

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C09D 163/10

(45) 공고일자 1990년07월 19일
(11) 공고번호 특허990-0005055

(21) 출원번호	특1983-0006348	(65) 공개번호	특1984-0007237
(22) 출원일자	1983년12월30일	(43) 공개일자	1984년12월06일
(30) 우선권주장	454817 1982년12월30일 미국(US) 454818 1982년12월30일 미국(US) 454771 1982년12월30일 미국(US)		
(71) 출원인	더 발스파르 코오포레이슨 허버트 에프. 덴커 미합중국 미네소타 55415 미네아폴리스 이스트 서드 스트리트 사우드 1101		
(72) 발명자	쇼오 창추 미합중국 뉴저지 08502 벨레미드 리버뷰 테라스 68 아르더 데오도르 스펜서 미합중국 뉴저지 08648 로렌스빌레 우드레인 로우드 43 윌리엄 헨리 맥카리 미합중국 뉴저지 08889 화이트 하우스 스테이션 박스 443 씨. 알. 디. #3 나영환		
(74) 대리인	나영환		

심사관 : 김능균 (책자공보 제1948호)

(54) 수성코팅조성물 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수성코팅조성물 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성코팅조성물 및 제조방법에 관한 것이다. 에폭시수지 및 아크릴중합체로 구성되는 다양한 수성코팅조성물이 공지되었으며, 이들 중 몇몇은 상업적으로 유용하였다. 위생칸(sanitary can)용 코팅제로 유용한 바람직한 특성을 얻기 위해서 상기 조성물에 에폭시수지를 고비율로 포함시키는 것이 필요하였던바, 일반적으로, 에폭시 함량을 60-80%로 사용하였다. 전형적인 에폭시아크릴레이트 조성물은 미합중국 특허제 4247439, 4212781, 4308185 및 4302373호에 기술되어 있다.

미합중국 특허 제 4,285,847호에는 유리라디칼에 의해 이온화 측쇄를 에폭시 골격에 결합시키므로써 제조된 에폭시아크릴 및 이 생성물을 물에 분산시킨 후 이온화기를 함유하거나 함유하지 않는 부가 중합성 단량체를 원해 위치에 중합시킨 에폭시아크릴 조성물을 기술하고 있다.

이러한 방법에 의해서 조성물의 고체함량이 증가하였고, 조성물 비용을 감소시킨 저렴한 부가중합체로 교체시키므로써 조성물중의 총에폭시수지 비율이 감소하였다.

미합중국 특허 4,285,847호상에 나타난 몇몇 장점과 마찬가지로 본 발명에 의해서도 비용 감축이 달성되었다. 미합중국 특허 제4,285,847호의 에폭시-아크릴 결합대신에 에폭시수지와 아크릴 중합체간의 에스테르화 반응에 의해 제조된 에폭시아크릴레이트를 사용하므로써 용이하게 얻을 수 있는 고체 및 점도의 범위, 그리고 유용한 점도를 갖는 안정한 수분산성을 얻는데 필요한 아민중화제의 양을 감소시킬 수 있는 능력을 달성하였다.

본 발명은 하기의 것들로 구성되는 수성코팅 조성물에 일면을 두고 있다 : A. 1, 2-에폭시기를 함유하는 에폭시수지의 반응생성물이고 중화형태로 물에 자체분산 되도록 하기에 충분한 카르복실기를 함유하는 이온중합체성분, 그리고 카르복실기를 함유하는 부가중합체, 상기 에폭시수지의 1, 2-에폭시기와 상기에 형성부가 중합체의 카르복실기가 반응하여 생긴 히드록시에스테르기를 함유하고 미반응 1, 2-에폭시기가 유리된 상기 이온중합체 ; B. (A)에 정의된 상기에 형성부가 중합체와 다른 부가중합체 ; C. 물에 안정하게 분산할 수 있는 조성물을 부가하기에 충분한 양의 암모니아 또는 유기아민중화제.

본 발명은 하기단계로 구성되는 코팅조성물의 제조방법에 또 다른 일면을 두고 있다 ; A. 1, 2-에폭시기를 함유하는 에폭시수지를 반응시키므로써 중화형태로 물에 자체분산되도록 하기에 충분한 카르복실기를 함유하는 이온중합체, 그리고 카르복실기를 함유하는 예형성 부가중합체, 상기 에폭시수지의 1, 2-에폭

시기와 상기 에형성부가 중합체의 카르복실기가 반응하여 생긴 히드록시에스테르기를 함유하고 미반응 1, 2-에폭시기가 유리된 상기 이온 중합체를 제조하고; B. 물에 안정하게 분산할 수 있는 조성물을 부가하기에 충분한 양의 암모니아 또는 유기아민중화제를 부가하여 물중의 상기 이온중합체성분을 분산시키고; C. (A)에 정의된 상기 부가중합체와 다른 부가중합체를 상기 이온중합체 성분의 수성분산액에 결합시킨다.

용이하게, 상기 결합단계는 에폭시수지와 반응에 앞서 상기 다른 부가중합체와 상기 에형성부가 중합체를 혼합하거나 이들을 물에 분산시키기전, 도중 또는 후에 상기 다른 부가중합체와 이온 중합체성분을 혼합시키므로서 완성된다. 택일적으로, 상기 다른 부가 중합체는 이온 중합체가 중합계면활성제로 작용하는 경우 이온중합체 분산액 존재하에 원위치에서 제조된다.

본 발명은 하기와 같이 구성되는 수성 코팅조성물의 제조방법에 더욱 발전한 일면을 두고 있다.

