



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08L 31/02 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0083672

(43) 공개일자 2007년08월24일

(21) 출원번호 10-2007-7008474

(22) 출원일자 2007년04월13일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년04월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/036550

(87) 국제공개번호 WO 2006/044401

국제출원일자 2005년10월12일

국제공개일자 2006년04월27일

(30) 우선권주장 60/619,120 2004년10월15일 미국(US)

(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 아브라미디스 코스타스 에스
미국 노스캐롤라이나주 27502 아팩스 웨스트 스테어링턴 플레이스1049
바셋트 데이비드 알
미국 노스캐롤라이나주 28778 스완나노아 우드번 드라이브 100

(74) 대리인 이범래
장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 소수성 단량체의 유화 중합

(57) 요약

소수성 고급 촉매 비닐 에스테르의 공중합체 및 임계 미셀 농도가 낮은 계면활성제의 존재하의 소수성 단량체의 중합방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

수용해도가 약 0.02g/물 100g 이하인 하나 이상의 단량체로 된 단량체 조성물을 임계 미셀 농도가 0.05중량% 미만인 하나 이상의 계면활성제와 단량체 조성물의 단량체를 중합하는데 충분한 유화 중합 조건하에 접촉시킴을 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 단량체 조성물이 하나 이상의 고급 측쇄 비닐 에스테르를 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 단량체 조성물이 에틸렌을 포함하는 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 각각의 단량체의 수용해도가 약 0.02g/물 100g 이하인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 계면활성제의 임계 미셀 농도가 약 0.005중량% 미만인 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 계면활성제가 나트륨 비스-트리데실 설포석시네이트인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 단량체가 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트, 비닐 네오-도데카노에이트, 비닐 2-에틸 헥사노에이트 또는 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고급 측쇄 비닐 에스테르인 방법.

청구항 8.

(i) 하나 이상의 알켄 및 하나 이상의 고급 측쇄 비닐 에스테르 및, 임의의 추가의 단량체;

(ii) 임계 미셀 농도가 0.05중량% 미만인 계면활성제; 및

(iii) 물을 포함하는 중합 혼합물로부터 제조되는 알켄 공중합체 라텍스 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서, 알켄이 에틸렌인 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 공중합체가, 공중합의 중량을 기준으로 하여, 중합된 에틸렌 단위 약 0 내지 약 30중량%를 포함하는 조성물.

청구항 11.

제9항에 있어서, 혼합물이 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트 및 비닐 네오-도데카노에이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개 이상의 단량체를 포함하는 조성물.

청구항 12.

2개 이상의 고급 측쇄 비닐 에스테르 단량체를 포함하는 중합화된 형태의 중합 혼합물로 본질적으로 이루어진 공중합체.

청구항 13.

제12항에 있어서, 폴리(비닐 네오-운데카노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트) 공중합체 또는 폴리(비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트-코-비닐 운데카노에이트) 3원 공중합체, 또는 폴리(비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트) 공중합체인 공중합체.

명세서

발명의 배경

본 발명은 소수성 단량체의 중합방법에 관한 것이다.

보호 피복물의 주요한 요구조건은 페인팅된 기관에 내수성을 부여하는 능력이다. 결합체가 대부분 피복물의 중요한 부분이므로, 유화 중합체 설계에서 현재 연구는 생성되는 중합체의 소수성을 증가시켜 보다 효과적인 장벽 특성을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 소수성 단량체를 효과적으로 중합하는 방법이 요구한다.

라텍스 페인트 피복물은 통상적으로 기관에 적용되고, 건조되어 장식 목적의 연속식 막을 형성하고 뿐만 아니라 기관을 보호한다. 이러한 페인트 피복물을 피복물이 연속식 페인트 막을 형성하기에 충분히 유동성이고, 실온에서 건조되는 조건하에 종종 건축 실내 또는 옥외 표면에 적용한다. 옥외 내구성은 물 침투 및 후속적인 피복 피괴로부터 막을 보호하는 높은 정도의 소수성을 요구한다. 다시 말해, 소수성 단량체를 효과적으로 중합하는 방법이 필요하다.

라텍스 페인트를 제형화하는데 통상적으로 사용하는 2개 종류의 중합체는 다음과 같다:

(i) 모든 아크릴성 시스템, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트와 소량의 관능성 단량체, 예를 들면, 카복실산과의 공중합체; 및 (ii) 보통 소량의 상기한 저급 알킬 아크릴레이트와 배합된 비닐 아세테이트계 공중합체.

낮은 가격 때문에, 비닐 아세테이트는 건축 피복 라텍스에서 사용하기 위한 아크릴레이트 단량체, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트에 대한 친화성 대안 물질이다. 불운하게도, 비닐 아세테이트계 공중합체는 특히 알칼리 조건하에 열악한 가수분해 안정성을 나타내고, 이에 따라, 옥외 피복물에 단지 제한적으로 적용된다. 알칼리 내성은, 예를 들면, 페인트가 알칼리성 구조 물질, 예를 들면, 시멘트 위에 적용되는 경우 매우 중요하다.

장쇄 측쇄 에스테르, 예를 들면, 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트, 비닐 네오-도데카노에이트 등의 이용가능성은 중합체의 소수성을 증가시키기 위한 원료를 새로 선택하도록 한다. 이들 단량체는 비닐 아세테이트 뿐만 아니라 아크릴성 단량체와 함께 바람직하게 중합된다. 이러한 융통성은 실내 및 옥외용 페인트, 투명 및 착색 목재 피복물, 내부식성 금속 피복물 및 시멘트 및 콘크리트용 안정한 피복물 및 부가제를 포함하는 다양한 용도에 맞게 중합체 성질을 변형시키는 방법을 제공한다. 또한, 네오-단량체의 부류 내에 이용가능한 넓은 범위의 Tg는 일반적으로

내수성이 필수적인 이중 피복 적용의 요구조건을 처리하는 면에서 매우 중요하게 된다. 측쇄 비닐 에스테르의 가장 유용한 특징은 내가수분해성이고, 높은 pH 기관, 예를 들면, 시멘트 및 시멘트 착체 상 피복물의 다양한 특성이다. 그러나, 이들 단량체가 중합체 조성물 50% 이상을 구성하는 경우 특히 공지된 방법을 사용하여 단량체를 공중합하거나, 단독중합하기는 매우 곤란하다. 이러한 난점은 이러한 단량체를 중합하는 공지된 기술을 사용하여 250-메쉬 체로 여과된 경우, 예를 들면, 체위에 약간의 잔여물 또는 잔여물을 남기지 않는 오염되지 않는 라텍스를 만드는 것은 매우 어렵다는 사실을 증명한다. 다시 말해, 소수성 단량체를 효과적으로 중합하는 방법이 필요하다는 것을 지적하는 것이다.

