	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0053018 (43) 공개일자 2012년05월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08K 9/10 (2006.01) C08K 5/134 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01) C08K 5/375 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜
(21) 출원번호 10-2012-7005201		(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2010년07월27일 심사청구일자 없음		피룽, 프란크 올리버 하인리히 독일 79589 빈첸 크롬메 랭게 13
(85) 번역문제출일자 2012년02월28일		아우슈라, 클레멘스 독일 79106 프라이부르크 렌베크 7
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/060915		하슬러, 크리스토프 스위스 체하-5022 롬바흐 비버스타이너스트라췌 26
(87) 국제공개번호 WO 2011/012631 국제공개일자 2011년02월03일		(74) 대리인 위혜숙, 양영준
(30) 우선권주장 09166672.7 2009년07월29일 유럽특허청(EPO)(EP)		
전체 청구항 수 : 총 15 항		
(54) 발명의 명칭 캡슐화된 페놀계 항산화제		

(57) 요약

본 발명은 중합체 담체, 비-극성 유기 페놀계 항산화제 및 계면활성제를 포함하는, 1000 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 농축 중합체 수성 분산액의 제조 방법, 상기 농축 중합체 수성 분산액으로부터 수득가능한 중합체 분말, 유기 물질 및 상기 농축 중합체 수성 분산액 또는 상기 중합체 분말을 포함하는 조성물, 및 상기 농축 중합체 수성 분산액 또는 상기 중합체 분말의, 유기 물질을 위한 안정화제로서의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

b) 비-극성 유기 페놀계 항산화제, 및

c) 비-이온성, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제의 존재 하에

a) 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체를 헤테로상(heterophase) 라디칼 중합시켜 제조한 중합체 담체를 포함하며,

여기서, 중합체 담체에 대한 비-극성 페놀계 항산화제의 중량비가 담체 100부 당 페놀계 항산화제 30부이거나 그보다 크며, 중합체 담체의 잔류 단량체 함량이 2000 ppm 미만인,

1000 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 담체에 대한 비-극성 유기 페놀계 항산화제의 중량비가 담체 100부 당 50부이거나 그보다 큰 것인 농축 중합체 수성 분산액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체 담체의 잔류 단량체 함량이 500 ppm 미만인 농축 중합체 수성 분산액.

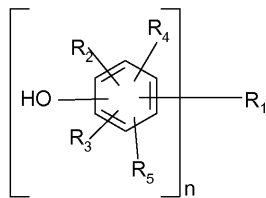
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌계 불포화 단량체가 C₁-C₂₀알킬 아크릴레이트, C₁-C₂₀알킬 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 비닐톨루엔, 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알콕실화 알콜로부터 유도된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 다관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 농축 중합체 수성 분산액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 페놀계 항산화제 (b)가 하기 화학식 A를 갖는 것인 농축 중합체 수성 분산액.

<화학식 A>



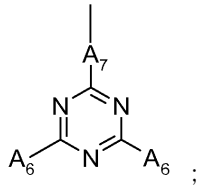
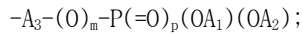
상기 식에서,

R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 독립적으로 수소, C₅-C₈시클로알킬, C₁-C₁₂알킬, 또는 S-C₁-C₁₂알킬, O-C₁-C₁₂알킬, CO-O-C₁-C₁₂알킬 및/또는 O-CO-C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 C₁-C₁₂알킬이고;

n은 1 내지 4의 범위이며;

n이 1인 경우,

R₁은 삼급 C₄-C₁₂알킬; C₁-C₂₂알킬-A₅-; -A₅-가 개재된 C₂-C₂₂알킬; -A₅-페닐; 페닐 코어가 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 -A₅-페닐; 페닐 코어가 C₂-C₁₂알카노일옥시 및/또는 C₃-C₁₂알케노일옥시, 및 임의로 또한 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 -A₄-페닐이거나; R₁은 R₅와 함께 모노-히드록시페닐 잔기의 인접한 탄소 원자에 대하여 양쪽 개방 결합으로 부착된 C₃-C₂₂옥사알킬렌 또는 C₃-C₂₂알킬렌이거나; 또는 하기 화학식 중 하나의 기이고:



(상기 식에서, m 및 p는 독립적으로 0 또는 1이고;

A₁ 및 A₂는 독립적으로 C₁-C₁₂알킬 또는 페닐, 또는 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 페닐이거나 또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 알루미늄 원자의 동등물이고;

A₃은 직접 결합 또는 C₁-C₈알킬렌이고;

A₄는 C₁-C₈알킬렌, -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-로부터 선택되고;

A₅는 -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-로부터 선택되고;

A₆는 C₁-C₁₈알콕시, C₁-C₁₈알킬티오 및 C₁-C₁₈알킬아미노로부터 선택되고;

A₇은 -O- 또는 -NH-임);

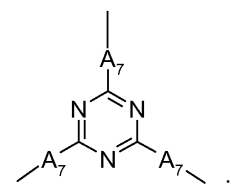
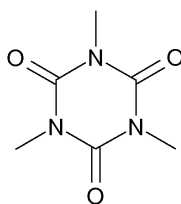
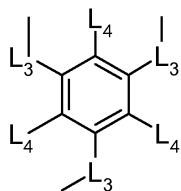
n이 2인 경우,

R₁은 -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -L₁-, 페닐렌, 및/또는 C₁-C₁₂알킬 및/또는 C₁-C₁₂알콕시 및/또는 C₂-C₁₂알카노일옥시 및/또는 C₃-C₁₂알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되고/거나 이로 말단-캡핑된 C₁-C₂₀알킬렌;

2가 모노-, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기; -O-가 개재된 2가 모노-, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기; 스페이서 기 -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-이고;

n이 3인 경우,

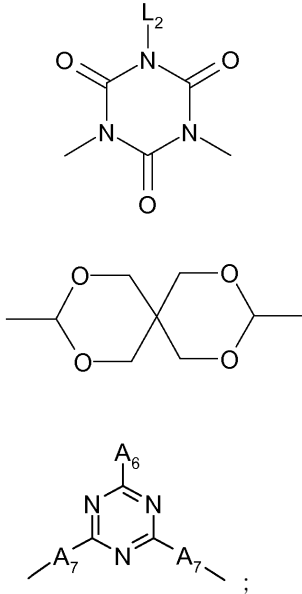
R₁은 3 내지 20개의 탄소 원자의 3가 알킬; -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -L₁-, 페닐렌, C₁-C₁₂알킬 및/또는 C₁-C₁₂알콕시 및/또는 C₂-C₁₂알카노일옥시 및/또는 C₃-C₁₂알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되거나 이로 말단-캡핑된 상기 3가 알킬이거나; 또는 하기 화학식의 3가 기이고:



n이 4인 경우,

R₁은 4 내지 20개의 탄소 원자의 4가 알킬; 또는 -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -L₁-, 페닐렌, 및/또는 C₁-C₁₂알킬 및/또는 C₁-C₁₂알콕시 및/또는 C₂-C₁₂알카노일옥시 및/또는 C₃-C₁₂알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되거나 이로 말단-캡핑된 상기 4가 알킬이고;

L₁은 하기 화학식으로부터 선택된 기이고:



L₂는 OH, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₂-C₁₂히드록시알킬; C₂-C₁₂히드록시알콕시이고;

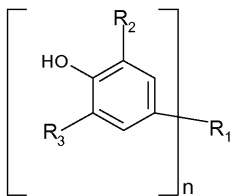
L₃은 독립적으로 C₁-C₄알킬렌이고;

L₄는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄알킬이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 페놀계 향산화제 (b)가 하기 화학식 A'를 갖는 것인 농축 중합체 수성 분산액.

<화학식 A'>



상기 식에서,

R₂ 및 R₃은 독립적으로 메틸, tert-부틸, 또는 S-선형-C₄-C₁₂알킬에 의해 치환된 메틸이고;

n은 1, 2 또는 4이며;

n이 1인 경우,

R₁은 -S- 또는 -COO-가 개재된 C₄-C₁₆알킬이고;

n이 2인 경우,

R₁은 -O-, -S-, -COO- 및/또는 -OCO-가 개재된 C₄-C₁₆알킬렌이고;

n이 4인 경우,

R₁은 -COO- 및/또는 -OCO-가 개재된, 5 내지 20개의 탄소 원자의 4가 알킬이다.

청구항 7

비-극성 유기 페놀계 향산화제 및 비-이온성, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제의 존재 하에 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체를 헤테로상 라디칼 중합에 의해 중합시키는 단계를 포함하고;

여기서, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 형성된 중합체 담체에 대한 비-극성 유기 페놀계 향산화제의 중량 비가 중합체 담체 100부 당 페놀계 향산화제 30부이거나 그보다 크며, 중합 후 중합체 담체의 잔류 단량체 함량이 2000 ppm 미만인,

1000 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 농축 중합체 수성 분산액의 휘발성 성분을 증발시킴으로써 수득가능한 중합체 분말.

청구항 9

(a) 열, 산화 또는 광에 의해 유발되는 분해에 대하여 민감한 유기 물질, 및

(b) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 농축 중합체 수성 분산액

을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의해 유발되는 분해에 대하여 안정화된 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분 b)의 양이 성분 a)의 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 40 중량%인 조성물.

청구항 11

a) 고체 결합제 물질; 및

b) 제8항에 따른 중합체 분말

을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의해 유발되는 분해에 대하여 안정화된 분말 코팅 조성물.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 첨가제를 더 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 추가의 첨가제로서 입체 장애 아민 안정화제, UV-흡수제, 포스파이트, 포스포나이트, 벤조푸라논, 인돌리논, 금속 스테아르산염, 금속 산화물, 안료, 염료, 유기인 화합물, 히드록실아민, 금속 탈활성화제, 니트론, 티오상승작용제(thiosynergist), 퍼옥시드 제거제, 핵제, 충전제, 보강제, 가소제, 윤활제, 유화제, 레올로지 첨가제, 촉매, 유동-조절제, 광학 증백제, 정전방지제, 발포제, 살생물제, 슬립제 및 균전제(leveling agent), 습윤제, 분산제, 탈포제, 소광제(matting agent), 왁스, 피막형성 방지용 첨가제, 접착 촉진제, 응집제, 레올로지 조절제, 새그(sag) 조절제, 요변성제, 난연제 또는 그의 혼합물을 포함하는 조성물.

청구항 14

열, 산화 또는 광에 의해 유발되는 분해에 대하여 민감한 유기 물질의 열, 산화 또는 광에 의해 유발되는 분해에 대한 안정화제로서의, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 농축 중합체 수성 분산액의 용도.

청구항 15

분말 코팅의 열, 산화 또는 광에 의해 유발되는 분해에 대한 안정화제로서의, 제8항에 따른 중합체 분말의 용도.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합체 담체, 비-극성 유기 페놀계 항산화제 및 계면활성제를 포함하는, 1000 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 농축 중합체 수성 분산액의 제조 방법, 상기 농축 중합체 수성 분산액으로부터 수득가능한 중합체 분말, 유기 물질 및 상기 농축 중합체 수성 분산액 또는 상기 중합체 분말을 포함하는 조성물, 및 상기 농축 중합체 수성 분산액 또는 상기 중합체 분말의, 유기 물질을 위한 안정화제로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페놀계 항산화제와 같은 비-극성 항산화제 (AO)는 당업계의 기술 상태에서 코팅, 플라스틱 및 접착제 조성물을 제작, 적용, 경화 및 사용 동안 열에 의해 유도되는 분해에 대하여 보호하기 위한 첨가제이다. 이러한 응용을 위한 페인트/수지는, 수지를 함유하는 총 조성물에 대하여 몇 중량% 이하의 유기 AO를 전형적으로 함유한다.

[0003] 그러나 용매계 조성물과 달리, 현대의 수계 시스템에서는, 수성 조성물과의 비용해성 및/또는 비상용성으로 인하여 다수의 잘-구축된 비-극성 항산화제가 도입되기 어렵다. 조성물의 종류 및 AO의 종류에 따라, 안정한 균일 혼합물을 생성하는 것이 불가능할 수 있다. 다른 경우에는, 초기 균질 조성물이 AO 및/또는 다른 성분의 분리, 및/또는 부유, 침강, 세럼 형성, 겔화 등의 현상과 함께, 활성을 소실하면서 보관 시 불안정성을 나타낼 수 있다. 항산화제의 비상용성으로 인한 그러한 현상은, AO의 불충분하고 불균질한 분포로 인하여 그 성능에 해롭다. 상기 언급된 비상용성의 문제를 극복하기 위해 이하의 접근방법들이 알려져 있다:

[0004] AO-분자는 수용성/상용성을 향상시키고/거나 AO 분자에 수중 자체-유화 성질을 제공하기 위하여 극성 기를 이용하여 화학적으로 개질될 수 있다. 이러한 접근은 화학적 개질이 통상적으로 복잡하고 오히려 고가이며, 극성 개질된 AO의 계면활성제-같은 성질이 환경의 문제 뿐만 아니라, 축적된 기후 조건 하에 AO 잔류물이 씻겨 나오는 것에 의한 낮은 성능의 원인이 될 수 있다는 단점을 갖는다.

[0005] 특정 AO 분자가, 이미 결합체 원료에 균일한 분포를 수득하기 위해, 결합체 중합체의 제조 단계에서 결합체 중합체에 이미 포함될 수 있다. 그러나 이러한 접근은, 사슬 성장의 저해와 같이, AO가 결합체 중합체의 제조 중 임의의 공정 단계에서 개입되지 않을 것을 요구하기 때문에 매우 융통성이 없다. 또한 이 경우 AO의 목표량이 결합체 중합체와 함께 고정되어, 페인트, 플라스틱, 잉크 또는 접착제의 제제화 동안 또는 후에 AO-수준 또는 종류를 조절 또는 향상시킬 여지를 남기지 않는다.

[0006] 비-극성 AO는, 비교적 많은 양의 유화제 계면활성제, 전형적으로 활성 AO에 대하여 10 내지 20%를 초과하는 유화제 계면활성제를 사용하여, 안정한 농축 수성 유화액, 분산액 또는 심지어 균질 액체 (예컨대 이르가녹스 (Irganox) 1520 SE)로 조제될 수 있다. 상기 농축 AO 유화액 또는 분산액은 다양한 수성 제제에 사용될 수 있지만, 비교적 많은 양의 계면활성제는 수분 민감성 또는 화합물의 접착성, 뿐만 아니라 강력한 발포 형성 및 안정화를 저해할 수 있다. 그러한 분산액의 입자 크기는 전형적으로 1 내지 10 마이크로미터의 범위이며, 이는 상기 입자가 경화 후 최종 제제에서 보일 수 있거나, 필름 전체에 거칠게 분포하는 까닭에 그들의 총체적인 효과를 나타내지 않음을 의미한다.

