



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월05일
(11) 등록번호 10-2776192
(24) 등록일자 2025년02월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - C08F 290/14 (2006.01) C08G 18/62 (2006.01)
 - C08G 18/79 (2006.01) C08G 77/00 (2006.01)
 - C08G 77/18 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
 - C08G 77/38 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)
 - C09D 151/08 (2006.01) C09D 155/00 (2006.01)
 - C09D 175/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 - C08F 290/148 (2013.01)
 - C08G 18/6229 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7024933
- (22) 출원일자(국제) 2019년12월18일
 - 심사청구일자 2022년07월18일
- (85) 번역문제출일자 2022년07월18일
- (65) 공개번호 10-2022-0117912
- (43) 공개일자 2022년08월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2019/067016
- (87) 국제공개번호 WO 2021/126174
 - 국제공개일자 2021년06월24일
- (56) 선행기술조사문헌
 - KR1020180074747 A
- (73) 특허권자
 - 와커 헤미 아게
 - 독일, 뮌헨 81671, 기셀라-스테인-스트라세 1
- (72) 발명자
 - 미트라 아미타바
 - 미국 48176 미시간주 셀라인 미들우드 드라이브 1486
 - 버크 사라
 - 미국 48160 미시간주 밀란 아이디얼 스트리트 306 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 - 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머 분산액**

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 에틸렌성 불포화 유기 모노머 (A)의 수성 매질 중에서, 에틸렌성 불포화 라디칼 중합 가능한 기로 작용화되고 하기 일반식 (I)의 실록산 단위로 이루어지는 적어도 하나의 실리콘 폴리머 (B)의 존재 하에, 그리고 (A)의 총 중량을 기준으로 6 내지 50 중량%의 양인, 에틸렌성 불포화 라디칼, 및 자유 라디칼 중합되지 않지만 가교 가능한 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 화합물 (C)의 존재 하에 라디칼 개시된 미니에멀전 중합에 의해 수득 가능한, 에틸렌성 불포화 모노머와 에틸렌성 작용화된 실리콘 폴리머의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액에 관한 것이다:



식 중에서,

R¹은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 라디칼 R* 또는 E이고,

R*는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 지방족 다중 C-C 결합이 없고 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 치환될 수 있는 탄화수소 라디칼이고,

E는 화학식 (CR⁵)_m-X의 에틸렌성 불포화 라디칼이고,

m은 1 내지 10의 정수이고,

R²는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고,

R⁵는 수소 원자, C₁-C₁₂ 알킬 라디칼 또는 C₆-C₁₈ 아릴 라디칼이고,

(뒷면에 계속)

X는 에틸렌성 불포화 유기 기이며,

R¹은 모든 실록산 단위 (I)의 적어도 1 몰% 및 최대 50 몰%의 에틸렌성 불포화 라디칼 E이고,

p는 0, 1, 2 또는 3이고,

z는 0, 1, 2 또는 3이고,

p + z의 합계는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고,

단, 실리콘 폴리머 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%에 대해, p + z의 합계는 1 또는 0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0이다.

(52) CPC특허분류

C08G 18/792 (2013.01)

C08G 77/18 (2013.01)

C08G 77/20 (2013.01)

C08G 77/38 (2013.01)

C08G 77/80 (2013.01)

C08K 5/09 (2013.01)

C09D 151/085 (2013.01)

C09D 155/005 (2013.01)

C09D 175/04 (2013.01)

(72) 발명자

칼리멘트 다니엘

미국 48176 미시간주 셀라인 웹브로크 드라이브
737

황 다니엘

미국 43235 오하이오주 콜럼버스 가든스톤 드라이브
1712

샌드마이어 프랑크

독일 84508 부르크키르헨 포르슈트슈트라쎄 1씨

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 유기 모노머, 또는 비닐 에스테르, (메트)아크릴산 에스테르, 비닐방향족, 올레핀, 1,3-디엔, 비닐 에테르 및 비닐 할라이드로 이루어진 군으로부터의 모노머

의 수성 매질 중에서

(B) 에틸렌성 불포화 라디칼 중합 가능한 기로 작용화되고 하기 일반식 (I)의 실록산 단위로 이루어지는 적어도 하나의 실리콘 폴리머, 또는 실리콘 수치

의 존재 하에, 그리고

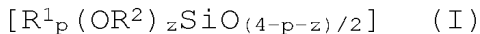
(C) (A)의 총 중량을 기준으로 6 내지 50 중량%의 양, 10 내지 40 중량%의 양, 또는 10 내지 20 중량%의 양인, 에틸렌성 불포화 라디칼, 및 자유 라디칼 중합되지 않지만 가교 가능한 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 화합물

의 존재 하에 라디칼 개시된 미니에멀전 중합에 의해 수득 가능한, 에틸렌성 불포화 모노머와 에틸렌성 작용화된 실리콘 폴리머의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액으로서, 미니에멀전 중합은

제1 단계에서는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 모노머 (A) 중의 적어도 하나의 실리콘 폴리머 (B)의 용액을 제조하여 모노머 중의 실리콘 용액을 생성하고,

제2 단계에서는, 생성된 모노머 중의 실리콘 용액을 수 중에서 유화제, 선택적으로 소수성 공유화제, 및 선택적으로 조기 라디칼 에멀전 중합을 방지하는 중합 억제제를 사용하여, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하, 또는 200 nm 이하의 입도 D(50)를 갖는 미니에멀전을 생성하는 방식으로 유화시키고, 단, 화합물 (C)는 제1 단계에서 모노머 중의 실리콘 용액의 제조 동안 또는 제2 단계에서 유화 동안 첨가되어 미니에멀전을 형성하고,

제3 단계에서는, 생성된 미니에멀전을 라디칼 에멀전 중합으로 처리함으로써 수행하고, 여기서 미니에멀전 중합은 수용성 또는 유용성, 또는 수용성과 유용성 혼합의 중합 개시제를 사용하여 수행하는 것인, 수성 분산액:



식 중에서,

R¹은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 라디칼 R* 또는 E이고,

R*는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 지방족 다중 C-C 결합이 없고 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 치환될 수 있는 탄화수소 라디칼이고,

E는 화학식 $-(CR^5)_m-X$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼이고,

m은 1 내지 10의 정수, 또는 3이고,

R⁵는 수소 원자, C₁-C₁₂ 알킬 라디칼 또는 C₆-C₁₈ 아릴 라디칼이고,

X는 에틸렌성 불포화 유기 기이며,

R¹은 모든 실록산 단위 (I)의 적어도 1 몰% 및 최대 50 몰%의 에틸렌성 불포화 라디칼 E이고,

R²는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고,

p는 0, 1, 2 또는 3이고,

z는 0, 1, 2 또는 3이고,

p + z의 합계는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고,

단, 실리콘 폴리머 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%에 대해, p + z의 합계는 1 또는 0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0이다.

청구항 2

제1항에 있어서, E는 화학식 $-(CH_2)_3-X$ 의 라디칼이고, 여기서 X는 에틸렌성 불포화 유기 기인 것을 특징으로 하는, 수성 분산액.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, X는 아크릴 또는 메타크릴 라디칼인 것을 특징으로 하는, 수성 분산액.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 실리콘 폴리머 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%, 적어도 30 몰%, 또는 적어도 40 몰%에 대해, p+z의 합계는 1 또는 0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0인 것을 특징으로 하는, 수성 분산액.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 라디칼 R*은 6 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄소-농후 탄화수소 라디칼, 이소옥틸 라디칼, 페닐 라디칼, 1 개 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 탄소-부족 라디칼, 및 메틸 라디칼의 군으로부터 선택된 적어도 2 개의 상이한 라디칼인 것을 특징으로 하는, 수성 분산액.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 화합물 (C)는

- 에틸렌성 불포화 알코올, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 글리세롤 1-알릴 에테르;
- 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 디카르복실산 및 이의 염, 크로톤산, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산 및 말레산;
- 에틸렌성 불포화 설폰산 및 이의 염, 비닐설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산;
- 에틸렌성 불포화 1차, 2차 또는 3차 아민, 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-tert-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 알릴 N-(2-아미노에틸)카르바메이트 하이드로클로라이드, 알릴 N-(6-아미노헥실)카르바메이트 하이드로클로라이드, 알릴 N-(3-아미노프로필) 하이드로클로라이드, 알릴아민, 비닐피리딘;
- 에틸렌성 불포화 아마이드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 3-트리메틸암모늄프로필메타크릴아미드 클로라이드;
- 에틸렌성 불포화 포스폰산 및 이의 염, 비닐포스폰산;
- 에틸렌성 불포화 에폭사이드, 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA);
- 에틸렌성 불포화 이소시아네이트, 1-(이소시아네이트-1-메틸)-3-(메틸에틸)벤젠;
- 에틸렌성 불포화 무수물, 말레산 무수물;
- 반응성 카르보닐 기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머, 예를 들어, 아크롤레인, 메타크롤레인, 디아세톤 아크릴아미드, 디아세톤 메타크릴아미드, 2-부타논 메타크릴레이트, 포르밀 스티롤, 디아세톤 아크릴레이트, 디아세톤 메타크릴레이트, 아세토니트릴 아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 아크릴레이트, 비닐아세토 아세테이트; 및
- 반응성 기를 갖는 에틸렌성 불포화 오가노실란, 메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란

으로 이루어진 군으로부터 선택된 모노머인 것을 특징으로 하는, 수성 분산액.

청구항 7

(A) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 유기 모노머, 또는 비닐 에스테르, (메트)아크릴산 에스테르, 비닐방향족, 올레핀, 1,3-디엔, 비닐 에테르 및 비닐 할라이드로 이루어진 군으로부터의 모노머

의 수성 매질 중에서

(B) 에틸렌성 불포화 라디칼 중합 가능한 기로 작용화되고 하기 일반식 (I)의 실록산 단위로 이루어지는 적어도 하나의 실리콘 폴리머, 또는 실리콘 수지

의 존재 하에, 그리고

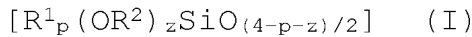
(C) (A)의 총 중량을 기준으로 6 내지 50 중량%의 양, 10 내지 40 중량%의 양, 또는 10 내지 20 중량%의 양인, 에틸렌성 불포화 라디칼, 및 자유 라디칼 중합되지 않지만 가교 가능한 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 화합물

의 존재 하에 라디칼 개시된 미니에멀전 중합에 의한, 에틸렌성 불포화 모노머와 에틸렌성 작용화된 실리콘 폴리머의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액의 제조 방법으로서, 미니에멀전 중합은

제1 단계에서는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 모노머 (A) 중의 적어도 하나의 실리콘 폴리머 (B)의 용액을 제조하여 모노머 중의 실리콘 용액을 생성하고,

제2 단계에서는, 생성된 모노머 중의 실리콘 용액을 수 중에서 유화제, 선택적으로 소수성 공유화제, 및 선택적으로 조기 라디칼 에멀전 중합을 방지하는 중합 억제제를 사용하여, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하, 또는 200 nm 이하의 입도 D(50)를 갖는 미니에멀전을 생성하는 방식으로 유화시키고, 단, 화합물 (C)는 제1 단계에서 모노머 중의 실리콘 용액의 제조 동안 또는 제2 단계에서 유화 동안 첨가되어 미니에멀전을 형성하고,

제3 단계에서는, 생성된 미니에멀전을 라디칼 에멀전 중합으로 처리함으로써 수행하고, 여기서 미니에멀전 중합은 수용성 또는 유용성, 또는 수용성과 유용성 혼합의 중합 개시제를 사용하여 수행하는 것인 제조 방법:



식 중에서,

R¹은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 라디칼 R* 또는 E이고,

R*는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 지방족 다중 C-C 결합이 없고 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 치환될 수 있는 탄화수소 라디칼이고,

E는 화학식 $-(CR^5)_m-X$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼이고,

m은 1 내지 10의 정수, 또는 3이고,

R²는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼이고,

R⁵는 수소 원자, C₁-C₁₂ 알킬 라디칼 또는 C₆-C₁₈ 아릴 라디칼이고,

X는 에틸렌성 불포화 유기 기이며,

R¹은 모든 실록산 단위 (I)의 적어도 1 몰% 및 최대 50 몰%의 에틸렌성 불포화 라디칼 E이고,

p는 0, 1, 2 또는 3이고,

z는 0, 1, 2 또는 3이고,

p + z의 합계는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고,

단, 실리콘 수지 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%에 대해, p + z의 합계는 1 또는

0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0이다.

청구항 8

제7항에 있어서, E는 화학식 $-(CH_2)_3-X$ 의 라디칼이고, 여기서 X는 에틸렌성 불포화 유기 기인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, X는 아크릴 또는 메타크릴 라디칼인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서, 실리콘 폴리머 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%, 적어도 30 몰%, 또는 적어도 40 몰%에 대해, p+z의 합계는 1 또는 0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 라디칼 R*은 6 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄소-농후 탄화수소 라디칼, 이소옥틸 라디칼, 페닐 라디칼, 1 개 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 탄소-부족 라디칼, 및 메틸 라디칼의 군으로부터 선택된 적어도 2 개의 상이한 라디칼인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 화합물 (C)는

- 에틸렌성 불포화 알코올, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 글리세롤 1-알릴 에테르;
- 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 디카르복실산 및 이의 염, 크로톤산, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산 및 말레산;
- 에틸렌성 불포화 설폰산 및 이의 염, 비닐설폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산;
- 에틸렌성 불포화 1차, 2차 또는 3차 아민, 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-tert-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 알릴 N-(2-아미노에틸)카르바메이트 하이드로클로라이드, 알릴 N-(6-아미노헥실)카르바메이트 하이드로클로라이드, 알릴 N-(3-아미노프로필) 하이드로클로라이드, 알릴아민 및 비닐피리딘;
- 에틸렌성 불포화 아미드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 3-트리메틸암모늄프로필메타크릴아미드 클로라이드;
- 에틸렌성 불포화 포스폰산 및 이의 염, 비닐포스폰산;
- 에틸렌성 불포화 에폭사이드, 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA);
- 에틸렌성 불포화 이소시아네이트, 1-(이소시아네이트-1-메틸)-3-(메틸에틸)벤젠;
- 에틸렌성 불포화 무수물, 말레산 무수물;
- 반응성 카르보닐 기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머, 예를 들어, 아크롤레인, 메타크롤레인, 디아세톤 아크릴아미드, 디아세톤 메타크릴아미드, 2-부타논 메타크릴레이트, 포르밀 스티롤, 디아세톤 아크릴레이트, 디아세톤 메타크릴레이트, 아세토니트릴 아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 아크릴레이트, 비닐아세토 아세테이트; 및
- 반응성 기를 갖는 에틸렌성 불포화 오가노실란, 메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란

으로 이루어진 군으로부터 선택된 모노머인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 13

(1) 가교 가능한 작용기를 갖는 제1항 또는 제2항에 기재된 바와 같은 또는 제7항 또는 제8항에 기재된 바와 같이 제조된 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액, 및

(2) 가교제

를 포함하는, 가교 가능한 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

(1) 이소시아네이트 기와 반응함으로써 가교 가능한 작용기, 또는 하이드록시알킬 기를 갖는 상기 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액, 및

(2) 가교제로서 2 개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 유기 화합물

을 포함하는, 가교 가능한 조성물.

