폴리머; 비닐 아세테이트 30-75wt% , 비닐 라우레이트 또는 α -분기 카르복실산의 비닐 에스테르, 특히 베르사틴산 비닐에스테르 1-30wt% 및 아크릴산에스테르, 특히 에틸렌 1-40wt%를 선택적으로 구성하는 n-부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸 헥실 아크릴레이트 1-30wt%를 가진 비닐에스테르/아크

릴산에스테르 코폴리머;

디이소프로필, α -n-부틸, 디-t-부틸, 디-에틸 헥실 또는 메틸 t-부틸 에스테르 등 말레인산 또는 푸마르산의 에스테르를 가진 비닐에스테르 코폴리머, 예로서 선택적으로 에틸렌을 구성하는 1종이상의 상기 말레인산/푸마르산 에스테르 또는 비닐 라우레이트 또는 베르사틴산 비닐 에스테르 등 다른 공중합할 수 있는 비닐에스테르 10~60wt%를 가진 비닐 아세테이트가 있다.

적합한 (메타)아크릴산 폴리머의 예로는 n-부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸 헥실 아크릴레이트의 호모폴리머와, 메틸 메타아크릴레이트 35~65wt% 와 n-부틸 아크릴레이트 및/또는 2-에틸헥실 아크릴레이트 65~35wt%를 가진 코폴리머가 있다.

비닐 클로라이드 폴리머의 예로는 상기 비닐에스테르/비닐 클로라이드 코폴리머 이외에 비닐 클로라이드/에틸렌 코폴리머가 있다.

스티렌 폴리머의 예로는 각각의 경우 스티렌 함량 1~70wt%를 가진 스티렌/n-부틸 아크릴레이트 또는 스티렌/2-에틸 헥실 아크릴레이트 등 스티렌/부타디엔 코폴리머와 스티렌/아크릴산에스테르 코폴리머가 있다.

적합할 경우, 상기 폴리머는 또 각각의 경우 그 폴리머의 총중량을 기준으로 하여 그 물에 대한 용해도를 향상시키며, 가교결합을 하며 그 접착특성을 개질하는 1종이상의 보조 모노머 단위 0.05~30.0wt%, 바람직하게는 0.5~15wt%를 구성한다.

그 물용해도를 향상시키는 적합한 보조 모노머에는 예로서 아크릴산, 메타아크릴산, 말레인산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴아마이드 및 메타아크릴아마이드등 α , β -모노에틸렌 불포화 모노- 및 디카르복실산 및 그 아마이드와; 에틸렌 불포화 설폰산 및 그 염, 바람직하게는 비닐설폰산 및 2-아크릴아미도-프로판 설포네이트 및/또는 N-비닐 피롤리돈이 있다.

그 폴리머는 그 폴리머의 총중량을 기준으로 하여 가교작용을 가진 0.5~5.0wt% 의 모노머단위를 구성하는 것이 바람직하다.

이들의 예로는 N-메틸 롤아크릴아마이드 또는 N-메틸롤메타아크릴 아마이드; N-(이소부톡시메틸)아크릴아마이드(IBMMA), N-(이소부톡시메틸)메타아크릴아마이드(IBMMA), N-(N-부톡시 메틸)아크릴아마이드(NBMA), N-(n-부톡시 메틸)메타아크릴아마이드(NBMMA)등 N-(알콕시메틸)아크릴아마이드 또는 C₁ ~ C₆-알킬라디컬을 가진 N-(알콕시메틸)메타아크릴아마이드 및 에틸렌 글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐 아디페이트, 디비닐 벤젠, 비닐 메타아크릴레이트, 비닐아크릴레이트, 알릴 메타아크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 디알릴말리에이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 푸마레이트, 메틸렌 비스아크릴아마이드, 시클로 펜타디에닐 아크릴레이트 또는 트리알릴 사아누레이트등 폴리메틸렌 불포화 코모노머가 있다.