[0007] 카르복실산 기로 관능화된 AO는, 분자를 수용성으로 만들 목적으로 아민 또는 수산화물로 임의로 양성자 제거될 수 있다 (예, 이르가녹스 1310). 그러나 이러한 접근은, 추가의 아민이 조성물에 첨가되어 다른 코팅 성분 (촉매, 첨가제 등)과의 부반응, 냄새, 또는 휘발성 유기물 방출을 잠재적으로 초래하거나, 수득되는 AO-잔류물의 알칼리 염이 최종 코팅, 잉크 또는 접착제의 영구적인 수분 민감성을 일으킨다는 단점을 갖는다.

[0008] 또한, BHT(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시톨루올)과 같은 페놀계 항산화제가 아크릴 단량체를 위한 안정화제로 1000 ppm 이하의 수준에서 사용되어, 따뜻한 저장 조건 시에 단량체의 자체 중합을 방지한다. 그것은 이러한 방식으로 라디칼 중지제로 작용한다. 놀랍게도 상기 중합에서는, 동등한 중량의 입체 장애 페놀 대 아크릴 단량체의 수준에서, 라디칼 스트림의 분명한 중지가 관찰되지 않았다. 잔류 아크릴 단량체 함량은 최종 생성물에서 전형적으로 2000 ppm 미만, 바람직하게는 500 ppm 미만으로 나타났다.

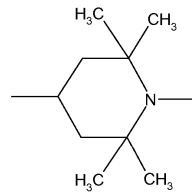
[0009] 예를 들어 중합체 매트릭스 중 담체로 기능하는 비-극성 페놀계 항산화제의 농도는, 코팅, 잉크 또는 플라스틱 조성물에 대한 안정화 성질에 나쁜 영향을 줄 수 있는 바람직하지 않은 물질을 가능한 한 적게 첨가하기 위해, 가능한 한 높아야 한다.

발명의 내용

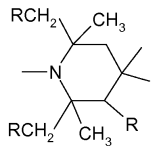
- [0010] 페놀계 향산화제와 중합체 담체 사이의 중량비는 중합체 담체 100부에 대하여 30부 초과인 경우, 1000 nm 미만의 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액이 페놀계 향산화제의 존재 하에 에틸렌계 불포화 단량체의 헤테로상 라디칼 중합에 의해 제조될 수 있음이 이제 발견되었다.
- [0011] 본 발명은
- [0012] b) 유기 페놀계 향산화제 (예, 비-극성 유기 페놀계 향산화제) 및
- [0013] c) 비-이온성, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제, 바람직하게는 비-이온성 또는 양이온성 계면활성제의 존재 하에
- [0014] a) 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체를 헤테로상 라디칼 중합시켜 제조한 중합체 담체를 포함하고,
- [0015] 여기서, 중합체 담체에 대한 비-극성 페놀계 향산화제의 중량비가 담체 100부 당 페놀계 향산화제 30부이거나 그보다 크고, 예를 들어 상기 중합체 담체의 잔류 단량체 함량이 2000 ppm 미만인,
- [0016] 1000 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

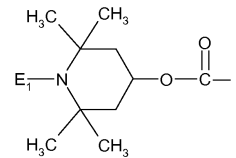
- [0017] 예를 들어, 페놀계 향산화제 (b)는 하기 화학식



의 기를 포함하지 않고, 특히 화학식



(여기서, R은 수소 또는 메틸임)의 기를 포함하지 않으며, 특히 화학식



(여기서, E₁은 수소, C₁-C₈알킬, O·, -OH, -CH₂CN, C₁-C₁₈알콕시, C₅-C₁₂시클로알콕시, C₃-C₆알케닐, 치환되지 않았거나 페닐 위에 1, 2 또는 3개의 C₁-C₄알킬이 치환된 C₇-C₉페닐알킬; 또는 C₁-C₈아실임)의 기를 포함하지 않고, 예를 들어 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) n-부틸-3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질말로네이트가 아니다.

- [0018] 예를 들어, 중합체 담체에 대한 비-극성 유기 페놀계 향산화제의 중량비는 담체 100부 당 50부이거나 그보다 크고, 바람직하게는 담체 100부 당 80부이거나 그보다 크고, 가장 바람직하게는 담체 100부 당 90부이거나 그보다 크다.
- [0019] 예를 들어, 중합체 담체에 대한 비-극성 유기 페놀계 향산화제의 중량 비는 담체 100부 당 1900부이거나 그보다 작고, 바람직하게는 담체 100부 당 900부이거나 그보다 작고, 더욱 바람직하게는 담체 100부 당 300부이거나 그보다 작고, 가장 바람직하게는 담체 100부 당 200부이거나 그보다 작다.
- [0020] 예를 들어, 평균 입자 크기는 500 nm 미만, 바람직하게는 250 nm 미만이다. 예를 들어, 최소 평균 입자 크기는 25 nm, 바람직하게는 50 nm이다.
- [0021] 액적 (유/수 유화액) 뿐만 아니라 입자 (중합체 분산액) 크기는 동적 광 산란 (DLS) 기술 (광자 상호연관 분광학 (PSC) 또는 유사-탄성 광 산란 (QELS)으로도 알려진)을 이용하여 측정될 수 있다. 이러한 종류의 측정을 위해, 예를 들어 90°의 고정된 산란각을 갖는 니콤포(NICOMP) 입자 크기측정기 (니콤포 모델 380, 입자 크기측정 시스템, 미국 캘리포니아주 산타 바바라(Santa Barbara))가 사용될 수 있다. 측정은 평균 직경 D_{INT} (강도 가중된)를 초래한다. 예를 들어, 평균 입자 크기는 90° 산란각에서 동적 광 산란에 의해 측정된 평균 강도 직경이다.
- [0022] 예를 들어, 중합체 담체의 잔류 단량체 함량은 500 ppm 미만, 바람직하게는 250 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 100 ppm 미만, 가장 바람직하게는 50 ppm 미만이다.

- [0023] 예를 들어, 상기 중합체 담체의 잔류 단량체 함량은 에틸렌계 불포화 단량체의 잔류 함량이다. 예를 들어, 상기 중합체 담체의 잔류 단량체 함량은 0 ppm이거나 그보다 크다.
- [0024] 농축 중합체 수성 분산액의 총 고체 함량 함량은 예를 들어, 상기 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 20% 초과, 예를 들어 30% 초과, 바람직하게는 35 중량% 초과이다. 농축 중합체 수성 분산액의 총 고체 함량은 예를 들어 상기 수성 분산액의 총 중량을 기준으로 95% 미만, 예를 들어 80% 미만, 특히 60 중량% 미만이다.
- [0025] 바람직하게는, 비-극성 페놀계 항산화제는 실온 및 대기압에서 3 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.1 중량% 미만의 수용해도를 갖는다. 예를 들어, 비-극성 페놀계 항산화제는 0 중량%이거나 그보다 큰 수용해도를 갖는다.
- [0026] 수중 용해도와 단량체 액적 중 용해도 사이의 바른 균형은 중합 결과에 강력하게 영향을 미친다. 그러므로 비-극성 페놀계 항산화제의 극성은 $\log p$ 로 표현될 수도 있다. 분배 계수 $\log p$ (옥탄올/물)는 예를 들어 화학적 화합물의 환경에 미치는 영향을 평가하는 파라미터로 널리 사용된다. 그 계산은 문헌 [W. M. Meylan, P. H. Howard, J. Pharmaceutical Sciences 84, (1995), 83-92]에 기재되어 있다.
- [0027] 본 발명의 맥락에서, 비-극성 페놀계 항산화제는 바람직하게는 $\log p = 2$ 보다 큰 $\log p$ 값을 갖는다.
- [0028] 예를 들어, 비-극성 페놀계 항산화제는 단량체 혼합물의 중량을 기준으로 적어도 5 중량%의 농도로 단량체 혼합물에 용해성이며, 바람직하게는, 상기 비-극성 페놀계 항산화제는 특히 중합 온도에서 단량체 혼합물에 완전히 용해성이다. 예를 들어, 비-극성 페놀계 항산화제는 중합 온도에서 액체이며, 특히, 상기 비-극성 페놀계 항산화제는 실온에서 액체이다. 예를 들어, 상기 비-극성 페놀계 항산화제는 80°C 미만의 융점을 갖는다.
- [0029] 예를 들어, 비-극성 페놀계 항산화제는 실온에서 고체지만 80°C 미만의 온도에서 단량체 혼합물에 용해성이고, 특히 실온에서 단량체 혼합물에 용해성이다.
- [0030] 바람직하게는 1종을 초과하는 에틸렌계 불포화 단량체가 사용된다. 2종 이상의 단량체를 이용하여 중합이 수행될 경우, 어느 정도의 가교를 제공하기 위해 적어도 1종은 2개의 불포화 관능성을 지닐 수 있다. 예를 들어, 2-관능성 단량체의 양은 단량체 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.5부터 20 중량%까지 변할 수 있다.
- [0031] 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체는 0 내지 5%의 수용해도를 갖는다.
- [0032] 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴 술폰산 (예, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산), 스티렌, 치환된 스티렌, 공역 디엔, 아크롤레인, 비닐 톨루엔, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산, (알킬)아크릴산염, (알킬)아크릴산 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드, 비닐리텐 할라이드, OH, 폴리에테르 기 또는 아민 기로 관능화된 (알킬)아크릴레이트, 알칸디올 디아크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 바람직하게는 상기 에틸렌계 불포화 단량체는 (알킬)아크릴산, (알킬)아크릴산 에스테르, 알칸디올 디아크릴레이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 그의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0033] 예를 들어 에틸렌계 불포화 단량체는 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ (여기서, Z는 O 또는 S이고; R_a 는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이며, R_b 는 NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me})^+$, 글리시딜, 비치환 C_1-C_{20} 알콕시, 적어도 하나의 N 및/또는 O 원자가 개재된 $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ 알콕시, 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알콕시, 비치환 C_1-C_{18} 알킬아미노, 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 또는 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ 이고;
- [0034] An^- 는 1가 유기 또는 무기 산의 음이온이고;
- [0035] Me 는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온임)의 화합물이다.
- [0036] 구체적인 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 스티렌, n-부틸메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 또는 히드록시에틸메타크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 벤질메타크릴레이트, 비닐 톨루엔, 에틸헥실아크릴레이트, 이소-부틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 히드록시에틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, n-부틸

아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 히드록시에틸아크릴레이트, 특히 메틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트 및 메타크릴산이다.

[0037] 특히 적합한 단량체 혼합물은 메틸메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트 및 메타크릴산의 혼합물이다.

[0038] 그로부터 음이온 An^- 이 유도되는 산의 예는 C_1 - C_{12} 카르복실산, CF_3SO_3H 또는 CH_3SO_3H 와 같은 유기 술폰산, HCl , HBr 또는 HI 와 같은 무기 산, $HClO_4$ 와 같은 옥소 산, 또는 HPF_6 또는 HBF_4 와 같은 복합 산이다.

[0039] 예를 들어, R_a는 수소 또는 메틸이고, R_b는 NH₂, 글리시딜, 비치환되거나 히드록시 치환된 C₁-C₂₀알콕시, 비치환 C₁-C₄알킬아미노, 디(C₁-C₄알킬)아미노, 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C₁-C₄알킬)아미노이고; Z는 산소이다.

[0040] 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르는 전형적으로 C₁-C₂₀알킬 에스테르이다.

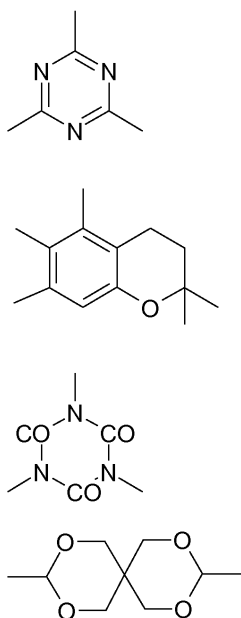
[0041] 예를 들어, 에틸렌계 불포화 단량체는 C₁-C₂₀알킬 아크릴레이트, C₁-C₂₀알킬 메타크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 스티렌, 비닐톨루엔, 히드록시-관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 알콕실화 알콜에서 유도된 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 다관능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 또는 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0042] 특히 유용한 메타크릴레이트는 메틸메타크릴레이트 및 스테아릴메타크릴레이트이다.

[0043] 구체적 실시양태에서, 농축 중합체 수성 분산액은 상기 단량체 중 적어도 2종 및 2-관능성인 적어도 1종의 혼합물로부터 제조되어, 가교된 중합체가 수득되도록 한다. 2-관능성 단량체의 양은 단량체의 총 중량을 기준으로 예를 들어 0.5 내지 20 중량%이다.

[0044] 2-관능성 단량체의 전형적인 예는 디비닐-벤젠, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 특히 부탄디올 디아크릴레이트이다.

[0045] 예를 들어, 폐놀계 향산화제 (b)는 1종 이상의 모노히드록시페닐 (즉 "폐놀") 잔기 및 1종 이상의 지방족 또는 방향족 치환기 (예컨대 앵커 기) 또는 그들을 연결하는 결합 기를 포함하고, 상기 화합물에 존재하는 고리형 잔기는 순수하게 탄소고리이거나 다음 화학식 (선들은 결합을 나타냄)의 것들로부터 선택된다.



[0046]

[0047] 예를 들어, 존재하는 각각의 모노-히드록시페닐 잔기는 같은 종류로 된 1 내지 3개의 추가 잔기와 상기 잔기를 연결하는 기에, 또는 앵커 기에 대해 1 또는 2개의 연결 결합, 및 임의로 1 내지 3개의 추가 치환기, 예를

들어 1 내지 12개의 탄소 원자의 알킬을 함유할 수 있다.

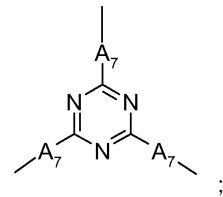
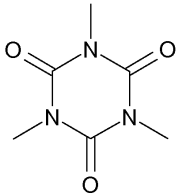
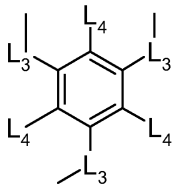
[0048] 모노-히드록시 페닐 상기 위의 바람직한 치환기는 메틸 또는 삼급 C_4-C_{12} 알킬, 특히 메틸, tert-부틸 및 tert-펜틸이다.