유화 중합에서 매우 소수성인 단량체를 사용하는 또다른 단점은 느린 단량체 이동 및 낮은 반응성을 야기하는 단량체의 매우 낮은 수용해도이다.

매우 소수성인 단량체의 단독중합체, 예를 들면, 비닐 측쇄 에스테르의 단독중합체를 만들려는 시도는 중합이 장기간 동안, 예를 들면, 48시간 초과로 수행되는 경우에도 매우 낮은 전환율을 나타내기 때문에 실패하였다. 또한, 잘 알려지지 않은 상세한 금기 증거가 문헌에 기재되어 있다[참조: Balic, R., deBruyn, H., Gilbert, R.G., Miller, C.M. and Bassett, D.R., "Inhibition and Retardation in Emulsion Polymerization," Proc. 74th Colloid and Surf. Sci. Symp., Lehigh University, June, p.19 (2000)].

당해 단량체를 중합하려는 다수의 시도로 소수성 단량체용 용매로서 작용하는 유기 용매 또는 다른 단량체의 사용; 소수성 공동을 갖는 거대분자 유기 화합물의 사용; 및 높은 수준의 계면활성제의 사용과 같은 고가의 기술을 사용하였다.

예를 들면, 미국 특허 제5,521,266호는,

- 1) 수용해도가 낮은 하나 이상의 단량체를 소수성 공동이 있는 거대분자 유기 화합물과 착화시키고;
- 2) 수성 시스템 중, 중합체의 총 중량을 기준으로 하여, 수용해도가 낮은 착화된 단량체의 단량체 성분 약 0.1 내지 약 100 중량% 및 수용해도가 높은 하나 이상의 단량체 약 0 내지 약 99.9중량%를 중합시키는 단계를 포함하는, 중합된 단위로서 수용해도가 낮은 하나 이상의 단량체를 포함하는 중합체를 형성하기 위한 수성 중합 방법을 기술한다.

미국 특허 제5,521,266호에 사용된 소수성 공동을 갖는 거대분자 유기 화합물은 사이클로텍스트린 및 사이클로텍스트린 유도체를 포함한다.

미국 특허 제5,777,003호는 재분산가능한 중합체 분말 조성물에 관한 것이고, 이는 에틸렌성 불포화된 단량체 및 사이클로텍스트린 또는 사이클로텍스트린 유도체의 단독중합체 또는 공중합체를 포함한다. 중합체 분산액은 분무건조되고, 수득한 분말은 모르타르(mortar) 조성물로 제형화된다. 모르타르의 굽힘 인장강도(flexural tensile strength) 및 부착 강도는 사이클로텍스트린-함유 분산제 분말의 존재하에 개선되고, 동시에 압축 강도는 단지 약간 영향을 받는다.

사이클로텍스트린 및 화학적으로 개질된 사이클로텍스트린은 유화 중합에 사용되는 다른 성분에 비해 매우 고가이다. 또한, 사이클로텍스트린은 수용성이고, 중합 동안 이를 포함시키는 것은 중합체 막에 부적합한 특성, 예를 들면, 감소된 소수성을 부여할 수 있다. 또한, 단량체는 감소된 수용력 및 다량의 사이클로텍스트린의 필요성을 야기하여 비드의 내부로 확산되거나 침투할 수 없다. 다시 말해, 이는 중합체 막에 바람직하지 않은 특성을 야기하고, 감소된 소수성을 나타내어, 피복 적용에 불리할 수 있다.

상기 방법은 라텍스 입자에 관능성을 부여하기 위해 극성 단량체를 사용한다. 이러한 극성 단량체는 보통 카복실산 및 하이드록시- 및 아미드-함유 단량체이다. 산 단량체가 여러가지 이유 때문에 유화 중합에 사용된다는 것은 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있고, 그 중 하나는 라텍스 안정성을 개선시키는 것이다. 그러나, 중합체 중 중합된 산의 존재하에 피복 적용 및 습윤 민감성 적용, 예를 들면, 부식 조절에 바람직하지 않고, 이는 물에 대한 중합체의 친화성이 증가되기 때문이고, 즉 중합체의 소수성이 감소되기 때문이다.

미국 특허 제5,686,518호는 수용해도가 0 내지 약 5중량%의 범위인 물에서 본질적으로 불용성인 단량체 및 단량체 혼합물을 중합하기 위한 미세유화 중합으로 언급되는 중합방법이 기재되어 있다. 단량체 또는 단량체 혼합물이 0.5 μ m 미만의 소량의 액적 크기로 유화되고, 후속적으로 통상적인 방법으로 중합된다. 미세에멀전을 성취하기 위해, 계면활성제 이외에, 중합체성 공-계면활성제를, 단량체를 기준으로 하여, 0.5중량% 내지 5중량% 수준으로 사용한다. 공-계면활성제는 단량체 액적 크기 감소를 이루게 하고, 이에 따라 라텍스 입자 크기가 감소된다. 공-계면활성제가 작은 단량체 액적으로부터 보다 큰 것으로의 단량체 이동[즉, 오스발트 숙성(Ostwald ripening)]을 방지하기 때문에, 단량체 액적의 핵 생성은 최종 라텍스 입자 크기를 단량체 액적과 유사하게 한다.