A. 지방족 탄소원자를 함유하는 에폭시수지와 상기 에폭시수지가 산출조성물중의 고체를 적어도 40중량%를 구성하는 1, 2-에폭시기의 존재하에 공중합체를 함유하는 카르복실기를 형성하기 위해서 카르복실함유 단량체를 적어도 30중량% 포함하는 단량체 혼합물을 공중합시키고; B. 에폭시기가 유리되고 상기 카르복실기와 적어도 5%의 상기 1, 2-에폭시기가 반응하여 생긴 히드록시에스테르기를 함유하는 생성물을 얻기 위해서, 상기 에폭시수지중의 1, 2-에폭시기 당량이 3급 아민당량을 초과하는 3급 아민에스테르화 촉매 존재하에 에스테르화 조건하의 A에서 산출된 조성물을 반응시키고; C. 암모니아 또는 아민중화제를 부가하여 물에 상기 조서물을 분산시키고; 단계 A의 상기 카르복실함유 공중합체와 다른 부가중합체는 단계 C의 물에 상기 혼합물을 분산시키기에 앞서 원래 위치에서 제조된다.

상기 코팅조성물의 이온중합체 성분 A는 카르복실기를 함유하는 에형성부가 중합체와 1, 2-에폭시기를 함유하는 에폭시수지를 반응시켜 제조한다. 택일적으로, 성분 A는 1, 2-에폭시기를 함유하는 에폭시수지 존재하에 카르복실함유 단량체를 중합시키므로서 제조되며 에폭시수지 및 카르복실함유 공중합체의 혼합물을 산출하게 된다.

상기 후 반응은 공지된 촉매와 방법을 이용하는 종래의 부가중합반응이다. 예를 들어, 미합중국 특허 제 4,212,781호에 기술된 방법은 산출 혼합물이 에폭시 골격상의 지방족 탄소원자에 결합된 카르복실 중합체를 함유하는 경우에 알맞다. 그러나, 상기 결합은 필연적인 것이 아니다.

따라서, 필연적인 것이라기 보다는 오히려 상기 특허에 바람직한 중합조건은 에폭시 결합 생성물 없이 공중합체를 산출하기 위해 사용된다. 일단 카르복실함유 공중합체가 형성되면 미합중국 특허 제 4,247,439호 또는 제 4,302,373호에 기술된 방법은 에폭시수지와 카르복실함유 공중합체간의 반응을 유도해내는데 사용된다. 그러나, 에폭시수지상의 모든 에폭시기들을 반응시키기에 충분치 못한양으로 3급 아민을 사용하는 4급화(quaternization) 대신에 조건을 수정하여 에스테르화를 증진시키는 것이 필요하다. 환원하면, 에폭시수지 및 카르복실기를 함유하는 에형성 부가중합체간의 반응은 에스테르화 반응이 에폭시수지의 에폭시기와 부가중합체간의 카르복실시간에 일어날 정도로 선택된 조건에 따라 3급아민 존재하에 수행된다.

대조적으로, 상기 언급된 특허중의 반응조건은 3급아민과 공지된 방법에 따라 4급 암모늄기를 산출하는 에폭시기간의 반응을 증진시키기 위해 선택된다.

또한, 에스테르화를 증진시키고저하는 상기 반응은 에폭시기와 3급 아민간의 반응에 의해 상당량의 4급 암모늄기를 형성하게된다. 사실상, 다수의 에폭시기를 히드록시에스테르 결합물로 전환된다고 보다는 4급 암모늄기로 전환된다. 또한, 4급 암모늄기들을 생성하고자하는 상기 특허에 기술된 반응은 적당한 조건하에 상당량의 에스테르를 형성한다. 이에따라, 본 발명에 의해 제조된 생성물은 상당량 함유되며 에폭시기와 카르복실기가 반응하여 산출된 히드록시에스테르기가 존재하는 경우 4급기들까지도 상당량 함유된다. 최소한도로, 에폭시수지상의 에폭시기의 적어도 5%가 히드록시에스테르기로 전환된다.

4급 및 히드록시에스테르기들의 상대비율이 어떨든지간에, 중합체 성분 A는 이온성이며 미반응, 1, 2-에폭시기가 유리된다. 이온 중합체는 에폭시수지 골격상의 탄소원자에 결합된 카르복실 중합체를 함유하나, 상기 중합체는 결합이 없는 조건하에 제조되는 것이 바람직하다.

일반적으로, 에폭시수지는 적어도 약 40%의 이온중합체를 함유하며 나머지는 카르보닐함유 중합체를 함유한다. 에폭시 함량은 바람직하게 적어도 60%, 가장 바람직하게는 약 75%이다. 다양한 에폭시수지가 사용되나 바람직한 에폭시수지는 방향족 폴리에테르, 특히 비스페놀 A의 같은 비스페놀 및 에피클로로하이드린의 축합반응으로부터 유도된 것들이다.

이러한 에폭시수지들은 에폭시기 외에 히드록시기도 함유한다. 에폭시수지의 분자량이 커지면 커질수록 히드록시기가 많이 존재한다. 이러한 히드록시기들은 최종경화반응에 사용된다. 바람직한 에폭시 수지는 평균분자량수(Mn)가 적어도 1500인 방향족 폴리에테르이다. 그러나, 상기 수지의 평균분자량수는 350-6000이다.

종래의 기술에 따라, 비스페놀과 에피클로로하이드린의 축합반응으로 제조된 에폭시수지는 디에폭사이드, 모노에폭사이드 및 에폭시기가 유리된 방향족 폴리에테르의 혼합물을 함유한다.