[0049] 연결 기는 통상적으로, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 2-, 3- 또는 4가 지방족 기, 예컨대

[0050] -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, L_1 기, 페닐렌, C_1-C_{12} 알킬 및/또는 C_1-C_{12} 알콕시 및/또는 C_2-C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3-C_{12} 알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되고/거나 이들로 말단-보호될 수 있는 알킬렌으로부터 선택된 2가 기;

[0051] 2가 모노, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기; -O-가 개재된 2가 모노-, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기; 스페이서 기 -O-; -NH-; -S-; -CO-; -COO-; -OCO-; -NHCO-; -CONH-;

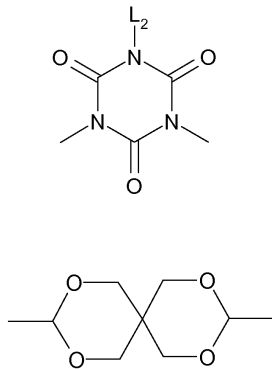
[0052] 3 내지 20개의 탄소 원자의 3가 알킬 기; -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, L_1 기, 페닐렌, C_1-C_{12} 알킬 및/또는 C_1-C_{12} 알콕시 및/또는 C_2-C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3-C_{12} 알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되고/거나 이로 말단-캡핑된 상기 3가 알킬 기; 또는 하기 화학식의 3가 기;



[0053] ;

[0054] 4 내지 20개의 탄소 원자의 4가 알킬 기; -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, L_1 기, 페닐렌, C_1-C_{12} 알킬 및/또는 C_1-C_{12} 알콕시 및/또는 C_2-C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3-C_{12} 알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되고/거나 이로 말단-캡핑된 상기 4가 알킬 기이고;

[0055] L_1 은 하기 화학식으로부터 선택된 기이고:



[0056]

[0057] L_2 는 OH, C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, C_2 - C_{12} 히드록시알킬; C_2 - C_{12} 히드록시알콕시이고;

[0058] L_3 은 독립적으로 C_1 - C_4 알킬렌이고;

[0059] L_4 는 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 알킬이고;

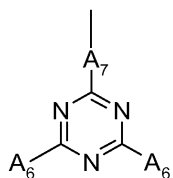
[0060] A_6 및 A_7 은 앵커 기에 대하여 이하에 정의된 것과 같다.

[0061] 앵커 기는 통상적으로 C_1 - C_{22} 알킬; C_1 - C_{22} 알킬- A_5 -; $-A_5$ -가 개재된 C_2 - C_{22} 알킬; $-A_4$ -페닐; 페닐 코어가 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 알콕시, C_2 - C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3 - C_{12} 알케노일옥시에 의해 치환된 $-A_4$ -페닐; 포스파이트, 포스페이트 또는 포스포네이트 에스테르 기에 의해 치환된 C_1 - C_8 알킬, 예를 들어 하기 화학식:

[0062] $-A_3-(O)_m-P(=O)_p(OA_1)(OA_2)$ 의 기로부터 선택되거나 또는

[0063] 상기 앵커 기는 하기 화학식의 기이거나:

[0064]



[0065] (상기 식에서, m 및 p는 독립적으로 0 또는 1이고;

[0066] A_1 및 A_2 는 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬 또는 페닐, 또는 C_1 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 페닐이거나 또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 알루미늄 원자의 동등물이고;

[0067] A_3 은 직접 결합 또는 C_1 - C_8 알킬렌이고;

[0068] A_4 는 C_1 - C_8 알킬렌 및 A_5 로부터 선택되고;

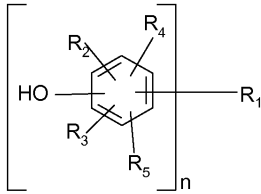
[0069] A_5 는 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$ 로부터 선택되고;

[0070] A_6 은 C_1 - C_{18} 알콕시, C_1 - C_{18} 알킬티오 및 C_1 - C_{18} 알킬아미노로부터 선택되고;

[0071] A_7 은 $-O-$ 또는 $-NH-$ 임);

- [0072] 상기 앵커 기는 모노-히드록시페닐 잔기의 인접한 탄소 원자에 양쪽 개방된 결합으로 부착된 C_3-C_{22} 옥사알킬렌 또는 C_3-C_{22} 알킬렌이다.
- [0073] 상기 앵커 기가 탄소 원자에 의해 페닐 잔기에 부착되는 경우, 상기 탄소 원자는 바람직하게는 사급 탄소 (즉, 수소에 대한 결합을 함유하지 않은 탄소)이다.
- [0074] 바람직한 앵커 기는 삼급 C_4-C_{12} 알킬; C_1-C_{22} 알킬- A_5 -; $-A_5$ -가 개재된 C_2-C_{22} 알킬; $-A_5$ -페닐; 페닐 코어가 C_1-C_{12} 알킬에 의해 치환된 $-A_5$ -페닐; 페닐 코어가 C_2-C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3-C_{12} 알케노일옥시에 의해, 그리고 임의로 또한 C_1-C_{12} 알킬에 의해 치환된 $-A_4$ -페닐이거나; 상기 앵커 기는 모노-히드록시페닐 잔기의 인접한 탄소 원자에 양쪽 개방된 결합으로 부착된 C_3-C_{22} 옥사알킬렌 또는 C_3-C_{22} 알킬렌이거나; 하기 화학식의 기이다:
- [0075] $-A_3-(O)_m-P(=O)_p(OA_1)(OA_2)$;
-
- [0076] ;
- [0077] (상기 식에서, m 및 p는 독립적으로 0 또는 1이고;
- [0078] A_1 및 A_2 는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬 또는 페닐, 또는 C_1-C_{12} 알킬에 의해 치환된 페닐이거나 또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 알루미늄 원자의 동등물이고;
- [0079] A_3 은 직접 결합 또는 C_1-C_8 알킬렌이고;
- [0080] A_4 는 C_1-C_8 알킬렌, $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$ 로부터 선택되고;
- [0081] A_5 는 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$ 로부터 선택되고;
- [0082] A_6 은 C_1-C_{18} 알콕시, C_1-C_{18} 알킬티오 및 C_1-C_{18} 알킬아미노로부터 선택되고;
- [0083] A_7 은 $-O-$ 또는 $-NH-$ 임).
- [0084] 앵커 또는 연결 기는 종종 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$, 페닐렌 또는 치환된 페닐렌과 같은 하나 이상의 스페이서를 함유하며; 이들 기는 함께 연결될 수 있지만; 통상적으로 $-O-O-$ (퍼옥소) 또는 $-NH-O-$ 또는 $-NH-S-$ 또는 $-O-S-$ 연결은 형성되지 않는다.
- [0085] A_5 로 말단-보호된 알킬렌 기는 예를 들어, $-알킬렌-A_5-$, $-A_5-알킬렌$, $-A_5-알킬렌-A_5-$ 이다.
- [0086] 포스파이트, 포스페이트 또는 포스포네이트 에스테르 기에서, A_1 및 A_2 는 독립적으로 바람직하게는 C_1-C_{12} 알킬, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 알루미늄 원자의 동등물이다.
- [0087] 바람직한 염은 A_1 및 A_2 중 단 하나, 예를 들어 Li, Na, K, $\frac{1}{2}$ Mg, $\frac{1}{2}$ Ca, $\frac{1}{3}$ Al로부터 선택된 금속 원자, 특히 $\frac{1}{2}$ Ca의 동등물인 것들이다. 더욱 바람직한 것은, p가 1인 포스페이트, 특히 m이 0이고 p가 1인 포스포네이트 또는 상응하는 염이다.
- [0088] 예를 들어, 페놀계 항산화제 (b)는 하기 화학식 A의 것이다.

[0089] <화학식 A>



[0090]

[0091] 상기 식에서,

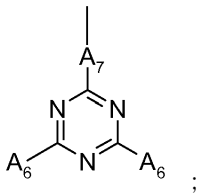
[0092] R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 는 독립적으로 수소, C_5-C_8 시클로알킬, C_1-C_{12} 알킬, 또는 $S-C_1-C_{12}$ 알킬, $O-C_1-C_{12}$ 알킬, $CO-O-C_1-C_{12}$ 알킬 및/또는 $O-CO-C_1-C_{12}$ 알킬 (예, 메틸, 삼급 C_4-C_{12} 알킬, 또는 $S-C_4-C_{12}$ 알킬에 의해 치환된 메틸, 특히 메틸, tert-부틸, tert-펜틸, 또는 S-선형- C_4-C_{12} 알킬에 의해 치환된 메틸)에 의해 치환된 C_1-C_{12} 알킬이고;

[0093] n 은 1 내지 4의 범위 (예, 1, 2 또는 4)이며;

[0094] n 이 1인 경우,

[0095] R_1 은 삼급 C_4-C_{12} 알킬; C_1-C_{22} 알킬- A_5 -; $-A_5$ -가 개재된 C_2-C_{22} 알킬; $-A_5$ -페닐; 페닐 코어가 C_1-C_{12} 알킬에 의해 치환된 $-A_5$ -페닐; 페닐 코어가 C_2-C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3-C_{12} 알케노일옥시, 및 임의로 또한 C_1-C_{12} 알킬에 의해 치환된 $-A_4$ -페닐이거나; R_1 은 R_5 와 함께 모노-히드록시페닐 잔기의 인접한 탄소 원자에 대하여 양쪽 개방 결합으로 부착된 C_3-C_{22} 옥사알킬렌 또는 C_3-C_{22} 알킬렌이거나; 또는 하기 화학식 중 하나의 기이고:

[0096] $-A_3-(O)_m-P(=O)_p(OA_1)(OA_2)$;



[0097]

[0098] (상기 식에서, m 및 p 는 독립적으로 0 또는 1이고;

[0099] A_1 및 A_2 는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬 또는 페닐, 또는 C_1-C_{12} 알킬에 의해 치환된 페닐, 또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 알루미늄 원자의 동등물이고;

[0100] A_3 은 직접 결합 또는 C_1-C_8 알킬렌이고;

[0101] A_4 는 C_1-C_8 알킬렌, $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$ 로부터 선택되고;

[0102] A_5 는 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$ 로부터 선택되고;

[0103] A_6 은 C_1-C_{18} 알콕시, C_1-C_{18} 알킬티오 및 C_1-C_{18} 알킬아미노로부터 선택되고;

[0104] A_7 은 $-O-$ 또는 $-NH-$ 임);

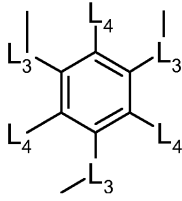
[0105] n 이 2인 경우,

[0106] R_1 은 $-O-$, $-NH-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NHCO-$, $-CONH-$, $-L_1-$, 페닐렌, 및/또는 C_1-C_{12} 알킬 및/또는 C_1-C_{12} 알콕시 및/또는 C_2-C_{12} 알카노일옥시 및/또는 C_3-C_{12} 알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되고/거나 이들로 말단-보호될 수 있는 C_1-C_{20} 알킬렌;

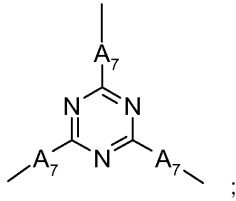
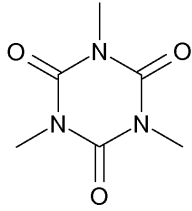
[0107] 2가 모노-, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기; $-O-$ 가 개재된 2가 모노-, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기; 스페이서 기 $-O-$; $-NH-$; $-S-$; $-CO-$; $-COO-$; $-OCO-$; $-NHCO-$; $-CONH-$ 이고;

[0108] n 이 3인 경우,

[0109] R₁은 3 내지 20개의 탄소 원자의 3가 알킬; -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -L₁-, 페닐렌, C₁-C₁₂알킬 및/또는 C₁-C₁₂알콕시 및/또는 C₂-C₁₂알카노일옥시 및/또는 C₃-C₁₂알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되고/거나 이로 말단-캡핑된 상기 3가 알킬이거나; 또는 하기 화학식의 3가 기이며:



[0110]

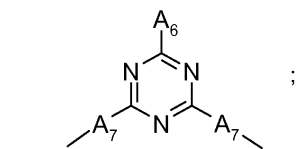
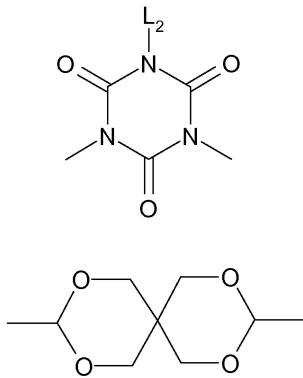


[0111]

[0112] n이 4인 경우,

[0113] R₁은 4 내지 20개의 탄소 원자의 4가 알킬; 또는 -O-, -NH-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -L₁-, 페닐렌, 및/또는 C₁-C₁₂알킬 및/또는 C₁-C₁₂알콕시 및/또는 C₂-C₁₂알카노일옥시 및/또는 C₃-C₁₂알케노일옥시에 의해 치환된 페닐렌이 개재되거나 이로 말단-캡핑된 상기 4가 알킬이고;

[0114] L₁은 하기 화학식으로부터 선택된 기이고:



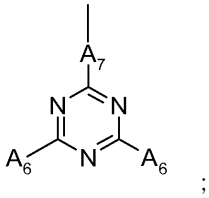
[0115]

[0116] L₂는 OH, C₁-C₁₂알킬, C₁-C₁₂알콕시, C₂-C₁₂히드록시알킬; C₂-C₁₂히드록시알콕시이고;

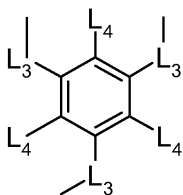
[0117] L₃은 독립적으로 C₁-C₄알킬렌이고;

[0118] L₄는 독립적으로 H 또는 C₁-C₄알킬이다.