그 접착 특성을 개질하는데 적합한 코모노머 단위에는 예로서 히드록시메틸, 히드록시프로필 또는 히드록시부틸 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 등 메타아크릴산과 아크릴산의 히드록시 알킬에스테르와, 디아세톤-아크릴아마이드 및 아세틸아세톡시메틸 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트등의 화합물이 있다.

프리라디칼에 의해 중합시킬 수 있는 상기 물불용성 폴리머는 온도 0~100℃에서 에멀전 중합방법에 의해 제조하는 것이 바람직하며, 그 제조는 프리라디칼을 형성하며 통상적으로 에멀전중합에 사용되는 수용제(water-soluble agents)로 개시한다.

사용할 수 있는 분산제는 에멀전 중합에서 통상 사용되는 모든 유화제이다.

그 중합은 pH 2~7에서 실시하는 것이 바람직하다.

건조전에, 그 분산액을 고형분함량 20~65% 로 조정하는 것이 바람직하다.

성분 b)로 바람직한 물질은 아크릴산, 메타아크릴산 또는 말레인산(무수물), 특히 폴리아크릴산 또는 폴리메타아크릴산의 호모-또는 코폴리머이다.

아크릴산, 메타아크릴산 또는 말레인산(무수물)단위와, 이들 단위와 공중합할 수 있는 모노머 단위의 코폴리머(단, 이들 코폴리머의 산함량은 80MOL% 이상임)가 더 바람직하다.

공중합할 수 있는 모노머의 예로는 에틸렌, 프로필렌등 알켄, 스티렌 등 비닐방향족화합물, 부틸 아크릴레이트 아크릴산에스테르, 메틸 메타아크릴레이트등 메타아크릴산에스테르, 메틸 비닐에테르등 알킬 비닐에테르, 메타아크릴아마이드 및 아크릴아마이드가 있다.

바람직한 코모노머에는(메타)아크릴산 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및 (메타)아크릴아마이드가 있다.

바람직한 코폴리머의 예로는 말레인산/메틸 비닐 에테르, 메타아크릴산/메틸 메타아크릴레이트 및 메타아크릴산/아크릴아마이드 코폴리머가 있다.

그 호모- 및 코폴리머의 혼합물을 또 사용할 수 있다.

상기 폴리머의 중량평균 분자량은 $\leq 250,000\text{g/mol}$ 이며, $\leq 150,000\text{g/mol}$ 이 바람직하다.

그 분자량은 5000~50,000g/mol 이 특히 바람직하다(그 중량 평균 분자량의 측정은 예로서 겔투과 크로마토 그래피에 의함)

성분 b) 로서 설명되는 폴리머는 공지의 방법, 예로서 용액중합 또는 괴상중합에 의해 통상적으로 제조된다.

이들의 폴리머는 시판 제품에서 얻을수도 있다.

그 분산액분말 조성물에서 성분 b)의 함량은 그 기재폴리머를 기준으로 하여 2~40wt% 가 바람직하며, 특히 5~25wt% 가 바람직하다.

엔티블록킹제(성분C)의 예로는 미분쇄 알루미늄 실리케이트, 규조토, 소성 실리콘 디옥사이드, 침전규산, 콜로이드상 실리카겔, 마이크로-실리카, 카올린, 탈크, 칼슘 카보네이트 및 마그네슘 히드로실리케이트가 있다.

엔티블록킹제의 함량은 폴리머성분의 총중량을 기준으로 하여 4~20wt% 가 바람직하다.

적합할 경우, 그 분산액 분말 조성물은 사용분야에 따라 첨가제를 더 구성할 수도 있다.

점착제로 사용할 때, 그 분산액 분말조성물은 각각의 경우 그 기재 폴리머를 기준으로 하여 로신(colophony), 이량체화로신(dimerized colophony), 수소화로신 및/또는 상기 로신타입의 에스테르 등 점착성 물질(점착성 부여제), 폴리테르펜수지, 쿠마론-인덴수지, 테르펜-페놀수지 또는 탄화수소수지, 적합할 경우 고비점물질 예로서 부틸디글리콜아세테이트, 부틸디글리콜 또는 프로필렌디글리콜 에테르 또는 에스테르등의 조합물; 및 프탈산 에스테르, 세바신산 에스테르 또는 아디핀산 에스테르등 가소제 100wt% 이내로 구성하는 것이 바람직하다.