청구항 15

제13항에 기재된 바와 같은 가교 가능한 조성물을 기재 상에 적용한 후 이들을 가교시킴으로써 기재 상에 필름을 형성시키는 방법.

청구항 16

자체적으로 반응을 통해 가교 가능한 작용기를 갖는 제1항 또는 제2항에 기재된 바와 같은 또는 제7항 또는 제8항에 기재된 바와 같이 제조된 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액을 적용한 후 이들을 가교시킴으로써 기재 상에 필름을 형성시키는 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 기재된 바와 같은 또는 제7항 또는 제8항에 기재된 바와 같이 제조된 수성 분산액을 포함하는, 코팅 배합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수성 분산액 형태의, 에틸렌성 불포화 모노머와 에틸렌성 작용화된 실리콘 폴리머의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머에 관한 것이며, 그리고 이의 제조 및 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 폴리머, 예컨대, 실리콘 수지는 유기 폴리머의 화학적 변형에 사용되거나, 또는 코팅을 위한 바인더로서 사용된다. 코팅 조성물로서 사용하는 경우, EP 943 634 A1에는 실란올 기를 함유하는 실리콘 수지의 존재 하에 에틸렌성 불포화 모노머를 공중합시킴으로써 제조되는 수성 라텍스가 기재되어 있다. 이러한 경우, 상호침투 네트워크(interpenetrating network; IPN)가 폴리머 사슬과 폴리실록산 사슬 사이에 형성된다.

[0003] 예를 들어, 실리콘 수지 석조 페인트 영역에 사용하기 위한, 그러한 방법에 의해 수득 가능한 실리콘 수지 에멀전 폴리머, 및 그 밖에 실리콘 수지 에멀전과 유기 폴리머 분산액의 잘 알려진 물리적 혼합물은, 실리콘 수지 및 유기 폴리머가 거의 전적으로 물리적 블렌드의 형태로만 존재한다는 사실에 유의해야 한다. 실리콘 성분과 유기 성분 사이에서 임의의 화학 결합의 형성은 우연한 것이고, Si-O-C 결합을 수반하는데, 이 결합은 가수분해되기 쉽다. 이러한 경우, Si-O-C 결합은 항상 실란올 기들 서로간의 축합을 통한 Si-O-Si 브릿지의 형성과 경쟁한다.

[0004] 유기 폴리머에 대한 실리콘 빌딩 블록의 보다 확고한 부착은 이중 결합-작용화된 실리콘과 유기 모노머의 공중합을 통한 C-C 결합의 형성을 통해 일어난다. 선형 에틸렌성 불포화 폴리올리노실록산을 사용하는 이러한 유형의 접근법은 다양한 명세서에 기재되어 있다. 예를 들어, EP 1 308 468 A1에는 에멀전에서 2 개 이하의 중합 가능한 기를 갖는 선형 실리콘을 유기 모노머와 공중합시킴으로써 수득되는 소수성으로 변형된 코폴리머가 교시되어 있다. 유사한 접근법이 EP 352 339 A1에 기재되어 있는데, 여기에서는 비닐-중결화된 선형 폴리디메틸실록산

이 (메트)아크릴레이트 모노머와 공중합된다.

[0005] EP 771 826 A2에는 (메트)아크릴 에스테르와 비닐방향족의 에멀전 중합이 기재되어 있는데, 여기에서는 아크릴 기 또는 비닐 기를 함유하는 이작용성 실리콘이 가교를 위해 첨가된다. US 5,618,879 A도 마찬가지로 이러한 접근법을 따르고 있으며, 반응성 수성 코폴리머 분산액을 기재하고 있는데, 하지만 그 분산액은 그래프트 코폴리머에 한정되고, 에틸렌성 불포화 모노머와, 적어도 하나의 작용기가 에틸렌성 불포화된 것인 2 개의 상이한 작용기를 갖는 오가노폴리실록산으로부터 형성된다. 상기 그래프트 코폴리머는 작용성 오가노폴리실록산의 존재 하에 에틸렌성 불포화 모노머의 라디칼 에멀전 중합 또는 마이크로현탁 중합에 의해 수득된다. US 5,618,879 A에서는 원칙적으로 선형 폴리오가노실록산과 실리콘 수지 둘 다를 허용하긴 하지만, 폴리오가노실록산 반응물 내의 고도로 가교된 Q 세그먼트의 비율은 US 5,618,879 A에서 30% 미만으로 제한되어 있다.

[0006] 그러나, 유기 모노머의 라디칼 중합 동안 단순히 실리콘 수지가 존재한다는 것만으로는 형성되는 유기 폴리머와 실리콘 사이에서 화학 결합이 또한 실제적으로 형성된다는 것을 의미하는 것은 아니다. 이를 이해하기 위해서, 수성 환경에서 라디칼 중합의 공지된 메커니즘을 더 면밀히 살펴볼 필요가 있다. 실리콘 폴리머와 유기 폴리머 사이의 공지된 비작용성의 측면에서 보면, 실리콘 상 및 유기 폴리머 상으로 이루어진 2 상 생성물이 형성되고, 이들 2개의 상 사이에 화학 결합이 존재하지 않는 것으로 명백히 추정된다. 특히, 라디칼 에멀전 중합의 표준적인 방법에서, 유기 모노머의 중합 반응이 수상에서 시작하고, 이의 결과로 추가-성장성 미셀의 형성이 일어나며, 이 미셀에는 추가 모노머가 수상을 통해 공급되고, 규칙적인 라디칼 에멀전 중합의 경로에 의한, 물에 출입할 수 없는 소수성 실리콘 올리고머 또는 실리콘 폴리머 사이의 공중합은, 실제적인 공중합을 강제하는 특수한 조치가 취해지지 않는 한, 상당히 발생하지 않는 것이라는 점을 유념해야 한다. 그러나, 상기 언급된 명세서들에는 그러한 조치가 채택되어 있지 않다. 라디칼 에멀전 중합이 표준적인 방법에서, 에멀전 제조 동안 주로 형성된 에멀전 액적은 달리 최종적으로 실리콘만이 남을 때까지 유기 모노머 중에서 고갈되며, 그 실리콘은 자체적으로만 중합 가능하고, 이에 따라 개별 상을 형성한다. 이러한 유형의 분산액이 물의 증발에 의해 건조되는 경우, 그 결과로 실리콘 상과 유기 폴리머 상이 존재하는데, 이들 상은 서로 연결되지 않는다. 상 분리가 중합 과정 동안 일어나기 때문에, 이러한 경로에 의해 수득된 생성물을 위한 상호침투 네트워크의 선결조건은 쓸모 없게 된다.

[0007] 실리콘과 유기 모노머 성분 사이의 공중합을 촉진하거나 유발하는 적합한 조치들은, 수상을 통한 반응물의 이송을 포함하는 독점적이거나 또는 주도적인 중합을 어떠한 경우에도 배제하지 않아야 한다. 바꾸어 말하면, 중합은, 유용성 개시제에 의한 현탁 중합의 경우에서와 같이, 반응물 또는 모노머의 액적에서 일어나야 한다. 현탁 중합은 특히 비닐 클로라이드 폴리머의 제조에서 일반적이다. 현탁 중합은 에멀전 중합보다 유의하게 더 큰 입자(현탁 중합 $\geq 50 \mu\text{m}$, 에멀전 중합 $< 1 \mu\text{m}$), 및 유의하게 더 큰 입도 분포를 유도한다. 더욱이, 현탁 중합의 경우, 에멀전 중합의 경우보다 더 작은 분자 질량이 달성된다. 그 결과, 현탁 중합의 생성물은 에멀전 중합의 생성물의 경우와는 상이한 적용 분야의 전유물이다.

[0008] 공정의 관점에서 수중 벌크 중합으로서 간주될 수 있는 현탁 중합에서 비교적 작은 입도를 수득하기 위해서, 현탁 폴리머인 것으로 예상되는 광범위한 입도 분포와 함께 입도 $\geq 1 \mu\text{m}$ 를 허용하고 이에 따라 에멀전 중합의 상한 범위로 이미 이동하는, 마이크로현탁 중합의 가능성이 존재한다. 이어서, 좁은 분포를 갖는 더 작은 입도가 단지 에멀전 중합에 의해서만 가능하다.

[0009] US 7,674,868 B2 및 US 2018/0305576 A1에는 라디칼 중합에 의해 제조된, 실리콘 수지를 포함하는 실리콘 및 입자와 유기 폴리머의 소입자 코폴리머 분산액이 교시되어 있다. 이러한 경우, 실리콘 수지와 유기 폴리머 성분 사이의 공중합은 미니에멀전 중합에서 달성된다. 100 nm 미만의 영역에 있는 입도가 얻어진다. 유기 모노머는 올레핀성 불포화 실리콘 수지의 존재 하에 중합된다. 수용성 개시제와 유용성 개시제의 조합은 중합이 모노머 액적 및 수상 둘 다에서 일어나는 것을 보장한다.

[0010] 또한, 미니에멀전 중합은 위험한 유기 용매의 취급이 환경적 및 안전성 위험을 부과할 뿐만 아니라 다수 적용에서, 예를 들어, 수계 코팅에서 유기 용매를 제거해야 하는 필요성에 기인한 불편함 및 비용을 부과하는 용액 중합에 비해 이점을 제공한다.

발명의 내용

[0011] 본 발명의 목적은 안정한, 특히 저장 안정한 미분된 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머를 이의 수성 분산액 형태로 제공함으로써 선행 기술을 개선하는 것이며, 여기에서 실리콘 폴리머는 유기 폴리머 성분에 결합되어 있고, 해당 결합은 가수분해에 안정한 Si-C 결합이며, 코폴리머는 자체적으로 또는 추가 가교제의 존재 하에

후가교(postcrosslinking)에 의해 기재 상에 필름을 형성할 수 있는 가교 가능한 반응성 기를 추가로 함유한다. 이러한 목적은 본 발명에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] **바람직한 구현예의 상세한 설명**

[0013] 본 발명의 주제는

[0014] (A) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 유기 모노머, 바람직하게는 비닐 에스테르, (메트)아크릴산 에스테르, 비닐방향족, 올레핀, 1,3-디엔, 비닐 에테르 및 비닐 할라이드, 더욱 바람직하게는 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르를 포함하는 군으로부터의 모노머,

[0015] 의 수성 매질 중에서

[0016] (B) 에틸렌성 불포화 라디칼 중합 가능한 기에 의해 작용화되고, 하기 일반식 (I)의 실록산 단위로 이루어지는 적어도 하나의 실리콘 폴리머, 바람직하게는 실리콘 수치

[0017] 의 존재 하에, 그리고

[0018] (C) (A)의 총 중량을 기준으로 6 내지 50 중량%의 양, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 양, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 양인, 에틸렌성 불포화 라디칼, 및 자유 라디칼 중합되지 않지만 가교 가능한 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 화합물

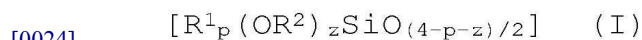
[0019] 의 존재 하에 라디칼 개시된 미니에멀전 중합에 의해 수득 가능한, 에틸렌성 불포화 모노머와 에틸렌성 작용화된 실리콘 폴리머의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액으로서, 미니에멀전 중합은

[0020] 제1 단계에서는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 모노머 (A) 중의 적어도 하나의 실리콘 폴리머 (B)의 용액을 제조하여 모노머 중의 실리콘(silicone-in-monomer) 용액을 생성하고,

[0021] 제2 단계에서는, 그 생성된 모노머 중의 실리콘 용액을 수 중에서 유화제, 선택적으로 소수성 공유화제, 및 선택적으로 조기 라디칼 에멀전 중합을 방지하는 중합 억제제를 사용하여, 350 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 더욱 바람직하게는 250 nm 이하, 매우 바람직하게는 200 nm 이하의 입도 D(50)를 갖는 미니에멀전을 생성하는 방식으로 유화시키고,

[0022] 단, 화합물 (C)는 제1 단계에서 모노머 중의 실리콘 용액의 제조 동안 또는 제2 단계에서 유화 동안 첨가되어 미니에멀전을 형성하고,

[0023] 제3 단계에서는, 그 생성된 미니에멀전을 라디칼 에멀전 중합으로 처리함으로써 수행하고, 여기서 미니에멀전 중합은 수용성 또는 유용성 중합 개시제, 또는 수용성 및 유용성 중합 개시제의 혼합물을 사용하여 수행하는 것인 수성 분산액이다:



[0025] 식 중에서,

[0026] R^1 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 라디칼 R^* 또는 E이고,

[0027] R^* 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 지방족 다중 C-C 결합이 없고 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 치환될 수 있는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 사이클로알킬 또는 C_6-C_{18} 아릴 라디칼이고,