상기 혼합물들의 평균기능성은 0.2 에폭시기/분자~2 에폭시기/분자의 범위내에 있다. 알맞은 에폭시수지 혼합물은 예를 들어, 1과 2 사이의 기능성을 갖는 저분자량 에폭시수지와, 에폭시기와 반응할 수 있는 탈기능화제를 반응시켜 제조한다. 탈기능화제는 카르복실기, 히드록시기, 또는 아미드기를 포함한다.

특히 알맞은 물질은 벤조산같은 산 및 옥타노인산같은 지방산; 페놀 특히 비스페놀같은 히드록시 화합물 및 저급알카놀; 아크릴 아미드같은 아미드를 포함한다. 비스페놀에 의한 탈기능화는 특히, 관심있는 것으로 이것에 의해 에폭시기가 탈기능화된 동일시간에서 보다 큰 분자량으로 상승된다. 카르복실 중합체는 단량체의 총 중량 기준으로 볼 때 에틸렌계 분포화 카르복실산을 적어도 약 20%를 구성하는 에틸렌계 불포화 단량체의 부가중합으로 제조한다. 이러한 형태의 중합체 및 공중합체는 공지된것이나, 특히

고비율의 카르복실산을 갖는 공중합체로서 바람직하게도 혼치 않다. 바람직하게, 카르복실함유 중합체는 예기된 중합조건하에서 비반응적이고 에폭시수지와 반응하는 에틸렌계 불포화단량체를 갖는 공중합체이다. 그러나, 소량의 반응성단량체 즉, 2-히드록시에틸메타크릴레이트 같은 히드록시단량체, 아크릴아미드같은 아미드단량체, N-메틸올아크릴아미드같은 N-메틸올 단량체가 사용된다. 알맞은 비반응성 단량체들은 예를 들어, 에틸아크릴레이트같은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에스테르, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 스티렌 또는 비닐톨루엔, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드, 비닐리덴클로라이드 및 아크릴로니트릴이다. 이들 단량체의 기능은 용매용해도를 향상시키고 양호한 필름형성을 제공하는 것이다. 그렇지만, 성질 및 비율은 중요하지 않다. 카르복실 기능의 단량체가 큰 비율로 존재하는 것이 중요하다.

카르복실 단량체의 바람직한 최소비율은 카르복실함유 중합체를 제조하기 위해 사용된 단량체의 30중량%이다. 메타크릴산은 가장 양호한 가수분해 안정도를 제공하며 매우 바람직한 것이나, 푸마르산, 아크릴산, 크로폰산 및 이타콘산같은 다른산들이 유용되고 있다.

단량체의 약 80%까지 카르복실 기능을 갖는다. 그 최대치는 공중합체의 용매용해도를 유지시켜 결정한다. 바람직한 중합체들은 일반적으로 평균분자량수(Mn)가 3000-20000, 바람직하게 3000-6000인 카르복실기를 함유한다. 분자량은 공지된 방법으로 중합시의 단량체량, 촉매농도 및 중합온도로 조절한다. 메르캅탄 사슬단은 메르캅탄의 악취 때문에 그 생성물이 위생칸의 코팅제로 사용되는 경우 특히 삼가해야한다. 일반적으로, 카르복실기를 함유하는 부가중합체는 예형성되어 충분한 양의 아민, 바람직하게 3급아민의 존재하에 용매용액으로서 에폭시수지와 반응하여 반응을 증진시킨다.

그러나, 부가공중합체는 메타크릴산같은 카르복실함유 단량체가 3급아민 존재하에 에폭시기와 반응한 후 원래위치에서 부가중합체가 중합되므로서 제조된다. 에폭시수지의 옥시란기와 부가중합체의 카르복실기 간의 반응은 에스테르화 촉매존재하에 수행한다. 바람직한 에스테르화 촉매는 3급아민, 특히 디메틸아미노에탄올, 그외에 다른 에스테르화 촉매로서 특히, 디메틸벤질아민, 트리메틸아민 및 트리부틸아민같은 3급아민이 사용된다. 사용된 촉매량은 광범위하게 변화시킬 수 있다.

예를 들어, 3급아민을 사용할 경우, 에폭시수지, 및 카르복실함유 중합체의 총량을 기준으로해서 촉매의 0.1-0.3 중량%를 사용하거나 반응제의 약 10% 이상을 사용한다. 사용된 아민의량을 규정하는 또다른 방법은 산중합체의 총 카르복실 함량에 대한 것이다. 에폭시수지와 카르복실 중합체의 반응시에 존재하는 아민의량은 산 중합체중의 카르복실기를 5-50% 중화시킬 정도로 충분해야한다. 바람직하게, 상기 아민은 카르복실기를 10-35%를 중화시키기에 충분하다. 에폭시수지의 카르복실 중합체의 반응시에 존재하는 3급아민의 양을 규정하는 그 이상의 방법은 1, 2-에폭시기에 대한 아민의 당량비에 의한 것이다. 바람직하게, 이 비율은 몇몇 에폭시들이 카르복실기와 반응에 의한 히드록시에스테르 형성에 소비될 것이라고 확신하는 비율보다 작다. 아민의 양은 반응생성물에 상당한 영향을 미친다. 일반적으로, 반응시에 존재하는 아민의 양이 적어질수록 생성물의 점도가 커진다. 이러한 정도의 차이는 용매용액 모두에서, 그리고 생성물이 물에 유탁될 때 분명하다. 사용된 아민량의 효과는 분산된 생성물에 존재하는 총아민량이 식별되는 경우에도 관측된다.