미국 특허 제6,160,049호에는 유리 라디칼 공중합가능한 화합물로부터 수성 중합체 분산액을 제조하기 위한 거대에멀전 및 미세에멀전 공급 스트림을 합하는 유화 중합 방법이 기재되어 있다. 당해 방법은 용해도가 0.001중량% 이상인 단량체 및 용해도가 0.001중량% 미만인 단량체를 개별적인 스트림으로 공급할 필요가 있고, 둘 다의 단량체 스트림을 유화시킬 필요가 있다. 단량체 스트림의 유화는 1200bar 이하의 압력에서 고압 균질화기를 사용하여 수행된다. 그러나, 이러한 주변 장치는 일반적으로 통상적인 유화 중합 수행에서 발견되지 않는다.

메틸-베타-사이클로텍스트린을 상이동체로서 사용하고, 도데실 벤젠 설포네이트를 계면활성제로서 사용하는 스테아릴 아크릴레이트, 소수성 단량체의 중합이 기재되어 있다[참조: Leyrer, R.J. and Machtle, W. in *Macromol. Chem. Phys.*, 201, No. 12, 1235-1243 (2000)]. 스테아릴 아크릴레이트는 미국 특허 제5,521,266호 및 제6,160,049호 둘 다의 예에서 사용되는 소수성 단량체 중 하나이다.

공지된 방법의 단점에서 볼 때, 라텍스를 생성하는 소수성 단량체, 특히 소수성 피복물에 유용한 것을 중합할 수 있는 방법이 필요하다. 피복물에 가능한 최대의 소수성을 부여하기 위해 소수성 단량체에서 극심한 소수성 단량체까지의 전체 단량체 용해도 범위를 수용할 수 있는 방법이 바람직하다.

발명의 요약

본 발명의 방법은 이러한 바람직한 방법이고, 수용해도가 약 0.02g/물 100g 이하인 단량체 하나 이상을 포함하는 단량체 조성물을 임계 미셀 농도(CMC)가 0.05중량% 미만인 하나 이상의 계면활성제와 단량체 조성물의 단량체를 중합하는데 충분한 유화 중합 조건하에 접촉시킴을 포함하는 방법이다. 본 발명의 또다른 양태는 (i) 하나 이상의 알켄 및 하나 이상의 고급 측쇄 비닐 에스테르 및 임의의 추가의 단량체; (ii) 임계 미셀 농도가 0.05중량% 미만인 계면활성제; 및 (iii) 물을 포함하는 반응 혼합물로부터 제조되는 신규한 알켄 공중합체 라텍스 조성물이다. 추가의 양태에서, 본 발명은 2개 이상의 고급 측쇄 비닐 에스테르 단량체의 공중합체이다.

상당히 놀랍게도, 매우 낮은 CMC 계면활성제를 사용하여 소수성 단량체의 효과적인 중합이 수행된다는 것이 밝혀졌다.

발명의 상세한 설명

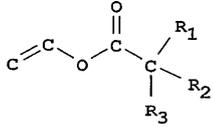
본 발명의 유화 중합방법은 CMC가 약 0.05중량% 미만인 계면활성제 및 소수성 단량체를 사용하고, 본 발명의 중합체를 제조하는데 사용할 수 있다. 본 발명의 제조방법은 단독중합체 또는 공중합체, 즉 2개 이상의 단량체로부터 형성된 중합체를 제조하는데 사용할 수 있다.

본원에 사용된 용어 (메트)아크릴레이트에서의 "(메트)"는 아크릴레이트 및/또는 상응하는 메타크릴레이트이고, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트는 메틸 아크릴레이트 및 메틸 메타크릴레이트 둘 다이다. 본원에 사용된 용어 "공중합체"는 2개 이상의 단량체로부터 중합된 중합체이고, 3원 공중합체, 4원 공중합체 등을 포함한다.

본원에 사용된 용어 "단량체 조성물의 단량체를 중합하는데 충분한 중합 조건"은 90% 이상의 단량체 전환율을 성취하는데 충분한 조건을 의미한다. 본 발명의 상이한 양태에서, 변환율은 95% 이상, 98% 이상, 또는 99% 이상이다.

본원에 사용된 용어 "소수성 단량체"는 수용해도가 약 0.02g/물 100g 이하인 단량체이고, 용어 "매우 소수성인 단량체"는 수용해도가 약 0.01g/물 100g 이하의 단량체이고, 용어 "극심한 소수성 단량체"는 수용해도가 약 0.001g/물 100g 이하의 단량체이다. 수용해도 값을 20°C에서 용매로서 탈이온수를 사용하여 측정한다. 단량체의 수용해도를 하기에 나타내었고, 이는 20°C에서 측정하였고 g/물 100g로서 표현된다: 아크릴로니트릴, 7.1; 메틸 아크릴레이트, 5.2; 비닐 아세테이트, 2.5; 에틸 아크릴레이트, 1.8; 메틸 메타크릴레이트, 1.5; 에틸렌, 1.1; 비닐 클로라이드, 0.60; 부틸 아크릴레이트, 0.16; 스티렌, 0.03; 2-에틸헥실 아크릴레이트, 0.01; 비닐 네오-펜타노에이트, 0.08; 비닐 2-에틸헥사노에이트, <0.01; 비닐 네오-노나노에이트, <0.001; 비닐 네오-데카노에이트, <0.001; 비닐 네오-운데카노에이트, <0.001; 비닐 네오-도데카노에이트, 0.001. 이들 용해도는 문헌에 기재되어 있다[참조: D.R. Bassett, "Hydrophobic Coatings from Emulsion Polymers," *Journal of Coatings Technology*, January 2001]. 대부분의 네오-단량체는, 2-에틸헥실 아크릴레이트를 제외하고는, 다른 단량체보다 매우 낮은 용해도를 나타낸다.