상기 로신타입과 그 에스테르 및 부틸디글리콜 아세테이트 및 (2-히드록시에틸)페닐에테르가 바람직하다.

적합할 경우 그 조성물은 그 기재폴리머를 기준으로 하여 예로서 폴리실록산 또는 금속비누를 기재로 한 소수성화제 0.5~20wt% , 바람직하게는 0.5~10wt%를 추가로 구성할수도 있다.

그 조성물은 또 그 기재폴리머를 기준으로 하여 유화제 또는 습윤제 등 표면 활성물질 0.1~2.0wt% , 바람직하게는 0.1~1.0wt%를 더 구성할 수 있다.

이들의 예에는 아니온 및 비이온 계면활성제가 있다.

적합할 경우 그 조성물은 그 기재 폴리머를 기준으로 하여, 예로서 고분자량의 폴리 아크릴산을 기재로 한 점도부여제 0.5~15wt% , 바람직하게는 0.5~10wt%를 추가로 구성할수도 있다.

사용할 수 있는 첨가제의 또 다른 예로는 소포제가 있으며, 그 소포제는 적합할 경우 그 기재 폴리머를 기준으로 하여 0.05~2.0wt% , 바람직하게는 0.05~1.0wt%를 사용할 수 있다.

바람직한 실예에서 본 발명에 의한 분산액 분말 조성물은 중화제를 또 구성할 수 있다.

이들은 적합할 경우 다른 미분쇄 첨가제와 혼합제 건조후 분말에 혼합하는 것이 바람직하다.

사용되는 중화제의 양은 소정의 분산액 분말 조성물에 따라 좌우된다.

통상의 무기염기가 적합하다.

이들의 예로는 NaOH , KOH 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 있다.

건재 사용에 있어서 그 조성물은 그 기재 조성물을 기준으로 하여 시멘트액화제(예로서, 스티렌/말레인산 무수물 코폴리머, 멜라민 또는 케톤의 설폰네이트기 함유 축합물 및/또는 나프탈렌 설폰산-포름알데히드 및/또는 페놀 설폰네이트-포름알데히드 축합) 1.0~30wt% , 바람직하게는 1.0~15wt%를 추가로 구성할수도 있다.

그 분산액 분말 조성물을 제조하기 위하여, 그 기재 폴리머 a)를 수용성 분산액으로 사용한다.

그 분무 보호 콜로이드 b)는 수용액의 형태로 그 분산액에 첨가하여 혼합시키는 것이 바람직하다.

이들의 혼합조작은 임의의 바람직한 순서로 처리할 수 있으며, 균질 분산액 혼합물이 존재하도록 하는 것이 중요하다.

사용되는 점도부여제, 표면 활성물질, 소수성화제 및 소포제, 적합하게는 또 다른 첨가제를 건조전 그 수용성 혼합물에 첨가시키는 것이 바람직하다.

점착 첨가제(점착성 부여제)의 사용이 바람직할 경우, 이들의 점착성 부여제를 기재 폴리머의 분산액에 1차 성분으로 첨가하는 것이 바람직하다.

그 점착성부여제를, 용융물(melt)또는 수용성 에멀전/분산액으로서 용액에 다량으로 (고상 또는 액상으로)첨가할 수 있다.

그 점착성부여제가 다량으로 사용될 경우, 그 기재폴리머의 분산액에 혼합할 때 적합한 완전혼합을 하도록 한다.

산함량 >80mol%를 가진 분무 보호콜로이드 b)를 첨가할 때, 4.5이하의 pH 가 일반적으로 그 분무되는 혼합액에 존재한다.

