(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08F 2/22
C08F 2/44
C08F 2/28

(45) 공고일자 1997년06월09일
(11) 공고번호 특1997-0009229
(24) 등록일자 1997년06월09일

(21) 출원번호 특1993-0024882
(22) 출원일자 1993년11월22일
(65) 공개번호 특1994-0011500
(43) 공개일자 1994년06월21일

(30) 우선권주장 7/981572 1992년11월25일 미국(US)

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스 인코오포레이티드 윌리암 에프. 마쉬
미합중국 펜실베니아 18195-1501 알렌타운 해밀톤 부울러바드 7201
(72) 발명자 리챠드 헨리 보트
미합중국 펜실베니아 18062 매쿤기 체리 레인 1610
윌리암 에드워드 렌니
미합중국 펜실베니아 18104 알렌타운 디어필드 드라이브 1382
키드 더글라스 캠벨
미합중국 펜실베니아 18080 슬레팅톤 페어뷰 에비뉴 505
제프리 알란 쿠펠
미합중국 뉴저어지 08822 플레밍톤 리이즈 로우드 6
충-링 마오
미합중국 펜실베니아 18049 엠마우스 스위트브라이어 서클 4696
(74) 대리인 이상섭, 나영환

심사관 : 주영식 (책자공보 제5051호)

(54) 수성 유화 중합에 사용되는 안정화 보호 콜로이드로서의 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]공중합체

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수성 유화 중합에 사용되는 안정화 보호 콜로이드로서의 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]공중합체

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성 유화 중합 기법에 의한 중합체 제조에 있어서 보호 콜로이드, 특히 폴리(비닐 알콜)[PVOH]의 사용 방법에 관한 것이다.

종래 산업상의 결함은 유화 중합에 필요한 친수성과 결과적으로 산출되는 중합체 생성물의 물에 대한 궁극적인 저항성의 균형을 잡지 못한데 있다. 또한, 공중합 요건들로 인해 유화 중합체내로 활성 작용가를 병입시키기가 어렵고, 비용이 비싸며, 뿐만아니라 유용한 작용성 단량체내의 화학적 다능성이 부족한데 있다. 작용성 단량체는 종종 수성 유화 시스템내에서의 중합 조건들과 안정하지 못하며, 따라서 유화 중합체 생성물의 궁극적인 용도에 적합하고 바람직한 물리적 성질과 기계적 성질을 제공하는데 부적합하다. 통상적으로, 이 유화중합체를 가교시키는데 사용되는 적용가는 중합체 자체와의 공중합을 통해 병입되었다.

일반적으로, 수성 중합체 유탁액들은 연속적인 수성상내에서 안정하게 중합되기 위하여 폴리(비닐 알콜)[PVOH], 폴리(에틸렌 옥사이드), 또는 폴리(비닐 피롤리돈)과 같은 친수성 중합체나, 또는 알킬페놀에톡실산염, 알킬설폰산염, 또는 알킬 암모늄 염과 같은 계면활성제를 포함한다. 이들 재료들의 필연적인 친수성으로 인해, 이 재료들로 제조된 유화 중합체는 예를 들어, 접착제로 사용될 수 있는 고형 필름으로 중합체가 주조된 후라도, 물의 존재에 여전히 민감하다. 이런 감수성(感受性)은 상기 유화 중합체가 사용될 수 있는 적용예의 종류를 제한한다. 이런 감수성을 나타내는 유화 중합체는 예를들면, 중합체 성능의 분해를 야기하고 궁극적으로 중합체 생성물로 손상시키는 인자들에 노출되는 옥외의 적용에는 일반적으로 사용될 수 없다.

이러한 결함에 대한 종래의 해결 방안은 유화 중합체가 임의 기작에 의해 반응하기 위해 촉매되거나 촉진되기 전의 유화 중합체 자체내로 작용성 단량체를 병입시키는 것이었다. 이 형태의 일반적인 단량체는 N-메틸올아크릴아미드, 히드록시에틸 아크릴레이트, 글리시딜 (메트)아크릴레이트 및 유사 단량체이다. 여러가지 기술적 문제점들은 경제적인 요건외에도 이러한 종류의 단량체의 유효성을 제한한다.

이런 친수성 단량체들은 수용성이며, 따라서 유화 중합체 조성물내로 효과적으로 병입시키기가 어렵다.

수성상내에서 상기 단량체들의 중합으로 분산액의 점성도를 조절하기가 매우 어려워지고, 가교제로서 부적당한 성능을 유도할 수 있다. 작용성 단량체는 보통 다른 단량체와 함께 중하체내로 병입되기 때문에, 그 시스템내에 있어서의 2가지 이상의 단랸체들의 반응성을 구별하기 위한 요건이 제시되어야만 한다. 이러한 반응성의 고찰은 총생성물내에 존재하는 개개의 단량체들의 유효한 조성에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 중합체 분자내에 다른 단량체들의 분포에도 영향을 미치고, 따라서 중합체 분자의 효과를 감소시킨다.

가교 단량체는 유화 중합 과정동안 형성되는 중합체 내로 병입되는 것이 바람직하다. 이 활성 작용가들은 그 다음 산촉매의 첨가와 같은 화학적 과정이나. 열 적용과 같은 물리적 과정 또는 상기 과정의 임의의 조합에 의한 반응으로 촉매되거나 촉진된다. 이러한 가교 단량체들의 상기와 같은 고유한 유용성은 상기 시스템내에서 중합동안 형성되는 중합체내로 그 단량체들이 병입되는 것이다. 그 후에, 촉매 반응이나 촉진된 반응을 통해, 상기 작용가들은 서로 반응하여 보다 커다란 분자 조직망을 형성하며, 이것은 유화중합체들의 인장 강도 및 모듈러스와 같은 많은 물리적 성질과 기계적 성질을 개선시키며, 물이나 용매에 노출되어도 성질의 분해에 내성을 갖도록 한다.

비닐 아세테이트, 염화 비닐 및 염화 비닐리덴과 같은 단량체 및 에틸렌이나 아크릴레이트와의 공중합체의 유화 중합은 보호 콜로이드인, PVOH 및 히드록시에틸 셀룰로즈와 같은 수용성 중합체에 의해 안정화되는 것으로 오래동안 공지되어 왔다. 그러나, 이것은 중합체 고체함량을 기준으로 할 때 0.5% 이상인 유효량의 수용성 중합체의 존재하에서 아크릴 단량체 만을 중합시키기는 어렵다.

PVOH와 같은 수용성 중합체를 아크릴 유화 중합체 생성물내로 병입시키기위한 종래의 시도는 이미 중합된 아크릴 유탁액에 PVOH를 후 첨가하는 것에 초점을 맞춘 것이다. 예를들면, 미합중국 특허 번호 제4,280,942호에서 단량체가 유화 반응에 완전히 첨가된 후, PVOH가 첨가된다. 이 특허는 아클리계 접촉 접착제 조성물내에 PVOH의 사용을 교시하고 있지만, 중합 방법이나 유화 생성물에 PVOH첨가 방법은 실시예 1에 구체화되어 있지 않다. 실시예 5는 모든 단량체가 첨가된 후 유탁액에 PVOH용액을 첨가한다는 것을 나타낸다. 또한, 이 특허에 개시된 실시예들은 유화 중합에 기본적인 유화제로서 작용하는 추가의 계면활성제들의 사용방법에 의한 것이다.

다른 시도(미합중국 특허 번호 제5,011,883호)에서는 PVOH를 유화 생성물내로 병입시키기 위해 비닐 아세테이트와 같은 비닐 단량체와 아크릴레이트의 공중합체를 이용하였다. 이 시도는 또한 유화 생성물내로 균일하게 병입될 수 있는 비닐 아세테이트의 양 및 비닐 단량체와 아크릴 단량체의 공중합으로 인해 예측되는 Tg와 같은 성질들의 저하에 제한점을 갖고 있다.