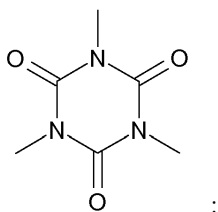
- [0119] 특히 바람직한 것은
- [0120] R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 가 독립적으로 수소, 메틸, tert-부틸, tert-펜틸, 또는 S-C₄-C₁₂알킬에 의해 치환된 메틸이고;
- [0121] n이 1인 경우,
- [0122] R_1 은 삼급 부틸, 삼급 펜틸; C₁-C₂₂알킬-A₅-; -A₅-가 개재된 C₂-C₂₂알킬; 페닐 코어가 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 -A₅-페닐; 페닐 코어가 C₃-C₄알케노일옥시 및 C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 -A₄-페닐이거나, R_1 은 R_5 와 함께 모노-히드록시페닐 잔기의 인접한 탄소 원자에 대하여 양쪽 개방 결합으로 부착된 C₃-C₂₂옥사알킬렌 또는 C₃-C₂₂알킬렌이거나; R_1 은 하기 화학식 중 하나의 기이고:
- [0123] -A₃-P(=O)(OA₁)(OA₂);



- [0124] ;
- [0125] (상기 식에서, A₁ 및 A₂는 독립적으로 C₁-C₄알킬, 또는 Li, Na, K, ½ Mg, ½ Ca, ⅓ Al로부터 선택된 금속 원자의 동등물이고;
- [0126] A₃은 메틸렌이고;
- [0127] A₄는 C₁-C₈알킬렌이고;
- [0128] A₅는 -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-로부터 선택되고;
- [0129] A₆은 C₄-C₁₈알킬티오 및 C₄-C₁₈알킬아미노로부터 선택되고;
- [0130] A₇은 -NH-임);
- [0131] n이 2인 경우,
- [0132] R_1 은 C₁-C₁₂알킬렌; -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, -L₁-이 개재되고/거나 이로 말단-캡핑된 C₂-C₂₀알킬렌이거나; R_1 은 2가 모노-, 디- 또는 트리시클로알킬렌 기이거나; R_1 은 -O-; -NH-; -S-이고;
- [0133] n이 3인 경우,
- [0134] R_1 은 3 내지 20개의 탄소 원자의 3가 알킬; -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-, 페닐렌, C₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 페닐렌이 개재된 상기 3가 알킬이거나; R_1 은 하기 화학식 중 하나의 3가 기이고:

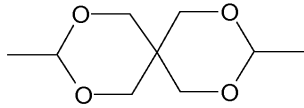


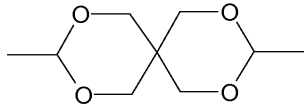
[0135]



[0136]

- [0137] n 이 4인 경우,
- [0138] R_1 은 4 내지 20개의 탄소 원자의 4가 알킬; 또는 -O-, -S-, -COO-, -OCO-, -NHCO-, -CONH-가 개재된 상기 4가 알킬이고;



- [0139] L_1 은 화학식  의 기이고;

- [0140] L_3 은 독립적으로 C_1 - C_4 알킬렌이고;

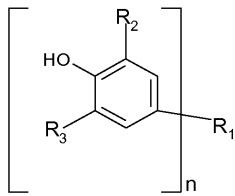
- [0141] L_4 는 독립적으로 H 또는 C_1 - C_4 알킬인 것들이다.

- [0142] R_2 및 R_3 중 적어도 하나는 OH-기에 대하여 o-위치에 있는 것이 또한 바람직하다.

- [0143] 특히 바람직한 페놀계 향산화제에서, 각각의 모노-히드록시페닐 잔기는 하나 또는 바람직하게는 2개의 지방족 치환기, 예를 들어 메틸, tert-부틸, tert-펜틸을 함유하며, 그 중 적어도 하나는 페놀계 OH에 대하여 오르토-위치에 위치한다.

- [0144] 예를 들어, 페놀계 향산화제 (b)는 하기 화학식 A'의 것이다.

- [0145] <화학식 A'>



- [0146]

- [0147] 상기 식에서,

- [0148] R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, tert-부틸, 또는 S-선형- C_4 - C_{12} 알킬에 의해 치환된 메틸이고 (예를 들어, R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸 또는 tert-부틸, 특히 tert-부틸임);

- [0149] n 은 1, 2 또는 4이며;

- [0150] n 이 1인 경우,

- [0151] R_1 은 -S- 또는 -COO-가 개재된 C_4 - C_{16} 알킬이고 (예를 들어, R_1 은 -COO-가 개재된 C_4 - C_{16} 알킬임);

- [0152] n 이 2인 경우,

- [0153] R_1 은 -O-, -S-, -COO- 및/또는 -OCO-가 개재된 C_4 - C_{16} 알킬렌이며 (예를 들어, -S-, -COO- 및/또는 -OCO-가 개재된, 바람직하게는 -S- 및 -COO-가 개재된 C_4 - C_{16} 알킬렌);

- [0154] n 이 4인 경우,

- [0155] R_1 은 -COO- 및/또는 -OCO-가 개재된, 바람직하게는 -COO-가 개재된 5 내지 20개 탄소 원자의 4가 알킬이다.

- [0156] 할로젠은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 아이오도, 바람직하게는 클로로를 의미한다.

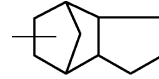
- [0157] C_1 - C_{22} -알킬은 예를 들어, 메틸, 에틸, n-, i-프로필, n-, sec-, iso-, tert-부틸, n-펜틸, tert-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, tert-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-노나데실, n-에이코실을 의미한다.

- [0158] C_2 - C_{20} -알케닐은 예를 들어, 에테닐, n-, i-프로페닐, n-, sec-, iso-, tert-부테닐, n-펜테닐, n-헥세닐, n-헵테닐, n-옥테닐, n-노네닐, n-데세닐, n-운데세닐, n-도데세닐, n-트리데세닐, n-테트라데세닐, n-펜타데세닐, n-헥사데세닐, n-헵타데세닐, n-옥타데세닐, n-노나데세닐, n-에이코세닐, 바람직하게는 에테닐, n-, i-

프로페닐, n-, sec-, iso-, tert-부테닐, n-펜테닐, n-헥세닐과 같은 C₂-C₆-알킬을 나타낸다.

[0159] C₅-C₈-시클로알킬은 예를 들어 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 또는 시클로옥틸, 바람직하게는 시클로헥

실을 나타낸다. 디- 또는 트리시클로알킬 기의 예는 비시클로헵틸 또는



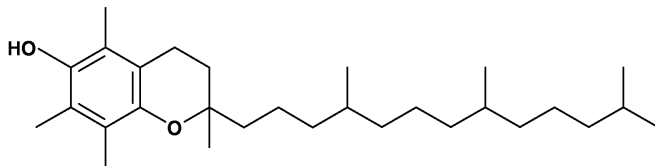
[0160] 2-, 3- 또는 4가 잔기는, 예를 들어 위에 나열된 것들과 같은 상응하는 1가 단위로부터, 1, 2 또는 3개의 추가 수소 원자를 제거함으로써 유도될 수 있다.

[0161] C₁-C₆-알콕시는 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-, i-프로폭시, n-, sec-, iso-, tert-부톡시, n-펜톡시, n-헥소시를 나타낸다.

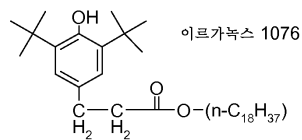
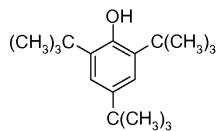
[0162] C₂-C₁₂알카노일옥시는 예를 들어 아세틸옥시, 프로피오닐옥시를 포함하고; C₃-C₁₂알케노일옥시는 아크릴로일옥시, 메타크릴로일옥시를 포함한다.

[0163] 본 발명에 유용한 페놀계 항산화제 (b)는 아래에 나열된 화합물을 포함한다.

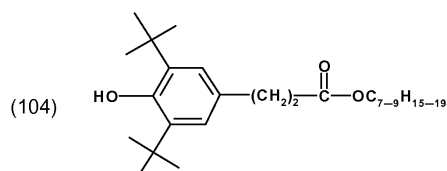
(101)



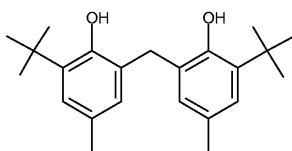
(102)



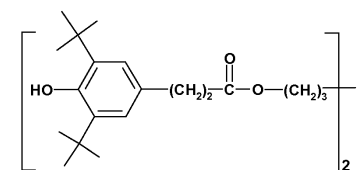
(103)



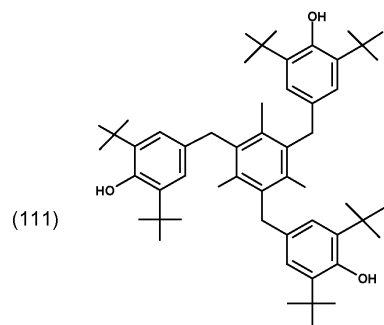
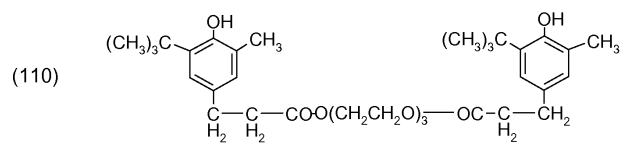
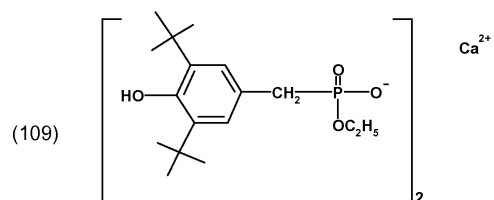
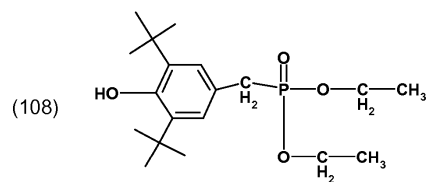
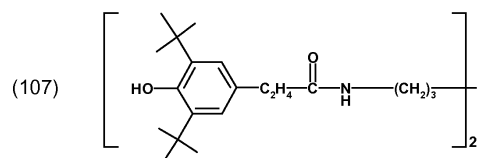
(105)

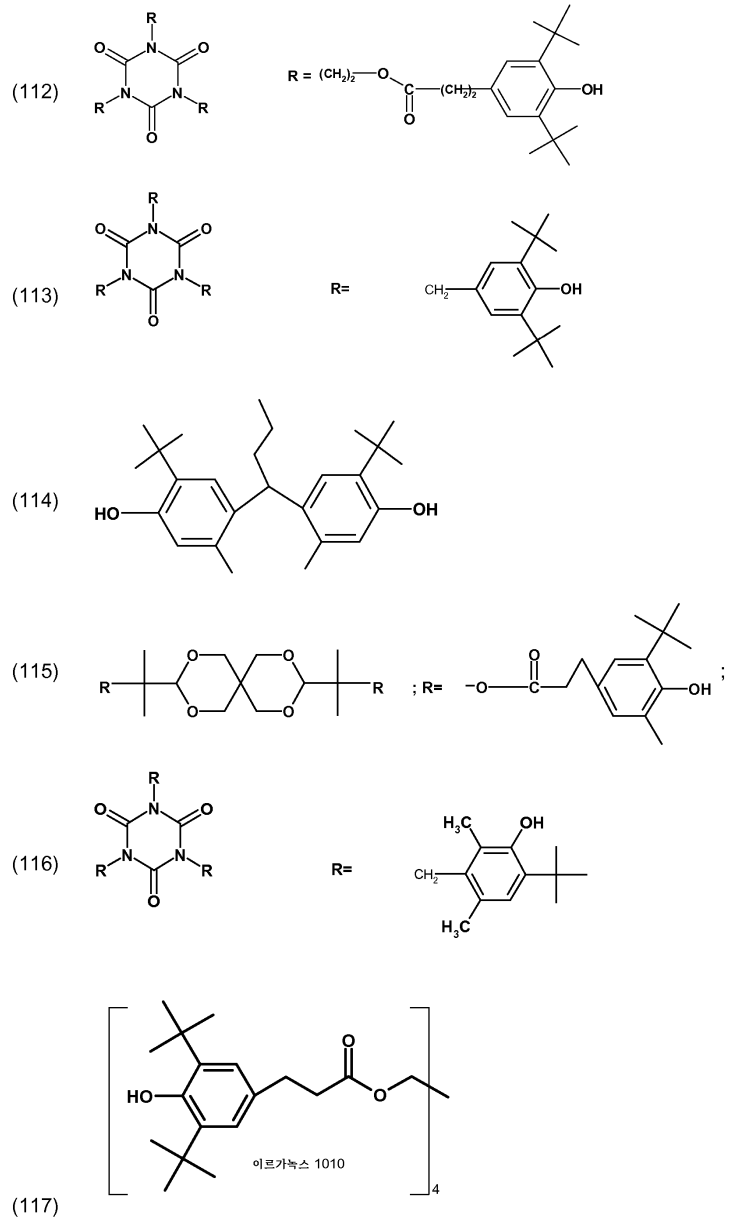


(106)

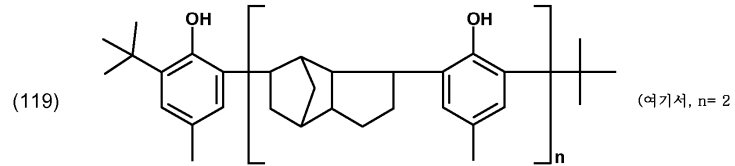
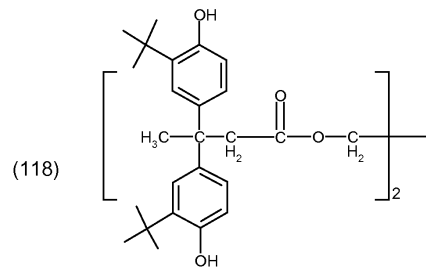


[0164]

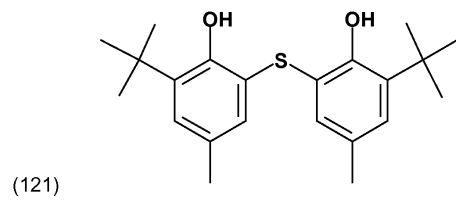
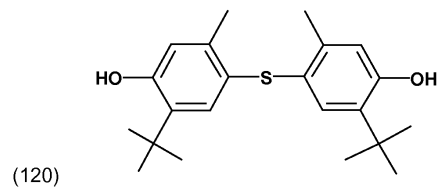