[0028] E는 화학식 $-(CR^5)_m-X$, 바람직하게는 $-(CH_2)_3-X$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼이고,

[0029] m은 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 3이고,

[0030] R^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{18} 사이클로알킬 라디칼이고,

- [0031] R^5 는 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬 라디칼 또는 C_6-C_{18} 아릴 라디칼, 바람직하게는 수소 원자이고,
- [0032] X는 에틸렌성 불포화 유기 기이며,
- [0033] R^1 은 모든 실록산 단위 (I)의 적어도 1 몰% 및 최대 50 몰%의 에틸렌성 불포화 라디칼 E이고,
- [0034] p는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0035] z는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0036] p + z의 합계는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고,
- [0037] 단, 실리콘 폴리머 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%에 대해, p + z의 합계는 1 또는 0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0이다.
- [0038] 본 발명의 추가 주제는
- [0039] (A) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 유기 모노머, 바람직하게는 비닐 에스테르, (메트)아크릴산 에스테르, 비닐방향족, 올레핀, 1,3-디엔, 비닐 에테르 및 비닐 할라이드, 더욱 바람직하게는 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르를 포함하는 군으로부터의 모노머,
- [0040] 의 수성 매질 중에서
- [0041] (B) 에틸렌성 불포화 라디칼 중합 가능한 기에 의해 작용화되고 하기 일반식 (I)의 실록산 단위로 이루어지는 적어도 하나의 실리콘 폴리머, 바람직하게는 실리콘 수지
- [0042] 의 존재 하에, 그리고
- [0043] (C) (A)의 총 중량을 기준으로 6 내지 50 중량%의 양, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 양, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 양인, 에틸렌성 불포화 라디칼, 및 자유 라디칼 중합되지 않지만 가교 가능한 적어도 하나의 추가 작용기를 갖는 적어도 하나의 화합물
- [0044] 의 존재 하에 라디칼 개시된 미니에멀전 중합에 의한, 에틸렌성 불포화 모노머와 에틸렌성 작용화된 실리콘 폴리머의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액의 제조 방법으로서, 미니에멀전 중합은
- [0045] 제1 단계에서는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 모노머 (A) 중의 적어도 하나의 실리콘 폴리머 (B)의 용액을 제조하여 모노머 중의 실리콘 용액을 생성하고,
- [0046] 제2 단계에서는, 그 생성된 모노머 중의 실리콘 용액을 수 중에서 유화제, 선택적으로 소수성 공유화제, 및 선택적으로 조기 라디칼 에멀전 중합을 방지하는 중합 억제제를 사용하여, 350 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 더욱 바람직하게는 250 nm 이하, 매우 바람직하게는 200 nm 이하의 입도 D(50)를 갖는 미니에멀전을 생성하는 방식으로 유화시키고,
- [0047] 단, 화합물 (C)는 제1 단계에서 모노머 중의 실리콘 용액의 제조 동안 또는 제2 단계에서 유화 동안 첨가되어 미니에멀전을 형성하고,
- [0048] 제3 단계에서는, 그 생성된 미니에멀전을 라디칼 에멀전 중합으로 처리함으로써 수행하고, 여기서 미니에멀전 중합은 수용성 또는 유용성 중합 억제제, 또는 수용성 및 유용성 중합 개시제의 혼합물을 사용하여 수행하는 것인 제조 방법이다:
- [0049] $[R^1_p(OR^2)_zSiO_{(4-p-z)/2}] \quad (I)$
- [0050] 식 중에서,
- [0051] R^1 은 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 라디칼 R^* 또는 E이고,
- [0052] R^* 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 지방족 다중 C-C 결합이 없고 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖고 선택적으로 치환될 수 있는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_{18} 알킬, C_6-C_{18} 사이클로알킬 또는 C_6-C_{18} 아릴 라디칼이고,

- [0053] E는 화학식 $-(CR^5)_m-X$, 바람직하게는 $-(CH_2)_3-X$ 의 에틸렌성 불포화 라디칼이고,
- [0054] m은 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 3이고,
- [0055] R^2 는 각각의 경우 동일하거나 상이하고, 수소 원자이거나, 또는 1 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 라디칼, 바람직하게는 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{18} 사이클로알킬 라디칼이고,
- [0056] R^5 는 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬 라디칼 또는 C_6-C_{18} 아릴 라디칼, 바람직하게는 수소 원자이고,
- [0057] X는 에틸렌성 불포화 유기 기이며,
- [0058] R^1 은 모든 실록산 단위 (I)의 적어도 1 몰% 및 최대 50 몰%의 에틸렌성 불포화 라디칼 E이고,
- [0059] p는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0060] z는 0, 1, 2 또는 3이고,
- [0061] p + z의 합계는 0, 1, 2 또는 3의 값을 갖고,
- [0062] 단, 실리콘 폴리머 (B) 중 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%에 대해, p + z의 합계는 1 또는 0이고, 이때 p는 1 또는 0이고, z는 0이다.
- [0063] 사용되는 에틸렌성 불포화 모노머 (A)는 비닐 에스테르, 바람직하게는 1 개 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산의 비닐 에스테르이다. 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 1-메틸비닐 아세테이트, 비닐 피발레이트 및 9 개 내지 11 개의 탄소 원자를 갖는 α -분지형 모노카르복실산의 비닐 에스테르, 예를 들어, VeoVa9[®] 또는 VeoVa10[®](상표명 Resolution)가 바람직하다. 비닐 아세테이트가 특히 바람직하다.
- [0064] 아크릴산 에스테르 또는 메타크릴산 에스테르의 군으로부터의 적합한 모노머는 1 개 내지 15 개의 탄소 원자를 갖는 비분지형 또는 분지형 알코올의 에스테르이다. 바람직한 메타크릴산 에스테르 또는 아크릴산 에스테르는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 노르보닐 아크릴레이트이다. 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 및 노르보닐 아크릴레이트가 특히 바람직하다.
- [0065] 바람직한 비닐방향족은 스티렌, 알파-메틸스티렌, 이성질체 비닐톨루엔 및 비닐자일렌, 및 또한 디비닐벤젠이다. 스티렌이 특히 바람직하다.
- [0066] 비닐 할로젠 화합물은 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 및 또한 테트라플루오로에틸렌, 디플루오로에틸렌, 헥사플루오로에틸렌, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 및 비닐 플루오라이드를 포함한다. 비닐 클로라이드가 특히 바람직하다.
- [0067] 바람직한 비닐 에테르의 일례는 메틸 비닐 에테르이다.
- [0068] 바람직한 올레핀은 에텐, 프로펜, 1-알킬에텐, 및 또한 다중 불포화 알켄이고, 바람직한 디엔은 1,3-부타디엔 및 이소프렌이다. 에텐 및 1,3-부타디엔이 특히 바람직하다.
- [0069] 모노머 (A)로서는 비닐 아세테이트, 9 개 내지 11 개의 탄소 원자를 갖는 α -분지형 모노카르복실산의 비닐 에스테르, 비닐 클로라이드, 에틸렌, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스티렌, 및 1,3-부타디엔의 군으로부터의 하나 이상의 모노머가 특히 바람직하다. 또한, 코 모노머 (A)로서는, 비닐 아세테이트와 에틸렌의 혼합물; 비닐 아세테이트, 에틸렌, 및 9 개 내지 11 개의 탄소 원자를 갖는 α -분지형 모노카르복실산의 비닐 에스테르의 혼합물; n-부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 및/또는 메틸 메타크릴레이트의 혼합물; 스티렌과 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트의 군으로부터의 하나 이상의 모노머의 혼합물; 비닐 아세테이트와 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실

아크릴레이트, 및 선택적으로 에틸렌의 군으로부터의 하나 이상의 모노머의 혼합물; 및 1,3-부타디엔과 스티렌 및/또는 메틸 메타크릴레이트의 혼합물이 특히 바람직하고; 상기 명시된 혼합물은 선택적으로 상기 언급된 보조 모노머 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

- [0070] 사용되는 화합물 (C)에 대한 예로는 하기 모노머 (C)가 있다:
- [0071] - 에틸렌성 불포화 알코올, 바람직하게는 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 더욱 바람직하게는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 및 글리세롤 1-알릴 에테르;
- [0072] - 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 디카르복실산 및 이의 염, 바람직하게는 크로톤산, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산 및 말레산;
- [0073] - 에틸렌성 불포화 설폰산 및 이의 염, 바람직하게는 비닐설폰산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산;
- [0074] - 에틸렌성 불포화 1차, 2차 또는 3차 아민, 바람직하게는 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 2-tert-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 알릴 N-(2-아미노에틸)카르바메이트 하이드로클로라이드, 알릴 N-(6-아미노헥실)카르바메이트 하이드로클로라이드, 알릴 N-(3-아미노프로필) 하이드로클로라이드, 알릴아민 및 비닐피리딘;
- [0075] - 에틸렌성 불포화 아마이드, 바람직하게는 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드 및 3-트리메틸암모늄프로필메타크릴아미드 클로라이드;
- [0076] - 에틸렌성 불포화 포스폰산 및 이의 염, 바람직하게는 비닐포스폰산;
- [0077] - 에틸렌성 불포화 에폭사이드, 바람직하게는 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA);
- [0078] - 에틸렌성 불포화 이소시아네이트, 바람직하게는 1-(이소시아네이토-1-메틸)-3-(메틸에틸)벤젠;
- [0079] - 에틸렌성 불포화 무수물, 바람직하게는 말레산 무수물;
- [0080] - 반응성 카르보닐기를 함유하는 에틸렌성 불포화 모노머, 예를 들어, 아크롤레인, 메타크롤레인, 디아세톤 아크릴아미드, 디아세톤 메타크릴아미드, 2-부타논 메타크릴레이트, 포르말 스티롤, 디아세톤 아크릴레이트, 디아세톤 메타크릴레이트, 아세토니트릴 아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시에틸 아크릴레이트 및 비닐아세토 아세테이트; 및
- [0081] - 반응성기를 갖는 에틸렌성 불포화 오가노실란, 바람직하게는 메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 및 비닐트리메톡시실란.
- [0082] 특히 바람직한 모노머 (C)는 에틸렌성 불포화 알코올이고, 더욱 바람직한 것은 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 특히 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트이다.
- [0083] 따라서, 가교 가능한 작용기로서 하이드록시알킬기를 갖는 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액이 바람직하다.
- [0084] 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머는 자체적으로 가교 가능하거나, 또는 가교제로서 다른 유기 또는 무기 화합물에 의해 가교 가능하다. 가교는 자극제, 예컨대, 촉매 또는 개시제, 열, 전자빔 조사 또는 UV 방사선의 도움으로 또는 도움 없이 이루어질 수 있다. 또한, 건조는 pH, 산소 함량, 용매 또는 담체의 증발에서의 변화, 또는 반응을 일으키는 기타 변화를 통해 가교 폴리머를 활성화할 수 있다. 바인더 폴리머에서 가교를 달성하는 특정 방법은 본 발명에 중요하지 않다. 라텍스에서 가교를 생성하는 다양한 화학이 해당 기술 분야에 공지되어 있다.
- [0085] 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머는, 2가지 유형의 가교 가능한 작용성 모노머 (c), 예를 들어, 에틸렌성 불포화 1차, 2차, 또는 3차 아민, 예컨대, 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 및 에틸렌성 불포화 무수물, 예컨대, 메타크릴산 무수물; 또는, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 에폭사이드, 예컨대, 글리시딜 메타크릴레이트, 및 에틸렌성 불포화 무수물, 예컨대, 메타크릴산 무수물이 선택되는 경우, 자체적으로 가교될 수 있다.
- [0086] 가교를 위해서는 또한 가교제가 사용될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 추가 주제는
- [0088] (1) 가교 가능한 작용기를 갖는 본 발명의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액, 및