따라서, 예를 들면, 상기와 같은 생성물은 카르복실기의 5%를 중화시키기에 충분한 아민이 반응시에 존재할 때 처럼, 아민이 반응시에 40%의 중화수준으로 존재할 경우 산출되지 않으며 물에 분산시키기에 앞서 중화량의 35%를 보충시킨다.

또한, 반응시에 존재하는 아민의 양은 최종분산의 입자크기에 영향을 미친다. 입자크기에 대한 아민량의 관계는 다음실시예에서 설명한다. 이온성 에폭시수지-산중합체 생성물을 제조하기 위해 사용된 부가중합체와 다른 제2중합체는 다양한 불포화 단량체로부터 제조된다. 특히 바람직한 것은 에폭시수지와 반응하는 기능기가 유리되거나 물에 중합체가 자체분산할 수 있는 단량체이다.

예를 들어, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트 같은 아크릴 및 메타크릴산의 에스테르 ; 스티렌 및 메틸스티렌같은 방향족 단량체 ; 비닐클로라이드 및 비닐리덴클로라이드 같은 비닐 및 비닐리덴클로라이드 ; 이소프렌 ; 부타디엔 ; 및 아크릴로니트릴 등이었다. 어떠한 경우에서는 N-메틸올 아크릴아미드 또는 N-이소부톡시 아크릴아미드 같은 공중합체가 자체가 교결합하는 단량체에 포함시키는 것이 적합하다. 현재, 바람직한 단량체는 스티렌, 메틸스티렌 및 부틸아크릴레이트 및 아크릴로니트릴이다.

제2중합체는 용이한 반응단계에서 설명할 것이다. 바람직하게, 제2중합체는 이온성 에폭시-산 중합체 반응생성물의 수성분산액 존재하에 원래 위치에서 제조된다. 상기 반응은 공지된 방법으로 수행되며 용이하게 레독시계에 의해 개시된다.

과산화수소 또는 t-부틸과산화수화물 같은 무기 또는 유기과산화물 ; 또는 과황산암모늄 및 과황산알카리금속같은 과황산염은 히드라진 암모늄 또는 알카리금속설피드, 비설피드, 메타비설피드 또는 히드로설피드같은 알맞은 환원제와 커플링된다. 미합중국 특허 제 4,285,847호에 기술된 처리과정은 중합에 알맞다.

또한, 제2중합체는 예형성된 중합체처럼 이온성 에폭시-산중합체 생성물의 수성분산액에 도입되거나 물에 분산되기에 앞서 이온성 에폭시수지-산 중합체 생성물과 혼합한다. 유사하게, 제2중합체는 에폭시수지와 반응하기에 앞서 부가중합체를 분리적으로 제조하거나 다른것의 존재하에 있는 것을 제조함으로써 산중합체의 용매용액과 혼합한다.

조성물중의 제2중합체 비율은 광범위하게 변화시킬 수 있다. 최대치는 이온중합체 성분 및 원하는 필름 성질의 유지에 의해서 물에 안정하게 분산될 수 있는 양으로 제한한다. 보통, 이온중합체(A)에 대한 제2 부가 중합체(B)의 중량비는 0.05:1-10:1, 바람직하게는 0.2:1-5:1이다.

본 발명의 조성물 제조에 사용된 수지는 휘발성 유기용매에 분해시켜 사용한다. 광범위한 용매가 적합하

다. 크실렌, 톨루엔, 부탄올 및 2-부톡시 에탄올같은 물과 제한적으로 혼합할 수 있는 유기용매가 유용하며 이들은 홀로 또는 2-에톡시에탄올 또는 메틸에틸케톤같은 물과 혼합할 수 있는 용매와 함께 사용된다.

최종조성물은 물에 자체분산할 수 있는 혼합물을 부여할 정도로 충분한 암모니아 또는 아민을 포함한다.

바람직하게, 디메틸 에탄올아민같은 3급아민이 사용된다. 일반적으로, 최종생성물에 존재하는 아민 또는 암모니아의 총량은 이들의 조성물제조에 사용된 중합체에 존재하는 카르복실기를 적어도 25-90% 중화시키기에 충분하다. 최종적으로 사용된 조성물은 바람직하게 아미노플라스틱 또는 페놀 플라스틱수지같은 경화제를 조성물의 고체 기준으로 볼 때, 1-25% 바람직하게 3-10% 포함한다. 어떤 경우에는 상기 기술된 과정을 통해 제2중합체 제조에 사용된 바람직하지 못한 단량체의 잔사를 함유하는 수성코팅조성물을 산출하였다. 예를 들어, 제2중합체의 제조에 스티렌과 부틸아크릴레이트를 사용함으로써 스티렌보다 더욱 느리게 중합하는 잔류부틸아크릴레이트에 의한 불쾌한 냄새를 갖는 생성물을 산출한다.

상기 경우에서, 바람직하지 못한 단량체잔사는 바람직하지 못한 단량체를 공중합시킬 수 있고 보다 덜 바람직한 단량체 잔사를 초래하거나 또는 더욱 용이하게 제거될 수 있는 잔사를 초래하는 또다른 단량체와 함께 잔사단량체를 함유하는 제2중합체의 존재하에 부가중합단계를 수행함으로써 감소시킬 수 있다.

예를 들어, 단량체잔사가 부틸아크릴레이트인 경우, 스티렌을 단량체로 사용하는 부가중합단계는 코팅조성물 제조시 용이한 단계에서 제2중합체에 영향을 미친다. 본 발명은 다음실시예로 설명된다.