셸 코퍼레이션(Shell Corporation)은 지난 30년 동안 고급 촉매 4급 모노카복실산의 이성체 혼합물의 제조방법을 발달시켰다. C₉-C₁₁ 산 혼합물(베르사트산)을 물 및 일산화탄소의 존재하에 프로필렌을 올리고머화하여 카보닐 탄소에 인접한 탄소상 네오 구조를 포함하는 촉매 산을 형성하는 것과 관련된 코크(Koch) 방법으로 제조한다. 이어서, 산을 아세틸렌과 반응시켜 이의 비닐 에스테르로 전환할 수 있다. 촉매 비닐 에스테르의 구조는 다음과 같다:



여기서, R₁, R₂ 및 R₃는 알킬 그룹이다. 바람직하게는, R₁, R₂ 및 R₃는 독립적으로 C₁₋₈ 알킬 그룹이고, R₁, R₂ 및 R₃의 탄소원자수는 6 내지 약 10이다.

본질적으로, 수용해도가 약 0.02g/물 100g 이하인 단량체를 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 이들 단량체는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 산 잔기내에 8 내지 12개의 탄소원자 및 10 내지 14개의 탄소원자를 갖는 촉매 모노-카복실산의 비닐 에스테르, 예를 들면, 비닐 2-에틸 헥사노에이트, 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트, 비닐 네오-도데카노에이트 및 이의 혼합물을 포함한다(셸 코퍼레이션은 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트 및 비닐 네오-운데카노에이트를 각각 상표명 VeoVa 9, VeoVa 10 및 VeoVa 11하에 판매하고, 엑손(Exxon)은 비닐 네오-도데카노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트를 각각 상표명, Exxar 12 및 Exxar 10하에 판매한다). 고급 비닐 에스테르는 본 발명에 따른 바람직한 단량체이다. 본원에 사용된 용어 "고급 비닐 에스테르"는 약 8 내지 약 12개의 탄소원자를 산 잔기에 포함하는 비닐 에스테르이다. 보다 바람직하게는, 고급 비닐 에스테르는 촉매 비닐 에스테르이다. 바람직한 촉매 비닐 에스테르 단량체는 비닐 피발레이트, 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 2-에틸 헥사노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트, 비닐 네오-도데카노에이트 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직하게는, 본 발명에 사용된 단량체 혼합물은 하나 이상의 고급 촉매 비닐 에스테르를 포함한다.

소수성 단량체의 추가의 예는 비닐 2-에틸헥사노에이트, 비닐 라우레이트, 비닐 스테아레이트, (C₉-C₃₀) 알킬 그룹을 갖는 비닐 알킬 또는 아릴 에테르, 예를 들면, 스테아릴 비닐 에테르; (메트)아크릴산의 (C₆-C₃₀) 알킬 에스테르, 예를 들면, 헥실 (메트)아크릴레이트, 헵틸 (메트)아크릴레이트, 옥틸 (메트)아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 이소노닐 아크릴레이트, 데실 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 도데실 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 벤질 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 올레일 (메트)아크릴레이트, 팔미틸 (메트)아크릴레이트 및 스테아릴 (메트)아크릴레이트; (메트)아크릴산의 불포화된 비닐 에스테르, 예를 들면, 지방산 및 지방 알콜로부터 유도된 것; 콜레스테롤로부터 유도된 단량체; 올레핀성 단량체, 예를 들면, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 이소부틸렌 및 이소프렌 등을 포함하지만, 단, 용해도가 약 0.02g/물 100g 이상인 단량체는 소수성의 정의 내에 포함되지 않는다. 소수성 단량체의 혼합물을 사용할 수 있다.

경우에 따라, 공단량체를 본 발명의 방법에 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 용도에 적합한 추가의 단량체는 본 발명의 라텍스 중합체 조성물에 목적하는 특성을 부여할 수 있는 단량체를 포함한다. 본 발명의 선택적인 공단량체로서 사용할 수 있는 단량체의 예는 스티렌; 치환된 스티렌, 예를 들면, o-클로로스티렌 및 비닐 톨루엔; 에틸렌; 프로필렌; 1,3-부타디엔; 저급 비닐 에스테르, 즉, 산 잔기에서 2 내지 약 4개의 탄소원자를 포함하는 것, 예를 들면, 비닐 아세테이트; 비닐 클로라이드; 비닐리덴 클로라이드; 아크릴로니트릴; (메트)아크릴아미드; (메트)아크릴산의 다양한 C₁-C₄ 알킬 또는 C₃-C₄ 알케닐 에스테르, 예를 들면, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 부틸 (메트)아크릴레이트; 에틸렌성 불포화된 디카복실산 에스테르 또는 이의 유도체, 예를 들면, 디이소프로필 푸마레이트, 디-t-부틸 푸마레이트, 및 말레산 또는 푸마르산, 또는 말레산 무수물의 디메틸, 디부틸 및 디에틸 에스테르; 및 설펜산 및 이의 염, 예를 들면, 비닐 설펜산 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설펜산의 나트륨 또는 암모늄 염(등록 상표명: AMPS®, 제조원: 루브리졸 코퍼레이션(Lubrizol Corporation))를 포함한다. 선택적인 단량체의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 단량체 조성물은 비닐 아세테이트를 본질적으로 포함하지 않는다.

본 발명의 바람직한 양태에서, 고급 촉매 비닐 에스테르는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 이소부텐, 1,3-부타디엔, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드 또는 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체로 공중합된다.

단량체 혼합물은, 단량체 혼합물 중 단량체 중량을 기준으로 하여, 하나 이상의 소수성 단량체 약 0.1 내지 약 100%를 포함할 수 있다. 다양한 양태에서, 중합체로 중합되는 소수성 단량체의 최대량은, 중합체로 중합되는 단량체의 중량을 기준으로 하여, 약 50% 이하, 약 20% 이하, 약 10% 이하, 약 5% 이하, 또는 약 2% 이하이고, 나머지는 선택적인 공단량체이다. 다양한 양태에서 중합체로 중합되는 소수성 단량체의 최소량은, 중합체로 중합되는 단량체의 중량을 기준으로 하여, 약 0.1% 이상, 약 0.5% 이상, 약 1% 이상, 약 2% 이상, 또는 약 5% 이상이고, 나머지는 선택적인 공단량체이다. 본 발명의 다양한 양태에서, 단량체 혼합물은, 단량체 혼합물 중 단량체의 중량으로 기준으로 하여, 하나 이상의 소수성 단량체를 약 0.1 내지 약 50%, 약 0.5 내지 약 20%, 약 1 내지 약 10%, 또는 약 2 내지 약 5% 포함할 수 있다.