- [0089] (2) 가교제
- [0090] 를 포함하는 가교 가능한 조성물이다.
- [0091] 가교제 (2)는 코폴리머 (1)의 작용기와 반응할 수 있는 작용기를 갖는다.
- [0092] 바람직한 것은
- [0093] (1) 이소시아네이트 기와 반응함으로써 가교 가능한 작용기, 바람직하게는 하이드록시알킬 기를 갖는 본 발명의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액, 및
- [0094] (2) 가교제로서, 2 개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 유기 화합물
- [0095] 을 포함하는 가교 가능한 조성물이다.
- [0096] 2 개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는 유기 화합물의 예는 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트이다.
- [0097] 디이소시아네이트에 대한 바람직한 예로는 헥사메틸렌 1,6-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 톨릴렌 2,4-디이소시아네이트, 톨릴렌 2,6-디이소시아네이트, 페닐렌 1,3-디이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트), 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 및 디메틸페닐 디이소시아네이트가 있다.
- [0098] 2 개 초과인 이소시아네이트 기를 갖는 폴리이소시아네이트의 예는 폴리메틸렌 폴리페닐폴리이소시아네이트 및 리신 트리이소시아네이트의 에스테르를 포함한다. 디/폴리이소시아네이트의 혼합물, 및 또한 우레탄, 알로파네이트, 우레아, 바이우렛, 우레톤이민, 우레트디온 또는 이소시아나이드 잔기의 도입에 의해 변형된 디/폴리이소시아네이트가 사용될 수 있다.
- [0099] 가교제에 대한 추가의 비제한적 예로는 페놀계 수지, 아미노 수지, 에폭시 수지, 베타-하이드록시(알킬)아미드 수지, 알킬화된 카르바메이트 수지, 이소시아네이트, 폴리산, 무수물, 유기금속 산-작용성 물질, 폴리아민, 폴리아미드, 아미노플라스트, 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0100] 아미노플라스트의 비제한적 예는 아민 및/또는 아미드와 알데하이드의 축합물을 포함한다. 가장 일반적인 아민 또는 아미드는 멜라민, 우레아, 또는 벤조구안아민이다. 예를 들어, 포름알데하이드와 멜라민의 축합물이 적합한 아미노플라스트이다. 그러나, 다른 아민 또는 아미드와의 축합물, 예를 들어, 글리콜우렛의 알데하이드 축합물이 사용될 수 있다. 사용되는 알데하이드는 가장 흔하게 포름알데하이드이지만, 다른 알데하이드, 예컨대, 아세트알데하이드, 크로톤알데하이드, 및 벤즈알데하이드가 사용될 수 있다. 아미노플라스트는 메틸올 기를 함유하고, 이들 기의 적어도 일부는 경화 반응을 개질시키도록 알코올에 의해 에테르화될 수 있다. 이러한 목적을 위해 메탄올, 에탄올, 부탄올, 및 헥산올을 포함하여 임의의 1가 알코올이 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 상업적으로 입수 가능한 아미노플라스트의 비제한적 예는 CYMELR 303, CYMELR 322, CYMEL(R) 327, CYMEL(R) 380, 및 CYMEL(R) 1130(CYTEK Industries 및/또는 ALLNEX로부터 입수 가능함)을 포함한다.
- [0101] 가교제에 대한 추가의 비제한적 예는 폴리아민 화합물이다. 이러한 유형의 특히 적합한 화합물은 2 개 내지 20 개의 탄소 원자의 지방족 및 방향족 디카르복실산의 디하이드라자이드 및 트리하이드라자이드이다. 대표적인 유용한 폴리아민은 에틸렌 디아민, 이소포론 디아민, 디에틸렌트리아민 및 디부틸렌트리아민을 포함한다. 본 발명의 일 구현예에서, 폴리아민 화합물로서 폴리하이드라자이드를 사용하는 것이 유용하다. 대표적인 유용한 폴리하이드라자이드는 옥살산 디하이드라자이드, 아디프산 디하이드라자이드, 석신산 디하이드라자이드, 말론산 디하이드라자이드, 글루타르산 디하이드라자이드, 프탈산 또는 테레프탈산 디하이드라자이드 및 이타콘산 디하이드라자이드를 포함한다. 추가적으로, 수용성 하이드라진, 예컨대, 에틸렌-1,2-디하이드라진, 프로필렌-1,3-디하이드라진 및 부틸렌-1,4-디하이드라진이 또한 가교제 중 하나로서 사용될 수 있다.
- [0102] 가교제의 추가 비제한적 예로는 폴리아지리딘; 폴리카르보디이미드; 오가노실란, 예를 들어, 코폴리머의 하이드록실, 실란올 또는 카르복실 작용기와의 축합 반응을 통해 가교를 형성할 수 있는 알콕시실란; 및 다작용성 알데하이드, 예를 들어, 글리옥살 또는 푸르알데하이드가 있다.
- [0103] (1)에서 가교 가능한 작용기와의 반응을 위한 가교제 (2)는 요망되는 정도의 경화를 달성하는 데 필요한 양으로만 존재할 필요가 있다. 가교제 (2)는 코폴리머 (1)에서의 가교 가능한 작용기의 각 당량에 대해 (2)에서의 적어도 0.1 당량의 작용기를 제공하는 양으로 사용되는 것이 바람직하다.
- [0104] 가교제 (2)는 코폴리머 (1)에서의 가교 가능한 작용기의 각 당량에 대해 (2)에서의 0.2 내지 2.0 당량의 작용기를 제공하는 양으로 사용되는 것이 더욱 바람직하다.

- [0105] 작용기를 갖는 본 발명의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액은 자체적인 반응을 통하거나 또는 코폴리머의 작용기와 반응 가능한 작용기를 갖는 가교제와의 반응을 통한 가교에 의해 기재 상에 도포한 후에 필름을 형성하는 방식으로 반응한다.
- [0106] 기재 상의 필름은 작용기를 갖는 본 발명의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액을 도포함으로써 형성될 수 있고, 여기서 그 작용기는 기재 상에서 자체적으로 가교하고 이어서 그 작용기가 가교하는 것을 허용할 수 있다.
- [0107] 본 발명의 또 다른 주제는 본 발명의 가교 가능한 조성물을 기재 상에 도포한 후 그것을 가교시킴으로써 기재 상에 필름을 형성시키는 방법이다.
- [0108] 기재의 예로는 금속, 목재, 플라스틱 또는 미네랄 기재가 있다.
- [0109] 본 발명의 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 수성 분산액은, 예를 들어, 산업용 코팅 또는 장식용 코팅 분야에서, 코팅 조성물을 위한 바인더로서 사용될 수 있고, 여기서 코폴리머 분산액은 주로 상이한 작용기를 수반하는 가교 반응을 통해 필름을 형성한다. 경화된 필름은 내식성, 경도, 유연성, 인성, 내구성, 광택, 내열성, 방오성, UV 저항성, 미생물 저항성, 블로킹방지 특성, 내화학적 및 발수성과 같은 이점을 제공한다.
- [0110] 본 발명의 수성 분산액을 기반으로 한 코팅은 코팅 산업에서 공지된 광범위한 기재에 적용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 코팅은 자동차 기재, 산업용 기재, 포장용 기재, 목재 바닥재 및 가구, 의류, 조리 기구, 제빵 기구, 하우징 및 회로 기판을 포함한 전자 제품, 유리 및 투명 물품(transparencies) 또는 골프공을 포함한 스포츠 장비에 적용될 수 있다.
- [0111] 이러한 기재는, 예를 들어, 금속성 또는 비금속성일 수 있다. 금속 기재는 주석, 전기 아연 도금강, 냉간 압연강 및 용융 아연 도금강을 포함하는 강, 알루미늄, 알루미늄 합금, 아연-알루미늄 합금, 아연 알루미늄 합금으로 코팅된 강, 및 알루미늄 도금강을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0112] 비금속 기재는 폴리머, 플라스틱, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드, 셀룰로스, 폴리스티렌, 폴리아크릴, 폴리(에틸렌 나프탈레이트), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나일론, EVOH, 폴리락트산, 기타 "그린" 폴리머 기재, 폴리(에틸렌테레프탈레이트)(PET), 폴리카르보네이트, 폴리카르보네이트 아크릴로부타디엔 스티렌(PC/ABS), 폴리아미드, 목재, 베니어, 목재 복합재, 파티클 보드, 중밀도 섬유판, 시멘트, 석재, 유리, 종이, 카르보드, 직물 및 가죽(합성 및 천연)을 포함한다.
- [0113] 특정 구현예에서, 본 발명의 코팅은 코일에 적용될 수 있다. 예를 들어, 이러한 구현예 중 일부에서, 본 발명을 기반으로 한 코팅은 아연 도금강 코일 및 알루미늄 코일을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 금속 코일에 적용될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 수성 분산액을 기반으로 한 코팅은 해당 기술 분야에서 표준인 임의의 수단, 예컨대, 전기코팅, 분무, 정전 분무, 침지, 롤링 또는 브러싱에 의해 적용될 수 있다. 본 발명의 코팅은 0.2 μm 내지 600 μm, 예컨대, 12 μm 내지 26 μm, 또는 21 μm 내지 25 μm의 건조 필름 두께에 적용될 수 있다.
- [0115] 본 발명의 수성 분산액을 기반으로 한 코팅 조성물은 또한 코팅을 제제화하는 기술 분야에서 잘 알려진 다른 임의의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 코팅 조성물은 또한 착색제를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "착색제"는 색상 및/또는 다른 불투명도 및/또는 다른 시각 효과를 조성물에 부여하는 임의의 물질을 지칭한다. 착색제는 임의의 적합한 형태, 예컨대, 단립자, 분산액, 용액 및/또는 플레이크로 코팅에 첨가될 수 있다. 단일 착색제 또는 2종 이상의 착색제의 혼합물이 본 발명의 코팅에 사용될 수 있다.
- [0116] 착색제의 예는 안료(유기 또는 무기), 염료 및 틴트, 예컨대, 페인트 산업에서 사용되는 것들 및/또는 DCMA(Dry Color Manufacturers Association)에 등재된 것들, 뿐만 아니라 특수 효과 조성물을 포함한다. 착색제는, 예를 들어, 사용 조건 하에서 불용성이지만 습윤성인 미분 고형 분말을 포함할 수 있다. 착색제는 유기 또는 무기일 수 있고, 응집되거나 비응집될 수 있다. 착색제는 그라인드 비히클, 예컨대, 아크릴 그라인드 비히클을 사용하여 코팅에 혼입될 수 있으며, 그것의 사용은 해당 기술 분야의 당업자에게 친숙할 것이다.
- [0117] 안료 및/또는 안료 조성물의 예는 카르바졸 디옥사진 미정제 안료, 아조, 모노아조, 디아조, 나프톨 AS, 염 유형(플레이크), 벤즈이미다졸론, 이소인돌리논, 이소인돌린 및 폴리아이클릭 프탈로시아닌, 퀴나크리논, 퍼릴렌, 퍼리논, 디케토 피롤로 피롤, 티오인디고, 안트라퀴논, 인단트론, 안트라피리미딘, 플라반트론, 피란트론, 안탄트론, 디옥사진, 이리아틸카르보늄, 퀴노프탈론 안료, 디케토 피롤로 피롤 레드("DPPBO 레드"), 이산화티탄, 카본 블랙, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 용어 "안료" 및 "유색 충전제"는 상호교환적

으로 사용될 수 있다.

- [0118] 염료의 예는 용매계 및/또는 수계 것들, 예컨대, 프탈로 그린 또는 블루, 산화철, 비스무트 바나데이트, 안트라 퀴논, 및 퍼렐렌 및 퀴나크리돈을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0119] 틴트의 예는 수성 또는 수혼화성 담체에 분산된 안료, 예컨대, Degussa, Inc.로부터 상업적으로 입수 가능한 AQUA-CHEM 896, Eastman Chemical, Inc.의 Accurate Dispersions Division으로부터 상업적으로 입수 가능한 CHARISM-COLORANTS 및 MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0120] 본 발명의 수성 분산액을 기반으로 한 코팅 조성물과 함께 사용될 수 있는 물질의 다른 비제한적인 예는 가소제, 내마모성 입자, 내식성 입자, 부식 방지 첨가제, 마이카, 탈크, 점토, 및 무기 광물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 충전제, 산화방지제, 장애 아민 광 안정화제, UV 광 흡수제 및 안정화제, 계면활성제, 유동 및 표면 조절제, 요변제, 유기 공용매, 반응성 희석제, 촉매, 반응 억제제 및 기타 통상적인 보조제를 포함한다.
- [0121] 특정 구현예에서, 코팅 조성물은 코팅 조성물의 총 중량을 기준으로 20 내지 70 중량%, 또는 30 내지 60 중량%를 포함할 수 있는 안료 입자를 포함한다. 이러한 구현예 중 일부에서, 안료 입자는 무기 안료 입자이다.
- [0122] 모노머 선택 (A), 또는 모노머 (A) 및 (C)의 중량 비율의 선택은 여기서 일반적으로 가교 가능한 반응성 실리콘 유기 코폴리머의 유리 전이 온도 T_g가 바람직하게는 ≤ 60°C, 더욱 바람직하게는 -50°C 내지 +60°C, 매우 바람직하게는 -30°C 내지 +50°C, 더욱 특히 0°C 내지 30°C가 되도록 이루어진다. 폴리머의 유리 전이 온도 T_g는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 공지된 방식으로 측정될 수 있다. T_g는 또한, Fox 방정식을 사용하여 사전에 대략적으로 계산될 수 있다. 문헌[Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 페이지 123 (1956)]에 따르면, 1/T_g = x₁/T_{g1} + x₂/T_{g2} + ... + x_n/T_{gn}이며, 여기서, x_n은 모노머 n의 질량 비율(중량%/100)이고, T_{gn}은 모노머 n의 호모폴리머의 켈빈(kelvin) 유리 전이 온도이다. 호모폴리머에 대한 T_g 값은 다수의 참조문헌 및 폴리머 기술의 표준 연구에서, 그리고 인터넷, 이를테면, 예를 들어, Aldrich사로부터 항목 "Polymer Properties, Thermal Transitions of Homopolymers" (https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/General_Information/thermal_transitions_of_homopolymers.pdf) 하에 검색될 수 있는 도표 연구에서 확인될 수 있다.
- [0123] 본 발명의 코폴리머의 구성에서 모노머 (A) 및 (C)의 비율은 각각의 경우 (A), (C) 및 작용화된 실리콘 폴리머 (B)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 ≥ 20 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 95 중량%이다. 이는, (B)의 비율이 (A), (C) 및 작용화된 실리콘 수지 (B)의 총 중량을 기준으로, 바람직하게는 < 80 중량%, 더욱 특히 5-70 중량%임을 의미한다.
- [0124] 특히 바람직한 실리콘 폴리머 (B)는 하기 일반식 (I)에서 p 및 z가 p = 0 또는 1 및 z = 0, 1 또는 2의 정의를 갖는 실리콘 수지 (B)이며, 이는 항상, 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 적어도 20 몰%에 대해, p = 1 및 z = 0 또는 p = 0 및 z = 0인 경우이고, 이러한 조건은 바람직하게는 모든 실록산 단위 (I)의 적어도 30 몰%, 더욱 바람직하게는 적어도 35 몰%, 더욱 특히 적어도 40 몰%에 대해 p = 1 및 z = 0으로 충족된다:
- [0125] $[R^1_p(OR^2)_zSiO_{(4-p-z)/2}] \quad (I)$
- [0126] 더욱이, 실록산 단위 (I)는 p = 0 및 z = 0인 Q 단위로 불리는 것을 50 몰% 이하로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0127] 게다가, M 단위(R₃SiO_{1/2}), D 단위(R₂SiO_{2/2}), T 단위(RSiO_{3/2}), 및 Q 단위(SiO_{4/2})의 임의의 원하는 조합으로 이루어진 실리콘 수지가 또한 적합하며, 여기서, R은 라디칼 R¹ 또는 라디칼 -OR²이고, R¹ 및 R²는 상기에서 이들에 대해 지시된 정의를 가지되, 단, 화학식 (I)에 따라 p = 1 및 z = 0 또는 p = 0 및 z = 0인 T 단위 또는 Q 단위가 항상 적어도 20 몰%로 존재한다.
- [0128] 가장 바람직한 실리콘 수지 (B)는 본질적으로 T 또는 Q 단위 및 D 단위로만 이루어진 것들이며, 이때, T/D 단위의 몰비는 바람직하게는 50/50 초과, 더욱 특히 70/30 초과이고, D 단위 없이 오로지 T 단위로만 이루어진 것이 특히 바람직하며, T/D 단위의 몰비는 20/80 이하까지이다. 더욱이, 가장 바람직한 실리콘 수지는, 주로 T 단위로만 이루어진 것들, 더욱 특히 적어도 80 몰% 정도의 T 단위로 이루어진 것들, 매우 특히 적어도 90 몰% 정도까지의 T 단위로 이루어진 것들이다. 더욱이, 바람직한 실리콘 수지는 소분율의 실리콘-결합 알콕시 기를 갖는 것들이다. 이용되는 합성 방법은 가수분해성 알콕시 기에 대해 관용적(tolerant)이며, 따라서 알콕시 기는 실질적으로 가수분해되지 않고; 바꾸어 말하면, 촉합에 의한 물의 형태로 제거되어 Si-O-Si 단위를 남기는 하이드록