또 다른 시도들은 아크릴 중합체계의 중합체 라텍스 조성물내로 아민작용가의 병입이 바람직하나, 이 병입을 수득하기 위해 사용된 경로는 어렵다는 것을 밝힌바 있다. EP 072,684호는 접착체 조성물에 상기 작용가를 병입시키기 위한 경로로서 에피클로로히드린으로 아민 작용성 단량체 또는 중합체의 사차화(quaternization)를 개시하고 있다. EP 제0,489,524호는 아민을 함유하는 유화 생성물의 제조방법을 기술하고 있고, 그 방법은 고온에서 연속적으로 분해되어 산 작용가와 암모니아를 생산하는 지방산의 암모늄염을 사용함으로써 아민 작용가를 병입시키는 것이다. 이 경우에, 열중성자화된 산형태로 안정화시키기 위해 사용된 암모늄 작용가의 전환은 수용성류로부터 불수용성류로 화합물을 변형시킨다.

양이온 PVOH는 아크릴 단량체와 비닐 단량체의 유화 중합에 사용된 바 있다(U.S. 제4,308,189호 및 J 60058403A). 유화 생성물내로 양이온 병입의 상기 방법은 (메트)아크릴아미드형 단량체의 공중합체 의한 것이며, 이 공중합은 일반적으로 비닐 아세테이트와의 반응성 차이로 인해 안정화 공중합체의 조성물을 제한한다.

본 발명은 안정화 조성물의 존재하에 에틸렌계 불포화 단량체의 수성 유화중합법에 관한 것이다. 본 발명에 따라 안정화 시스템은 폴리[비닐알콜)-코-(비닐아민)]공중합체 [PVOH/PVAm]을 포함한다.

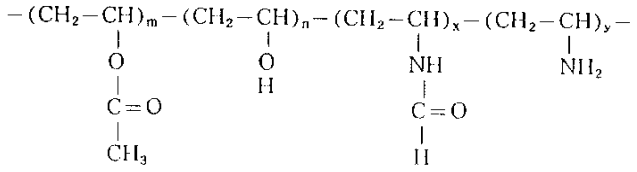
하나 또는 그 이상의 PVOH/PVAm들은 안정화 조성물을 구성하는 유일한 성분(들)이거나 다른 유화제(계면활성제) 및 보호 콜로이드와 혼합하여 사용할 수도 있다.

여러 가지 단량체들을 유화 중합하는데 있어서 안정화 콜로이드로서 PVOH/PVAm중의 1차 아민 작용기의 다양한 반응성은 결과적으로 수득되는 유화중합체들의 잠재적인 가교를 허용한다. 따라서, 개선된 성질과 가교 양태는 유화 시스템내로 상기 관능기가 병입되었을 때 명백히 나타난다. 안정화 공중합체 내에 1차 아민 작용가의 존재는 가교 화학이 무수물 공중합체와 같은 가교 화학물의 사용을 통해 유화 중합체 생성물 상에서 실시되도록 한다.

수성 유탁액에 PVOH/PVAm의 후-첨가 반응 및 임의적인, 바람직하게는 그라프트 반응(grafting)을 실시하기 위한 자유 라디칼원의 부가적인 첨가반응은 안정화 조성물줄의 PVOH/PVAm을 사용할 때 작용성 등가 반응으로서 고찰된다.

안정화제로서 사용된 PVOH/PVAm은 비닐 아세테이트(VAc) 및 N-비닐포름아미드(NVF)를 공중합하고 이로써 수득되는 폴리[(비닐아세테이트)-코-폴리(N-비닐포름아미드)][PVAc/PNVF]를 가수분해 함으로써 제조된다. 이 아세테이트와 포름아미드 작용가에 대한 가수분해 반응의 정도에 따라, 결과적으로 산출되는 PVOH/PVAm은 공중합체내에 비가수분해된 비닐아세테이트 및/또는 비닐포름아미드 유니트를 함유할 수 있다. 따라서, PVOH/PVAm은 일반식(Ⅰ)로 나타낼 수 있다.

화학식 1



…(I)

상기 식중에서, m=0-15몰%, n=50-99몰%, x=0-30몰%, 바람직하게는 0.5-10몰% 및 y=0.1-50몰%, 바람직하게는 1-25몰%, 바람직하게는, m=0-2몰%, n=70-95몰%, x=0.5-10몰%, 및 y=1-25몰%, 가장 바람직하게는, m=0-2멀%, n=85-95몰%, x=0.5-4몰%, 및 y=5-12몰%

상기 일반식(I)에서 m과 x의 최저 한계를 편리함을 위해 0으로 기술하였으나, 그 최저 한계는 중합체 내의 모든 단일 아세테이트와 포름아미드 작용가를 가수분해하는 물리적 불가능성으로 인해 0보다는 약간 큰 분수일 것이다.

PVOH/PVAm의 중량 평균 분자량(Mw)은 10,000 내지 200,000범위, 바람직하게는 30,000 내지 50,000범위일 것이다.

U.S. 제4,774,285호 및 EP 제0,339,371 A2는 본 발명에 사용하기에 적합한 PVOH/PVAm의 제조 방법을 교시하고 있다.

단량체들의 수성 유화 중합을 위해 안정화 조성물중에 사용되는 PVOH/PVAm의 양은 연속적인 수성상내에서 상기에서 산출된 중합체를 안정화시키기에 충분한 양이다. 그 양은 총 단량체를 기준으로 할 때, 적합하게는 0.5 내지 20wt% 범위이고, 바람직하게는 2 내지 8wt%이며, 가장 바람직하게는 2 내지 5wt% 범위이다.

부분적으로 가수분해되거나 완전 가수분해된 PVOH/PVAm이 사용될 수 있을지라도, 완전 가수분해된(98+몰%) 공중합체, 즉 VAc 및 NVF 작용가가 ≥98몰% 가수분해된 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이 공중합체는 수용성이고, 이의 존재하에서 제조된 유화 중합체 생성물에 유리한 성질을 부여한다.

본 발명에 따른 수성 중합체 유탁액의 제조에 유용한 적합한 에틸렌계 불포화 중합성 단량체는 모노올레핀계 및 폴리올레핀계 불포화 단량체를 포함할 수 있고, 그 예로는 C_3-C_{10} 알켄산(예, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 및 이소크론산) 및 C_1-C_{18} 알칸올(예, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 및 2-에틸헥실 알콜)과의 상기 알켄산 에스테르, α, β-불포화된 C_4-C_{10}알켄디산(예, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산] 및 이들의 상술한 C_1-C_{18} 알칸올과의 모노에스테르 및 디에스테르, 할로겐화 비닐(예, 염화비닐 및 플루오르화비닐), 할로겐화 비닐리덴(예, 염화 비닐리덴), 알켄(예, 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔), 스티렌, 비닐 톨루엔 및 다른 치환된 스티렌 및 질소를 함유하는 모노올레핀계 불포화 단량체, 특히 니트릴, 아미드, N-메틸올아미드, N-메틸올아미드의 저급 알칸산 에스테르, N-메틸올아미드와 알킬 카르바메이트의 저급 알킬 에테르(예, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-메틸올알릴 카르바메이트 및 N-메틸을 저급 알킬 에테르) 및 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 알릴카르바메이트의 N-메틸올 자급 알칸산 에스테르, C_1-C_{18} 알칸산의 비닐 에스테르(예, 포름산 비닐, 프로피온산 비닐, 라우르산 비닐 및 특히 아세트산 비닐), 비닐 에테르(예, 메틸 비닐 에테르 및 이소부틸 비닐 에테르) 및 비닐아미드(예, N-비닐 피롤리돈, N-비닐아세테이트아미드 및 N-비닐 포름아미드)를 포함한다.