[실시예 1]

중합체 계면활성제 분산액을 산함유 아크릴예비중합체와 에폭시 수지를 반응시키고 염기로 중화시키고 물에 분산시켜 제조한다. 아크릴예비중합체는 하기와 같이 제조한다.

	중량부
부탄올	2755.2
메타크릴산	1197.7
스티렌	597.8
에틸아크릴레이트	197.5
과산화벤조일(70%, 수분)	142.8
2-부톡시에탄올	1995.8
	<hr/>
	6886.8

부탄올을 교반기, 환류응축기, 온도계, 부가깔대기 및 질소 입구가 부착된 12 반응기에 채운다. 단량체와 과산화벤조일의 예비혼합물을 상기 반응기에 20%가한다. 질소류가 흐르기 시작하면서 반응기로 93°C로 가열하고 이온도를 15분간 유지한다. 잔류예비혼합물을 93°C로 유지시키면서 5분에 걸쳐 일정하게 가한다.

그 후, 상기 온도를 2시간 유지하면 중합이 완결된다. 그 후, 2-부톡시에탄올을 가해 예비중합체를 희석시킨다. 산출용액은 고체함량 30.3%, 산도수 385, 점도 2600 센티포아즈이다. 에폭시아크릴레이트 부가물은 다음과 같은 아민축매하에 상기 아크릴 예비중합체로 에폭시수지를 에스테르화 시키므로써 제조한다 ;

	중량부
DER 331 ¹	698.1
비스페놀 A	374.9
2-부톡시에탄올	116.8
트리-n-부틸아민	2.2
아크릴예비중합체	1299.0
디메틸아미노에탄올(초기비율)	28.6
디메틸아미노에탄올(두번째비율)	40.4
Cymel 1156 ²	107.7
탈이온수	2331.5
	<hr/>
	4999.2

¹ DER-331(다우케미칼사)-비스페놀 A의 1820190 에폭시당량 디글리시딜에테르, ² Cymel 1156(아메리칸 시안아미드사)-부틸화된 멜라민 중화제.

상기표의 처음 4항목을 교반기, 환류응축기, 온도계 및 질소 입구가 부착된 5 l 반응기에 채운다. 질소류가 흐르기 시작하면서 반응제를 130℃로 가열한다. 발열 후, 반응혼합물의 옥사란함량이 0.37meq/g로 떨어질때까지 150℃로 유지한다. 그 후, 아크릴 예비중합체를 가한다. 혼합물을 균일하게 혼합하고 온도를 94℃로 조절한다.

그 후, 디메틸아미노에탄올 (에스테르화촉매)의 초기비율을 가하고 상기 온도로 3시간 유지한다. 반응혼합물이 불투명한 상태에서 투명상태로 변하고 에폭시의 완결반응을 지시하는 양에 의해 산도수가 떨어진다.

에폭시아크릴레이트 수지용액은 고체함량 57.3, 산도수 85.0 비점도 0.33이다. 옥시란은 잔류하지 않는다. 분산액을 형성하기 위해서 에폭시 아크릴레이트 첨가물에 디메틸아미노에탄올을 두 번째 비율로 가하고 경화제를 가한다. 고체함량 31.5%의 안정하고 작은 입자분산액을 제조하기 위해서 효과적인 교반하에 물을 가한다.

[실시예 2]

상기 중합성 계면활성제 분산액(2000부)을 탈이온수 500부 및 디메틸아미노에탄올 30부와 함께 5 l 반응기에 옮긴다. 질소 블랭킷을 적용하여 반응기를 80℃로 가열한다. 스티렌 303부와 과산화벤조일 17부(70%, 수분)의 혼합물을 80℃에서 3시간에 걸쳐 교반하에 가한 후, t-부틸히드로페록사이드(0.5부)를 가한다. 5분 후, 15분에 걸쳐 물 15분에 소듐비설피트 0.5부를 가하고, 이 유탁액을 30분간 80℃로 유지시켜 물을 가하고 냉각시킨다. 생성물은 고체함량 24.1%, 산도수 62, 비점도 0.76 및 분산액점도 125 센티포아즈이다.

상기 유탁액을 알루미늄 및 주석판 기재에 넣고 400℃에서 2시간 굽는다. 광택, 접착력, 웨지벤드(wedgebend) 신축성 및 내저온살균성등이 맥주 및 청량음료에 대해 우수했다.

[실시예 3]

실시예 1의 중합 계면활성제(2000부)를 탈이온 후 500부 및 소듐 비설피트 5부와 함께 5 l 반응기에 채운다. 질소블랭킷하에 상기혼합물을 65℃로 가열한다. 스티렌 225부, 아크릴로니트릴 75부 및 t-부틸히드록 페록사이드(70%) 5부의 예비혼합물을 65℃에서 1시간에 걸쳐가한후 30분 더 유지시킨다. t-부틸히드록페록사이드(70%) 5부를 더 가한다. 5분후, 소듐비설피트 0.5부의 물 15부의 혼합물을 가한다. 30분 더 65℃에서 유지하고 물 800부와 디메틸아미노에탄올 15부의 혼합물을 가한다. 산출된 코팅유탁액은 고체함량 24.8%, 산도수 59.5 및 점도 85 센티포아즈이다. 실시예 2에서처럼, 알루미늄 및 주석판 기재상의 실험결과 모두 우수한 결과를 나타냈다.