따라서, 그 분무보호콜로이드가 중화없는 형태 또는 부분중화형태로 존재하여 재분산성 시스템을 갖도록 한다.

적합할 경우, 그 혼합액의 PH 는 분무전에 조정할 필요가 있다.

예로서, 적합한 PH 는 기재 폴리머와 분무보호콜로이드의 수용액 혼합액의 건조필름상에서 PH 의 변화에 따라 재분산성을 체크함으로써 용이하게 설정할 수 있다.

이들 성분을 혼합시킨후, 분산액을 건조하며, 바람직하게는 분무건조 또는 냉동건조시킨다.

특히 바람직하게는 분무건조시킨다.

공지의 장치, 예로서 다성분 노즐을 통과하여 분무시키는 장치 또는 건조 가스 스트림중에서 가열시킬 수 있는 디스크를 가진 장치를 여기서 사용할 수 있다.

일반적으로, 공기, 질소 또는 질소부화공기(nitrogen-enriched air)를 건조가스로 사용되며, 그 건조 가스온도는 일반적으로 250℃를 초과하지 않는다.

그 건조가스의 최적온도는 수종의 실험에서 측정할 수 있다.

60℃이상의 건조가스온도가 특히 적합한 것으로 확인되었다.

엔티블록킹제 c)를 그 분말에 첨가시켜, 케이킹(caking) 및 블록킹을 방지시키거나 분말의 유동특성을 향상시키기 위하여 그 저장온도를 증가시킬 수 있다.

이 첨가는 그 분말이 미분산될때까지, 예로서 건조가스중에서 현탁될때까지 실시하는 것이 바람직하다.

특히, 그 엔티블록킹제는 그 분산액과 동시에 별도로 그 건조장치에서 혼합시킨다.

그 분산액 분말 조성물이 1종이상의 중화제로 구성할 경우, 고상형태의 분산액분말에 첨가하는 것이 바람직하다.

그러나, 그 중화제는 건조장치에 그 분산액 분말과 별도로 동시에 혼합시킬수도 있다.

분무건조는 이 처리를 변경시켜 특히 적합하게 할 수 있다.

그 분산액 분말 조성물은 다음에 설명되는 사용에서와 같이 사용할 수 있다.

그 분산액 분말조성물은 사용전에 물과 교반시키는 건조조성물로 통상 사용된다.

그 분산액 분말조성물은 또 1차적으로 물에 재분산시킨다음, 재분산액의 형태로 또 다른 첨가제로 개질시킨다.

그 분무 보호 콜로이드성분 b)를 기재로 하여, 불활성시킨 보호 콜로이드를 가진 분산액은 그 성분 b)의 중화처리에 의해 얻을 수 있다.

그 중화는 여기서 그 대응되는 양의 중화제로 구성되고, 분산액 분말 조성물을 수중에서 재분산시켜 실시할 수 있으며, 그 분말 조성물 중의 중화제의 양은 재분산할 때 소정의 PH 범위가 설정되도록 선택한다.

또 다른 중화처리에서는 중화제로 개질시키지 않는 분산액 분말 조성물 또는 건조조성물을 수중에서 재분산 또는 분산시키고, 예로서 NaOH, KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등의 중화제를 추가함으로써 소정의 PH 범위를 설정한다.

바닥용 접착제등의 적용에 있어서, 중화에 의한 보호 콜로이드의 불활성화 처리는 적합할 경우 생략할 수도 있다.

따라서, 본 발명은 또 상기 분산액 분말 조성물 또는 그 분말조성물을 가진 건조조성물을 수중에서 분산 시킴으로써 얻을 수 있고 적합할 경우 PH를 조성시켜 바람직하게는 PH 5~10를 가진 수용성 폴리머 분산액에 관한 것이다.

그 분산액의 고형분함량은 그 사용분야에 따라 좌우되며, 일반적으로 10-80% 이다.