상기 단량체 각각은 본 발명의 안정화 조성물을 사용하여 당업계에 공지된 수성 유화 중합법에 의해 단독중합되거나 하나 이상의 다른 공단량체와 함께 공중합될 수 있다. 이런 중합 기법은 많은 특허 문헌 뿐만 아니라 다음과 같은 화학 교과서에 기술되어 있다[Polymer Synthesis, Vol, I and II, by. S. R. Sandler and W. Karo, Academic Press, New York and London(1974), and Preparative Methods of Polymer Chemistry, Second Edition, by W. R. sorenson and T. W. Campbell, Interscience Publishers(John Wiley Sons), New York(1968)].

회분식, 반회분식 및 연속 중합법과 같은 공지된 유화 중합법에 따라 중합체 및 공중합체를 제조할 수 있다. 수성 유화 중합법에서 단량체는 한꺼번에 첨가되거나, 또는 간헐적이거나 연속적인 첨가속도, 바람직하게는 균일한 첨가속도로 중합 반응액내에 점증적으로 첨가되거나, 또는 여러가지 단량체들의 다양한 중합 반응을 유리하게 하기 위하여 상기 첨가 방법을 임의 조합한 방식으로 첨가할 수도 있다. 20wt% 내지 65wt%의 고형함량을 함유하는 수성중합체 유탁액이 수득될 수 있다.

다양한 자유 라디칼 형성 물질의 촉매적 유효량이 단량체의 중합을 실시하는데 사용될 수 있고, 그예로는 과산화 화합물(예, 과아세티산, 과산화벤조일 및 t-부틸 히드로관산화물), 과황산 칼륨과 같은 과황산염 및 2.2'-아조비스아미디노프로판 염산염과 같은 아조 화합물을 포함한다. 또한 환원제와 산화제를 모두 사용하는 복합형 시스템이 사용될 수 있으며, 즉, t-부틸 히드로과산화물 및 포름알데히드 설폭실산 나트륨과 같은 산화환원계가 사용될 수 있다.

산화제는 중합 시스템내로 도입되는 단량체의 중량을 기준으로 할때, 0.01 내지 1%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5%의 양으로 사용되는 것이 일반적이다. 환원제는 통상적으로 필요한 해당량이 수용액내에 첨가된다.

수성 유화 중합 기법과 관련하여, 공지된 임의의 유화제가 PVOH/PVAm외에 부가적으로 첨가될 수 있으며,

그런 유화제로는 이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제를 포함하며, 그 예로는 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 설포숙시네이트 에스테르 및 아미드, 설폰화된 알킬 벤젠, 알킬페녹시 폴리(에틸렌옥시)에탄올 및 다른 폴리(에틸렌옥시)축합물을 포함한다.

유용한 유화제의 총 양의 농도범위는 총 단량체를 기본으로 할 때 0.5% 이하 내지 10%이다.

계면활성제 외에도, 또는 계면활성제 대신에, PVOH 및 셀룰로즈(예, 히드록시에틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 히드록시프로필메틸 셀룰로즈 등)와 같은 보호 콜로이드가 안정화 조성물중의 PVOH/PVAm과 함께 사용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 비닐 아세테이트 단독 중합체와 공중합체 및 비닐 아세테이트와 에틸렌의 공중합체[VAE]가 PVOH/PVAm의 존재하에서 제조된다. 상기 VAE 공중합체는 60 내지 100wt% 비닐 아세테이트와 0 내지 40wt% 에틸렌, 바람직하게는 70 내지 90wt% 비닐 아세테이트와 10 내지 30wt% 에틸렌으로 구성된다. 또한 다른 공단량체가 1 내지 10wt%, 바람직하게는 2 내지 5wt%의 양으로 비닐 아세테이트 중합체 내로 병입될 수 있고, 그 예로는 고급 비닐 에스테르, 아크릴레이트, 카르복실산 공단량체 및 아크릴아미드를 포함한다.

이러한 비닐 아세테이트 중합체 유탁액의 한가지 독특한 성질은 부가적인 가교 작용가의 병임없이도 목재 및 다른 셀룰로즈성 기재에 대한 접착성을 증가시키는 작용이다. 자유 히드록실 작용가를 함유하고 있는 셀룰로즈는 안정화 PVOH/PVAm 내에 존재하는 아민 작용가에 대해 반응적이며, 이에 따라 목재 접착성을 증강시킨다.

또한, PVOH/PVAm으로 안정화된 유화 생서물은 가교제로서 메틸 비닐에테르/말레산 무수물 공중합체를 비롯하여 적절한 작용가의 첨가로 가교된다. 이 가교제는 최종 유탁액 생성물의 궁극적인 감수성에 대해 급격한 영향을 미친다. 이소시아네이트류와 같은 작용가를 함유하는 다른 가교제도 또한 가능하다.

본 발명의 또 다른 구체예에 있어서, (메트)아크릴 에스테르 단독 중합체 및 서로 다른 (메트)아크릴 에스테르류의 공중합체 및/또는 다른 아크릴 단량체와 (메트)아크릴 에스테르류의 공중합체가 PVOH/PVAm 안정화제를 사용함으로써 제조된다. 이 공중합체는 C_1-C_{18} 알킬(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 유사 단량체와 같은 (메트)아크릴 단량체로 구성된다.

PVOH내에 소량의 아민 작용가의 존재는 아크릴 유탁액내로의 병입을 더욱 용이하게 할 뿐만 아니라, 양이온 라텍스에 관한 종래 기술에서 서술되었던 장점외에도 무수물 작용성 중합체의 첨가를 통한 가교와 다른 장점들도 제공한다. 실제로, 단지 소량의 아민 작용가의 병입을 통한 아크릴 유탁액 생성물의 미소한 변형은 관찰 가능할 정도로 비교적 큰 개질을 초래한다.

PVOH/PVAm 안정화제를 사용하여 제조할 수 있는 다른 바람직한 중합체 시스템으로는 비닐/아크릴 공중합체, 스티렌 중합체, 스티렌/부티디엔 공중합체, 비닐 아크릴/스티렌 공중합체, 에틸렌/염화 비닐 공중합체, 비닐 아세테이트/에틸렌/염화 비닐 공중합체 등을 포함한다.

실시예 1

본 실시예는 PVOH만으로 안정화된 중합체 조성물과 안정화 조성물중에 PVOH/PVAm을 함유하는 중합체 조성물사이의 성질의 차이를 비교하기 위한 비교예로서 이후에 사용되는 대조용 PVOH 안정화된 유화 중합체를 제시한다.

13.2g의Airvol(R)-523 PVOH 10% 수용액, 40.5g의 탈수이온 및 0.04g의 황산제일철($FeSO_4$)을 함유하는상기 충전물을 기계식 교반기, 응축기, 온도계 및 질소와 지연 공급을 위한 유입구가 장착된 500ml 수지 중합 용기에 첨가한다. 이 용액에 탈포제로서 Surfynol(R), PC 계면활성제 2방울을 첨가한다. 또한 3%(w/w) H_2O_2용액 2.0g을 첨가한다. 그다음 빠른 교반하에 비닐 아세테이트 단량체 26.4g을 첨가하여 단량체 유탁액을 산출시킨다. 이 예비혼합물을 질소로 15분간 세정한다. 이 예비혼합물을 70℃의 온도로 가열처리하고 4%(w/w) 소듐포름알데히드 설폭실레이트(SFS)를 6.5cc/hr의 속도로 지연 공급하기 시작한다. 반응은도를 80℃로 증가시킨다. 그 다음 비닐 아세테이트 단량체 지연 공급물과 안정화제/H_2O_2 지연 공급물을 첨가하기 시작한다. 이 비닐 아세테이트 지연 공급물은 176g의 비닐 아세테이트와 0.9g의 Surfynol PC 계면활성제를 포함한다. 안정화제 지연 공급물은 106g의 Airvol 523 PVOH 용액(10% w/w), 28g의 탈이온수, 10g의 3%(w/w) H_2O_2 용액 및 0.35g의 중탄산 나트륨($NaHCO_3$)을 포함한다. 이 두가지 지연 공급물은 모두 80℃의 반응 온도를 조절하기 위하여 0.6-2.5cc/min 사이에서 변화하는 동일 속도로 상기 반응기내로 주입된다. 지연공급물의 첨가가 완료되면 그 반응물을 80℃에서 1시간 동안 유지시키고, 그 후 유리 단량체의 양은 0.3%(w/w)로 측정되었고 그 반응기를 냉각시킨다. 반응성분을 하기 요약한다.