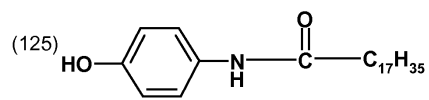
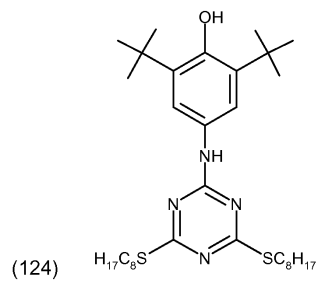
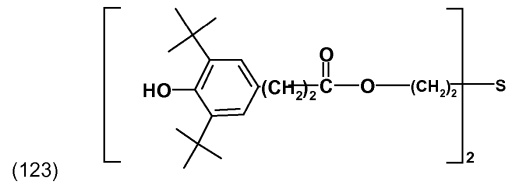
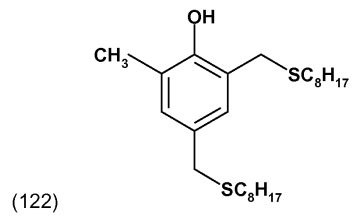
[0166]



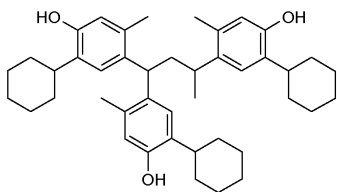
또는 3);



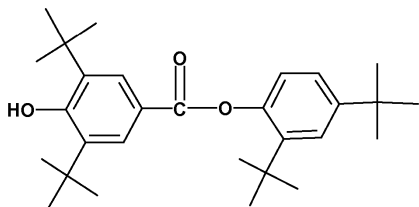
[0167]



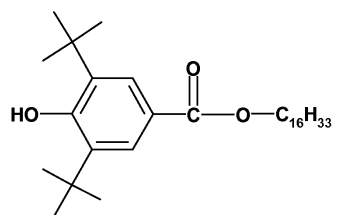
[0168]



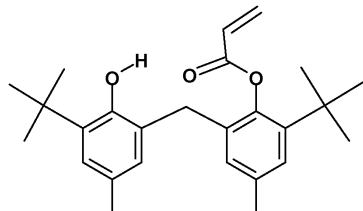
(125)



(126)

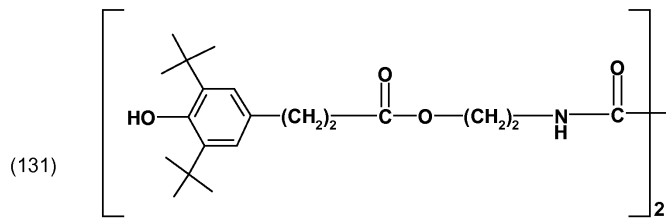
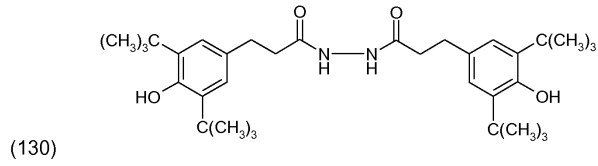
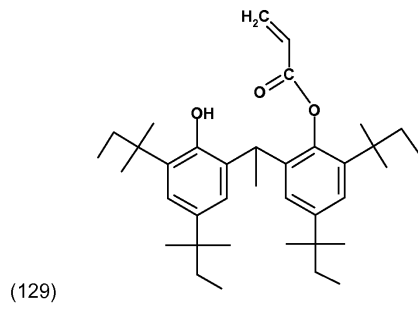


(127)

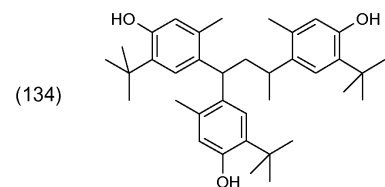
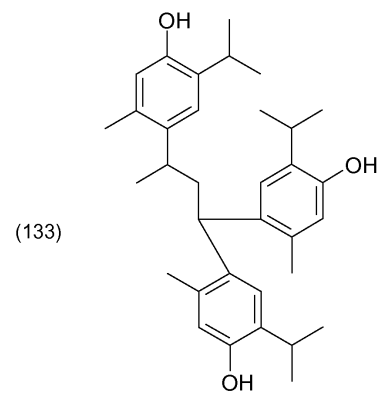
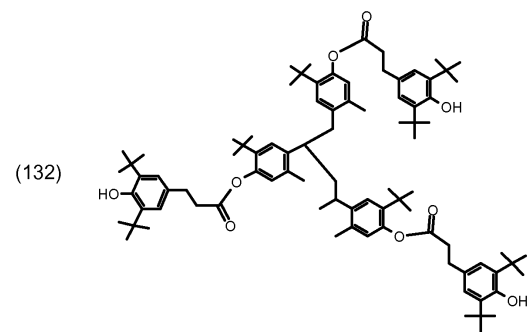


(128)

[0169]



[0170]



[0171]

[0172] 페놀계 항산화제 (b)로 특히 적합한 것은 화학식 (103), (110), (117), (122) 또는 (123)의 화합물이다.

- [0173] 예를 들어, 페놀계 향산화제 (b)는 상업적으로 입수가능하거나 당업계에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0174] 본 발명의 또 다른 측면은
- [0175] 비-극성 유기 페놀계 향산화제 및 비-이온성, 양이온성 및/또는 음이온성 계면활성제 (바람직하게는 비-이온성 또는 음이온성 계면활성제)의 존재 하에 헤테로상 라디칼 중합에 의해 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시키는 단계를 포함하고;
- [0176] 여기서, 에틸렌계 불포화 단량체로부터 형성된 중합체 담체에 대한 상기 비-극성 유기 페놀계 향산화제의 중량 비가 상기 중합체 담체 100부 당 페놀계 향산화제 30부이거나 그보다 크며, 예를 들어 중합 후 중합체 담체의 잔류 단량체 함량이 2000 ppm 미만인,
- [0177] 1000 nm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 농축 중합체 수성 분산액의 제조 방법이다.
- [0178] 예를 들어, 상기 방법은
- [0179] a) 비-극성 유기 페놀계 향산화제를 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체에 용해, 유화 또는 분산시키는 단계;
- [0180] b) 비-이온성, 양이온성 또는 음이온성 계면활성제의 존재 하에, 적어도 1종의 에틸렌계 불포화 단량체 중에 용해, 유화 또는 분산된 상기 페놀계 향산화제의 통상적인 수중유 유화액을 제조하는 단계;
- [0181] c) 상기 통상적인 유화액을, 유기 상의 액적이 1000 nm 미만의 평균 직경을 갖는 미니유화액으로 균질화하는 단계; 및
- [0182] d) 중합 개시제를 첨가하여 상기 미니유화액을 중합시키는 단계
- [0183] 를 포함한다.
- [0184] 예를 들어, 헤테로상 중합 공정의 생성물은 적어도 20%, 바람직하게는 적어도 30%, 가장 바람직하게는 적어도 35%의 고체 함량을 갖는다. 예를 들어, 헤테로상 중합 공정의 생성물은 90% 이하의 고체 함량을 갖는다.
- [0185] 전형적으로, 에틸렌계 불포화 단량체 및 페놀계 향산화제의 작은 액적의 입자 크기 분포는 중합 동안 실질적으로 변하지 않는다.
- [0186] 임의로 다른 수산화성 용매가 상기 페놀계 향산화제 함량을 기준으로 통상적으로 0.01 내지 100 중량%, 특히 5 내지 100 중량% 존재할 수 있다. 본 발명에 유용한 예시적인 보조용매는 지방족 알콜, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬 피롤리딘온, N-알킬 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 아미드, 카르복실산 및 그의 염, 에스테르, 유기술폰, 술폰, 알콜 유도체, 부틸 카르비톨 또는 셀로솔브와 같은 히드록시에테르 유도체, 아미노 알콜, 케톤 등, 뿐만 아니라 그의 유도체 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 구체적인 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란, 및 기타 수용성 또는 수산화성 물질, 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0187] 예를 들어, 의도되는 응용에 따라, 수산화성 용매가 생성물 형태에 남아있거나, 중합 후 예를 들어 진공 증류에 의해 제거될 수 있다.
- [0188] 바람직한 것은 물, 물 알콜 혼합물, 물 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜 혼합물, 물 아세톤, 물 테트라히드로푸란, 물 글리세롤 또는 물 디메틸포름아미드 혼합물, 특히 물, 특히 유기 용매 없는 물, 예컨대 수산화성 용매가 없는 물이다.
- [0189] 특정의 공정 변형에서는, 예비형성된 중합체가 공정 단계 a, b 및/또는 c에서 페놀계 향산화제 및 단량체에 첨가된다. 상기 중합체는 바람직하게는 단량체에 용해성일 수 있고, 공정 단계 a, b 및/또는 c를 지원할 수 있으며, 즉 물에서 A0 및 단량체의 나노분산 유화액의 형성을 지원할 수 있다.
- [0190] 첨가될 수 있는 적합한 계면활성제 또는 표면 활성 화합물이 당업계에 공지되어 있다. 전형적으로 사용되는 양은 단량체(들)를 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%의 범위이다.
- [0191] 음이온성 계면활성제의 예는 술포산의 알칼리 및 암모늄 염 (예, C₁₂-C₁₈알킬술포산), 숙신산의 디알킬 에스테르 또는 에톡실화 알칸올의 황산 반에스테르, 특히 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α-술포-o-히드록시-, C₁₂-C₁₄-알킬 에테르, 나트륨 염 (CAS no. 68891-38-3)이다. 일부 화합물은 예를 들어 US 4,269,749로부터 공지되

어 있고, 대부분의 물질은 예컨대 상품명 다우팍스(Dowfax)[®] 2A1 (다우 케미칼 캄파니(Dow Chemical Company)) 하에 시판된다.

[0192] 비이온성 계면활성제는 예를 들어 3 내지 50의 에톡실화도 및 C₄-C₉ 범위의 알킬 기를 갖는 에톡실화 페놀(모노, 디, 트리)과 같은 지방족 또는 방향지방족 화합물, 에톡실화 장쇄 알콜 또는 폴리에틸렌옥시드/폴리프로필렌옥시드 블럭 공중합체이다.

[0193] 폴리비닐알콜, 전분, 셀룰로오스 유도체 또는 비닐피롤리돈 함유 공중합체와 같은 추가의 보호 콜로이드가 첨가되어 단계 b)에 따른 통상적인 수중유 유화액을 형성할 수 있다. 추가의 예는 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, G. Thieme Verlag Stuttgart 1961, 411-420]에 기재되어 있다.

[0194] 균질화 단계 b) 및 c)는 통상적으로 기계적 교반 (회전자/고정자 디스펜서)을 적용하거나/고, 이어서 예를 들어 초음파 장비 (문헌 [J. Dispersion Sci. Technology 2002, 23(1-3), 333-349] 또는 고압 호모지나이저 (APV 가울린 (Gaulin) 호모지나이저; 마이크로유체화기)와 같은 고출력 분산 장치를 이용함으로써 수행된다. 유화/균질화는 연속식으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 이러한 목적을 위한 장치가 당업계에 공지되어 있다. 이는 예를 들어 US 5,108,654에 기재되어 있다.

[0195] 중합 단계 d)는 자유 라디칼 중합 개시제를 첨가하여 통상적으로 수행된다.

[0196] 바람직하게는 자유 라디칼 개시제는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 0.01 중량% 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.2 중량% 내지 5 중량%의 양으로 존재한다.

[0197] 중합 개시제는 반응 혼합물에 배치식으로 또는 연속식으로 첨가될 수 있다.

[0198] 바람직하게는 성분 b)의 자유 라디칼 개시제는 레독스 개시제 계 또는 광개시제, 특히 비스-아조 화합물, 퍼옥시드 또는 히드로퍼옥시드, 특히 히드로퍼옥시드이다.

[0199] 구체적인 바람직한 라디칼 공급원은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티라미드) 디히드레이트, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티라미드), 유리 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 유리 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드; 아세틸 시클로헥산 술폰일 퍼옥시드, 디이소프로필 퍼옥시 디카르보네이트, t-아밀 퍼네오테카노에이트, t-부틸 퍼네오테카노에이트, t-부틸 퍼피발레이트, t-아밀퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥시드, 디이소노나노일 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 디옥타노일 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 비스(2-메틸벤조일) 퍼옥시드, 디숙신산 퍼옥시드, 디아세틸 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, t-부틸 퍼 2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥시드, t-부틸 퍼이소부티레이트, t-부틸 퍼말레이네이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카르보네이트, t-부틸 퍼이소노나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트, t-아밀 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시) 프로판, 디큐밀 퍼옥시드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸퍼옥시드, 3-t-부틸퍼옥시 3-페닐프탈리드, 디-t-아밀 퍼옥시드, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시 이소프로필) 벤젠, 3,5-비스(t-부틸퍼옥시)3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-t-부틸 퍼옥시드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸퍼옥시드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 시클로노난, p-멘탄 히드로퍼옥시드, 피판 히드로퍼옥시드, 디이소프로필벤젠 모노-α-히드로퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드 또는 t-부틸 히드로퍼옥시드이며, 특히 바람직하게는 t-부틸 히드로퍼옥시드이다.

[0200] Fe-화합물 또는 Co-화합물과 퍼옥소 염 또는 중아황산염 또는 수소아황산염의 염과의 조합을 사용하는 것도 가능하다. 이들 조합은 레독스 계로 알려져 있다.

[0201] 중합 온도는 사용되는 개시제에 의존한다. 통상적으로 중합 온도는 5℃ 내지 95℃의 범위이고, 바람직하게는 30℃ 내지 90℃이다. 압력이 적용될 경우, 온도는 120℃까지 상승할 수 있지만, 통상의 압력 하에서의 중합이 일반적 과정이다.

[0202] 별법으로, 중합은 광개시제 및 전자기 방사선, 특히 화학선 방사선에 의해 개시될 수 있다.