본 발명에 의한 분산액 분말 조성물과 이 조성물로 얻을 수 있는 수용성 분산액은 접착조성물, 특히 감압 접착조성물과 바닥용접착제의 사용에 특히 적합하다.

그 분말조성물과 그 분산액은 또 플라스틱, 페인트 및 코팅(예로서 실링슬러리)의 바인더, 시멘트없는 정지조성물 및 시멘트함유정지 조성물의 바인더, 건축용접착제, 직물에 쓰이는 접착제 또는 코팅의 바인더에 적합하다.

분산액 분말 또는 그 분말에서 얻을 수 있고 불활성화할 수 없는 보호 콜로이드를 구성하는 수용성분산액과 비교하여, 예로서 점착성(점착), 내수성 및 기계적강도에 대한 그 기재폴리머의 효과적인 특성이 그 분무 보호 콜로이드의 악영향에 의해 완전 또는 부분적으로 보상받지 못하나 완전효과를 가진 조성물은 본 발명에 의한 시스템으로 사용할 수 있다.

분말상 접착제 또는 점착성부여제를 첨가하지 않은 감압첨가제에 필요한 점착성을 가진 점착성 분산액은 이들 조성물로 기대이상으로 사용할 수 있다.

다음 실시예를 들어 본 발명을 더 설명한다.

실시예

사용물질 :

분산액 DI-1 :

2-에틸헥실 아크릴레이트 함량 48wt%, 비닐 아세테이트 함량 36wt%, 에틸렌함량 16wt%를 가진 비닐 아세테이트/에틸렌/에틸헥실 아크릴레이트 코폴리머를 기재로 한 고형분함량 60%를 가진 유화제로 안정화시킨 수용성 분산액(wacker-chemie GmbH 제품)

분산액 DI-2 :

에틸렌함량 45wt%, 비닐 아세테이트 함량 55wt%를 가진 비닐 아세테이트/에틸렌 코폴리머를 기재로 한 고형분함량 61%를 가진 유화제로 안정화시킨 수용성 분산액(wacker-chemie GmbH 제품)

분산액 DI-3 :

에틸렌함량 12wt%, 비닐아세테이트 함량 88wt%를 가진 비닐아세테이트/에틸렌 코폴리머를 기재로 한 고휘분함량 51%를 가진 유화제로 안정화시킨 수용성 분산액(wacker-chemie GmbH 제품)

분산액 DI-4 :

2-에틸헥실 아크릴레이트 함량 90wt% 와 비닐아세테이트 함량 10wt%를 가진 2-에틸헥실 아크릴레이트/비닐아세테이트 코폴리머를 기재로 한 고휘분함량 60%를 가진 유화제로 안정화시킨 수용성 분산액(wacker-chemie GmbH 제품)

분무 보호 콜로이드 소칼란(sokalan)-CP 13 :

소칼란-CP 13 은 분자량 약 20,000를 가진 폴리아크릴산이다.(BASF 제품)

분무 보호 콜로이드 버시콜(versicol)-K11 :

버시콜-K11 은 분자량 약 10,000을 가진 폴리메타아크릴산이다.(Allied colloids 제품).

점착성부여제 T-1 :

점착성부여제 T-1 은 플라스틱리드(Plastilit)-DS 3431 로서(2-히드록시에틸)페닐 에테르(BASF 제품)20wt% 와 마야(Maya)타입의 센트랄 아메리칸 발삼수지(central American balsam resin)(willers, Engel co. 제품)80wt% 의 혼합물이다.

실시에 1 :

분산액 DI-1 4000 중량부, 25% 농도의 수용액(DI-1 수지를 기준으로 하여 20%)으로 버시콜-K11 1920 중량부 및 물 1050 중량부를 완전 혼합하였다. 그 분산액의 PH 는 3.4 이었다.

그 혼합액을 2성분계 노즐에 의해 분무건조시켰다.

압력 3bar 로 예비압축시킨 공기를 분무성분으로 사용하였다.

생성한 액적을 120℃로 가열시킨 건조공기와 역류상태로 하여 건조하였다.