초기 충전물	
Airvol 523[a], 10% 용액	13.2g
탈이온수	40.5g
황산 제일철	0.04g
Surfynol PC	2방울
H_2O_2, 3% 용액	2.0g
비닐 아세테이트 단량체	26.4g
지연 공급물	
Airvol 523, 10% 용액	106g
탈이온수	28g
H_2O_2, 3% 용액	10g
$NaHCO_3$	0.35g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	176g
Surfynol PC	0.9g

[a]PVOH－87－89 몰% 가수분해됨, Mw 85,000－146,000

실시예 2

이 실시예는 안정화 조성물로서 Airvol 523 PVOH 및 PVOH/PVAm 공중합체의 혼합물을 사용하여 제조한다.

25g의 Airvol(R),-523 PVOH (10% w/w) 용액, 25g의 탈이온수, 0.08g의 황산제일철, Surfynol PC 계면활성제 2방울, H_2O_2(3%w/w)용액 2g 및 비닐 아세테이트 단량체 50g을 함유하는 초기 충전물을 500ml 수지 중합용기에 첨가하고 빠르게 교반하여 유화시킨다. 이 예비혼합물을 질소로 15분간 세정하고, 외부 유조를 사용하여 70℃의 온도로 가열처리한다. 목적하는 온도에 도달하면, SFS(4%용액)를 6.5cc/hr의 속도로 지연공급하기 시작한다. 반응 발열량이 반응온도를 80℃로 증가시켰을때, 나머지 단량체와 안정화제용액을 지연공급하기 시작한다. 이 단량체 지연 공급물은 150g의 비닐 아세테이트와 0.7g의 Surfynol PC 계면활성제를 포함한다. 안정화제 지연 공급 용액은 8.8g의 3(w/w) H_2O_2 용액을 함유하느 150g의 PVOH/PVAm 5% 수용액으로 구성된다. 이 PVOH/PVAm 안정화제용액의 pH를 염산으로 3.5로 조정한 다음 상기 반응물에 첨가한다. 또한 pH를 안정화시키기 위해 중탄산 나트륨(0.4g)을 첨가한다. 상기 단량체와 안정화제용액의 지연 공급물은 동일 속도를 첨가하며, 이 속도는 실시예 1에서와 같은 목적하는 반응 온도를 유지시키기 위해 조정된다. 반응이 완료되었을 때, 유리 단량체의 양은 0.3%(w/w)로 측정되었다. 반응 성분을 하기 요약한다.

초기 충전물	
Airvol 523, 10% 용액	25g
탈이온수	25g
황산 제일철	0.08g
Surfynol PC	2방울
H_2O_2, 3% 용액	2.0g
비닐 아세테이트 단량체	50g
지연 공급물	
PVOH/PVAm[a] 5% 용액	150g
H_2O_2, 3% 용액	8.8g
$NaHCO_3$	0.40g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	150g
Surfynol PC	0.7g

[a]87.6몰%PVOH; Mw=169,000
4.3몰% PNVF
8.1몰% PVAm

실시예 3

이 실시예에서는 실시예 2에서와 동일한 절차와 첨가량을 사용하였고, 단, Airvol 523 PVOH 대신 Virvol 205 PVOH를 사용했다. Airvol 205 PVOH는 87-89몰% 가수분해된 것이고, 31,000-50,000의 Mw를 갖는다.

실시예 4

이 실시예에서는 안정화 시스템중에 PVOH를 전혀 사용하지 않았다. 전체 안정화 중합체는 6몰% 아민을 함유하는 PVOH/PVAm 공중합체를 기본으로 하였다.

50g의 PVOH/PVAm 공중합체 5% 수용액, 0.04g의 황산 제일철, 2g의 H_2O_2(3% w/w) 및 Surfynol PC 계면활성제 1방울을 함유하는 초기 충전물을 500ml 수지 중합 용기에 첨가한다. 이 용액의 pH는 염산으로 pH 3.0으로 조정한다. 그 다음 비닐 아세테이트 단량체 50g을 강력한 교반하에 첨가하고 이 예비혼합물을 질소로 15분간 세정한다. 이 반응액을 70℃의 온도로 가열처리하고, SFS 4% 용액을 6.5cc/hr의 속도로 지연 공급하기 시작한다. 반응온도를 80℃로 증가시켰을때, 나머지 단량체 지연 공급물과 안정화제용액을 첨가하기 시작한다. 이 단량체 지연 공급물은 160g의 비닐 아세테이트 단량체와 0.7g의 Surfynol PC 계면활성제를 포함한다. 안정화제 지연 용액은 150g의 또다른 PVOH/PVAm 공중합체 5% w/w 수용액과 10g의 H_2O_2 용액(3% w/w)포함한다. 다시 한번 첨가 속도를 균일하게 하고 그 반응을 목적하는 온도로 조절하기 위하여 변화시킨다. 반응이 완료되었을 때 유리 단량체의 양은 0.5%(w/w)로 측정되었다.

초기 충전물

PVOH/PVAm[a], 5% 용액	50g
황산 제일철	0.04g
Surfynol PC	1방울
H_2O_2, 3% 용액	2.0g
비닐 아세테이트 단량체	50g

지연 공급물

PVOH/PVAm[b], 5% 용액	150g
H_2O_2 3% 용액	10.0g
$NaHCO_3$	0.40g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	160g
Surfynol PC	0.7g

[a]93몰% PVOH; Mw=36,000
7몰% PVAm

[b]96.3몰% PVOH; Mw=88,200
2.1몰% PNVF
1.6몰% PVAm

실시예 5

이 반응에서는 실시예 4에서와 동일한 성분을 사용했고, 단 55% 고형 함량을 갖는 최종 생성물을 수득하기 위해 상대적으로 양을 조정했다.

하기 재료 양을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4에서와 동일한 방법으로 사용했다.

초기 충전물	
PVOH/PVAm[a], 5% 용액	45g
황산 제일철	0.04g
Surfynol PC	1방울
H_2O_2, 3% 용액	2.0g
비닐 아세테이트 단량체	55g
지연 공급물	
PVOH/PVAm[b], 5% 용액	135g
H_2O_2 3% 용액	10.0g
$NaHCO_3$	0.40g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	190g
Surfynol PC	0.85g

[a]93몰% PVOH;Mw=36,000
7몰% PVAm

[b]96.3몰% PVOH;Mw=88,200
2.1몰% PNVF
1.6몰% PVAm

실시예 6

실시예 5에서 수득한 생성물의 pH를 NaOH 수용액으로 pH 2.5에서 pH 4.5로 조정했다.

실시예 7

Vinac(R), XX-210 유탁액인 비교 실시예 : 완전하게 PVOH 안정화된 PAVc 유탁액. PVOH 안정화 조성물은 Airvol 205 PVOH 및 Airvol 540 PVOH로 구성되며, 이 Airvol 540 PVOH는 87-89몰% 가수분해된 것이고, 124,00-186,000의 Mw를 갖는다.