- [0203] 본 발명에 따른 방법에 사용하기 적합한 광개시제는 원리적으로, 전자기파로 조사될 때 1종 이상의 자유 라디칼을 형성하는 임의의 화합물 및 혼합물이다. 이들은 복수의 개시제로 이루어진 개시제 계 및 서로 독립적으로 또는 상승적으로 기능하는 계를 포함한다. 보조 개시제, 예를 들어 아민, 티올, 보레이트, 엔올레이트, 포스핀, 카르복실레이트 및 이미다졸과 더불어, 민감화제, 예를 들어 아크리딘, 크산텐, 티아젠, 쿠마린, 티오크산톤, 트리아진 및 염료를 사용하는 것도 가능하다. 그러한 화합물 및 개시제 계에 대한 기재는 예를 들어 문헌 [Crivello J.V., Dietliker K.K., (1999): Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints] 및 [Bradley G. (ed.) Vol. 3: Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerisation 2nd Edition, John Wiley & Son Ltd.]에서 찾아볼 수 있다. 단계 b)에서 본 발명에 따른 방법에 적합한 광개시제는 불포화 기를 갖는 개시제, 또는 그러한 기를 갖지 않는 개시제일 수 있다. 그러한 화합물 및 유도체는 예를 들어 다음 화합물의 부류에서 유도된다: 벤조인, 벤질 케탈, 아세토페논, 히드록시알킬페논, 아미노알킬페논, 아실포스핀 옥시드, 아실포스핀 술피드, 아실옥시이미노케톤, 알킬아미노-치환된 케톤, 예컨대 미슐러 (Michler's) 케톤, 퍼옥시 화합물, 디니트릴 화합물, 할로겐화 아세토페논, 페닐-글리옥실레이트, 이량체성 페닐글리옥살레이트, 벤조페논, 옥심 및 옥심 에스테르, 티오크산톤, 쿠마린, 페로센, 티타노센, 오늄 염, 술포늄 염, 아이오도늄 염, 디아조늄 염, 보레이트, 트리아진, 비스이미다졸, 폴리실란 및 염료. 상기 언급된 화합물 부류로부터의 화합물의 서로 간의 조합 및 상응하는 보조개시제 계 및/또는 민감화제와의 조합을 사용하는 것도 가능하다.
- [0204] 중합 개시제는 또한, 미니유화액의 제조 전 또는 후에 물 층에 도입하기 위해, 2,2'-아조비스(2-(2-이미다졸린-2-일)프로판) 디히드로클로라이드, CAS 27776-21-2와 같은 디아조 화합물의 과황산염 (예, 그의 암모늄 또는 칼륨 염) 또는 히드로클로라이드 염과 같은, 열에 의해 반응하는 수용성 또는 유용성 개시제의 군의 하나일 수도 있다. 디라우로일 퍼옥시드, 디세틸 프록시디카르보네이트, tert-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, ter-아밀 퍼옥시페발레이트 및 tert-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 뿐만 아니라 AIBN과 같은 유용성 퍼옥시드가 미니유화액의 제조에 앞서 단량체 상에 용해된다.
- [0205] 수용성 (레독스 또는 열적) 및 유용성 개시제의 둘 다가 같은 중합 공정에서 조합될 경우도 본 발명의 변형일 수 있는데, 이 경우, 라디칼이 유화액 액적 내부 및 물층에서, 반응 온도의 프로파일에 따라 동시에 또는 순차적으로 생성된다.
- [0206] 최종 수성 제품의 형태는 진균, 세균 또는 조류 성장에 대한 살생물제로, 예를 들어 CIT, MIT, BIT, 페녹시에탄올, 4-히드록시벤조산 알킬 에스테르 (니파긴 (Nipagin)), 페노립 또는 그의 조합을 함유하는 시판되는 제품의 살생물적 유효량으로 안정화될 수 있다.
- [0207] 중합이 완료된 후, 휘발성 성분, 주로 물은 입자의 응집 없이 제거될 수 있음이 놀랍게도 발견되었다. 그러므로 중합체 입자는, 바람직한 경우, 쉽게 재분산될 수 있다.
- [0208] 휘발성 성분의 증발은 예를 들어 분무 건조 또는 동결-건조와 같은 표준 방법을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0209] 본 발명의 또 다른 양태는 여기에 정의된 것과 같은 농축 중합체 수성 분산액의 휘발성 성분을 증발시킴으로써 수득가능한 (예를 들어, 수득된) 중합체 분말이다.
- [0210] 상기 중합체 분말은 담체 중합체 및 페놀계 항산화제가 실온에서 고체인 경우 주로 수득가능하다.
- [0211] 고도 농축 페놀계 항산화제를 함유하는 중합체 분말은 예를 들어 수성 조성물 (예컨대 재분산가능한 분말), 용매계 조성물, 무용매 조성물 또는 분말 코팅의 제제화에, 또는 금형, 블로우 금형 또는 압출 공정에서의 플라스틱 응용을 위해, 특히 코팅, 잉크 또는 접착제에 사용하기 위해 사용될 수 있다.
- [0212] 본 발명의 또 다른 측면은
- [0213] (a) 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대하여 민감한 유기 물질, 및
- [0214] (b) 본원에 정의된 것과 같은 농축 중합체 수성 분산액을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대하여 안정화된 조성물이다.
- [0215] 예를 들어, 성분 b)의 양은 성분 a) (즉, 안정화된 유기 물질)의 중량을 기준으로 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%이다.
- [0216] 매우 얇은 필름의 응용을 위해, 성분 b)의 양은 성분 a)의 중량을 기준으로 60 중량%만큼 높을 수 있다.
- [0217] 예를 들어, 유기 물질 a)는 폴리올레핀, 폴리에스테르 및 알키드 수지 유화액, 폴리비닐아세테이트, 실리콘

수지 유화액, 폴리우레탄, 아크릴 유화액 및 현탁액 PVC로 이루어진 군으로부터 선택된 결합제 중합체이다. 그러한 결합제 중합체의 몇 가지 예는 폴리(메트)아크릴레이트 수성 분산액, PUD (폴리우레탄 분산액), 폴리 에스테르, 에틸렌-비닐아세테이트 분산액, 비닐아크릴 분산액, 알키드 유화액, 스티렌/아크릴레이트 분산액, 앞에 언급된 중합체의 수용액 중합체, 앞에 언급된 결합제 중합체의 모든 종류의 물리적 및 화학적 혼합물; 예를 들어 차단된 폴리이소시아네이트를 포함하는 wb 2k PUR-아크릴 분산액, 아크릴 멜라민 스토빙 (stoving) 에나멜이며, 특히 바람직한 것은 폴리아크릴레이트이다.

- [0218] 예를 들어, 상기 유기 물질은 기록 재료이다. 바람직하게는, 상기 기록 재료는 사진 재료 또는 잉크 젯 재료이다. 바람직하게는, 상기 기록 재료는 덧인쇄 바니시 중 상기 농축 중합체 수성 분산액을 함유하는 인쇄된 재료이다. 기록 재료는 W02005/023878, 54면, 11행 내지 58면, 20행에 기재된 것과 같은 것일 수 있다.
- [0219] 예를 들어, 유기 물질은 접착제(특히 수성 접착제), 천연 또는 합성 고무의 수성 유화액, 수계 잉크 또는 수계 코팅이다. 바람직하게는, 상기 유기 물질은 수계 코팅, 특히 수계의 아크릴 코팅이다.
- [0220] 접착제는 폴리우레탄, 폴리아크릴, 에폭시, 페놀계, 폴리이미드, 폴리(비닐 부티랄), 폴리시아노아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 그의 염 (이오노머), 실리콘 중합체, 폴리(에틸렌/비닐 아세테이트), 어택틱 폴리프로필렌, 스티렌-디엔 공중합체, 폴리이미드, 히드록실-말단 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 폴리(비닐 아세테이트), 카르복실화 스티렌/부타디엔 공중합체 및 폴리(비닐 알콜)로 이루어진 군에서 바람직하게 선택된다.
- [0221] 천연 또는 합성 고무의 수성 유화액은 예를 들어 천연 라텍스 또는 카르복실화 스티렌/부타디엔 공중합체의 라텍스이다.
- [0222] 농축 중합체 수성 분산액은 또한 잉크, 바람직하게는 잉크 젯 인쇄에도 사용될 수 있다.
- [0223] 수용성, 수산화성 또는 수분산성 코팅이 필요한 경우, 수지 백본에 산 기의 바람직한 암모늄 염이 존재한다.
- [0224] 코팅은 물리적 건조 계 또는 가교된 중합체일 수 있다. 예를 들어 가교된 중합체는 한편으로는 알데히드로부터, 다른 한편으로는 페놀, 우레아 및 멜라민으로부터 유도되며, 예컨대 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지이다. 건조성 및 비건조성 알키드 수지도 가능하다.
- [0225] 포화 및 불포화 디카르복실산과 다가 알콜의 코폴리에스테르 및 가교제로서 비닐 화합물로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지, 및 또한 낮은 가연성을 갖는 그의 할로젠-함유 개질물이 사용될 수 있다. 바람직한 것은 치환된 아크릴레이트, 예를 들어 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트로부터 유도된 가교가능한 아크릴 수지이다. 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 멜라민 수지로 가교된 아크릴레이트 수지, 우레아 수지, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지.
- [0226] 또한 폴리에폭시드로부터 유도된 가교된 에폭시 수지가, 예를 들어 비스글리시딜 에테르로부터 또는 지환족 디에폭시드로부터 제제화될 수 있다.
- [0227] 알키드 수지 래커는 특히 자동차의 코팅을 위해 사용되는 종래의 스토빙 래커 (자동차 마감 래커), 예를 들어 알키드/멜라민 수지 및 알키드/아크릴/멜라민 수지를 기재로 하는 래커이다 (문헌 [H. Wagner and H. F. Sarx, "Lackkunstharze" (1977), pages 99-123] 참조). 기타 가교제는 글리코우릴 수지, 차단된 이소시아네이트 또는 에폭시 수지를 포함한다.
- [0228] 래커는 금속 마감 코팅 및 고체 차양 마감, 특히 수정 마감의 경우, 뿐만 아니라 각종 코일 코팅 응용 모두를 위해 적합하다. 본 발명에 따라 안정화된 래커는 단일-코팅 방법, 또는 이중-코팅 방법의 두 가지 방법에 의해 통상적인 방식으로 바람직하게 적용된다. 후자의 방법에서, 안료-함유 기재 코팅이 먼저 적용된 후 그 위에 투명 래커로 된 덧코팅이 적용된다.
- [0229] 상기 코팅은 또한 목재의 변색을 방지하기 위해 목재 기재 위에 적용될 수도 있다.
- [0230] 수성 코팅 물질은 수용성, 물로 회석가능한 중합체 또는 중합체 분산액을 기재로 할 수 있다. 매우 극성인 유기 필름 형성제, 예컨대 폴리비닐 알콜, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌 글리콜, 셀룰로오스 유도체, 아크릴레이트 및 매우 높은 산가를 갖는 폴리에스테르가 수용성 중합체의 예이다. 물로 회석가능한 필름 형성제는 측쇄 내에 도입되는 염 형성이 가능한 산 또는 염기성 기를 갖는 비교적 단쇄의 중합체로 이루어진다. 이들은 적합한 염기 또는 산으로 중화되며, 이는 필름 형성 동안 증발되어 불용성 중합체를 초래한다. 그 예는 짧은 및 중간 길이의 오일 카르복실산 알키드 수지, 물로 회석가능한 멜라민 수지, 유화가능한 에폭시 수지 또는 실리콘-기재 유화액이다. 몇 가지 중합체 유형이 물로 회석가능한 필름 형성제로 사용된다. 이들 중 가장

중요한 것은 디부틸 말레이네이트, 베르사트산의 비닐 에스테르, 아크릴산 에스테르산과의 비닐 아세테이트 공중합체, 또는 에틸렌 및 비닐 클로라이드, 비닐 프로피오네이트, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 순수한 아크릴레이트, 스티렌과의 아크릴레이트 공중합체 및 스티렌-부타디엔 공중합체와의 삼원 중합체이다. 코팅 물질은 또한 광중합가능한 화합물의 수계 방사선-경화가능한 제제일 수 있다.

[0231] 코팅 물질은 또한 안료 또는 염료, 충전제, 응집제로서의 용매, 결합제를 위한 촉진제 (경화제), 왁스 또는 기타 소수성 물질, 탈포제, 평탄화제, 습윤제, 레올로지 첨가제 (증점제 또는 요변성제), pH 조절을 위한 아민 또는 염기, 광개시제, 살생물제, 방부제, 살균제 또는 살충제와 같은 추가 성분을 함유할 수 있다.

[0232] 코팅 물질은, 스토빙에 의해 또는 방사에 의해, 실온에서 물리적으로 건조되거나 화학적으로 경화된다. 결합체가 경화가능한 결합체인 경우, 이들은 통상적으로 경화제 및/또는 촉진제와 함께 사용된다.

[0233] 목재 또는 목재-기재 재료의 코팅에 적합한 임의의 코팅 조성물이 수성의 목재 코팅 물질로 사용될 수 있다. 목재 또는 목재 기재 재료의 예는 가구, 마루, 창틀, 패널, 문, 목재 코어 합판, 수지합판 및 섬유합판이다. 그들의 기능 또는 투명도에 따라, 목재 코팅 물질은 프라이머/함침 스테인, 스테인 차단 프라이머 및 목재스테인 같은 외장용 탑코트 및 불투명한 코팅일 수 있다. 오늘날 바람직한 결합제는 직쇄 아크릴 분산액, 많은 경우에 자체-가교 아크릴 분산액 또는 알키드 수지 유화액 또는 그의 혼합물로서 혼성 코팅이다. 가구 및 마루와 같은 실내 응용을 위해, 거의 자체-가교성인 아크릴 분산액, 폴리우레탄 분산액, 아크릴 폴리우레탄 공중합체 분산액에 기초한 수계 래커가 바람직하게 사용된다. 필름 성질이 고도의 요건을 만족시켜야 할 경우, 방사-경화가능한 중합체 분산액 또는 히드록실-관능성 중합체 분산액 및 수분산성 폴리이소시아네이트로 이루어진 2-포장 계가 바람직하다.

[0234] 수성의 목재 코팅 물질은 종래의 기술에 의해, 예를 들어 함침, 도포, 솔질, 침지, 범람, 분무 또는 롤러 또는 커튼 기계에 의해 목재에 적용될 수 있다. 고압 또는 진공 하에서의 함침도 가능하다.

[0235] 본 발명의 목적은

[0236] a) 고체 결합제 물질; 및

[0237] b) 본원에 정의된 중합체 분말을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대하여 안정화된 분말 코팅 조성물이다.