그 결과 얻어진 건조분말을, 카올린을 기재로 한 시판용 앤티블록킹제 10wt% 와 혼합하였다.

대비실시에 1

실시에 1 에 의해 분산액 분말을 제조하였으나, 분무배치(atomizing batch)의 PH 는 NaOH를 첨가시켜 PH 5.2로 증가시켰다.

실시에 2 :

분산액 DI-1 2000 중량부와 점착성부여제 T-1 1200중량부(DI-1 수지를 기준으로 하여 100%)를 균질혼합시켰다.

그 다음으로 25% 농도의 수용액으로 버시콜-k11 1907 중량부(DI-1 수지와 점착성부여제 T-1을 기준으로 하여 20%)와 물 1000중량부를 완전 혼합시켰다.

그 혼합액의 PH 는 2.8 이었다.

그 혼합액을 2성분 노즐에 의해 분무건조시켰다.

압력 3bar 로 예비압축시킨 공기를 분무 성분으로 사용하였다.

생성된 액적을 120℃로 가열시킨 건조공기와 역류상태로 하여 건조시켰다.

그 얻어진 분말을 카올린을 기재로 한 시판용 앤티블록킹제 10% 와 혼합시켰다.

대비실시에 2

그 분산액 분말을 실시에 2 에 의해 제조하였다.

그 분무배치의 PH 는 NaOH를 사용하여 PH 5.6 으로 증가시켰다.

대비실시에 3

그 처리공정을 실시에 1 에서와 같이 실시하였으나, 25% 농도 수용액(버시콜-K11)의 1920 중량부대신, 1440 중량부(DI-1수지를 기준으로 15%)만을 사용하였다.

그 혼합액의 PH 는 3.6 이었다.

실시에 3

분산액 DI-4 4000 중량부, 25% 농도 수용액(DI-4 수지를 기준으로 하여 20%)으로 버시콜-K11 1920 중량부 와 물 950 중량부를 완전 혼합시켰다.

그 혼합액의 PH 는 3.4 이었다.

실시에 1 에서와 같이 분무건조를 실시하였다.

그 결과 얻어진 건조분말을 카올린을 기재로 한 시판용 앤티블록킹제 10% 와 혼합하였다.

실시에 4

분산액 DI-2 4000 중량부, 28% 농도 수용액(DI-1 수제를 기준으로 하여 20%)으로 소칼란-CP13 1743 중량부와 물 1500 중량부를 완전 혼합시켰다.

그 혼합액을 2성분 노즐에 의해 분무건조시켰다.

그 분산액 분말을 실시예 1 에 의해 제조하였다.

엔티블록킹제의 사용을 생략하였다.

실시예 5

분산액 DI-3 4000 중량부와, 28% 농도용액(DI-3 수지를 기준으로 하여 10%)로서 소칼란-CP13 729 중량부를 완전혼합시켰다.

그 혼합액의 PH 는 2.2 이었다.

그 분산액 분말은 실시예 1 에 의해 제조하였다.

엔티블록킹제의 사용을 생략하였다.

실시예 6

그 처리공정을 실시예 5 에서와 같으나, 28% 농도수용액(소칼란-CP 13) 729 중량부대신, 버시콜-K11 의 25% 농도수용액(DI-3 수지를 기준으로 하여 10%)816 중량부를 사용하였다.

그 혼합액의 PH 는 2.40이었다.

사용 :

분무 보호 콜로이드의 불활성화 :

그 분무 보호콜로이드의 불활성화를 조사하기 위하여, 얻을수 있는 분산액 분말의 재분산성에 대한 분무되는 분산액 PH 의 영향을 조사하였다.

이를 위하여, 그 소정의 분말 50g을 물 50g 에 교반시켜, 눈금 있는 글라스튜브에 의한 튜브정지테스트(tube settling test)에서 정량적으로 그 재분산성을 평가하였다.