실시예 8

상기 실시예 1-4와 비교할 수 있도록 하기 위한 43% 고형 함량으로 희석된 Vlinac XX-210 유탁액의 모의 샘플로 구성된 비교 실시예.

실시예 9

이 실시예는 하기 재료 양을 가즈는 실시예 5와 거의 동일한 조성물로 구성된다. 반응에 사용된 과정은 실시예 5의 과정이다.

초기 충전물

PVOH/PVAm[a], 5% 용액	50g
황산 제일철	0.05g
Surfynol PC	1방울
H_2O_2, 3% 용액	10g
비닐 아세테이트 단량체	65g

지연 공급물

PVOH/PVAm[a], 5% 용액	150g
H_2O_2 50% 용액	0.6g
$NaHCO_3$	0.40g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	196g
Surfynol PC	0.78g

[a]93몰% PVOH;Mw=36,000
7몰% PVAm

실시예 10

이 실시예에서는 또한 하기와 같은 성분 양을 가지고 실시예 5와 동일한 과정을 사용한다.

초기 충전물

PVOH/PVAm[a], 5% 용액	44g
황산 제일철	0.05g
Surfynol PC	1방울
H_2O_2, 3% 용액	10g
비닐 아세테이트 단량체	65g

지연 공급물

PVOH/PVAm[a], 5% 용액	106g
H_2O_2 3% 용액	15g
$NaHCO_3$	0.40g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	155g
Surfynol PC	0.5g

[a]93몰% PVOH;Mw=36,000
7몰% PVAm

실시예 11

이 반응은 실시예 10을 반복한 것이다.

실시예 12

이 실시예는 2가지 다른 분자량을 가진 PVOH를 사용하여 완전하게 PVOH 안정화된 생성물이다. 중합에 사용된 방법은 하기 성분을 사용하는 실시예 1에 기술된 것과 동일하다.

초기 충전물

Airvol 523®, 10% 용액	22.75g
탈이온수	22.25g
황산 제일철	0.05g
Surfynol PC	1방울
H_2O_2, 3% 용액	10g
비닐 아세테이트 단량체	65g

지연 공급물

Airvol 205, 10% 용액	54.25g
탈이온수	30.75g
H_2O_2, 3% 용액	15.0g
$NaHCO_3$	0.35g
SFS, 4% 용액	25g
비닐 아세테이트 단량체	155g
Surfynol PC	0.5g

실시예 1-12의 수성 중합체 유탁액 조성물과 그들의 성질을 표 1에 제시한다.

[표 1]

실시예	고체함량 %	AV-205 PVOH LMw	AV-523 PVOH LMw	PVOH/ PVA MMw	PVOH/ PVA MMw	PVOH/ PVA MMw	PVOH/ PVA MMw	점성도* cps	가속 침강율%
1	46	0	100	0	0	0	0	2,200	–
2	40	0	25	75	0	0	0	6,000	4.5
3	43	25	0	75	0	0	0	1,600	3.0
4	43	0	0	0	0	75	25	600	3.0
5	55	0	0	0	0	75	25	7,500	7.5
6		실시예 5의 pH를 4.3으로 조정한 것							
7	55	AV-205/AV-540의 혼합물 XX-210						1,360	4.0
8		실시예 7을 42% 고형함량으로 희석한 것							
9	53	0	0	0	0	0	100	1,500	4.0
10	55	0	0	0	0	0	100	460	3.0
11	56	0	0	0	0	0	100	1,060	1.0
12	55	70	30	0	0	0	0	450	1.0

#3 스핀들 @ 60rpm.

LMw=저분자량

MMw=중간분자량

안정화제 값은 총 안정화제의 %를 나타낸다. 총 안정화제 함량은 건조시 무수 중합체 중량을 기준으로 할 때 ~3.4%이다.

실시예 13-18은 안정화 공중합체내에 비닐 아민의 존재함에 의한 잇점을 명백히 나타내는 접착제 성질 데이타를 나타낸 것이다.

실시예 13

실시예 1-8은 ASTM D 1002와 유사한 시험 절차에서 단풍나무 피착제를 사용하여 단일 겹침 전단 접착체 이음부로서 평가한다. 단풍나무 피착체 4×0.75×0.1875(10.2×1.9×0.48cm)를 중첩 결합 면적이 0.5625in, 즉 0.75×0.75(3.63cm;1.9×1.9cm)되게 겹침 전단 배치로 결합시킨다. 중간 크기의 결합제 클립을 사용하여 건조가 완료될때까지 접착제 결합을 유지시킨다. 결합제 클립에 의해 공급되는 이음부 압

력은 65psi(0.45Mpa)인 것으로 추정된다. 제조된 결합물을 22℃ 및 54% 상대 습도(PH)에서 24시간 동안 건조시킨다. 결합부위로부터 결합제 클립을 제거하고 이음부의 겹침 전단 강도를 인장 응력하의 인스트론(Instron) 1011 상에서 0.01/min(0.25cm/min)의 크로스헤드(crosshead)속도로 측정한다. 표 2는 겹침 전단 강도의 데이타와 관찰되는 파손된 목재의 수를 나타낸 것이다. 표 2의 데이타는 결합 부위에서의 파손의 양상이 사실상 질적으로 점착력이 있을 때 수득되는 결과를 나타낸 것이다. 반복 샘플의 표준편차는 모두 평균값의 10% 이내였다.

[표 2]

실시예	겹침 전단 강도		파손된 목재 수
	(psi)	(MPa)	
1	1408	9.71	4개중 1개
2	1233	8.50	4개중 1개
3	1322	9.11	4개중 2개
4	1103	7.61	4개중 1개
5	1190	8.21	4개중 0개
6	1067	7.36	4개중 0개
7	949	6.54	4개중 0개
8	982	6.77	4개중 0개

실시예 14

제조된 결합물이 대류식 오븐내에서 70℃로 19시간 동안 건조된 다음, 22℃와 54% 상대습도(RH)에서 5시간 동안 콘디셔닝 처리하는 것을 제외하고는 실시예 13을 반복했다. 표 3은 겹침 전단 강도 데이타를 요약하고 관찰하는 파손된 목재의 수를 나타낸 것이다. 표 3의 데이타는 결합 부위에서의 파손의 양상이 사실상 질적으로 점착력이 있을 때 수득되는 결과를 나타낸 것이다.

[표 3]

실시예	겹침 전단 강도		파손된 목재 수
	(psi)	(MPa)	
1	1627	11.22	4개중 1개
2	1479	10.20	4개중 0개
3	1758	12.12	8개중 4개
4	1423	9.81	8개중 4개
5	1506	10.38	8개중 4개
6	1615	11.13	8개중 4개
7	1292	8.91	4개중 1개
8	1210	8.34	4개중 1개

실시예 15

제조된 결합물이 대류식 오븐내에서 100℃로 19시간 동안 건조된 다음, 22℃와 54% 상대습도(RH)에서 5시간 동안 콘디셔닝 처리하는 것을 제외하고는 실시예 13을 반복했다. 표 4은 겹침 전단 강도 데이타를 요약하고 관찰하는 파손된 목재의 수를 나타낸 것이다. 표 4의 데이타는 결합 부위에서의 파손의 양상이 사실상 질적으로 점착력이 있을 때 수득되는 결과를 나타낸 것이다.