[0238] "분말 코팅 조성물" 또는 "분말 코팅"이란 문헌 ["Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18", pages 438-444 (1991) in Section 3.4]에 기재된 것과 같은 정의를 의미한다. 분말 코팅이란 주로 금속성 기재에 분말 형태로 적용되는, 열가소성의 또는 소부가능한, 가교가능한 중합체를 의미한다. 분말이 코팅될 작업편과 접촉하게 되는 방식은 다양한 적용 기술, 예컨대 정전기적 분말 분무, 정전기적 유동-베드 소결, 고정 베드 소결, 유동-베드 소결, 회전식 소결 또는 원심분리 소결로 특징된다. 본 발명의 분말 코팅 조성물을 위한 바람직한 유기 필름-형성 결합제는 예를 들어 에폭시 수지, 폴리에스테르-히드록시알킬아미드, 폴리에스테르-글리콜유리, 에폭시-폴리에스테르 수지, 폴리에스테르-트리글리시딜 이소시아나우레이트, 히드록시-관능성 폴리에스테르-차단된 폴리이소시아네이트, 히드록시-관능성 폴리에스테르-우레트디온, 경화제를 갖는 아크릴레이트 수지, 또는 상기 수지의 혼합물을 기재로 하는 스토빙계이다.

[0239] 폴리에스테르는 일반적으로 히드록시- 또는 카르복시-관능성이며, 디올과 디카르복실산의 축합에 의해 통상적으로 제조된다. 폴리올 및/또는 폴리산을 가함으로써, 분지화된 폴리에스테르가 수득되고, 그것이 나중에 가교제의 존재 하에 소부의 과정에서 그물구조를 발생시켜, 원하는 물리적 성질, 예컨대 내스크래치성, 충격 강도 및 굴곡 강도를 부여한다. 다관능성 산 대신, 무수물 또는 산 염화물, 예컨대 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 프탈산 무수물, 테레프탈산 무수물, 헥사히드로테레프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 2무수물, 숙신산 무수물 등을 사용하는 것도 가능하다. 디메틸 테레프탈레이트와 같은 단순 에스테르를 사용하는 것도 가능한데, 예를 들어 이 경우는 휘발성 알코올의 제거와 함께 에스테르교환에 의해 중합이 진행된다. 에스테르교환과 축합의 조합에 의한 제조도 마찬가지로 실시가능하다. 또한, 폴리에스테르는 12-히드록시스테아르산 및 히드록시피발산과 같은 히드록시카르복실산, 또는 예를 들어 ϵ -카프로락톤과 같은 상응하는 락톤의 중축합에 의해 제조될 수 있다. 디카르복실산과 폴리산의 예는 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 1,12-도데칸디산, 피로멜리트산, 3,6-디클로로프탈산, 숙신산, 1,3-시클로헥산디카르복실산 및 1,4-시클로헥산디카르복실산을 포함한다. 디올 및 폴리올의 예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 헥산트리올, 헥산-2,5-디올, 헥산-1,6-디올, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 네오펜틸 글리

콜, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 트리스-1,4-시클로헥산디메탄올, 트리메틸펜탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 에스테르디올 204 (히드록시피발산 및 네오펜틸 글리콜의 에스테르), 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 A, 히드록시피발산, 히드록시피발레이트 에스테르, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-부텐-1,4-디올, 2-부탄-1,4-디올 또는 2-메틸-1,3-프로판디올을 포함한다.

[0240] 카르복시-관능성 폴리에스테르를 위해 적합한 가교제는 노볼락(Novolac)[®]-에폭시 수지, 비스페놀 A의 디글리시딜 에스테르, 수소화 비스페놀 A 및 예를 들어 지방족 디카르복실산과의 반응에 의해 개질된 비스페놀 A와 같은 에폭시 화합물이다. 반응성 에폭시 화합물, 예컨대 트리글리시딜트리아졸리딘-3,5-디온, 폴리산의 글리시딜 에스테르, 예컨대 디글리시딜 테레프탈레이트 및 디글리시딜 헥사히드로테레프탈레이트, 히단토인 에폭시드 (U.S. 4,402,983) 및, 특히 트리글리시딜 이소시아나우레이트, 에폭시화 불포화 지방산 에스테르 (예를 들어, DSM의 제품인 우라노스(Uranox)[®]) 및 아랄디트(Araldit)[®] PT 910도 적합하다. 카르복시-관능성 폴리에스테르를 위한 추가의 가교제는 예를 들어 주로 4-관능성인 아디프산의 β -히드록시알킬아미드 유도체 (롬 앤드 하스(Rohm & Haas)의 제품인 프리미드(Primid)[®] XL552)와 같은 β -히드록시알킬아미드 (U.S. 4,076,917)이다. 저분자량의 알콜로 알킬화된 멜라민, 벤조구안이민 및 글리콜우릴의 유도체도 적합한 것으로 입증되었다. 그 예는 테트라메틸메톡시글리콜우릴 (아메리칸 시안아미드(American Cyanamid)의 제품인 파우더링크(Powderlink)[®] 1174)이다. 뿐만 아니라, 예를 들어 1,4-비스옥사졸리디노벤젠과 같은 비스- 및 트리스옥사졸리딘도 가교제로 알려져 있다.

[0241] 더 최근의 것은, 화학적으로 결합된 에폭시 기를 함유하며 따라서 그들 자체와 가교할 수 있는 카르복시-관능성 폴리에스테르이다 (문헌 [Molhoek et al., 22nd Fatigec Congress, 15-19.5.95, Budapest, Vol.1, 119-132]).

[0242] 에폭시 기 또는 글리시딜 기가 카르복실 기와 또는 무수물과 가교 반응에서 반응하는 모든 계에서, 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 그 예는 아민 또는 예를 들어 알루미늄 아세틸아세토네이트 또는 주석 옥토에이트와 같은 금속 화합물이다.

[0243] 폴리이소시아네이트 가교제가 히드록시-관능성 폴리에스테르를 위한 가교제로 특히 중요하다. 이소시아네이트의 높은 반응성으로 인한 때이른 가교를 방지하기 위해, 그리고 용융된 분말의 양호한 균전화를 수득하기 위해, 폴리이소시아네이트는 차단된다 (내부적으로 우레티드온의 형태로, 또는 차단제와의 부가물로). 가장 일반적으로 사용되는 차단제는 ϵ -카프로락탐, 메틸 에틸 케톡심 또는 부탄온 옥심이다. 이소시아네이트를 위한 다른 적합한 차단제는 문헌 [G.B. Guise, G.N. Freeland and G.C. Smith, J. Applied Polymer Science, 23, 353 (1979)] 및 [M. Bock and H.-U. Maier-Westhues, "Progress in Product Development for Powder Coating Technology, XIXth Int. Conf. on Organic Coatings, Science and Technol., Athens, 12-16 July", 1993]에 기재되어 있다. 차단된 및 비차단된 폴리이소시아네이트의 예는 2-메틸펜탄 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부탄, 1,4-디이소시아네이트, 3(4)-이소시아네이트메틸-1-메틸시클로헥실 이소시아네이트, 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥산 디이소시아네이트, 트리스(이소시아네이트메틸)벤젠, 4,4'-디이소시아네이트디시클로헥실메탄, 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, m-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트, p-테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 및, 특히 이소포론 디이소시아네이트를 포함한다. 탈차단을 위해, 예를 들어 주석 옥토에이트, 디부틸주석 옥시드 또는 디부틸주석 디라우레이트와 같은 금속성 촉매를 폴리이소시아네이트 제제에 가하는 것이 일반적이다.

[0244] 히드록시-관능성 폴리에스테르를 위해 적합한 추가의 가교제는 트리멜리트산 무수물과 같은 무수물 및 그의 디올 및 디아민과의 반응 생성물이다. 그러한 가교제의 추가 예가 문헌 [T.A. Misev, "Powder Coatings: Chemistry and Technology", published by J. Wiley & Sons, Chichester, pages 123 and 124]에 기재되어 있다.

[0245] 히드록실, 카르복실 또는 글리시딜 관능성을 일반적으로 갖는 폴리아크릴레이트 또한 분말 코팅을 위한 결합제로 사용된다. 이들은 주로 스티렌, 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 선형 또는 분지형 C_1 - C_8 알킬 에스테르와 같은 단량체로부터, 통상적인 방법으로 제조된다. 뿐만 아니라, 다른 에틸렌계 불포화 화합물, 예컨대 디비닐벤젠, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 부톡시메틸아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 부타디엔 등이 첨가되어 공중합될 수 있다. 히드록실 관능성은 예를 들어 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트와 같은 히드록시-관능성 단량체의 공중합에 의해 보장된다. 카르복실 관능성을 위해, 에틸렌계 불포화 산 및 무수물, 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 이타

콘산 및 크로톤산, 그리고 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 아크릴산 무수물 또는 메타크릴산 무수물이 사용된다 (US-A-3,836,604). 글리시딜 관능성은, EP-A-0 256 369 및 US-A-3,876,578에 기재된 것과 같이, 글리시딜 아크릴레이트 및 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 단량체의 공중합에 의해 제공된다. 히드록실 또는 카르복실 관능성을 갖는 폴리아크릴레이트를 위한 가교제로서, 히드록실 또는 카르복실 관능성을 갖는 폴리에스테르를 위해 이미 기재된 것과 같은 화합물을 사용하는 것이 원리적으로 가능하다. 추가의 적합한 가교제는 US-A-0,045,040의 에폭시 화합물이다. 글리시딜 관능성을 갖는 폴리아크릴레이트를 위해 적합한 가교제는 디카르복실산, 예컨대 세바스산 및 1,12-도데칸디카르복실산, 및 예를 들어 비스트리멜리트산 무수물과 같은 무수물, 및 US-A-3,880,946에 기재된 화합물이다. DE-A-3 310 545도 자체-가교 폴리아크릴레이트를 개시하고 있다.

- [0246] 분말 코팅을 위한 에폭시 수지는 통상적으로 노볼락[®]-에폭시 수지, 또는 특히 방향족 폴리올을 기재로 하는 것들, 특히 비스페놀 A와 같은 비스페놀을 기재로 하는 것들이다. 또한 개질된 비스페놀 에폭시 수지가 JP-A-58 187 464 (1982)로부터 공지되어 있다. 에폭시 수지는 고체 지방족 아민, 고체 방향족 아민, 아민 부가물, 페놀계 수지, 폴리산 및 이미 기재된 카르복시-관능성 폴리에스테르의 부류로부터 선택된 가교제와 조합되어 사용된다. 매우 특별히 언급할 만한 경화제는 디시안디아미드이며, 이는 빈번히 촉매, 예를 들어 루이스산, 삼플루오르화 붕소-아민 복합체, 금속 복합체, 삼급 또는 사급 아민, 및 2-메틸이미다졸린과 같은 이미다졸린 유도체와 함께 사용된다.
- [0247] 바람직한 것은
- [0248] a) 열가소성 중합체 및
- [0249] b) 본원에 기재된 중합체 분말을 포함하는 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대하여 안정화된 조성물이다.
- [0250] 열가소성 중합체는 예를 들어 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리스티렌 또는 폴리카르보네이트이다.
- [0251] 예를 들어, 본원에 정의된 것과 같은 조성물은 추가의 첨가제를 더 포함한다.
- [0252] 예를 들어, 추가의 첨가제는 입체 장애 아민 안정화제, UV-흡수제, 포스파이트, 포스포나이트, 벤조푸라논, 인돌리논, 금속 스테아르산염, 금속 산화물, 안료, 염료, 유기인 화합물, 히드록실아민, 금속 탈활성화제, 니트론, 티오상승작용제, 퍼옥시드 제거제, 핵제, 충전제, 보강제, 가소제, 윤활제, 유화제, 레올로지 첨가제, 촉매, 유동-조절제, 광학 증백제, 정전방지제, 발포제, 살생물제, 슬립제 및 균전제, 습윤제, 분산제, 탈포제, 소광제, 왁스, 피막형성 방지용 첨가제, 접착 촉진제, 응집제, 레올로지 조절제, 새그 조절제, 요변성제, 난연제 또는 그의 혼합물이다.
- [0253] 상기 추가 첨가제의 예는 W02008/000646, 36면, 9행 내지 43면 4행에 기재되어 있다.
- [0254] 예를 들어, 추가의 첨가제는 W02005/023878, W02007/104713, W02007/147726 및 US2008/0146448에 기재된 것과 같이 중합체 입자 내에 캡슐화되거나, 상기 추가의 첨가제는 상기 문헌에 기재된 것과 같은 중합체 입자에 캡슐화된 유효 물질이다.
- [0255] 예를 들어, 추가 첨가제의 양은 성분 a)(즉, 안정화된 유기 물질 또는 고체 결합제 물질)의 중량을 기준으로 0.1 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%이다.
- [0256] 본 발명의 또 다른 목적은, 본원에 정의된 것과 같은 농축 중합체 수성 분산액의, 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대하여 민감한 유기 물질의 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대한 안정화제로서의 용도이다.
- [0257] 흥미로운 것은 유기 물질을 본원에 기재된 농축 중합체 수성 분산액에 안정화제로 혼합 및/또는 적용하는 것을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대한 유기 물질의 안정화 방법이다.
- [0258] 본 발명의 또 다른 목적은, 본원에 정의된 중합체 분말의, 분말 코팅의 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대한 안정화제로서의 용도이다.
- [0259] 흥미로운 것은 본원에 기재된 중합체 분말을 안정화제로 분말 코팅 조성물(예, 분말 코팅)에 혼합 및/또는 적용하는 것을 포함하는, 열, 산화 또는 광에 의해 유도되는 분해에 대한 분말 코팅의 안정화 방법이다.

[0260] 부 및 %는 달리 명시되지 않는 한 통상적으로 중량부 및 중량%이다.

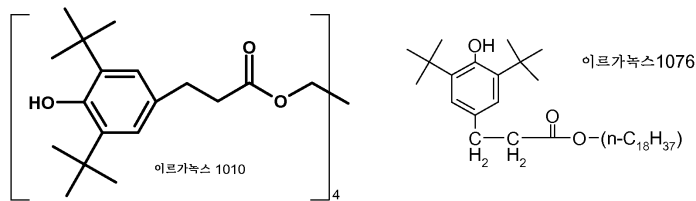
[0261] 여기에 나타난 바람직한 것들이 본 발명의 모든 측면에 적용된다.

[0262] 실시예

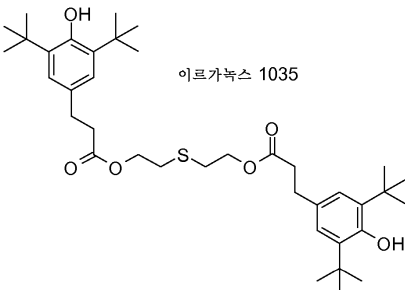
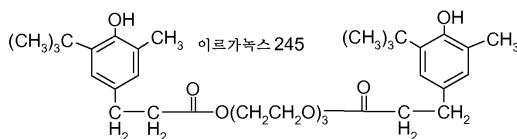
[0263] 미니유화액 중합에 의한, A0의 농축 수성 제품 형태의 합성

[0264] 동적 광산란 (DLS, 90° 산란각, 니콤포(Nicomp) 모델 380, 입자 크기측정 시스템, 미국 캘리포니아주, 산타 바바라)을 사용하여 평균 강도 직경 (D_{INT})을 측정하였다.