바람직한 양태에서, 본 발명의 공중합체는, 중합체로 중합되는 단량체의 중량을 기준으로 하여, 중합된 에틸렌 단위 0 내지 약 30중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 25중량%를 포함한다.

단량체 혼합물은 가교결합 단량체를 포함하지 않거나 포함할 수 있다. 가교결합 단량체의 예는, 이에 제한되는 것은 아니지만, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, C₁ 내지 C₆-알킬 라디칼을 포함하는 N-(알콕시메틸)아크릴아미드 또는 N-(알콕시메틸)메타크릴아미드, 예를 들면, N-(이소부톡시메틸) 아크릴아미드(IBMA), N-(이소부톡시메틸) 메타크릴아미드(IBMMA), N-(n-부톡시-메틸)-아크릴아미드(NBMA) 및 N-(n-부톡시-메틸)-메타크릴아미드(NBMMA); 폴리에틸렌성 불포화된 공단량체, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐 아디페이트, 디비닐 벤젠, 비닐 메타크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 알릴 아크릴레이트, 디알릴 말레에이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 푸마레이트, 트리알릴 시아누레이트 등을 포함한다. 중합체 부착 특성의 개질에 적합한 공단량체 단위는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 메타크릴산 및 아크릴산의 하이드록시알킬 에스테르, 예를 들면, 하이드록시에틸, 하이드록시프로필 또는 하이드록시부틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 아세틸아세톡시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 등, 아미노에틸에틸렌 우레아의 알릴성 유도체, 우레/우레이도 단량체의 사이클릭 이미드 유도체 등을 포함한다.

가교결합 단량체의 다른 예는 실란, 예를 들면, 비닐트리메톡시실란, 비닐-트리스-(2-메톡시에톡시실란), 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 폴리하이드록실화 화합물의 아크릴 또는 메타크릴폴리에스테르, 폴리카복실산의 디비닐 에스테르, 폴리카복실산의 디알릴 에스테르, 디알릴 테레프탈레이트, N,N'-메틸렌 디아크릴아미드, 헥사메틸렌 비스 말레이미드, 트리알릴 포스페이트, 트리비닐 트리멜리테이트, 글리세릴 트리메타크릴레이트, 디알릴 석시네이트, 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜의 디비닐 에테르, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, n-메틸올 아크릴아미드, n-이소부톡시메틸 아크릴아미드, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 디비닐 벤젠, 트리-또는 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 디메타크릴레이트 등을 포함한다. 가교결합 단량체의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 가교결합제의 양은 겔 함량 0% 내지 80%를 제공하기에 효과적이다. 본원에 사용된 용어 "겔 함량"은 이의 막을 테트라하이드로푸란(THF) 중에 4일 동안 용해시킨 후, 용해되지 않고 잔류하는 중합체 부분을 의미한다. 본래 건조 막 중량의 %로서 표현되는 이러한 불용성 중합체의 중량은 중합체의 겔 함량(%)으로서 언급된다.

본원에 사용된 용어 "소수성 계면활성제"는 임계 미셀 농도가 0.05중량% 미만인 계면활성제를 의미한다. 용어 "매우 소수성 계면활성제"는 CMC가 0.005중량% 미만인 계면활성제를 의미하고, 용어 "극심한 소수성 계면활성제"는 CMC가 0.0009중량% 미만인 계면활성제를 의미한다. 본 발명의 목적을 위해, "CMC"는 계면활성제 미셀이 형성되기 시작하는 계면활성제 농도를 의미하고, 표면 장력-계면활성제 농도 플롯 방법에 의해 측정된다[참조: "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems," United States Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36, Issued February 1971].

계면활성제를 단량체-물 시스템에 가하는 경우, 계면활성제 분자는 수성 상에 용해된다. 다시 말해, 이들 계면활성제 분자는 또한 액체 공기 계면 뿐만 아니라 단량체-물 계면으로 이동한다. 계면활성제의 추가 첨가는 공기-액체 표면 및 단량체-물 계면의 포화를 야기한다. 계면활성제 농도를 CMC와 동일한 수준으로 증가시키는 것은 미셀 형성을 야기한다. 수성 상 중 과량의 계면활성제는 액체/기체 및 단량체-물 계면 및 미셀에서 흡수되는 계면활성제와 평형을 이룰 것이다. 상기 CMC에서 계면활성제 양의 증가는 단지 보다 많은 미셀을 야기할 수 있다. 본 발명에 따라, 적합하게 사용되는 계면활성제의 CMC 값은 약 0.05중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.005중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.0009중량% 미만이다. 계면활성제의 친수성 부분의 역할은, 비이온성, 양쪽성 또는 이온성(카운터이온에 관련됨)이든 상관없이, 탄화수소 쇄에 충분한 용해성을 부여하는 것이 필수적이므로 CMC 값이 목표값에 이르거나 넘을 수 있지만, 계면활성제가 비이온성, 양쪽성 또는 이온성이든 상관없이, 만족스러운 조건이면 본 발명에서 중요하지 않다.

본 발명에 유용한 CMC 값을 갖는 다양한 음이온성, 비이온성, 양이온성 및 양쪽성 계면활성제는 문헌에 기재되어 있다[참조: McCutcheon's Detergents and Emulsifier 1998, North America Edition, MC Publishing Company, Glen Rock, NJ]. 다수의 계면활성제의 임계 미셀 농도는 문헌에서 발견할 수 있다[참조: "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems," United States Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36, Issued February 1971]. 동일한 계면활성제에 대한 CMC 값의 리스트는 문헌에서 발견할 수 있다[참조: Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena," Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, Table 3-2, page 122].