[실시예 4]

에폭시아크릴레이트 중합계면활성제 분산액을 하기와 같은 3급 아민 에스테르의 촉매하에 에폭시수지와 실시예 1의 아크릴예비중합체를 반응시켜 제조한다 :

	<u>중량부</u>
Epon 828 ¹	1445.0
비스페놀 A	780.2
2-부톡시에탄올	245.0
트리-n-부틸아민	4.6
실시예 I 의 아크릴예비중합체	2674.0
탈이온수	138.9
디메틸아미노에탄올	89.0
디메틸아미노에탄올	79.1
Cymel 1156	150.2
탈이온수	<u>4944.2</u>
	10550.2

1. Epon 828(셀케미칼사)-비스페놀 A의 182-190 에폭시 당량 디글리시딜에테르.

에폭시아크릴레이트 제조 및 실시예 1의 분산액 제조방법은 아크릴예비중합체에 최소량의 물을 가해 반응점도 및 온도를 조절하는 것을 제외하고 수행한다. 산출중합체는 산도수가 85.7이다. 분산액 생성물은 고체함량 29.2%, pH 6.8, 점도 12600센티포아즈 및 입자크기 0.17 미크론이다. 상기 중합계면활성제 분산액 (4500부)를 탈이온수 4320부, 디메틸아미노에탄올 27부 및 양모늄 비설피트(45%) 21부와 함께 12 l 반응기에 채운다.

혼합물을 질소블랭킷하에 65℃로 가열한 후, 스티렌 657부, 브틸아크릴레이트 657부 및 t-부틸 히드로페록사이드(90%) 8.73부의 예비혼합물을 65℃에서 2시간에 걸쳐 가하고, 혼합물을 30분 더 유지시킨다.

t-부틸히드록페록사이드(70%) 0.90부를 더 가한다. 5분후, 양모늄비설피트 1.8부의 물 27부의 혼합물을 가한다. 온도(65℃)를 30분 더 유지한다. 산출된 유탁액 생성물은 고체 함량 25.5%, pH 7.1, 산도수 51.0 및 점도(브록피일드) 1140 센티포아즈이다.

실시예 2에서처럼, 알루미늄 및 주석판상의 실험결과, 모두 우수했다.

[실시예 5]

실시예 4의 유탁액생성물 (4000부)을 균일해질때까지 부탄올 222부, 물 882부 및 디메틸아미노 에탄올 9.43부와 혼합한다. 분사식선상적용을 위해 준비된 산출가공물은 고체함량 19.9%, pH 7.4, 표면장력 26.2 dynes/cm 및 점도 36sec(#4포드 컵으로 측정)이다.

알루미늄 및 주석판관을 사용하는 분사식적용 실험결과, 적용등급 범위가 우수한 에나멜을 사용하므로서 수포가 없는 내부켄 코팅제를 생성했다.

또한, 분사된 코팅제는 우수한 접착력, 역충격저항 및 내저온살균성을 나타냈다.

[실시예 6-14]

실시예 4에 기술된 방법으로 일련의 조성물을 제조한다.

에폭시수지 및 카르복실함유 아크릴공중합체의 반응시에 존재하는 디메틸아미노에탄올의 양은 아크릴공중합체의 카르복실기를 중화시키는데 필요한 양의 10%-35% 증가변화 한다.

감소된 비점도, 점도 및 입자크기의 결과는 상기 방법의 여러단계로 측정한다.

이것은 에폭시수지 및 카르복실기함유 아크릴 공중합체간의 반응시에 존재하는 아민의 양이 이온중합체의 점도와 입자크기에 상당한 영향을 미친다는 사실이며 또한, 이러한 영향은 스티렌-부틸 아크릴레이트 중합체를 도입한 후에도 그러하다.

[표 1]

실시예	이온수지용액				이온수지 분산액				
	%Cat* DMEOA	% NV	산도수	RSV**	% NV	PH	점도	%Neut	입자크기 (미크론)
6	10	57.5	90.8	0.39	29.2	6.8	33,750	38.3	0.23
7	12	57.8	90.1	0.36	29.2	6.8	20,750	37.1	0.21
8	14	58.7	88.8	0.33	29.3	6.8	10,460	37.3	0.18
9	16	58.3	89.0	0.32	29.2	6.6	9,340	38.4	0.17
10	18	56.8	89.4	0.31	29.3	6.8	5,800	38.3	0.17
11	20	57.3	89.4	0.29	29.0	6.8	3,200	38.5	0.16
12	25	58.5	90.4	0.26	29.8	6.7	590	37.1	0.24
13	30	57.3	88.4	0.25	29.4	6.7	366	40.3	0.27
14	35	58.6	87.0	0.25	29.5	6.8	280	41.1	0.39

* 아크릴 중합체의 중화도(%).

** 감소된 비점도 -25℃에서 디메틸포름아미드중의 건조수지 1중량%.

[표 2]

실시예	이온수지분산액			이온수지 및 공중합체의 분산액 (24.8±.2% 고체)			
	%Cat.* DMEOA	RSV**	점도(CP)	입자크기 (미크론)	RSV***	점도(CP)	입자크기 (미크론)
6	10	0.39	33,750	0.23	0.81	1410	0.25
7	12	0.36	20,750	0.21	0.63	630	0.30
8	14	0.33	10,460	0.18	0.70	500	0.28
9	16	0.32	9,340	0.17	0.65	275	0.27
10	18	0.31	5,800	0.17	0.68	200	0.27
11	20	0.29	3,200	0.16	0.80	110	0.27
12	25	0.26	590	0.24	0.79	31	0.31
13	30	0.25	366	0.27	0.60	21	0.39
14	35	0.25	280	0.39	0.61	16	0.57

* 아크릴 중합체의 중화도(%).