다음 표 1 에서는 그 보호 콜로이드의 중화에 의해 그 중화가 어떻게 불활성화되는가를 나타내며, PH 의 단순한 변화에 의해 재분산성계가 어떻게 하여 재분산성없는 계로 되는가를 나타낸다.

표 1

분산액 분말	분무배치의 PH	분산액 분말의 재분산성
실시예 1대비실시예 1	3.45.2	줄음빈약
실시예 2대비실시예 2	2.85.6	줄음빈약
실시예 3대비실시예 3	2.25.3	대단히 줄음빈약

분무 보호 콜로이드의 불활성화에 대한 사용특성의 향상

사용특성에 대한 분무 보호 콜로이드의 불활성화 영향을 조사하기 위하여, 생성된 감압 접착성 필름의 점착에 대한 재분산성의 PH 영향을 조사하였다.

이를 위하여, 소정의 분산액분말 50g을 물 50g 에 교반시켜, 표 2 의 pH를 NaOH 의 첨가로 정하였다.

대비할 때 재분산액은 각각의 경우 중화되지 않는다.

그 재분산성을 캐리어필름상에 나이프코팅시켜 60℃에서 건조하였다.

그 필름의 점착성을 정량 평가하였다.

표 2 에서는 그 보호 콜로이드의 중화에 의해 재분산액이 어떻게 하여 불활성화되고, 동일한 분산액에서 그 필름의 점착성이 어떻게 하여 그 보호 콜로이드의 중화에 의해 현저하게 향상되었는지를 나타낸다.

표 2

분말	재분산액의 PH	중화제	설정 PH	점착성
실시예 1 예 1	3.63.6	NaOH----	6.83.6	높음대단히 낮음
실시예 2 예 2	3.13.1	NaOH----	7.23.1	대단히 높음낮음
실시예 3 예 3 실시예 4 실시예 4	3.43.42.82.8	NaOH----NaOH----	7.0---7.02.8	높음낮음높음낮음

분말 페인트 배합비 테스트 :

분말 페인트를 다음 표 3 에 나타낸 배합에 따라 제조하였다.

표 3 : 분말페인트 배합

처리물질	배합A[g]	배합B[g]	배합C[g]
칼사이트(Calcite (1-6 μ m, ON22)탈크(3 μ m, ON53)TiO ₂ (Kronos 2190)탈크(8 μ m, ON35)셀룰로오스 섬유알루미늄 실리케이트개질 히드록시 셀룰로오스Ca(OH) ₂ 소포제카올린(<5 μ m, ON 48)	128.5148.073.56 3.516.012.03.0 3.01.5---	---148.073.563. 516.012.03.03.0 1.5128.5	---148.073.563. 516.012.03.0--- 1.5128.5

(주) = ON = 오일넘버(oil Number), μ m - 평균입자크기

다음표 4 의 PVC를 가진 분말페인트를 표4의 분말과 표3의 배합물에서 제조하였다.

건조 혼합물을 용해기를 사용하여 물에 혼합시켰다.

이와같이하여 얻어진 액상페인트는 건조 코팅두께 약 100 μ m 이 얻어지도록 처리하였다.

28일간 표준환경에서 저장한후 DIN 53 778 에 의해 습식 내마모성을 측정하였다.

표 4 는 그 보호 콜로이드의 중화에 의해 이것이 어떻게 불활성화되고 동일한 재분산액을 사용하여 그 보호콜로이드의 중화에 의해 어떻게 하여 페인트 배합물의 그 안료 결합력이 향상되는가를 나타낸다.

표 4 : 분말 페인트의 테스트

분말	재분산액의 PH	배합	PVC	페인트의 PH	습식내마모성
실시에 5대비실시예 3 실시에 7실시예 6 실시에 6	2.85.52.72.82.8	AAACB	6969697878	7.89.07.65.711.5	>500014528003901085

(주) C = 중화제없는 배합

* = 28일간 표준환경에서 저장한후 세척주기(scrubbing cycles)

산업상이용가능성

본 발명에 의해 그 분산액분말조성물과 그 수용성 분산액은 접착조성물, 특히 감압접착조성물과 바닥용 접착제의 사용에 특히 적합하다.