본 발명의 바람직한 양태에서, 사용되는 계면활성제는 CMC에 의해 반영되는 바와 같이 이의 용해도가 중합되는 단량체 또는 단량체 혼합물과 유사하다는 기준에서 선택된다. 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에서, 낮은-CMC 계면활성제 및 소수성 단량체의 배합물을 중합 매질에서 2개의 용해도가 서로 유사하면 사용할 수 있다. 달리 말해, 단량체가 소수성일수록, 계면활성제가 소수성이고, 이에 따라 본 발명에 따른 중합에 사용되는 계면활성제의 CMC가 낮을수록 바람직하다.

하나 이상의 계면활성제의 CMC가 0.00001중량% 내지 0.05중량% 범위로 존재하고, 계면활성제 시스템이 유화 중합을 지지하는 한, 중합 반응을 수행하는데 유용한 구체적인 계면활성제 시스템은 중요하지 않다. 공중합가능한 및/또는 반응성 계면활성제를 사용할 수 있다. 본 발명에 적합하게 사용할 수 있는 계면활성제의 예는 음이온성 계면활성제, 예를 들면, 디에스테르 설포석시네이트, 모노에스테르 설포석시네이트, 설포석시나메이트, 노닐 페놀 에테르 설페이트 및 알킬 아릴 폴리에테르 설포네이트의 나트륨 염, 지방 알콜 에테르 설페이트, 알킬 페놀 에테르 설페이트, 및 낮은 CMC 포스페이트 계면활성제, 예를 들면, 3, 6 및 10mole 에틸렌 옥사이드를 포함하는 지방족 포스페이트 에스테르를 포함한다. 적합한 비이온성 계면활성제의 예는 알킬 아릴 폴리에테르 알콜, 알킬 페놀 에톡실레이트, 지방 알콜 에톡실레이트 및 지방산 에스테르를 포함한다. 시판되는 계면활성제의 예는 Aerosol® TR-70, Aerosol® TR-70-HG, Aerosol® 501, Aerosol® OT-85AE, Aerosol® OT-NV, Aerosol® A-103, Aerosol® 18, Aerosol® 22, Aerosol® NPES-428, Aerosol® NPES-430, Aerosol® NPES-458, Aerosol® NPES-930, Aerosol® NPES-2030, Aerosol® NPES-3030, Aerosol® DPOS-45, Rhodapex® CO-433, Rhodafac® RS-410, Rhodafac® RS-610, Rhodafac® RS-710, Igepal® CA-630, Igepal® CO-630, Igepal® CO-710, Igepal® CO-720, Igepal® CO-730, Rhodosurf® L-790, ATPOL E-1231, ATPOL E-1501, ATPOL E-1502, Calsolene Oil HS, ATPOL E-5730, ATPOL E-5837, BRIJ 35 및 BRIJ 58을 포함한다. Aerosol® 계면활성제는 사이텍 인더스트리즈, 인코포레이티드(CYTEC Industries, Inc.)에서 시판된다[소재지: West Paterson, NJ]. Igepal®, Rhodapex®, Rhodafac® 및 Rhodosurf® 계면활성제는 로디아, 인코포레이티드(Rhodia, Inc.)에서 시판된다[소재지: Cranbury, NJ]. ATPOL, Calsolene Oil HS, 및 BRIJ 계면활성제는 Uniqema(international business of Imperial Chemical Industries PLC)에서 시판된다. 낮은-CMC 및 높은-CMC 계면활성제의 혼합물을 포함하는 계면활성제의 혼합물을 사용할 수 있다.

반응성 계면활성제로서 당해 기술분야에서 종종 언급되는 공중합가능한 계면활성제는 본 발명에 따른 단량체 및 단량체 혼합물을 중합하는데 유용하다. 공중합가능한 계면활성제는 모든 통상적인 계면활성제의 특성, 예를 들면, 미셀 형성 및 계면 장력 감소 특성을 갖고; 즉, 장쇄 소수성 물질로 인해 또한 낮은 CMC 값을 갖는 경향이 있다. 또한, 공중합가능한 계면활성제는 공중합가능한 그룹을 포함하고, 이에 따라 라텍스 입자를 구성하는 중합체 쇠에 혼입된다. 중합체 쇠에 혼입된 결과로, 통상적인 계면활성제와 반대인 공중합가능한 계면활성제는 막의 표면 또는 기관/중합체 계면으로 이동하지 않고, 이로서 계면활성제 이동과 관련된 문제, 예를 들면, 부착성 손실, 물 얼룩(spotting) 및 흐림(blushing)을 제거한다.

본 발명에 유용한 반응성 계면활성제는 적합하게는 단량체 및 단량체 혼합물과의 유리 라디칼 중합에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화된 이중결합을 갖는 화합물이고, 또한 동시에 표면 활성을 유지하기 위해 통상적인 계면활성제와 유사한 소수성 및 친수성 잔기를 포함한다. 장쇄 알콕시- 또는 알킬페녹시-폴리아킬렌 옥사이드(메트) 아크릴레이트, 예를 들면, $C_{18}H_{27}$ -(에틸렌 옥사이드)₂₀ 메타크릴레이트 및 $C_{12}H_{25}$ -(에틸렌 옥사이드)₂₃ 메타크릴레이트 등을 포함하는 계면활성제 단량체; 및 (a) C_8 - C_{20} 알킬페녹시(에틸렌옥시)₁₀₋₆₀ 에틸 알콜, (b) C_{12} - C_{20} 지방산의(에틸렌옥시)₁₅₋₂₅ 소르비탄 에스테르 및 (c) 메틸 셀룰로즈, 하이드록시메틸 셀룰로즈, 하이드록시에틸 셀룰로즈 및 폴리비닐 알콜과의 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산의 에스테르 및 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및 아코니트산의 모노- 및 디-에스테르인 본원에 참조로서 인용된 미국 특허 제4,075,411호에 기재된 반응성 계면활성제. 반응성 계면활성제는 알콕실화 알킬 아릴올과의 말레산 무수물의 환 설분화된 하프 에스테르로 이루어진 것을 포함하고, 예를 들면, 본원에 참조로서 인용된 미국 특허 제4,224,455호에 기재된 것이다.

본 발명에 바람직하게는 사용되는 다른 비이온성 계면활성제는 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 공중합체 계면활성제인 Tetronic®, Tetronic® R, Pluronic® 및 Pluronic®R 시리즈를 포함한다(제조원: 바스프 코퍼레이션(BASF Corporation)).