실기가 본질적으로 알콕시 기로부터 형성되지 않는다. 그렇지만, 사용되는 작용성 실리콘 수지가 유형 R^2O 의 기를 낮은 함량으로 갖는 것이 바람직하며, 여기서, R^2 는 화학식 (I)에 따라 상기에 지시된 정의를 갖는다. 존재하는 알콕시 기의 수가 클수록, 실리콘 수지의 축합도가 낮아진다. 높은 축합도가 바람직한데, 그 이유는 주어진 치환 패턴에 대해, 이는 일반적으로 더 높은 유리 전이 온도에 반응하기 때문이다. 유리 전이가 높을수록, 코폴리머의 실리콘 수지 성분이 연화되는 경향의 정도가 작아지고, 이는, 이러한 방식으로, 심지어 상대적으로 높은 서비스 온도와 함께 더 낮은 오염 경향(soiling propensity)이 달성될 수 있기 때문에 건축 코팅의 경우에 이점이 된다.

[0129] 화학식 (I)의 모든 실록산 단위 중 적어도 1 몰%, 바람직하게는 최대 50 몰%, 더욱 바람직하게는 최대 40 몰%는 에틸렌성 불포화 라디칼 E를 이의 라디칼 R^1 로서 포함한다.

[0130] 라디칼 X는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있다. 이중 결합 외에도, 추가의 작용기가 또한 존재할 수 있으며, 이러한 작용기는 일반적으로 올레핀 중합에 대해 불활성이고, 그 예로는 할로겐, 카르복실, 설퍼네이트, 설포네이트, 아미노, 아지도, 니트로, 에폭시, 알코올, 에테르, 에스테르, 티오에테르 및 티오에스테르 기, 및 또한 방향족 이소사이클릭 및 헤테로사이클릭 기가 있다. 라디칼 X의 바람직한 예로는 모노불포화된 C_2 내지 C_{10} 라디칼이 있고; 라디칼 X로서 가장 바람직한 것은 아크릴 및 메타크릴 라디칼에 의해 보유된다.

[0131] 지방족 다중 C-C 결합이 없는 탄화수소 라디칼 R^* 는, 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼일 수 있다. 따라서, 라디칼 R^* 의 예는 알킬 라디칼, 예컨대, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 3차-펜틸 라디칼, 헥실 라디칼, 예컨대, n-헥실 라디칼, 헵틸 라디칼, 예컨대, n-헵틸 라디칼, 옥틸 라디칼, 예컨대, n-옥틸 라디칼 및 이소옥틸 라디칼, 예컨대, 2,2,4-트리메틸헵틸 라디칼, 노닐 라디칼, 예컨대, n-노닐 라디칼, 데실 라디칼, 예컨대, n-데실 라디칼, 도데실 라디칼, 예컨대, n-도데실 라디칼, 헥사데실 라디칼, 및 옥타데실 라디칼, 예컨대, n-옥타데실 라디칼; 사이클로알킬 라디칼, 예컨대, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 및 메틸사이클로헥실 라디칼; 아릴 라디칼, 예컨대, 페닐, 나프틸, 안트릴, 및 페난트릴 라디칼; 알크아릴 라디칼, 예컨대, 톨릴 라디칼, 자일릴 라디칼, 및 에틸페닐 라디칼; 및 아르알킬 라디칼, 예컨대, 및 벤질 라디칼 및 β -페닐에틸 라디칼일 수 있다. 특히 바람직한 라디칼 R^* 은 메틸, 이소옥틸, 프로필, 및 페닐 라디칼이고; 이러한 언급은 오로지 예시적이고, 임의의 제약을 두려는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0132] 라디칼 R^* 이 치환되는 경우, 이들은 추가적으로, O, S, Si, Cl, F, Br, P 또는 N 원자로부터 선택되는 하나 이상의 동일하거나 상이한 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0133] 라디칼 R^* 의 예는 라디칼 R^2 에 대해 전부 유효하다.

[0134] 1 개 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼 R^* 및 6 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 아릴 라디칼 R^* 의 예는 C_1 - C_{12} 알킬 및 C_6 - C_{18} 아릴 라디칼 R^5 에 대해 전부 유효하다.

[0135] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 실록산 단위 (I)로 구성된 실리콘 수지에는 2 개의 상이한 라디칼 R^* 들이 존재한다.

[0136] 라디칼 R^* 들의 바람직한 조합의 예로는 페닐 라디칼 및 메틸 라디칼, n-부틸 라디칼 및 에틸 라디칼, n-부틸 라디칼 및 메틸 라디칼, 에틸 라디칼 및 메틸 라디칼, n-옥틸 라디칼 및 메틸 라디칼, 이소옥틸 라디칼 및 메틸 라디칼, 이소옥틸 라디칼 및 페닐 라디칼, n-옥틸 라디칼 및 페닐 라디칼, n-옥틸 라디칼 및 에틸 라디칼, 페닐 라디칼 및 에틸 라디칼, 이소옥틸 라디칼 및 에틸 라디칼이 있고; 페닐 라디칼 및 메틸 라디칼, 에틸 라디칼 및 메틸 라디칼, 및 이소옥틸 라디칼 및 메틸 라디칼, 에틸 라디칼 및 이소옥틸 라디칼, 및 페닐 라디칼 및 이소옥틸 라디칼의 조합이 특히 유리하다. 2 개의 상이한 라디칼 R^* 들로서 메틸과 이소옥틸 라디칼의 조합 및 메틸과 페닐 라디칼의 조합이 특히 효과적인 것으로 입증되었다.

[0137] 이들 2 개의 라디칼 조합들을 이용하면, 폴리머 매트릭스에서의 상용성 및 높은 유리 전이 온도의 두 가지 특성들을 최상으로 조절하고 설정하는 것이 가능하다. 더욱이, 이들은 이용 가능성 및 경제성에 대한 요건을 이상적으로 충족시킨다.

[0138] 보다 많은 탄소-농후 치환기를 갖는 실록산 단위 (I)이 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 75 몰% 이하로 존재하는 것이 바람직하고, 특히 유리한 것으로 입증되었다. 이와 대조적으로, 보다 많은 탄소-부족 치환기를 갖는 실

록산 단위 (I)이 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 25 몰% 이상으로 존재하는 것을 의미한다. 본 발명의 특히 바람직한 일 구현예에서, 보다 많은 탄소-부족 치환기를 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위는 다수로, 즉, 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 50 몰% 초과로 존재하고, 따라서, 탄소-농후 치환기는 소수로, 즉, 화학식 (I)의 모든 실록산 단위의 50 몰% 미만으로 존재한다.

- [0139] 탄소-농후 치환기 R*는 4 개 내지 18 개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 개 내지 18 개의 탄소 원자를 갖는 탄소-수소 라디칼, 예컨대, 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 라디칼, 더욱 바람직하게는 이소옥틸 라디칼 및 페닐 라디칼이고, 탄소-부족 치환기 R*는 1 개 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸 라디칼이다.
- [0140] 주어진 모든 비율 수치는 상이한 탄소-농후 Si-C 결합된 라디칼들을 갖는 화학식 (I)의 단위의 합계로서 100 몰%까지 표준화된다.
- [0141] 이소옥틸 라디칼과 메틸 라디칼의 조합의 경우, 여기서 이소옥틸 라디칼을 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위보다 메틸 라디칼을 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위가 더 많이 존재하는 것이 바람직하다. 메틸 라디칼을 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위의 수 대 이소옥틸 라디칼을 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위의 수의 비율은 바람직하게는 51:49 내지 99:1, 더욱 바람직하게는 55:45 내지 98:2, 더욱 특히 60:40 내지 98:2이다.
- [0142] 특히 효과적인 것으로 입증된 비율은 60:40, 70:30, 90:10, 및 95:5이다.
- [0143] 이들 모든 수치는 메틸기를 갖는 화학식 (I)의 단위 및 이소옥틸기를 갖는 화학식 (I)의 단위의 합계로서 100까지 표준화된다.
- [0144] 페닐 라디칼과 메틸 라디칼의 조합의 경우, 메틸 라디칼을 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위의 수 대 페닐 라디칼을 갖는 화학식 (I)의 실록산 단위의 수에 대한 다음 비율은 바람직하게는 51:49 내지 99:1, 더욱 바람직하게는 55:45 내지 98:2, 더욱 특히 60:40 내지 98:2이다.
- [0145] 특히 효과적인 것으로 입증된 비율은 60:40, 70:30, 80:20, 90:10, 및 95:5이다.
- [0146] 이들 모든 수치는 메틸기를 갖는 화학식 (I)의 단위 및 페닐기를 갖는 화학식 (I)의 단위의 합계로서 100까지 표준화된다.
- [0147] 2 개 초과 상이한 라디칼들의 조합이 또한 가능하며, 본 발명이다. 그러한 경우, 2 개의 상이한 라디칼의 조합에 대해 상기 언급된 바람직한 비율은, 탄소-농후 치환된 실록산 단위들이 함께 계수되고 최소의 또는 가장 적은 탄소-농후 치환기를 갖는 실록산 단위에 대한 비율에 놓이는 경우, 준용하여 유효하고; 이러한 맥락에서, 방향족 치환기를 포함하는 조합과 방향족 치환기를 포함하지 않는 조합 사이에 상기 기재된 방식으로 차이가 있어야 한다.
- [0148] 화학식 (I)의 2 개 초과 상이한 실록산 단위가 존재하는 경우, 또한, 바람직한 조합은 메틸, n-프로필, 페닐, n-부틸, n-옥틸, 및 이소옥틸 라디칼의 조합, 더욱 특히 메틸, n-프로필, 페닐, 및 이소옥틸 라디칼의 조합, 특히 바람직하게는 메틸, 페닐, n-프로필, 및 이소옥틸 라디칼의 조합이다.
- [0149] 에틸렌성 불포화 기는 화학식 (II)의 실란과 실리콘 폴리머 S의 축합을 통해 실리콘 폴리머 S에 부착될 수 있다:
- [0150]
$$(R^3O)_{3-n}(R^4)_nSi-(CR^5)_m-X \quad (II)$$
- [0151] 식 (II) 중에서,
- [0152] R³는 수소 원자, C₁-C₆ 알킬 라디칼 또는 C₆-C₁₈ 아릴 라디칼이고,
- [0153] R⁴는 수소 원자, C₁-C₁₂ 알킬 라디칼 또는 C₆-C₁₈ 아릴 라디칼이고,
- [0154] R⁵ 및 m은 상기 주어진 의미를 갖고,
- [0155] n은 0, 1 또는 2이다.
- [0156] 실리콘 폴리머 (B)의 제조는 US2018/305576A1(참조로 포함됨)의 6 쪽 문단 [0083] 내지 7 쪽 문단 [0089]에 개시되어 있다.