[표 4]

실시예	겹침 전단 강도		파손된 목재 수
	(psi)	(MPa)	
1	1360	9.38	4개중 1개
2	1308	9.02	4개중 1개
3	1361	9.38	4개중 1개
4	1303	8.98	4개중 1개
5	1686	11.62	5개중 0개
6	1528	10.54	5개중 1개
7	1272	8.77	5개중 1개
8	1220	8.41	4개중 0개

실시예 16

실시예 13에 요약된 바와 같이 제조된 겹침 전단 접착제 이음부를 22℃ 물에 4시간 동안 담궈놓았다. 침수된 결합물의 겹침 전단 강도 데이타를 측정하였고, 습윤상태의 겹침 전단 강도 대 무수상태의 겹침 전단 강도의 비율이 표 5에 요약한 바와 같이 측정되었다.

[표 5]

실시예	습윤 상태 결합의 겹침전단		무수 상태 결합강도의 보유율%
	강도(psi)	(MPa)	
1	0	0	0
2	505	3.48	41
3	436	3.01	33
4	713	4.92	65
5	784	5.41	66
6	501	3.45	47
7	471	3.25	50
8	0	0	0

실시예 17

실시예 14에 요약된 바와 같이 제조된 겹침 전단 접착제 이음부를 22℃ 물에 4시간 동안 담궈놓았다. 침수된 결합물의 겹침 전단 강도 데이타를 측정하였고, 습윤상태의 겹침 전단 강도 대 무수상태의 겹침 전단 강도의 비율이 표 6에 요약한 바와 같이 측정되었다.

[표 6]

실시예	습윤 상태 결합의 겹침전단		무수 상태 결합강도의 보유율%
	강도(psi)	(MPa)	
1	183	1.26	11
2	341	2.35	23
3	569	3.92	32
4	800	5.52	56
5	891	6.14	59
6	1083	7.47	67
7	457	3.15	35
8	382	2.63	32

실시예 18

실시예 15에 요약된 바와 같이 제조된 겹침 전단 접착제 이음부를 22℃ 물에 4시간 동안 담궈놓았다. 침수된 결합물의 겹침 전단 강도 데이타를 측정하였고, 습윤상태의 겹침 전단 강도 대 무수상태의 겹침 전단 강도의 비율이 표 7에 요약한 바와 같이 측정되었다.

[표 7]

실시예	습윤 상태 결합의 겹침전단		무수 상태 결합강도의
	강도(psi)	(MPa)	보유율%
1	0	0	0
2	372	2.56	28
3	581	4.01	43
4	356	2.46	27
5	1124	7.75	67
6	899	6.20	59
7	287	1.98	23
8	146	1.01	12

실시예 19

여러 가지 양의 비닐 메틸 에테르/말레산 무수물(50/50몰 비율) 공중합체 수용액(10중량%)을 실시예 9, 10 및 11에 첨가하고 혼합했다. 45분후, 평형점성도가 수득되었고 ASTM D1002와 유사한 시험 절차로 단풍나무 피착제를 사용하여 단일 겹침 전단 접착체 이음부를 제조했다. 단풍나무 피착체 4×0.75×0.1875(10.2×1.9×0.48cm)를 중첩 결합 면적이 0.5625in, 즉 0.75×0.75(3.63cm;1.9×1.9cm)되게 겹침 전단 배치로 결합시킨다. 중간 크기의 결합제 클립을 사용하여 건조가 완료될때까지 접착제 결합을 유지시킨다. 결합제 클립에 의해 공급되는 이음부 압력은 65psi(0.45MPa)인 것으로 추정된다. 제조된 결합물을 70℃의 대류식 오븐내에서 17시간 동안 건조시킨다. 이 건조시간 다음에, 이음부로부터 결합제 클립을 제거하고 그 결합력을 시험하기 전에 다음과 같은 3가지 조건 중 하나에 노출시킨다.

조건 1 : 50% 상대습도를 가진 25℃의 대기 온도에서 4시간 동안 방치.

조건 2 : 25℃ 물에 4시간 동안 침지시킴.

조건 3 : 끌히는 물에 4시간 동안 침지시킨 다음 25℃ 물에 45분 동안 침지시킴.

상기 노출 기간 다음에 즉시, 이음부의 겹침 전단 강도를 인장 응력하의 린스트론(Instron)1011상에서 0.01″ /min(0.254cm/min)의 크로스헤드(crosshead)속도로 측정한다. 표 8은 결합에 대한 겹침 전단 강도의 데이터를 나타낸 것이고, 이때 결합 부위에서의 파손의 양상은 사실상 질적으로 점착성인 것으로 판단된다.

[표 8]

시험 조건 : T=22℃
겹침 전단 강도 [PSI(MPa)]

비닐 메틸 에테르/말레산 무수물 첨가량 (실시예 9,10,11,15g당 10% 수용액의 g수)	조건1	조건2	조건3
0	1493(10.30)	486(3.35)	0
0.1481	1423(9.81)	599(4.13)	0
0.3050	1510(10.41)	1080(7.45)	0

실시예 20

유일한 안정화제로서 PVOH를 함유하거나 안정화제로서 PVOH 및 PVOH/PVAm의 혼합물을 함유하는 폴리(비닐 아세테이트) 단독 중합체 유탁액으로부터 주조필름을 제조하였다. 사용된 실제적인 유탁]액은 실시예 2였다. 이 두가지 샘플을 수산화 나트륨으로 pH 10으로 조정하고, 비닐 메틸 에테르/말레산 무수물 공중합체(VME/MAn) 10% 용액을 유탁액의 중합체 고형 함량에 대하여 VME/MAn의 건조중량이 0.6% w/w가 되도록 첨가한다. 그 다음 이 필름을 실온에서 건조시킨다. 건조후, 필름을 실온의 수돗물에 침지시킨다. 유일한 안정화제로서 PVOH를 함유하는 샘플은 진탕후 5분안에 붕괴되었다. PVOH/PVAm 안정화제를 함유하는 샘플은 무한정 본래 상태를 유지했다. 이 실시예는 소량의 1차 아민 작용가와 적절한 가교제를 첨가함으로써 부여되는 급격한 성질의 차이를 입증한 것이다.

실시예 21

이 실시예는 비닐/아세테이트/에틸렌 유탁액 공중합체에 대한 안정화제로서 PVOH/PNVF의 용도를 입증한 것이다.

초기 충전물	
PVOH/PNVF[a], 10% 용액	466g
탈이온수	680g
Igepal CO-887	44.4g
황산 암모늄 제일철(1% 용액)	4.8g
타르타르산	1.94g
비닐 아세테이트 단량체	1555g
에틸렌	420g
지연 공급물	
H_2O_2, 0.6% 용액	2ml
H_2O_2, 1.0% 용액	80ml
H_2O_2, 5.0% 용액	68.4ml
SFS, 8% 용액	116.5ml
에틸렌	50g

[a]91몰% PVOH ; Mw 164,000
9몰% PNVF
<1몰% PVAm(이론치)

중합 과정은 다음과 같이 실시되었다. 먼저, Igepal 계면활성제와 물을 함유하는 PVOH/PNVF 공중합체 용액의 pH는 타르타르산을 사용하여 4로 조정했다. 그 다음 황산 암모늄 제일철 용액을 첨가하고 그 예비혼합물을 1갤론의 반응기에 충전시켰다. 이 용액을 교반하고 비닐 아세테이트 충전물을 첨가했다. 이 혼합물을 30psing(2atm)의 질소로 2회, 에틸렌으로 1회 세정했다. 30분 동안 평형시킨 후, 그 시스템을 30℃에서 420g의 에틸렌으로 가압시키고 평형화시켰다. 이 반응은 0.6% 과산화 수소 용액과 환원제(8.0% SFS 용액 또는 6.5% 에리토르브산 나트륨/에리토르브산[SE/EA])를 각각 0.4ml/분과 0.6ml/분의 속도로 동시 첨가함으로써 개시된다. 온도상승으로 개시반응이 관찰되었을 때, 개시제를 1.0% 과산화 수소 용액으로 변화시키고 반응 온도를 60℃로 상승시킨다. 이 온도에서, 50g의 에틸렌을 추가로 첨가하고, 개시제 속도는 목적하는 반응 온도를 유지하도록 조절한다. 유리 단량체가 3.0% w/w 이산화수소 용액으로 변화시킨다. 이때, 유리 단량체는 0.6% 이하로 측정되었고, 그 반응액을 30℃로 냉각시킨 뒤 7.0%의 수산화 암모늄용액을 첨가함으로써 pH 4.5로 조정한다. 다음, 반응 혼합물을 탈가스기에 옮겨 과량의 에틸렌을 배출시키고 콜로이드(Colloid) 585 탈포제(0.5g)를 20g의 물중에 용해된 1.5g의 t-부틸 히드로과산화물 및 0.8g의 구연산 나트륨과 함께 첨가한다.