Pluronic® 계면활성제는 CMC에서 교질화되지 않고, 대신 응집 농도 범위(ACR)로 언급되는 광범위한 농도 범위로 응집된다(BASF Performance Chemicals - "Pluronic® 및 Tetronic® 계면활성제 제품 설명 카탈로그" ©BASF Corporation, 1996). 당해 카탈로그는 한계 응집 농도(LAC)를 계면활성제가 포화에 도달하는 농도로 정의하고, 당해 카탈로그에는 "보다 통상적인 임계 미셀 농도에 상응한다"로 기재되어 있다. 본 발명의 목적을 위해, 응집 농도 범위의 하한치는 소수성 단량체의 용해도가 개선되고, 적용되는 경우 본 발명의 목적을 위해 CMC로서 사용되는 고유 농도이다.

[표 1]

Pluronic 계면활성제의 응집 농도

Pluronic® 계면활성제	응집 농도 범위 (ppm) ¹	CMC(중량%)
L 35	2,000-100,000	0.2
P65	200-50,000	0.02
P75	1,000-50,000	0.1
P85	500-50,000	0.05
P103	50-1,000	0.005
P104	100-1,500	0.01
P105	50-2,000	0.005
F-108	400-50,000	0.04

¹BASF Performance Chemicals - Pluronic® 및 Tetronic® 계면활성제 제품 설명 카탈로그 ©BASF Corporation, 1996

본 발명에 사용하기에 적합한 계면활성제 Pluronic®, Pluronic® R, Tetronic® 및 Tetronic® R은 Pluronic® L-61, Pluronic® L-101, Pluronic® P-103, Pluronic® P-104, Pluronic® P-105, Pluronic® L-121, Pluronic® F-127, Pluronic® 31R1, Pluronic® 25R1, Tetronic® 701, Tetronic® 901, Tetronic® 1101, Tetronic® 1301, Tetronic® 1501, Tetronic® 150R1, Tetronic® 130R1, Tetronic® 110R1, Tetronic® 50R1, Tetronic® 70R1, Tetronic® 90R1 을 포함한다.

적합하게 사용되는 소수성 계면활성제의 양은 유화 중합 조건하에 소수성 단량체를 포함하는 단량체 혼합물의 중합을 증진하는데 효과적인 양이다. 중합 혼합물 중 소수성 계면활성제의 양은, 단량체를 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01중량% 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 0.05중량% 내지 3중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1.5중량%이다. 극심한 소수성 계면활성제 대한 본 발명의 단량체 중합 동안 존재할 수 있는 다른 계면활성제의 양은 또한, 단량체를 기준으로 하여, 0중량% 내지 5중량%, 바람직하게는 0중량% 내지 3중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 1.5중량%가 적합하다. 이들 소수성 계면활성제 중량%는 건조 계면활성제의 중량을 기준으로 한다. 즉, 무수 계면활성제를 기준으로 한다.

본 발명의 라텍스 중합체는 통상적으로 콜로이드 형태, 즉, 수성 분산액이고, 바람직하게는 개시제 및 임의로 쇠이동제의 존재하에 유화 중합으로 제조된다.

유화 중합의 수행에서, 개시제(또한 당해 기술분야에서 촉매로서 언급됨)는 바람직하게는 중합 반응을 개시하기에 충분한 농도로 사용된다. 개시제의 적합한 양은, 충전된 단량체를 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 3중량%, 바람직하게는 약 0.05 내지 2중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1중량%이다. 사용되는 구체적인 농도는 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지된 바와 같이 반응에 사용되는 특정한 단량체 혼합물 및 사용되는 특정한 개시제에 좌우될 수 있다. 예시적인 개시제는 과산화수소, 퍼아세트산, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디-t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 벤조일 하이드로퍼옥사이드, 2,4-디클로르벤조일 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(하이드로퍼옥시) 헥산, 퍼벤조산, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼아세테이트, 디라우로일 퍼옥사이드, 디카프릴로일 퍼옥사이드, 디스테아로일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디데실 퍼옥시디카보네이트, 디시코실 퍼옥시디카보네이트, 디-t-부틸 퍼벤조에이트, 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 암모늄 퍼셀페이트, 칼륨 퍼셀페이트, 나트륨 퍼셀페이트, 나트륨 퍼포스페이트 및 아조비스이소부티로니트릴 뿐만 아니라, 다른 공지된 개시제를 포함한다. 또한, 산화환원 개시제 시스템, 예를 들면, 나트륨 퍼셀페이트-나트륨 포름알데히드 설폭살레이트, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드-나트륨 메티비셀파이트, 과산화수소-아스코르브산, 및 다른 산화환원 시스템을 포함한다. 또한, 당해 기술분야의 숙련자에게 공지된 바와 같이, 미량의 특정 금속 이온을, 경우에 따라, 중합 속도를 증가시키기 위한 활성화제로서 가할 수 있다.

사용되는 경우, 쇠이동제는 중합 반응 동안, 전체 단량체 함량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 1중량%의 농도로 존재하는 것이 적합하다. 수-불용성 및 수용성 쇠이동제 둘 다를 사용할 수 있다. 실질적으로 수용성 쇠이동제의 예는 알킬 및 아릴 머캡탄, 예를 들면, 부틸 머캡탄, 이소옥틸-3-머캡토프로피오네이트, 머캡토프아세트산, 머캡토포탄올, 3-머캡톨-1,2-프로판디올 및 2-메틸-2-프로판티올을 포함한다. 실질적으로 수-불용성 쇠이동제의 예는, 예를 들면, t-도데실 머캡탄, 페닐 머캡탄, 펜타에리트리톨 테트라머캡토프로피오네이트, 옥틸데실 머캡탄, 테트라데실 머캡탄 및 2-에틸헥실-3-머캡토프로피오네이트를 포함한다.