[0265] 하기 소수성 향산화제의 수계 제품 형태를 합성하였다.



[0266]



[0267]

[0268] HS-GC-MS 분석에 의한 메틸 메타크릴레이트 (MMA)의 정량

[0269] 분석의 파라미터: 샘플의 잔류 단량체 함량은 헤드스페이스-GC-MS에 의해 측정되었다. MS-파라미터는 다음과 같이 설정되었다: 단일 이온 모드(Modus); MMA 정량화를 위한 $m/z=100.00$ (목표), 68.95, 85.00, 99.00 (퀄리파이어(qualifier)). 헤드스페이스는 90°C에서 수행되었고, 기체 상과 액체 상 사이의 평형 시간이 도달하였는지, 그리고 모든 단량체가 기체 상 내로 방출되었는지를 확인하기 위해 정해진 시간 간격으로 샘플을 취하였다. 90°C에서 30, 60 및 90분 후에 샘플을 취하여 점조도를 점검하였다.

[0270] 실시예 1: 캡슐화된 이르가녹스 245의 합성

[0271] 80.0 g의 이르가녹스 245를 68.4 g의 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 6.08 g의 스테아릴 메타크릴레이트 (SMA), 0.23 g의 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 및 1.52 g의 메타크릴산에 40°C에서 용해시켜 균질 용액을 수득하였다. 상기 오일 상을 20.13 g의 폴리(옥시-1,2-에탄디올), α -sulfo-o-히드록시-, C_{12-14} -알킬 에테르, 나트륨 염 (CAS no. 68891-38-3, 31 중량%의 활성 물질, 69 중량%의 물, 코그니스 도이칠란트 게엠베하 (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG))의 202 g의 탈이온수 중 교반되는 용액에 서서히 가하였다. 30분의 교반 및 20분의 초음파 처리 (반델린 소노플러스(Bandelin Sonoplus), 제너레이터 GM 2200, 200 W, 20 kHz, 60% 출력) 후, 200 nm의 평균 액적 크기 및 40 mPas의 점도를 갖는 동력학적으로 안정한 유화액이 수득되었다. 상기 유화액을 40°C까지 가열하고, 탈이온수 5 g에 용해된 t-부틸 히드رو퍼옥사이드 (0.51 g, H_2O 중 70%)를 가하였다.

[0272] 유화액을 40°C에서 기계적 교반기로 연속적으로 교반하면서, 15 g의 물에 용해된 0.76 g의 나트륨 히드록시메탄술피네이트의 용액을 제조하였다. 상기 용액의 30% 분량을 한번에 가하여, 20분 후 43°C의 발열을 선도하였다. 이때에, 나머지 레독스 용액을 1시간에 걸쳐 가하여 내부 온도를 40°C로 유지하였다.

- [0273] 첨가 후, 반응 혼합물을 이어서 60℃에서 1시간 동안 교반한 다음, RT까지 식혔다. 아민 (0.7 g의 AMP90 (2-아미노-2-메틸-1-프로판올, CAS no. 124-68-5 (수중 90% 농도)을 첨가하여 분산액의 pH를 8.8로 조절하고 20 μ m 필터를 통해 여과하였다. 수득되는 우유빛 분산액은 82 nm (동적 광 산란 DLS)의 입자 크기 D_{INT} 를 가졌다. 분산액의 최종 활성물질 함량은 20 중량%의 이르가녹스 245였고, 고체 함량은 41.6 중량%이었으며, 단리된 수율은 약 380 g이었다.
- [0274] 실시예 2: 캡슐화된 이르가녹스 1010의 합성
- [0275] 60.0 g의 이르가녹스 1010을 51.3 g의 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 4.56 g의 스테아릴 메타크릴레이트 (SMA), 0.17 g의 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 및 1.14 g의 메타크릴산에 40℃에서 용해시켜 균질 용액을 수득하였다. 상기 오일 상을 15.1 g의 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α -sulfo-o-히드록시-, C_{12-14} -알킬 에테르, 나트륨 염 (CAS no. 68891-38-3, 31 중량%의 활성 물질, 69 중량%의 물, 코그니스 도이칠란트 게엠베하)의 147 g의 탈이온수 중 교반되는 용액에 서서히 가하였다. 30분의 교반 및 20분의 초음파 처리 (반텔린 소노플러스, 제너레이터 GM 2200, 200 W, 20 kHz, 60% 출력) 후, 165 nm의 평균 액적 크기 및 40 mPas의 점도를 갖는 동력학적으로 안정한 유화액이 수득되었다. 상기 유화액을 40℃까지 가열하고, 탈이온수 5 g에 용해된 t-부틸 히드로퍼옥사이드 (0.38 g, H_2O 중 70%)를 가하였다.
- [0276] 유화액을 40℃에서 기계적 교반기로 연속적으로 교반하면서, 15 g의 물에 용해된 0.57 g의 나트륨 히드록시메탄술피네이트의 용액을 제조하였다. 상기 용액의 30% 분량을 한번에 가하여, 50분 후 43℃의 발열을 선도하였다. 이때에, 나머지 레독스 용액을 1시간에 걸쳐 40℃에서 가하였다.
- [0277] 첨가 후, 반응 혼합물을 이어서 60℃에서 1시간 동안 교반한 다음, RT까지 식혔다. 아민 (0.9 g의 AMP90)을 가하여 분산액의 pH를 9.1로 조절하고 20 μ m 필터를 통해 여과하였다. 수득되는 우유빛 분산액은 136 nm (동적 광 산란 DLS)의 입자 크기 D_{INT} 를 가졌다. 분산액의 최종 활성물질 함량은 20 중량%의 이르가녹스 1010 이었고, 고체 함량은 40.5 중량%이었으며, 단리된 수율은 약 290 g이었다.
- [0278] 잔류 단량체 함량 (주성분 MMA)은 헤드스페이스 GC-MS에 의해 46 ppm인 것으로 측정되었다.
- [0279] 실시예 3: 캡슐화된 이르가녹스 1076의 합성
- [0280] 80.0 g의 이르가녹스 1076을 68.4 g의 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 6.08 g의 스테아릴 메타크릴레이트 (SMA), 0.23 g의 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 및 1.52 g의 메타크릴산에 40℃에서 용해시켜 균질 용액을 수득하였다. 상기 오일 상을 20.13 g의 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α -sulfo-o-히드록시-, C_{12-14} -알킬 에테르, 나트륨 염 (CAS no. 68891-38-3, 31 중량%의 활성 물질, 69 중량%의 물, 코그니스 도이칠란트 게엠베하)의 202 g의 탈이온수 중 교반되는 용액에 서서히 가하였다. 30분의 교반 및 20분의 초음파 처리 (반텔린 소노플러스, 제너레이터 GM 2200, 200 W, 20 kHz, 60% 출력) 후, 147 nm의 평균 액적 크기 및 30 mPas의 점도를 갖는 동력학적으로 안정한 유화액이 수득되었다. 상기 유화액을 40℃까지 가열하고, 탈이온수 5 g에 용해된 t-부틸 히드로퍼옥사이드 (0.51 g, H_2O 중 70%)를 가하였다.
- [0281] 유화액을 40℃에서 기계적 교반기로 연속적으로 교반하면서, 15 g의 물에 용해된 0.76 g의 나트륨 히드록시메탄술피네이트의 용액을 제조하였다. 상기 용액의 30% 분량을 한번에 가하여, 28분 후 44℃의 발열을 선도하였다. 이때에, 나머지 레독스 용액을 1시간에 걸쳐 40℃에서 가하였다.
- [0282] 첨가 후, 반응 혼합물을 이어서 60℃에서 1시간 동안 교반한 다음, RT까지 식혔다. 아민 (0.7 g의 AMP90)을 가하여 분산액의 pH를 8.4로 조절하고 20 μ m 필터를 통해 여과하였다. 수득되는 우유빛 분산액은 177 nm (동적 광 산란 DLS)의 입자 크기 D_{INT} 를 가졌다. 분산액의 최종 활성물질 함량은 20 중량%의 이르가녹스 1076 이었고, 고체 함량은 41.7 중량%이었으며, 단리된 수율은 약 390 g이었다.
- [0283] 잔류 단량체 함량 (주성분 MMA)은 헤드스페이스 GC-MS에 의해 26 ppm인 것으로 측정되었다.
- [0284] 실시예 4: 캡슐화된 이르가녹스 1035의 합성
- [0285] 100.0 g의 이르가녹스 1035를 85.5 g의 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 7.6 g의 스테아릴 메타크릴레이트 (SMA), 0.29 g의 1,4-부탄디올 디아크릴레이트 및 1.9 g의 메타크릴산에 40℃에서 용해시켜 균질 용액을 수득하였다. 상기 오일 상을 25.16 g의 폴리(옥시-1,2-에탄디일), α -sulfo-o-히드록시-, C_{12-14} -알킬 에테르, 나트륨 염 (CAS no. 68891-38-3, 31 중량%의 활성 물질, 69 중량%의 물, 코그니스 도이칠란트 게엠베하)의 258 g의 탈이

온수 중 교반되는 용액에 서서히 가하였다. 30분의 교반 및 20분의 초음파 처리 (반델린 소노플러스, 제너레이터 GM 2200, 200 W, 20 kHz, 60% 출력) 후, 143 nm의 평균 액적 크기 및 30 mPas의 점도를 갖는 동력학적으로 안정한 유화액이 수득되었다. 상기 유화액을 40℃까지 가열하고, 탈이온수 5 g에 용해된 t-부틸 히드로퍼옥시드 (0.631 g, H₂O 중 70%)를 가하였다.

[0286] 유화액을 40℃에서 기계적 교반기로 연속적으로 교반하면서, 15 g의 물에 용해된 0.95 g의 나트륨 히드록시메탄술피네이트의 용액을 제조하였다. 상기 용액의 30% 분량을 한번에 가하여, 26분 후 44℃의 발열을 선도하였다. 이때에, 나머지 레독스 용액을 1시간에 걸쳐 40℃에서 가하였다.

[0287] 첨가 후, 반응 혼합물을 이어서 60℃에서 1시간 동안 교반한 다음, RT까지 식혔다. 아민 (0.7 g의 AMP90)을 가하여 분산액의 pH를 8.3으로 조절하고 20 μm 필터를 통해 여과하였다. 수득되는 우유빛 분산액은 136 nm (동적 광 산란 DLS)의 입자 크기 D_{INT}를 가졌다. 분산액의 최종 활성물질 함량은 20 중량%의 이르가녹스 1035였고, 고체 함량은 39.8 중량%이었으며, 단리된 수율은 약 485 g이었다.

[0288] 잔류 단량체 함량 (주성분 MMA)은 헤드스페이스 GC-MS에 의해 18 ppm인 것으로 측정되었다.

[0289] 적용예

[0290] 수계의 아크릴 코팅 중 항산화제의 비교 평가 - 고체 상태 분산액 및 캡슐화된 형태의 광택 및 페인트 투명성 (헤이즈)에 미치는 영향

[0291] 실험:

[0292] 이르가스텝(Irgastab) PVC 76 (이르가녹스 1076의 고체 상태 수성 분산액, 45% 활성물질, 입자 크기 1.6 μm) 및 실시예 3의 생성물 (캡슐화된 이르가녹스 1076, 20% 활성성분)의 광택 및 페인트 투명성 (헤이즈)에 미치는 영향을 수계의 아크릴 투명 코팅에서 평가하였다. 두 제품 모두 항산화제에 대한 전형적인 농도, 즉 페인트 제제의 고체 함량 (고체 함량: 35%)을 기준으로 0.2 중량% 및 0.5 중량% 활성물질에서 시험하였다. 도입을 목적으로 상기 제품을 마감된 페인트에 교반하면서 (대략 1000 rpm) 가하였다. 이어서, 페인트 제제를 미리-코팅된 (검정) 알루미늄 패널 위에 적용하여, 경화 후 50 μm의 건조 필름 두께를 수득하였다.

[0293] 평가를 위해 60° 광택 (DIN 67350) 및 헤이즈 값의 둘 다를 기록하였다. 주: 헤이즈 값이 높을수록 페인트의 투명성은 낮다. 결과를 하기 표에 요약한다.

샘플	60° 광택	헤이즈 값
산화방지제 없음	80	68
0.2 중량%* 이르가스텝 PVC 76	70	245
0.5 중량%* 이르가스텝 PVC 76	57	301
0.2 중량%* 실시예 3	80	65
0.5 중량%* 실시예 3	79	72

* 활성 물질

[0294]

[0295] 표에서 알 수 있듯이, 고체 상태 분산액 (당업계의 기술 상태, 이르가스텝 PVC 76 함유)은 광택에 대하여 부정적인 영향 및 헤이즈의 증가에 강력한 영향을 주었다. 캡슐화된 생성물 형태인 실시예 3은 코팅의 광택이나 헤이즈에 영향을 주지 않았다.

[0296] 제제화:

Pos.	상품명	기능		w/w %
1.	아크로날(Acronal)® LR 8960 (50 %)	아크릴 수지	(1)	69.00
2.	탈이온수	용매	-	25.90
3.	AMP-90™	아민	(2)	0.10
4.	디에틸렌 글리콜모노에틸에테르	용매	-	3.00
5.	Byk® 347	습윤제	(3)	0.40
6.	Byk® 028	소포제	(3)	0.50
7.	테고 포맥스(Tego Foamex)® 1488	소포제	(4)	0.50
8.	코텍스(Coatex)® BR 100 P (50%)	증점제	(5)	0.60
총계				100.00

[0297]

[0298] 1.-8.을 효율적으로 교반하면서 나열된 순서로 가하였다.

[0299] 특성

- [0300] pH: 8.3
- [0301] 고체 함량: 35%
- [0302] 공급원
- [0303] (1) 바스프(BASF SE) (www.basf.com)
- [0304] (2) 안구스 케미칼 캄파니(Angus Chemical Company) (www.dow.com/angus)
- [0305] (3) Byk (www.byk.com)
- [0306] (4) 에보닉(Evonik) (www.tego.de)
- [0307] (5) 코텍스(Coatex) (www.coatex.fr)