- [0157] 용이하게 입수 가능한 감마-실란 ($m=3$)은 알파-실란과 비교하여 감마-실란의 더 낮은 반응성에도 불구하고, 본 발명의 시행에 매우 적합한 것으로 확인되었다. 본 발명은 또한 원칙적으로 실리콘 폴리머의 작용화를 위해, 사용되는 실리콘 폴리머의 총량을 기준으로, 소량의 감마-실란, 단지 1.0 중량%의 실란을 사용하는 것이 또한 가능한 것으로 확인되었으나, 실리콘 수지의 보다 완전한 혼입의 목적 상, 적어도 1.5 중량%의 감마-실란, 바람직하게는 적어도 2.0 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 2.5 중량%의 감마-실란, 더욱 특히 적어도 3.0 중량%의 감마-실란을 사용하는 것이 유리한 것으로 나타났으며; 가장 바람직한 양은 4 내지 8 중량%인데, 그 이유는 이러한 범위가 효율성과 경제성 사이에서 최상의 균형을 달성하는 범위이기 때문이다.
- [0158] 더욱이, 미니에멀전 중합에서, 성분 (A)와 작용화된 성분 (B)의 총 중량을 기준으로, 3 중량% 이하의 양으로 존재하는 소수성 공유화제가 또한 선택적으로 존재할 수 있다. 이러한 경우, 실리콘 폴리머가 종종 공유화제의 기능을 수행할 수 있다. 공유화제의 추가의 예로는 헥사데칸, 세틸 알코올, 올리고머 사이클로실록산, 예컨대, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 예를 들어, 또는 그 밖에 식물성 오일, 예컨대, 유채씨유, 해바라기유 또는 올리브유가 있다. 수-평균 분자량 M_n 이 10,000 미만인 유기 폴리머 또는 무기 폴리머가 또한 적합하다.
- [0159] 본 발명에 따라 특히 바람직한 소수성 공유화제는 중합되는 실리콘 폴리머, 그 자체 및 헥사데칸이다.
- [0160] 코폴리머는 공지된 미니에멀전 중합 기술에 의한 이종상(heterophase) 공정에서 제조된다. 미니에멀전 중합은 다수의 주요 관점들에서 에멀전 중합과 상이하다. 이에 관해서는 문헌[Dissertation "Non-aqueous emulsion polymerizations" presented by Kevin Müller, Mainz 2008, pp. 17-20], 및 상기 문헌에서 인용된 참고문헌을 참조한다.
- [0161] 폴리머 라텍스 입자의 크기가 본질적으로 키네틱 공정 및 라텍스의 안정성에 의해 결정되는 에멀전 중합과는 대조적으로, 미니에멀전 중합에 대한 기반은, 심지어 중합 이전에 모노머가 미셀 내에 완전히 존재하고 따라서 중합 동안에 더 이상 모노머 액적으로부터 미셀 내로 확산될 필요가 없다는 점이다. 따라서, 바꾸어 말하면, 형성된 라텍스 입자는 출발시 존재하는 모노머 액적들의 중합된 복사물(copy)인 것으로 간주될 수 있다. 그 결과, 라텍스 입자의 크기는 분산 공정 및 모노머-중전된 미셀의 안정성에 의해서만 결정된다. 연속상(continuous phase)을 통해 모노머를 수송할 필요가 없기 때문에, 이러한 방식으로, 연속상에서 완전 불용성인 모노머를 또한 사용할 수 있다. 모노머 액적의 안정성을 증가시키기 위해, 발생하는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)을 억제할 필요가 있다. 따라서, 분산된 모노머 상의 미니에멀전 중합 동안 소수성 물질(hydrophobe)이 첨가되거나, 또는 역(inverse) 미니에멀전의 경우, 소수성 물질(lipophobe)이 첨가된다.
- [0162] 소수성 물질로서 작용할 수 있는 화학종들 중에서, 선택적으로 목적에 적합한 소수성 모노머는, 이를테면, 예를 들어, 실리콘 성분이다.
- [0163] 미니에멀전 중합은 여기서 두 가지 측면에서 현탁 중합과 상이하다: 첫째, 미니에멀전 공정에서 생성된 폴리머 입자(50-500 nm)는 현탁 중합의 것($1\mu-1\text{ mm}$)보다 훨씬 더 작다. 둘째, 현탁 중합에서 1 개의 성장하는 입자당 라디칼의 수는 10으로, 이 수는 통계학적으로 봤을 때 반응 동안 1 개의 성장하는 입자당 0.5 개의 라디칼이 존재하는 미니에멀전 중합보다 훨씬 높다.
- [0164] 라디칼 미니에멀전 중합을 수행하기 위해, 우선, 연속상 내에서 비닐 모노머와 비혼화성인 상기 모노머의 미니에멀전을 구축하는 것이 필요하다. 이러한 목적 상, 유화제 및 소수 물질과 함께 모노머가, 예를 들어, 고압 균질화기를 사용한 에너지 투입에 의해 또는 초음파에 의해 물에 분산된다. 이때, 유화제와 소수성 물질의 조합은 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)의 발생 및 모노머 액적의 유착(coalescence)을 지체시킨다. 제2 단계에서, 이러한 방식으로 형성된 모노머 액적이 중합된다. 이러한 중합은, 안정한 미니에멀전의 제조 후 첨가되는 수용성 개시제, 또는 시작 직후 모노머 상에 존재할 수 있는 유용성 개시제, 또는 둘 다의 조합에 의해 촉발될 수 있다.
- [0165] 미니에멀전에서 형성되는 모노머 액적은 대략 50-500 nm의 크기를 갖는다. 이러한 작은 크기는, 다량의 에너지 투입을 통해 달성되는 미니에멀전의 균질화의 결과이다. 개별 액적들 사이에서 모노머의 이송은 특정 유형의 안정화에 의해 억제된다.
- [0166] 또한, 작은 모노머 액적과 유사하게, 미니에멀전에 존재하는 임의의 유리(free) 미셀이 더 이상 존재하지 않는다. 따라서, 통상적인 에멀전 중합과는 대조적으로, 이는 주로, 핵화(nucleation)(액적 핵화) 장소인 액적들이다. 이에 따라, 미니에멀전 중합 동안, 또한 관찰된 모노머들의 단지 매우 약간의 확산만이 존재한다. 결과적으로, 미니에멀전 중합에서, 각각의 분산된 모노머 액적은 나노 수준에서 작동하는 개별 반응기로서 기재될 수 있

다. 그 결과, 전형적인 에멀전 및 현탁 중합과는 대조적으로 이 방법에 대한 다수의 유리한 결과 및 이들 이점은 하기에서 강조될 것이다:

- [0167] · 모노머가 연속적인, 통상적으로 수성 상을 통해 수송되지 않아야 하기 때문에, 미니에멀전에서, 심지어 물에서 완전히 불용성인 모노머들을 중합하는 것이 가능하다.
- [0168] · 라텍스 입자의 크기는 통상, 이전에 형성된 모노머 액적의 크기에 상응하고, 사용되는 유화제의 성질 및 양을 통해 상당히 정밀하게 조정될 수 있다.
- [0169] · 각각의 모노머 액적은 이의 조성물 내에서 균질하다. 따라서, 공중합에 대해 구체적으로, 각각의 액적 내 모노머 비율은 동일하고, 모노머의 확산에서 차이가 나지 않는다.
- [0170] · 미니에멀전이 오로지 동역학적으로만 안정화되고 열역학적으로는 안정화되지 않기 때문에, 사용되는 유화제의 양이 더 적다.
- [0171] 공정에 필수적인 단계로서, 미분된 미니에멀전의 제조 단계는 본 발명의 경우에 하기와 같이 시행된다:
- [0172] 제1 단계에서, 화학식 (I)의 실록산 단위들로 구성된 하나 이상의 실리콘 폴리머, 바람직하게는 실리콘 수지를 하나 이상의 에틸렌성 불포화 모노머에 용해시켜, 모노머 중의 실리콘 수지 용액을 제공한다. 이때의 특징은, 화학식 (I)의 실록산 단위들로 구성된 실리콘 수지가 각각의 모노머 혼합물 내에서 가용성이라는 사실이다. 불용성 구성분들은 필요한 경우 여과에 의해 분리된다. 본 발명에 따라 존재하는 유일한 모노머 중의 실리콘 수지 용액은, 불용성 실리콘 구성분을 함유하지 않는 용액이다.
- [0173] 모노머 중의 실리콘 수지 용액은 선택적으로 소수성 공유화제와 혼합된다. 소수성 공유화제의 예들은 상기에 이미 확인되어 있다.
- [0174] 제2 단계에서, 모노머 중의 실리콘 수지 용액은 물 및 적어도 하나의 유화제, 및 선택적으로 추가의 보조제, 예컨대, 조기 라디칼 에멀전 중합을 방지하는 중합 억제제에 의해, 바람직하게는 고 전단력의 인가 하에, 미니에멀전으로서 공지된 입도 D(50)가 350 nm 이하인 에멀전을 수득하는 방식으로 유화된다. 이러한 맥락에서 고 전단력은, 적합한 유화 장비, 예컨대, 종래의 로터-스테이터(rotor-stator) 시스템, 또는 보편적인 지식인 다른 방식, 예를 들어 고압 균질화기, 용해기 디스크, 초음파 장치, 또는 고 전단력을 발휘시킬 수 있는 유사한 유화 기술들에 의해 발생될 수 있는데, 이는 200 nm 이하의 작은 입자의 발생을 허용하여, 입도 D(50)이 350 nm 이하인 미니에멀전을 제공한다. 상업적인 로터-스테이터 시스템의 경우, 4000-12,000, 바람직하게는 5000-11,000, 더욱 특히 6000-10,000의 회전 속도가 특히 유리한 것으로 입증되었다. 연속적인 구현예와 불연속적인 구현예가 둘 다 적합하다. 고압 균질화기의 경우, 바람직하게는 300 bar - 1000 bar, 더욱 바람직하게는 350 bar - 900 bar, 더욱 특히 400 bar - 800 bar의 압력이 유리한 것으로 입증되었다. 조제물이 중합 가능하기 때문에, 효과적인 온도 모니터링이 중요하며; 즉, 미니에멀전의 온도는 바람직하게는 60℃, 더욱 바람직하게는 55℃, 더욱 특히 50℃를 초과하지 않으며, 초과하는 경우, 이들 온도 미만으로 신속하게 냉각되어야 한다.
- [0175] 본 발명의 모노머 중의 실리콘 수지 용액은 25℃에서 2-20,000 mPas, 바람직하게는 25℃에서 5-15,000 mPas, 더욱 특히 25℃에서 7-10,000 mPas의 점도를 갖는다. 본 발명의 미니에멀전은 25℃에서 2-5000 mPas, 특히 25℃에서 3-4500 mPas, 더욱 특히 25℃에서 5-4000 mPas의 점도를 갖는다.
- [0176] 본 발명의 미니에멀전 중 물의 양은 80-20 중량%, 바람직하게는 75-20 중량%, 더욱 특히 70-25 중량%이다.
- [0177] 본 발명의 미니에멀전 내 입도 D(50)은 350 nm 이하, 바람직하게는 300 nm 이하, 더욱 바람직하게는 250 nm 이하, 매우 바람직하게는 200 nm 이하, 및 20 nm 이상, 바람직하게는 30 nm 이상, 더욱 바람직하게는 50 nm 이상이다.
- [0178] 본 발명의 미니에멀전은 연속성 수상 및 분산된 유기상으로 이루어진다.
- [0179] 미니에멀전의 유기상은 라디칼 에멀전 중합 공정에 의해 중합된다. 이러한 경우, 제3 단계에서, 분산된 모노머 중의 실리콘 수지 용액은 자유 라디칼 중합으로 처리된다. 이러한 라디칼 에멀전 중합은 바람직하게는 미니에멀전을 물 및 일부의 촉매를 포함하는 초기 충전물에 계량 첨가함으로써 수행된다. 추가의 계량 공급은 중합 개시제를 포함하고, 이는 선택적으로 복수의 성분들을 포함할 수 있으며, 이들 복수의 성분들은 중합 과정에서 이들의 상호작용 및 기능에 따라 각각 개별적으로 계량되거나 또는 초기 충전물에 포함된다.
- [0180] 미니에멀전 중합이 완료되는 경우, 생성된 분산액은, 필요시, 원하는 pH로 조정되고, 선택적으로 여과된 다음, 각각의 용도에 이용 가능하다.

- [0181] 미니에멀전 중합에서 반응 온도는 바람직하게는 0℃ 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 5℃ 내지 80℃, 매우 바람직하게는 30℃ 내지 70℃이다.
- [0182] 분산 매질의 pH는 2 내지 9, 바람직하게는 4 내지 8이다. 특히 바람직한 일 구현예에서, pH는 4.5 내지 7.5이다. pH는 반응 시작 전에 염산 또는 수성 수산화나트륨 용액에 의해 조정될 수 있다. 중합은, 반응 혼합물의 모든 또는 개별 구성분이 초기 충전물에 포함되거나, 반응 혼합물의 개별 구성분이 초기 충전물에 부분적으로 포함되고 일부는 후속적으로 계량 첨가되거나, 또는 초기 충전 없이 계량 방법에 의해, 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 모든 계량된 공급물은 바람직하게는 해당 성분이 소모되는 속도로 제조된다.
- [0183] 중합은 통상적인 수용성 개시제 또는 산화환원-개시제 조합, 바람직하게는 후자의 개시제에 의해 개시된다. 개시제의 예로는 과산화이중황산의 나트륨염, 칼륨염 및 암모늄염, 하이드로젠 퍼옥사이드, tert-부틸 퍼옥사이드, tert-부틸 하이드로퍼옥사이드, 포타슘 퍼옥소다이포스페이트, tert-부틸 퍼옥소피발레이트, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 이소프로필벤젠 모노하이드로퍼옥사이드, 및 아조비스이소부티로니트릴이 있다. 언급된 개시제는 바람직하게는 모노머들의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 4.0 중량%의 양으로 사용된다. 산화환원-개시제 조합으로서, 상기 확인된 개시제들이 환원제와 함께 사용된다. 적합한 환원제로는 1가 양이온의 셀파이트 및 바이셀파이트가 있으며, 예로는 소듐 셀파이트, 또는 설폭실산의 유도체, 예컨대, 아연 또는 알칼리 금속 포름알데하이드설폭실레이트, 예를 들어, 소듐 하이드록시메탄설포네이트, 및 아스코르브산이 있다. 환원제의 양은 바람직하게는 사용되는 모노머 양의 0.15 내지 3 중량%이다. 추가로, 중합 매질 내에서 가용성이고 금속 성분이 중합 조건 하에 산화환원-활성인 소량의 금속 화합물이 도입될 수 있으며, 이러한 화합물은 예를 들어 철 또는 마니슘을 기반으로 한다. 상기 언급된 성분들을 포함하는 특히 바람직한 하나의 개시제 시스템은 시스템 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드/소듐 하이드록시메탄설포네이트/Fe(EDTA)^{2+/3+}이다.
- [0184] 미니에멀전 중합 방법에 따르면, 주로 유용성인 개시제, 예컨대, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, 이소프로필벤젠 모노하이드로퍼옥사이드, 다이벤조일 퍼옥사이드 또는 아조비스이소부티로니트릴을 사용하는 것이 또한 가능하다. 미니에멀전 중합에 바람직한 개시제로는 포타슘 퍼셀페이트, 암모늄 퍼셀페이트, 아조비스이소부티로니트릴 및 디벤조일 퍼옥사이드가 있다.
- [0185] 공중합이 발생한 후 코폴리머 내 실리콘 도메인의 치수는 바람직하게는 5 nm 내지 150 nm, 더욱 특히 10 nm 내지 140 nm, 및 특히 바람직하게는 15 nm 내지 125 nm의 범위이다. 이러한 치수는, 예를 들어, 폴리머 분산액 또는 이로부터 수득된 폴리머 필름 상에서 주사 전자 현미경 또는 투과 전자 현미경에 의해 결정될 수 있다.
- [0186] **제조예:**
- [0187] 본 발명의 맥락에서, 물질들은 기기 분석에 의해 수득된 데이터를 보고하는 것을 특징으로 한다. 근본적인 측정을 공개적으로 접근 가능한 표준에 따라 수행하거나, 특수 개발된 기술을 사용하여 결정한다. 제공된 교시의 명료성을 보장하기 위해, 사용된 방법은 하기에 명시된다.
- [0188] 모든 실시예들에서, 부 및 백분율에 대한 모든 수치는 다르게 지시되지 않는 한, 중량 기준으로 주어진다.
- [0189] **점도:**
- [0190] 다르게 지시되지 않는 한, 점도를 DIN EN ISO 3219에 따라 회전 점도측정법(rotational viscometry)을 이용하여 결정한다. 다르게 지시되지 않는 한, 모든 점도 수치는 25℃ 및 1013 mbar의 대기압에 대한 것이다.
- [0191] **분자 조성:**
- [0192] 분자 조성을 ¹H 핵 및 ²⁹Si 핵의 측정을 이용한 핵 자기 공명 분광법(용어에 대해 ASTM E 386을 참조: 고해상 핵 자기 공명 분광법(NMR): 용어 및 기호)에 의해 결정한다.
- [0193] **¹H NMR 측정에 대한 설명**
- [0194] 용매: CDC13, 99.8%d
- [0195] 샘플 농도: 5 mm NMR 튜브 내에서 약 50 mg/1 ml CDC13
- [0196] TMS를 첨가하지 않은 측정으로서, 7.24 ppm에서 CDC13 중 잔여 CDC13를 이용한 스펙트럼의 참조
- [0197] 분광계: Bruker Avance 400