그 생성물은 다음과 같은 성질을 나타냈다.

고형함량%	58.2
점성도(cps)	
60RPM	3885
20RPM	5210
12RPM	7650

실시예 22

이 실시예는 비닐 아세테이트/에틸렌 유탁액 공중합체에 대한 안정화제로서 PVOH와 함께 PVOH/PNVF의 용도를 입증한 것이다.

초기 충전물

A-203 PVOH	233g
PVOH/PNVF[a], 10% 용액	233g
탈이온수	530g
Igepal CO-887	44.4g
황산 암모늄 제일철(1% 용액)	4.8g
타르타르산	3.27g
비닐 아세테이트 단량체	1555g
에틸렌	420g

지연 공급물

H_2O_2, 0.6% 용액	7ml
H_2O_2, 1.0% 용액	113ml
H_2O_2, 5.0% 용액	68.4ml
SFS, 8% 용액	116.5ml
에틸렌	50g

[a]91몰% PVOH ; Mw 164,000
9몰% PNVF
<1몰% PVAm(이론치)

그 중합 과정은 실시예 21과 동일하며 그 생성물은 다음과 같은 성질을 갖는다.

고형함량%	60.8
점성도(cps)	
60RPM	4525
20RPM	6230
12RPM	9650

실시예 23

이 실시예는 비닐 아세테이트/에틸렌 유탁액 공중합체에 대한 안정화제로서 PVOH와 함께 PVOH/PNVF의 용도를 입증한 것이다.

초기 충전물	
A-203 PVOH	233g
PVOH/PVAm[a], 10% 용액	233g
탈이온수	500g
Igepal CO-887	44.4g
황산 암모늄 제일철(1% 용액)	4.8g
타르타르산	4.19g
비닐 아세테이트 단량체	1555g
에틸렌	420g
지연 공급물	
H_2O_2, 0.6% 용액	9ml
H_2O_2, 1.0% 용액	109ml
H_2O_2, 5.0% 용액	68.4ml
SE/EA 6.5% 용액	116.5ml
에틸렌	50g

[a]91몰% PVOH ; Mw 164,000
3.5몰% PNVF
5.5몰% PVAm

그 제조 방법은 실시예 21과 22와 동일하며, 그 생성물은 다음과 같은 성질을 갖는다.

고형함량%	61.1
점성도(cps)	
60RPM	360
20RPM	369
12RPM	415

실시예 24

질소 유입구, 응축기 및 교반기가 장착된 200ml 반응 용기에 HCl로 pH 5.0으로 조정된 평균 분자량 36,000인 PVOH/PVAm(93몰%/7몰%) 5% 수용액 60g, $FeSO_4$ 0.05g, Surfynol(R), PC 계면활성제 0.67g 및 10%(w/w) H_2O_2 수용액 10g을 충전시켰다. 다음, 이 용액에 메틸 아크릴레이트 67g을 첨가하고 500rpm 교반 속도로 유화시켰다. 결과적으로 산출되는 예비 유탁액을 질소로 세정하고 외부 유조로 70℃로 가열처리했다. 목적하는 온도에 도달했을 때, 지연 공급물인 중아황산 나트륨 10%(w/w) 용액을 1.5ml/hr의 속도로 첨가하기 시작한다. 3.5시간 후, 1.0g의 과황산 암모늄을 첨가하면 발열 반응이 나타난다. 약 80℃에서 단량체 환류가 진정되었을 때, 반응은 완료된 것이며, 그 생성물을 실온으로 냉각시킨다. 결과적으로 산출되는 유탁액은 안정하며, 이 생성물로부터 제조된 필름은 투명하고 우수한 인성과 유연성을 나타냈다.

고형 필름은 1Hz의 주파수에서 실행된 동력 기계학적 실험의 손실을 탄젠트에서 최대로 측정되었을 때 23℃의 유리 전이 온도를 나타냈다.

실시예 25

실시예 24에서와 같은 반응기에 HCl로 pH 4.0으로 조정된 평균 분자량 36,000인 PVOH/PVAm(93몰%/7몰%) 10%(w/w) 수용액 41g, H_2O 50g, 중탄산 나트륨 0.05g, Triton(R), X-100 계면활성제 4.0g, 황산 제일철 0.05g 및 과황산 암모늄 0.5g을 충전시켰다. 이 용액에 메틸 아크릴레이트 92g을 첨가했다. 500rpm으로 교반하여 예비 유탁액을 형성시키고 그 혼합물을 질소로 세정했다. 그 반응은 중아황산 나트륨 5%(w/w) 수용액 1.0g을 첨가한 다음 이 용액을 5.9ml/hr의 속도로 연속 첨가함으로써 개시되었다. 급속한 온도 증가가 일어났고 그 반응은 빠르게 종결되었다. 상당량의 응집물이 형성되었으나 분리된 유체상은 인정하였고 50%(w/w)의 고형 함량을 갖고 있었다.

실시예 26

실시예 24에서와 같은 반응기에 HCl로 pH 3.1로 조정된 평균 분자량 36,000인 PVOH/PVAm(93몰%/7몰%) 10%(w/w) 수용액 20.52g, H_2O 50g, 중탄산나트륨 0.01g 및 Surfynol PC 계면활성제 0.70g을 충전시켰다.

그 다음, 메틸아크릴레이트 67g을 첨가하고 350rpm으로 교반하여 분산시켰다. 이 혼합물을 질소로 세정하고 70℃로 가열처리했다. 반응은 1%(w/w) 과황산 암모늄 수용액을 첨가함으로써 개시되었고, 이 용액을 1ml/hr의 속도로 지속적으로 첨가함으로써 반응은 계속되었다. 결과적인 생성물은 40% 고형함량이었고, 안정성도 우수했다. 이 생성물로 주조된 필름은 투명했고 우수한 유연성과 함께 질겼다.

상기 생성물로부터 주조된 고형필름은 실시예 24에 기술된 바와 같은 손실율 탄젠트 곡선에서 2개의 최대치를 나타냈다. 첫 번째 최대치는 22℃에서 였고, 아마도 폴리(메틸 아크릴레이트)에 의한 것으로 추정되며, 두번째 최대치는 93℃에서 생겼고, PVOH/PVAm의 존재에 의한 것으로 생각된다.

실시예 27

실시예 26에서 제조된 생성물 약 12g에 1몰의 수산화 암모늄 수용액 양 10방울을 첨가한 다음 비닐 메틸/말레산 무수몰 공중합체 10% 수용액(50/50몰비) 0.19g을 첨가했다. 이 생성물로부터 주조된 필름은 손실을 탄젠트 곡선에서 2개의 최대치를 23℃ 및 96℃에서 나타냈다.