** 감소된 비점도 -25℃에서 디메틸포름아미드중의 건조수지 1중량%.

*** 감소된 비점도 -25℃에서 테트라하이드로푸란중의 건조수지 1중량%.

[실시예 15]

A. 에폭시-아크릴레이트 분산체의 제조

교반기, 환류응축기, 온도계, 가열틀 및 질소블랭킷이 부착된 12 L 반응기에 부탄올 3800.7부를 채운다.

또한, 빙상 메타크릴산 1652.4부, 스티렌 824.4부, 에틸아크릴레이트 275.4부 및 과산화벤조일(70% 수분)의 예비혼합물을 제조한다.

예비혼합물의 20%를 반응기에 가하고 질소하에 93℃로 가열하고 이 온도로 15분간 유지한다. 5시간에 걸쳐 나머지 예비혼합물을 가한후 이 온도로 2시간 유지한다.

부탄올(2250.0부)을 가한바, 33.5% NV, 산소 392 및 점도 9660 센티포이즈의 아크릴예비중합체용액이 산출되었다.

상기와 같이 장치된 5 L 반응기에 2-부톡시에탄올 65.5부, Epon 828 655.9부, 비스페놀 A 364.5부 및 트리- η -부틸아민 2.1부를 채운다. 이 혼합물을 136℃로 가열하고 175℃로 발열시킨후, 1.5시간 150℃에서 유지한다. 0.21mg/g 옥시탄의 에폭시값에 스테아린산 27.0부를 부가하므로써 개량된 에폭시를 33% 탈기 능화 시킨다.

2-부톡시에탄올 164.0부, 부탄올 100부 및 트리메틸아민 에스테르화 촉매의 25% 수용액 29.6부를 함유하는 상기 아크릴 551.2부를 가한다.

흐리고 불투명한 혼합물을 형성하여 일정한 산도수를 위해 환류 (109℃) 유지한다.

2.5 시간째에 혼합물은 완전히 청등해졌고 산도수가 46.7 완전한 옥시탄 에스테르화가 이루어졌다.

2-헥스옥시에탄올 18.0부, 디메틸아미노에탄올 54.4부 및 Cymel 1156 61.5부를 가하여 균일하게 될때까지 교반한다.

탈이온수(2242)를 가해서 분산액을 형성한다. 6 L 용기에 옮긴후, 부탄올 33부 및 2-부톡시에탄올 17부를 가하고 탈이온수를 부가하므로써 19.5% NV의 가공물이 제조되었다.

B. 스티렌/부틸아크릴레이트를 부가한 에폭시-아크릴레이트의 제조

전술한 바와 같이 장치된 5 L 반응기에 상기 분산액 2300부를 옮긴다. 스티렌 76.9부, 부틸아크릴레이트 76.9부 및 t-부틸히드로페톡사이드(90%) 0.02부의 예비혼합물을 제조하여 65℃로 가열한 질소블랭킷하의 반응기에 유탁시킨다.

암모늄비설피드 1.5부와 물 15부의 예비혼합물을 가하고 3시간 70℃로 유지시킨다.

부틸아크릴레이트 잔사를 제거하기 위해서, 스티렌 38.4부와 t-부틸히드로페톡사이드(90%) 0.13부를 가한후, 5분쯤에 암모늄비설피드 0.5부와 물 5부의 예비혼합물을 가한다.

2시간동안 70℃에서 유지된 후 스티렌 과중합이 완결된다. 탈이온수를 부가하여 20% NV의 분사가공물을 제조한다.

상기 가공물은 30% 스티렌을 부가한 에폭시아크릴레이트를 통과 시키지 않은 40° F 캔 드림실험에서 내분열성을 나타낸바, 캔 내부 코팅제로서 우수한 성질을 나타냈다. 상기 분산액은 상업용 캔 코팅제로 사용됨에 있어 불쾌감을 주지않는 좋은 향기를 지니고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A)1, 2-에폭시기를 함유한 에폭시 수지 및 카르복실기를 함유한 부가중합체의 반응 생성물이며, 상기 예형성부가중합체상의 카르복실기와 상기 에폭시수지상의 1, 2-에폭시기와와의 반응으로부터 유도된 히드록시 에스테르기를 함유하며, 거의 비반응된 1, 2-에폭시기가 없는, 중성형태로 물에 분산되기에 충분한 카르복실기를 함유한 이온 중합체 성분 ; (B)(A)에서 정의된 상기 예형성 부가중합체와 다른 중합체 ; 및 (C)물에 안정하게 분산할 수 있는 조성물을 부가하기에 충분한 량의 암모니아 또는 유기아민 중화제로 구성되는 수성 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 중화제가 디메틸아미노에탄올인 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 카르복실기를 함유하는 상기 부가중합체가 메타크릴산의 중합체인 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 1, 2-에폭시 수지가 에피클로로히드린-비스페놀 A 에폭시수지인 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 부가중합체(B)가 스티렌 및 부틸아크릴레이트의 공중합체인 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이온중합체성분(A)은 에피클로로히드린-비스페놀 A 에폭시수지 ; 메타크릴산, 에틸아크릴레이트 및 스티렌의 부가공중합체 ; 및 디메틸아미노에탄올의 반응생성물이고, 상기 부가중합체(B)는 스티렌 및 부틸아크릴레이트의 공중합체이고, 중화제(C)는 (A)를 제조하기 위해 사용한 것보다 더 많은 양의 디메틸아미노에탄올인 조성물.