그 분말 조성물과 그 분산액은 플라스터, 페인트 및 코팅의 바인더, 시멘트없는 정지조성물과 시멘트 함유 정지 조성물의 바인더, 건축용 접착제, 직물용 접착제 또는 코팅의 바인더에 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 비닐에스테르, 아크릴산에스테르, 메타아크릴산에스테르, 스티렌과 비닐클로라이드의 호모- 및 코폴리머로 이루어진 그룹에서 글라스전이온도 -60°C ~ +80°C를 가진 물불용성 기재 폴리머 또는 그 기재 폴리머의 혼합물과,

b) 그 기재폴리머를 기준으로 하여 수용성 분무 보호 콜로이드 2-40wt% 와,

c) 폴리머 성분의 총중량을 기준으로 하여 앤티블록킹제 0-30wt% 로 이루어진 재분산성 분산액 분말 조성물에 있어서,

상기 성분 b)로서 올레핀 불포화 모노-또는 디카르복실산 또는 그 무수물의 중화없는 호모-또는 코폴리머, 또는 올레핀 불포화 모노 또는 디카르복실산 또는 그 무수물의 부분 중화 호모폴리머, 또는 올레핀 불포화 모노-또는 디카르복실산 또는 그 무수물의 부분 중화 코폴리머를 구성하고,

C₃ ~ C₁₂ - 알켄 또는 스티렌과의 코폴리머의 경우 산함량 >80mol%를 가지며 다른 코폴리머의 경우 산함량 50-99mol%를 가지며,

상기 폴리머의 중량평균분자량은 ≤250,000g/mol 이며, 그 분산액 분말 조성물의 수용성 재분산액의 PH는 4.5 이하임을 특징으로 하는 재분산성 분산액 분말 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분 b)로서 아크릴산, 메타아크릴산 또는 말레인산(무수물) 특히, 폴리아크릴산, 폴리 메타아크릴산의 호모-또는 코폴리머, 또는 아크릴산, 메타 아크릴산 또는 말레인산(무수물)단위와 산함량 80mol%이상을 가진 공중합할 수 있는 모노머 단위의 코폴리머로 이루어짐을 특징으로 하는 재분산성 분산액 분말 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

그 분산액 분말 조성물에서 성분 b)의 함량은 그 기재 폴리머를 기준으로 하여 2-40wt% 임을 특징으로 하는 재분산성 분산액 분말 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

그 분산액 분말 조성물은 그 기재 폴리머를 기준으로 하여 점착성부여제 100wt% 이내로 구성함을 특징으로 하는 재분산성 분산액 분말 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

그 분산액 분말 조성물은 또 NaOH, KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등의 중화제로 구성함을 특징으로 하는 재분산성 분산액 분말 조성물.

청구항 6

제 1 항의 분산액 분말 조성물 또는 제 1 항의 분산액 분말 조성물을 가진 건조 조성물을 pH 4.5 이하를 가지며, 선택적으로 PH 5-10으로 설정시킨 수중에서 재분산시켜 얻을수 있는 수용성 폴리머 분산액.

청구항 7

플라스터, 페인트 및 코팅의 바인더, 시멘트 없는 정지조성물과 시멘트함유 정지조성물의 바인더, 건축접착제 및 직물의 접착제 또는 코팅용 바인더로서 접착 조성물, 감압 접착조성물 및 바닥용접착제로서 제 1 항의 분산액 분말 조성물의 사용.

청구항 8

플라스터, 페인트 및 코팅의 바인더, 시멘트없는 정지 조성물과 시멘트 함유정지 조성물의 바인더, 건축 접착제 및 직물의 접착제 또는 코팅용 바인더로서 접착조성물, 감압접착제 및 바닥용접착제에서 제 6 항의 수용성 폴리머 분산액의 사용.