실시예 28

실시예 26의 생성물 12g에 1몰의 수산화 암모늄 수용액 약 10방울을 첨가한 다음, 비닐 메틸 에테르/말레산 무수몰 공중합체(50/50몰비) 10% 수용액 0.40g을 첨가했다. 이 생성물로부터 주조된 필름은 손실율 탄젠트 곡선에서 2개의 최대치를 23℃와 113℃에서 나타냈다. 이 재료의 보다 높은 유리 전이 온도는 가교를 나타내는 무수몰 공중합체의 첨가량에 의해 영향 받는 것으로 추정된다. 특히 이 현저한 성질 변화가 초기 생성물의 미량의 변화에 근거한 것이라는 것은 주목할 만한 것이다.

실시예 29

단량체 공급로, 응축기, 교반기 및 질소 유입구가 장착된 2000ml 재킷반응기에 탈이온수 414g, 클리콜산 나트륨 1.5g, 아세트산으로 pH 3.5로 조정된 평균 분자량 36,000인 PVOH/PVAm(93몰%/7몰%) 6% 수용액 283g 및 과황산 암모늄 2% 수용액 60g을 첨가했다. 이 용액에 탈이온수 494g, Harcross-T-DET(R), 0407 계면활성제 22.3g, 메틸 아클릴레이트 510g, 에틸 아크릴레이트 297.5g 및 메타크릴산 42.5g으로 구성된 예비 유탁액을 75℃에서 9.2g/분의 속도로 2.5시간동안 첨가했다.

이로써 산출되는 유탁액은 31% 고형 함량을 함유하는 것으로 측정되었고 상기 생성물로부터 주조된 필름은 DSC에 의해 8℃의 유리 전이 온도를 나타냈다.

실시예 30

실시예 29의 절차와 유사한 방법을 사용했고, 단 초기 충전물에 첨가되는 2% 과황산염 수용액 60g대신, 이 용액 25g을 초기 충전물에 첨가하고 나머지 35g은 0.23g/분의 속도로 2.5시간 동안 첨가했다. 그 생성물은 35%의 고형 함량을 갖는 것으로 측정되었고 DSC에 의해 9℃의 유리 전이 온도를 나타냈다.

실시예 31

이 실시예는 비닐 아세테이트/에틸렌 공중합체 유탁액에 대한 안정화제로서 PVOH/PVAm의 용도를 입증한 것이다.

초기 충전물	
PVOH/PVAm[a], 10% 용액	466g
탈이온수	500g
Igepal CO-887	44.4g
황산 암모늄 제일철(1% 용액)	4.8g
타르타르산	5.9g
비닐 아세테이트 단량체	1555g
에틸렌	400g
지연 공급물	
H_2O_2, 0.6% 용액	7ml
H_2O_2, 1.0% 용액	110ml
H_2O_2, 5.0% 용액	68ml
SE/EA 6.5% 용액	116.8ml
에틸렌	50g

[a]91몰% PVOH ; Mw 164,000
3.5몰% PNVF
5.5몰% PVAm

중합 방법은 실시예 21-23과 동일하며, 그 생성물은 다음과 같은 성질을 갖는다. 성질을 측정하기 전에

14.5% 수산화 암모늄 용액 1.7g으로 pH6.5로 조정했다.

고형함량%	60.6
점성도(cps)	
60RPM	5350
20RPM	7360
12RPM	10,450
#4 스핀들	

본 발명은 안정화 보호콜로이드로서 PVOH/PVAm의 존재하에 제조된 수성중합체 유탁액을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

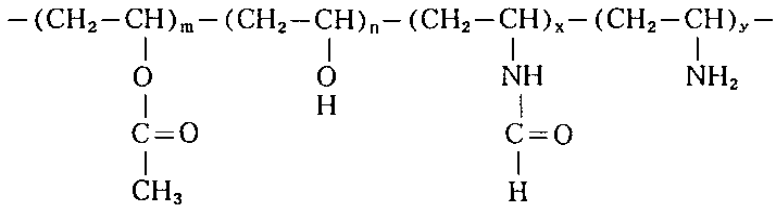
안정화 조성물의 존재하에서 하나 이상의 단량체를 자유 라디칼 수성 유화중합하여 수성 중합체 유탁액을 제조하는 방법에 있어서, 폴리[(비닐알콜)-코-(비닐 아민)]공중합체로 이루어진 안정화 조성물을 사용하는 것을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 안정화 조성물은 또한 유화제, 보호 콜로이드, 또는 그 둘다를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 하기 일반식으로 나타내짐을 특징으로 하는 방법.



상기 식중에서, m=0-15몰%, x=0-30몰% 및 y=0.1-50몰%이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 10,000 내지 200,000 범위의 Mw 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 30,000 내지 50,000 범위의 Mw 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 총 단량체를 기준으로 할 때 0.5 내지 20wt5로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 98-몰% 가수분해된 것임을 특징으로 하는 방법.

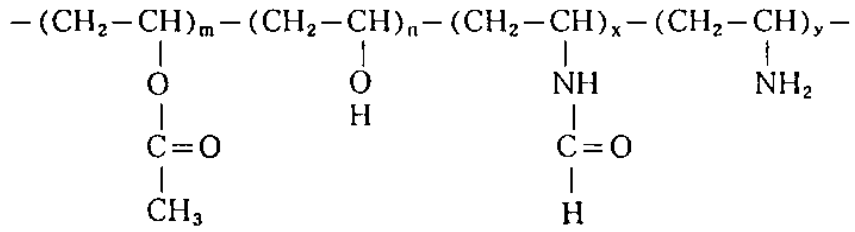
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중합체는 비닐 아세테이트 단독 중합체 또는 공중합체, 비닐 아세테이트/에틸렌 공중합체, (메트)아클리 에스테르 단독중합체, (메M)아크릴 단량체 공중합체, 비닐/아크릴 공중합체, 스티렌 중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체, 비닐/아크릴/스티렌 공중합체, 에틸렌/염화 비닐공중합체, 또는 비닐 아세테이트/에틸렌/염화비닐 공중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

안정화 조성물의 존재하에서 하나 이상의 단량체를 유리 라디칼 수성 유화중합하여 수성 중합체 유탁액을 제조하는 방법에 있어서, 총 단량체 양을 기준으로 할때 0.5-20wt%의 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)] 공중합체 및 임의적으로 유화제 및/또는 보호클로이드를 함유하는 안정화 조성물을 사용하는 것을 포함하며, 여기에서 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 하기 알반식을 가지며 Mw는 10,000 내지 200,000

범위임을 특징으로 하는 제조 방법.



상기 식중에서, m=0-15몰%, n=50-99몰%, x=0-30몰% 및 y=0.1-50몰%이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 중합체는 비닐 아세테이트 단독 중합체 또는 공중합체, 비닐 아세테이트/에틸렌 공중합체, (메트)아크릴 에스테르 단독중합체, (메트)아크릴 단량체 공중합체, 비닐/아크릴 공중합체, 스티렌 중합체, 스티렌/부타디엔 공중합체, 비닐/아크릴/스티렌 공중합체, 에틸렌/염화 비닐공중합체, 또는 비닐 아세테이트/에틸렌/염화비닐 공중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, m=0-2몰%, n=70-95몰%, x=0.5-10몰% 및 y=1-25몰% 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 폴리이[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 총단량체 양을 기준으로 할 때 2-8wt%로 존재함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]은 98+ 몰% 가수분해된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, m=0-2몰%, n=85-95몰%, x=0.5-4몰% 및 y=5-12몰% 임을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

폴리[(비닐 알콜)-코-(비닐 아민)]을 함유하는 중합체 유탁액으로 이루어진 수성 중합체 유탁액.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 유화 중합체는 가교 화합물을 가교됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제8항에 있어서, 상기 유화 중합체는 가교 화합물을 가교됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제9항에 있어서, 상기 유화 중합체는 가교 화합물을 가교됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제10항에 있어서, 상기 유화 중합체는 가교 화합물을 가교됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 상기 유화 중합체는 가교 화합물을 가교됨을 특징으로 하는 방법