청구항 7

(A)1, 2-에폭시기를 함유하는 에폭수지와 카르복실기를 함유한 에형성부가중합체를 반응시켜 중성형태로 물에 분산될 수 있도록 충분한양의 카르복실기를 함유한 이온 중합체 성분을 제조하는데, 상기 이온 중합체는 상기 에형성 부가중합체상의 카르복실기와 상기 에폭시 수지상의 1, 2-에폭시기와 반응으로부터 유도된 히드록시에스테르기를 함유하고, 비반응된 1, 2-에폭시기가 거의 없으며 ; (B)물에 안정하게 분산할 수 있는 조성물을 부가하기에 충분한양의 암모니아 또는 유기아민 중화제를 부가하여 물에 상기 이온중합체 성분을 분산시키고 ; (C)(A)에 정의된 상기 부가중합체와 다른 부가중합체를 상기 이온중합체성분의 수성분산액에 결합 시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 코팅조성물을 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계(C)의 상기 다른 부가중합체는 상기 이온중합체성분의 수성분산액의 존재하에서 그 자체 중합화에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 이온 중합체 성분은 카르복실기를 함유한 상기 부가중합체상의 10 내지 35%의 카르복실기와 반응하기에 충분한양의 3급 아민의 존재하에서 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

(A)1, 2-에폭시 및 지방족 탄소원자를 함유하는 에폭시수지의 존재하에서 공중합체를 함유하는 카르복실기를 형성하도록 적어도 30중량%의 카르복실-함유 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 공중합하는데, 상기 에폭시 수지는 결과의 조성물에 적어도 40중량%의 고체로 함유되어 있으며 ; (B)에폭시기가 거의 없고 상기 카르복실기와 적어도 5%의 상기 1, 2-에폭시기가 반응하여 생긴 히드록시에스테르기를 함유하는 생성물을 얻기 위해서 상기 에폭시수지중의 1, 2-에폭시기가 당량이 3급 아민당량을 초과하는 3급아민 에스테르화 촉매존재하에 에스테르화 조건하의 (A)에서 산출된 조성물을 반응시키고 (C)암모니아 또는 아민중화제를 부가하여 물에 상기 조성물을 분산시키고, 단계(A)의 상기 카르복실 함유 공중합체와 다른 부가중합체가 단계(C)에서 물에 상기 혼합물을 분산시키기전에 제조되는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 수성코팅 조성물을 제조하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 초기단량체의 잔사가 남아 있을 정도로 초기 단량체를 부가중합시켜 상기 다른 부가중합체를 형성하며, 상기 초기단량체와 공중합시킬 수 있고 보다 덜 바람직한 단량체 잔사나 상기 초기단량체보다 더 용이하게 제거될 수 있는 잔사를 산출하는 제2단량체를 초기단량체 잔사를 함유하는 상기 다른 부가중합체의 존재하에 중합단계를 더욱 수행 하므로써 상기 초기단량체의 잔사량을 더욱 감소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제3항에 있어서, 상기 1, 2-에폭시 수지가 에피클로로히드린-비스페놀 A 에폭시 수지인 조성물.

청구항 13

제3항에 있어서, 상기 부가중합체(B)가 스티렌 및 부틸아크릴레이트의 공중합체인 조성물.

청구항 14

제4항에 있어서, 상기 부가중합체(B)가 스티렌 및 부틸아크릴레이트의 공중합체인 조성물.

청구항 15

제3항에 있어서, 상기 이온중합체성분(A)은 에피클로로히드린-비스페놀 A 에폭시수지 ; 메타크릴산, 에틸아크릴레이트 및 스티렌의 부가공중합체 ; 및 디메틸아미노에탄올의 반응생성물이고, 상기 부가중합체(B)는 스티렌 및 부틸아크릴레이트의 공중합체이고, 중화제(C)는 (A)를 제조하기 위해 사용한 것보다 더 많은 양의 디메틸아미노에탄올인 조성물.

청구항 16

제4항에 있어서, 상기 이온중합체성분(A)은 에피클로로히드린-비스페놀 A 에폭시수지 ; 메타크릴산, 에틸아크릴레이트 및 스티렌의 부가 공중합체 ; 및 디메틸아미노에탄올의 반응생성물이고, 상기 부가중합체(B)는 스티렌 및 부틸 아크릴레이트의 공중합체이고, 중화제(C)는 (A)를 제조하기 위해 사용한 것보다 더 많은 양의 디메틸아미노에탄올인 조성물.

청구항 17

제5항에 있어서, 상기 중합체 성분(A)은 에피클로로히드린-비스페놀 A 에폭시수지 ; 메타크릴산, 에틸아

크릴레이트 및 스티렌의 부가공중합체 ; 및 디메틸아미노에탄올의 반응생성물이고, 상기 부가중합체 (B)는 스티렌 및 부틸아크릴레이트의 공중합체이고, 중화제(C)는 (A)를 제조하기 위해 사용한것보다 더 많은 양의 디메틸아미노에탄올인 조성물.

청구항 18

제10항에 있어서, 초기 단량체의 잔사가 남아 있을 정도로 초기 단량체를 부가중합시켜 상기 다른 부가중합체를 형성하며, 상기 초기 단량체와 공중합시킬 수 있고 보다 덜 바람직한 단량체 잔사나 상기 초기 단량체보다 더 용이하게 제거될 수 있는 잔사를 산출하는 제2단량체를 초기 단량체 잔사를 함유하는 상기 다른 부가중합체의 존재하에 중합 단계를 더욱 수행함으로써 상기 초기 단량체의 잔사량을 더욱 감소시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.