- [0198] 샘플 헤드: 5 mm BBO 샘플 헤드 또는 SMART 샘플 헤드(Bruker 사)
- [0199] 측정 파라미터:
- [0200] Pulprog = zg30
- [0201] TD = 64k
- [0202] NS = 64 또는 128 (샘플 헤드의 민감도에 따라 다름)
- [0203] SW = 20.6 ppm
- [0204] AQ = 3.17 s
- [0205] D1 = 5 s
- [0206] SF01 = 500.13 MHz
- [0207] O1 = 6.175 ppm
- [0208] 프로세싱 파라미터:
- [0209] SI = 32k
- [0210] WDW = EM
- [0211] LB = 0.3 Hz
- [0212] 사용되는 분광계의 유형에 따라, 측정 파라미터에 대한 개별 조정이 필요할 수 있다.
- [0213] ²⁹Si NMR 측정의 설명
- [0214] 용매: 릴랙세이션 시약(relaxation reagent)으로서 1 중량% Cr(acac)₃과 C₆D₆ 99.8%*d*/CCl₄ 1:1 v/v
- [0215] 샘플 농도: 10 mm NMR 튜브 내에서 약 2 g/1.5 ml 용매
- [0216] 분광계: Bruker Avance 400
- [0217] 샘플 헤드: 10 mm 1H/13C/15N/29Si 유리-비함유 QNP 샘플 헤드(Bruker 사)
- [0218] 측정 파라미터:
- [0219] Pulprog = zgig60
- [0220] TD = 64k
- [0221] NS = 1024 (샘플 헤드의 민감도에 따라 다름)
- [0222] SW = 200 ppm
- [0223] AQ = 2.75 s
- [0224] D1 = 4 s
- [0225] SF01 = 300.13 MHz
- [0226] O1 = -50 ppm
- [0227] 프로세싱 파라미터:
- [0228] SI = 64k
- [0229] WDW = EM
- [0230] LB = 0.3 Hz
- [0231] 사용되는 분광계의 유형에 따라, 측정 파라미터에 대한 개별 조정이 필요할 수 있다.
- [0232] 분자량 분포:

- [0233] 분자량 분포는, 폴리스티렌 표준 및 굴절률 검출기(RI 검출기)와 함께 겔 투과 크로마토그래피(GPC 또는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)) 방법을 이용하여 중량 평균 Mw 및 수 평균 Mn으로서 측정된다. 다르게 명시되지 않는 한, THF를 용리제로서 사용하고, DIN 55672-1을 이용한다. 다분산도는 몫(quotient) Mw/Mn이다.
- [0234] **유리 전이 온도:**
- [0235] 유리 전이 온도는 DIN 53765, 관통된 도가니(pierced crucible), 가열 속도 10 K/min에 따라 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정된다.
- [0236] **입도의 측정:**
- [0237] 입도는, 제타 전위(zeta potential)의 측정과 함께 동적 광 산란(Dynamic Light Scattering; DLS) 방법에 의해 측정된다.
- [0238] Z-평균 입도는 Malvern Zetasizer Nano ZS 입도 분석기로 측정된다. 입도의 다분산도(PDI)는 크기 분포의 폭을 나타낸다.
- [0239] **MEK 이중 마찰 시험:**
- [0240] 이 시험 방법은 특정 용매에 대한 필름 저항성에 의해 필름의 경화 정도를 측정하는 데 사용된다. 메틸 에틸 케톤(MEK)이 용매로서 사용된다.
- [0241] MEK 이중 마찰 시험은 ASTM D5402에 따라 수행된다. MEK 이중 마찰 시험의 값이 높을수록 필름의 경화, 즉, 가교가 더 우수해진다.
- [0242] 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (CH₃O)₃Si(CH₂)₃OC(=O)C(CH₃)=CH₂와 에폭시-작용성 페닐 실리콘 수지의 축합에 의한 에틸렌성 불포화 페닐 실리콘 수지 **B1**의 제조
- [0243] 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 오버 헤드 교반기가 장착된 1 L 4 구 플라스크에 150 g의 메탄올, 20.45 g의 3-메타크릴옥시-프로필트리메톡시실란, 및 319.4 g의 실리콘 수지를 충전하였고, 실리콘 수지는 T 단위에 걸쳐 통계학적으로 분포된 14.2 중량%의 MeO 라디칼과 함께, 60 몰%의 PhSiO_{3/2} 단위(=T^{Ph} 단위), 36 몰%의 MeSiO_{3/2}단위(=T 단위), 및 4 몰%의 Me₂SiO_{2/2} 단위(=D 단위)로 이루어지고, 1800 g/mol 의 분자량 M_w 및 25°C에서의 440 mPa.s의 점도를 가졌다. 혼합물을 40°C로 가열한 후, 10 g의 탈이온수 중 0.40 g의 37% 수성 염산의 용액을 5 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 65°C에서 2 h 동안 교반하면서 환류시킨 다음, 추가 3.50 g의 메탄올에 희석된 메탄올 중 0.69 g의 30% 소듐 메톡사이드 용액을 첨가하여 중화시켰다. 생성된 용액을 20 mbar 및 55°C에서 증류하여 모든 휘발성 성분을 제거하였다. 이에 의해 하기 특성을 갖는 297 g의 약간 탁한 액체가 생성되었다:
- [0244] 분자량 및 불균일성:
- [0245] M_w= 4577 g/mol
- [0246] M_n= 1526 g/mol
- [0247] PD = 3.00
- [0248] ¹H NMR 및 ²⁹Si NMR으로부터의 분자 조성:
- [0249] Me₂SiO_{2/2}: 7.02 몰%
- [0250] (Ph)SiO_{3/2}: 58.65 몰%
- [0251] ((CH₂)₃OC(=O)C(CH₃)=CH₂)SiO_{3/2}: 2.47 몰%
- [0252] MeO-Si: 31.36 몰%
- [0253] 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (CH₃O)₃Si(CH₂)₃OC(=O)C(CH₃)=CH₂와 에폭시-작용성 실리콘 수지의 축합에 의한 에틸렌성 불포화 실리콘 수지 **B2**의 제조
- [0254] 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 오버 헤드 교반기가 장착된 3 L 4 구 플라스크에 900 g의 테트라에틸 실

리케이트 올리고머, 366 g의 헥사메틸디실록산, 60 g의 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 및 평균 45 개 실록산 단위를 갖는 저점도 OH-말단 폴리디메틸실록산 313.20 g을 충전하였다. 이 혼합물에 220.5 g의 탈이온수 중 1.10 g의 37% 염산 용액을 첨가하였다. 혼합물을 60°C로 가열하였고, 이 시점에 반응은 발열로 설정되고 자체적으로 75°C로 가열되었다. 79°C의 온도에 도달하도록 가열을 다시 가하고, 반응을 60 분 동안 교반하면서 환류에서 유지하였다. 반응 혼합물을 50°C 미만으로 냉각시키고, 회전 증발기 플라스크로 옮겼다. 55°C에서 가열하면서, 300 g의 에탄올이 제거될 때까지 진공을 서서히 가한 다음, 2.18 g의 메탄올 중 소듐 메톡사이드의 30% 용액을 첨가하여 중화시켰다. 400 g의 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA)를 0.400 g의 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT)과 함께 첨가하고, 혼합물을 100 μm 필터를 통해 중력 여과하였다. 60°C 및 20 mbar에서 증류를 재개하여 나머지 휘발성 성분을 제거하였다. 이에 의해 하기 특성을 갖는 28.65 중량%의 2-EHA 및 71.35 중량%의 실리콘 수지로 이루어진, 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-EHA) 중 투명한 실리콘 수지 용액 1433 g이 생성되었다:

[0255] 분자량 및 불균일성(용리제로서 톨루엔 사용):

[0256] Mw= 2370 g/mol

[0257] Mn= 1447 g/mol

[0258] PD = 1.64

[0259] ¹H NMR 및 ²⁹Si NMR로부터의 분자 조성:

[0260] Me₃SiO_{1/2}: 17.49 몰%

[0261] Me₂SiO_{2/2}: 33.80 몰%

[0262] ((CH₂)₃OC(=O)C(CH₃)=CH₂)SiO_{3/2}: 1.25 몰%

[0263] SiO_{4/2}: 28.30 몰%

[0264] EtO-Si: 4.63 몰%

[0265] MeO-Si: 0.26 몰%

[0266] 에틸렌성 불포화 페닐 실리콘 수지 **CB1**의 제조

[0267] 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 오버 헤드 교반기가 장착된 3 L 4 구 플라스크에 623.7 g의 무수 에탄올, 41.6 g의 탈이온수, 0.62 g의 37 중량% 염산, 74.85 g의 페닐트리에톡시실란, 47.77 g의 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 및 대략 30 중량% 실리콘 결합 에폭시 기를 함유하는 메틸트리에톡시실란 올리고머(WACKER Chemie AG에서 상표명 TRASIL® 하에 입수 가능) 673.5 g을 충전하였다. 이들 성분을 혼합하고, 80°C에서 2 h 동안 환류시켰고, 그 후에 혼합물을 메탄올 중 소듐 메톡사이드의 30% 용액 1.15 g을 첨가하여 중화시켰다. 증류를 수행하여 330 g의 에탄올을 제거하고, 이어서 100 μm 필터를 통해 반응물을 여과하였다. 생성된 용액을 80°C 및 20 mbar에서 2 시간 동안 증류하여 휘발성 성분을 제거하여, 522 g의 탁한 고점도 실리콘 수지가 생성되었다.

[0268] 분자량 및 불균일성(용리제로서 톨루엔 사용):

[0269] Mw= 3401 g/mol

[0270] Mn= 1126 g/mol

[0271] PD = 3.02

[0272] 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 (CH₃O)₃Si(CH₂)₃OC(=O)C(CH₃)=CH₂와 에폭시-작용성 실리콘 수지의 축합에 의한 에틸렌성 불포화 실리콘 수지 **CB2**의 제조

[0273] 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 오버 헤드 교반기가 장착된 3 L 4 구 플라스크에 900 g의 테트라에틸 실리케이트 올리고머, 366 g의 헥사메틸디실록산, 60 g의 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 및 평균 45 개 실록산 단위를 갖는 저점도 OH-말단 폴리디메틸실록산 313.20 g을 충전하였다. 이 혼합물에 220.5 g의 탈이온수 중 1.10 g의 37% 염산 용액을 첨가하였다. 혼합물을 60°C로 가열하였고, 이 시점에 반응은 발열로 설정되고 자체적으로 75°C로 가열되었다. 79°C의 온도에 도달하도록 가열을 다시 가하고, 반응을 60 분 동안 교반하면서 환

류에서 유지하였다. 반응 혼합물을 50℃ 미만으로 냉각시키고, 회전 증발기 플라스크로 옮겼다. 55℃에서 가열 하면서, 315 g의 에탄올이 제거될 때까지 진공을 서서히 가한 다음, 메탄올 중 소듐 메톡사이드의 30% 용액 3.01 g을 첨가하여 중화시켰다. 400 g의 부틸 아크릴레이트를 0.400 g의 부틸화된 하이드록시톨루엔(BHT)과 함께 첨가하고, 혼합물을 100 μm 필터를 통해 중력 여과하였다. 60℃ 및 20 mbar에서 증류를 재개하여 나머지 휘발성 성분을 제거하였다. 이에 의해 하기 특성을 갖는 17.67 중량%의 부틸 아크릴레이트 및 82.33 중량%의 실리 콘 수지로 이루어진, 부틸 아크릴레이트 중 투명한 실리 콘 수지 용액 1255 g이 생성되었다:

[0274] 분자량 및 불균일성:

[0275] Mw= 7100 g/mol

[0276] Mn= 3130 g/mol

[0277] PD = 2.27

[0278] ¹H NMR 및 ²⁹Si NMR로부터의 분자 조성:

[0279] Me₃SiO_{1/2}: 16.70 몰%

[0280] Me₂SiO_{2/2}: 47.50 몰%

[0281] ((CH₂)₃OC(=O)C(CH₃)=CH₂)SiO_{3/2}: 0.46 몰%

[0282] SiO_{4/2}: 20.87 몰%

[0283] EtO-Si: 4.51 몰%

[0284] MeO-Si: 0.14 몰%

[0285] **본 발명의 실시예 1: 실리 콘 수지 B1으로부터의 코폴리머 분산액 E1 제조**

[0286] 단계 1: 미니에멀전의 제조:

[0287] 실리 콘 수지 B1을 (메트)아크릴 모노머의 혼합물에 용해시킴으로써 미니에멀전을 제조하고(모노머 조합은, 라디 칼 중합 가능한 메타크릴레이트 기 외에 하이드록시 기를 갖는 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함함), 이어서 고압 균질화를 수행하였다. 균질화의 목적은 ≤ 200 nm의 z-평균 입도를 달성하는 것이었다. 다음은 IKA® HPH 2000/5 고압 균질기를 사용하여 미니에멀전을 제조하는 예이다:

[0288] 밀봉 가능한 용기에 하기 성분들을 첨가하고, 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:

[0289] 실리 콘 수지 B1 260.00 g

[0290] 부틸 아크릴레이트 250.40 g

[0291] 메틸 메타크릴레이트 202.88 g

[0292] 헥사데칸 3.51 g

[0293] **총계 716.79 g**

[0294] 생성된 혼합물을 하기 성분들의 용액과 합하고, 대략 1 h 동안 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:

[0295] 소듐 도데실 설페이트(SDS) 24.44 g

[0296] 하이드로퀴논 모노메틸에테르

[0297] (수중 2% 용액) 3.77 g

[0298] 탈이온수 455.00 g

[0299] 하기 성분을 1 h에 걸쳐 20 g 분획으로 상기 혼합물에 첨가하고, 안정한 예비-에멀전이 형성될 때까지 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:

[0300] 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 (HEMA) 100.00 g

- [0327] **총계** **1300.00 g**
- [0328] 예비-에멀전을 400-800 bar의 압력에서 고압 균질기에 통과시켜 130 nm의 z-평균 입도(PDI = 0.11)를 갖는 미니에멀전을 생성시켰다.
- [0329] 단계 2: 중합
- [0330] 앵커 교반기, 환류 응축기, 온도계, 및 질소 유입구가 장착된 3 L 중합 용기에 0.108 g의 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 디소듐 염, 0.108 g의 철 암모늄 설페이트 육수화물, 250.17 g의 탈이온수, 및 초기 충전물로서 단계 1에서 제조된 72 g의 미니에멀전을 충전하고, 50°C로 가열하였다. 하나의 밀봉 가능한 용기(공급물 1)에서, 38.58 g의 탈이온수 중 4.62 g의 3 차 부틸 하이드로퍼옥사이드(TBHP)의 용액을 제조하였다. 제2 밀봉 가능한 용기(공급물 2)에서, 43.86 g의 탈이온수 중 2.31 g의 포름알데하이드-비함유 환원제(Bruggolite®FF6 M)의 용액을 제조하였다. 제3 용기(공급물 3)에 828 g의 미니에멀전을 넣었다. 공급물 1 및 2를 230 µL/분의 속도로 시작한 다음, 5.0 mL/분의 속도로 공급물 3을 시작하여 165 분의 기간에 걸쳐 연속 계량하였다. 공급물 3의 완료 후 추가 40 분 동안 공급물 1 및 2를 계속하고, 이어서 반응을 추가로 90 분 동안 50°C에서 유지하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수성 암모니아를 첨가하여 생성물의 pH를 8로 조정하고, 100 µm 필터를 통해 여과하여 하기 특성을 갖는 분산액을 제공하였다:
- [0331] 비중: 1.058;
- [0332] 유리 전이 온도: 16.5°C;
- [0333] 고형물 함량: 45.14%;
- [0334] 총 잔여 유리 모노머: < 200 ppm
- [0335] Z-평균 입도: 173 nm (PDI = 0.20)
- [0336] **비교예 1:** 에틸렌성 불포화 페닐 실리콘 수지 **CB1**로부터의 코폴리머 분산액 **CE1** 제조
- [0337] 단계 1: 미니에멀전의 제조
- [0338] 에틸렌성 불포화 실리콘 수지 CB1을 (메트)아크릴 모노머의 혼합물에 용해시킴으로써 미니에멀전을 제조하고(모노머 조합은 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함하지 않음), 이어서 고압 균질화를 수행하였다. 균질화의 목적은 ≤ 200 nm의 z-평균 입도를 달성하는 것이었다. 다음은 IKA® HPH 2000/5 고압 균질기를 사용하여 미니에멀전을 제조하는 예이다:
- [0339] 실리콘 수지 및 (메트)아크릴레이트 모노머 혼합물의 제조:
- [0340] 밀봉 가능한 용기에 하기 성분들을 첨가하고, 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:
- | | | |
|--------|------------|-----------------|
| [0341] | 실리콘 수지 CB1 | 260.00 g |
| [0342] | 부틸 아크릴레이트 | 253.24 g |
| [0343] | 메틸 메타크릴레이트 | 170.30 g |
| [0344] | 부틸 메타크릴레이트 | 74.64 g |
| [0345] | 스티렌 | 42.57 g |
| [0346] | 메타크릴산 | 11.61 g |
| [0347] | 헥사데칸 | 3.87 g |
| [0348] | 총계 | 816.23 g |
- [0349] 생성된 혼합물을 하기 성분들의 용액과 합하고, 안정한 예비-에멀전이 형성될 때까지 대략 1 h 동안 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:
- | | | |
|--------|------------------|---------|
| [0350] | 소듐 도데실 설페이트(SDS) | 24.44 g |
| [0351] | 하이드로퀴논 모노메틸에테르 | |
| [0352] | (수중 2% 용액) | 3.77 g |

- [0353] 탈이온수 455.00 g
- [0354] **총계** 1300.00 g
- [0355] 예비-에멀전을 400-800 bar의 압력에서 고압 균질기에 통과시켜 156 nm의 z-평균 입도(PDI = 0.16)를 갖는 미니에멀전을 생성시켰다.
- [0356] 단계 2: 중합
- [0357] 앵커 교반기, 환류 응축기, 온도계, 및 질소 유입구가 장착된 3 L 중합 용기에 250.17 g의 탈이온수, 및 초기 충전물로서 단계 1에서 제조된 72 g의 미니에멀전을 충전하고, 50°C로 가열하였다. 하나의 밀봉 가능한 용기(공급물 1)에서, 38.34 g의 탈이온수 중 4.62 g의 3 차 부틸 하이드로퍼옥사이드(TBHP)의 용액을 제조하였다. 제2 밀봉 가능한 용기(공급물 2)에서, 43.86 g의 탈이온수 중 2.31 g의 포름알데하이드-비함유 환원제(Bruggolite® FF6 M)의 용액을 제조하였다. 제3 용기(공급물 3)에 828 g의 미니에멀전을 넣었다. 공급물 1 및 2를 230 µL/분의 속도로 시작한 다음, 5.0 mL/분의 속도로 공급물 3을 시작하여 165 분의 기간에 걸쳐 연속 계량하였다. 공급물 3의 완료 후 추가 45 분 동안 공급물 1 및 2를 계속하고, 이어서 반응을 추가로 90 분 동안 50°C에서 유지하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수성 암모니아를 첨가하여 생성물의 pH를 8로 조정하고, 100 µm 필터를 통해 여과하여 하기 특성을 갖는 분산액을 제공하였다:
- [0358] 비중: 1.070;
- [0359] 유리 전이 온도: 17.0°C;
- [0360] 고형물 함량: 46.58%;
- [0361] 총 잔여 유리 모노머: < 300 ppm
- [0362] Z-평균 입도: 151 nm (PDI = 0.18).
- [0363] **비교예 2:** 에틸렌성 불포화 페닐 실리콘 수지 **CB2**로부터의 코폴리머 분산액 **CE2** 제조
- [0364] 단계 1: 미니에멀전의 제조
- [0365] 실리콘 수지를 (메트)아크릴 모노머의 혼합물에 용해시킴으로써 미니에멀전을 제조하고(모노머 조합은 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 포함하지 않음), 이어서 고압 균질화를 수행하였다. 균질화의 목적은 ≤ 200 nm의 z-평균 입도를 달성하는 것이었다. 다음은 IKA® HPH 2000/5 고압 균질기를 사용하여 미니에멀전을 제조하는 예이다:
- [0366] 밀봉 가능한 용기에 하기 성분들을 첨가하고, 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:
- [0367] 실리콘 수지 CB2 154.74 g
- [0368] 부틸 아크릴레이트 306.29 g
- [0369] 메틸 메타크릴레이트 350.32 g
- [0370] 헥사데칸 5.45 g
- [0371] **총계** 816.80 g
- [0372] 생성된 혼합물을 하기 성분들의 용액과 합하고, 안정한 예비-에멀전이 형성될 때까지 대략 1 h 동안 오비탈 셰이커에서 혼합하였다:
- [0373] 소듐 도데실 설페이트(SDS) 24.46 g
- [0374] 하이드로퀴논 모노메틸에테르 (수중 2% 용액) 3.74 g
- [0376] 탈이온수 455.00 g
- [0377] **총계** 1300.00 g
- [0378] 예비-에멀전을 400-800 bar의 압력에서 고압 균질기에 통과시켜 206 nm의 z-평균 입도(PDI = 0.22)를 갖는 미니에멀전을 생성시켰다.

[0379]

단계 2: 중합

[0380]

앵커 교반기, 환류 응축기, 온도계, 및 질소 유입구가 장착된 3 L 중합 용기에 0.108 g의 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 디소듐 염, 0.108 g의 철 암모늄 설페이트 육수화물, 250.17 g의 탈이온수, 및 초기 충전물로서 단계 1에서 제조된 72 g의 미니에멀전을 충전하고, 50°C로 가열하였다. 하나의 밀봉 가능한 용기(공급물 1)에서, 38.58 g의 탈이온수 중 4.62 g의 3 차 부틸 하이드로퍼옥사이드(TBHP)의 용액을 제조하였다. 제2 밀봉 가능한 용기(공급물 2)에서, 43.86 g의 탈이온수 중 2.31 g의 포름알데하이드-비함유 환원제(Bruggolite®FF6 M)의 용액을 제조하였다. 제3 용기(공급물 3)에 828 g의 미니에멀전을 넣었다. 공급물 1 및 2를 230 µL/분의 속도로 시작한 다음, 5.0 mL/분의 속도로 공급물 3을 시작하여 165 분의 기간에 걸쳐 연속 계량하였다. 공급물 3의 완료 후 추가 40 분 동안 공급물 1 및 2를 계속하고, 이어서 반응을 추가로 90 분 동안 50°C에서 유지하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 수성 암모니아를 첨가하여 생성물의 pH를 8로 조정하고, 100 µm 필터를 통해 여과하여 하기 특성을 갖는 분산액을 제공하였다:

[0381]

비중: 1.054;

[0382]

유리 전이 온도: 11.7 °C;

[0383]

고형물 함량: 45.44%;

[0384]

총 잔여 유리 모노머: < 100 ppm

[0385]

Z-평균 입도: 131 nm (PDI = 0.16).

[0386]

산업용 코팅 배합물(coating formulation)에서의 적용

[0387]

코폴리머 분산액을 폴리이소시아네이트 기반 경화제 Bayhydur® XP 2547(Covestro에서 입수 가능한 헥사메틸렌 디이소시아네이트 기반의 폴리이소시아네이트)을 함유하는 산업용 수계 코팅 배합물에 사용하였다. 전형적인 배합물에서, 이소시아네이트 경화제를 약 30 s 동안 1000 rpm에서 Cowles 블레이드로 코폴리머 분산액과 혼합하였다. 알루미늄 Q-패널에 버드 바(bird bar)를 사용하여 배합물을 적용하고 이어서 실온 및 50-55% 상대 습도에서 건조시킨 후 필름(대략 23-27 µm 건조 두께)을 평가하였다. 필름 내구성을 1 주 후에 MEK 이중 마찰 시험(ASTM D5402)에 의해 측정하였다. 값이 높을수록 필름은 더 내구성이다. 배합물 조성 및 시험 결과는 표 1에 제시되어 있다.

표 1

[0388]

본 발명 및 비교 코폴리머 분산액을 갖는 배합물 실시예

재료명	배합물 F1 (본 발명, 코폴리머 분산액 E2 기반)	배합물 F2 (본 발명, 코폴리머 분산액 E1 기반)	배합물 C1 (비교, 코폴리머 분산액 CE1 기반)	배합물 C2 (비교, 코폴리머 분산액 CE2 기반)
E2	23.94 g	-	-	-
E1	-	25.01 g	-	-
CE1	-	-	25.27 g	-
CE2	-	-	-	25.24 g
폴리이소시아네이트: Bayhydur® XP 2547	20.79 g	21.61 g	21.78 g	21.46 g
건조 필름 두께(µm)	25.4	23.9	25.4	26.2
MEK 이중 마찰 수치	100	100	60	1

[0389]

표 1에 따르면, 가교 가능한 HO-작용기를 갖는 본 발명의 코폴리머를 기반으로 한 본 발명의 분산액 E1 및 E2의 배합물 F1 및 F2(모노머 (C)로서 2-하이드록시 에틸 메타크릴레이트를 사용함)는 가교 가능한 HO-작용기를 갖지 않는 비-본 발명의 코폴리머를 기반으로 한 비-본 발명의 분산액 CE1 및 CE2의 배합물 C1 및 C2(2-하이드록시에

틸 메타크릴레이트를 사용하지 않음)와 비교하여 더 우수한 MEK 이중 마찰 시험 값을 나타냈다. 이는 경화 동안 경화제의 이소시아네이트 기와 가교를 형성하는 반응성 작용기를 갖는 코폴리머 분산액으로부터 형성된 필름의 보다 우수한 내구성을 나타낸다.

[0390]

비-본 발명의 분산액 **CE1**의 비-본 발명의 코폴리머는 가교 가능한 HO-작용기를 갖지 않지만(2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 사용하지 않음), 소량의 가교 가능한 작용기(-COOH)를 함유하였는데, 그 이유는 메타크릴산이 자유-라디칼 중합에 의해 에틸렌성 불포화 모노머 (A)를 기준으로 2.1 중량%의 소량으로 사용되었기 때문이다. 소량의 이들 가교 가능한 작용기는 경화제의 이소시아네이트 기와의 가교를 일으키지 않는다.