중합을 수행하기 위해 사용되는 장치는 본 발명에서 중요하지 않고, 반응기, 예를 들면, 연속식 교반 탱크 반응기, 플러그 유동 반응기, 습윤 층 유동화 반응기 및 루프 반응기를 포함한다. 적합한 장치의 세목은 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 본 발명의 조성물을 제조하기 위해 사용하는 방법은 중요하지 않고, 배치식, 반-연속식 또는 연속식일 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 최종 라텍스 입자의 내부 코어가 될 수 있는 본 발명의 단량체 중합 전 및/또는 중합 동안 미리 제조된 라텍스를 반응기에 도입하여 수행할 수 있다. 또한, 전부 또는 일부의 단량체 스트림을 혼합하거나/하고, 중합 영역으로 도입되기 전에 단량체 탱크에서 유화시키거나, 반응기로 개별적으로 가할 수 있다. 유화 중합의 방법 및 조건에 관한 구체적인 세목은 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있고, 용이한 온도 및 압력을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 중합은 약 25 내지 90°C의 온도에서 수행된다. 에틸렌을 공단량체로서 사용하는 경우, 반응의 적어도 일부에서 반응기 중 압력은 유리하게는 약 50 내지 약 1,200psig 이상, 보다 바람직하게는 약 60 내지 약 500psig, 가장 바람직하게는 약 75 내지 약 300psig이다.

본 발명의 방법은 또한 개별적인 별개의 단량체 혼합물을 중합 동안 반응 혼합물에 공급하거나("단계화 공급"으로 당해 기술분야에 공지됨), 중합 동안 단량체 첨가 속도를 변화시켜("과워(power) 공급"으로 당해 기술분야에 공지됨) 수행할 수 있다. 이러한 종류의 작동은 제2 단량체를 포함하는 단량체 보유 영역에 공급하고, 제1 단량체를 보유 영역에 도입하여 용이하게 수행될 수 있고, 동시에 제1 단량체 및 제2 단량체를 포함하는 보유 영역으로부터 스트림을 배출한다. 이러한 제조 방법에서, 제1 단량체는 소수성 단량체일 수 있고, 제2 단량체는 중합과 관련된 나머지 단량체일 수 있다. 이러한 제조 방법에서, "제2" 단량체 및 "제1" 단량체는 중합되는 단량체를 언급하고, 편리하게 선택된다. 이러한 종류의 작동을 포함하는 추가의 세목은, 예를 들면, 미국 특허 제3,804,881호 및 제4,039,500호에 기재되어 있고, 이는 본원에 참조로서 인용된다. 본 발명의 또다른 양태에서, 단량체를 반응 영역에 도입하기 전에 먼저 유화한 후 반응기에 공급할 수 있다. 잔여 단량체 수준의 환원은 당해 기술분야에 공지된 방법에 따라 수행할 수 있다. 본 발명의 상기한 양태는 서로 조합하여 또는 독립적으로 수행될 수 있다.

본 발명의 중합체의 유리 전이 온도는 통상적으로 -80 내지 90°C, 바람직하게는 -70 내지 30°C의 범위이고, 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지된 공중합에 관련된 공단량체의 적합한 배합으로 성취될 수 있다. 페인트 용도로 사용되는 본 발명의 중합체의 Tg는 통상적으로 약 -15 내지 20°C, 바람직하게는 약 -10 내지 10°C, 보다 바람직하게는 약 0 내지 5°C이다. 본 발명의 중합체를 감압성 접착제(pressure sensitive adhesive; "PSA") 용도로 사용하는 경우, 중합체의 Tg는 통상적으로 -60 내지 -5°C, 바람직하게는 약 -45 내지 -15°C, 보다 바람직하게는 약 -40 내지 -30°C이다. 본원에 사용된 용어 "Tg"는 유리 전이 온도를 의미한다. 중합체의 유리 전이 온도의 측정 기술은 당해 기술분야의 숙련자들에게 공지되어 있다. 이러한 기술은, 예를 들면, 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry)이다. 중합체의 유리 전이 온도를 측정하는 특히 유용한 방법은 폭스등식(Fox equation)에 의해 제공된다:

$$1/Tg_{(중합체)} = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + x_3/Tg_3 + \dots + x_n/Tg_n$$

상기 수학적 식 1에서,

x_1 은 공중합에서 제1 단량체의 중량 분획이고,

Tg_1 은 제1 단량체의 단독중합체 유리 전이 온도이다.

본 발명의 바람직한 단량체 및 공단량체의 경우, 이들 단독중합체의 유리 전이 온도는 다음과 같다:

비닐 아세테이트 = 32°C, 부틸 아크릴레이트 = -54°C, 2-에틸헥실 아크릴레이트 = -70°C, 비닐 네오-데카노에이트 = -3°C, 비닐 네오-노나노에이트 = 60°C, 비닐 네오-펜타노에이트 = 86°C, 비닐 2-에틸헥사노에이트 = -50°C, 비닐 프로피오에이트 = 10°C.

본 발명의 라텍스 중합체를 포함하는 반응 생성물은, 라텍스의 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 약 10 내지 90중량%, 바람직하게는 약 45 내지 75중량%, 보다 바람직하게는 약 50 내지 70중량%의 고체 함량을 갖는다. 라텍스 중합체의 용적 평균 입자 크기는 약 0.03 내지 2.0 μ m, 바람직하게는 약 0.1 내지 1.0 μ m, 보다 바람직하게는 약 0.3 내지 0.5 μ m, 보다 바람직하게는 약 0.15 내지 0.30 μ m이다. 본 발명의 공중합체는 바람직하게는 랜덤 공중합체이다. 본 발명의 공중합체는, 예를 들면: 2개 이상의 고급 측쇄 비닐 에스테르 단량체의 공중합체, 예를 들면, 폴리(비닐 네오-운데카노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트) 공중합체, 폴리(비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트) 공중합체 및 폴리(비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트-코-비닐 네오-운데카노에이트) 3원 공중합체를 포함한다. 본 발명의 공중합체의 바람직한 부류는 고급 측쇄 비닐 에스테르를 포함하는 중합화된 형태의 중합 혼합물을 포함하는 공중합체이고, 예를 들면, 중합 혼합물이 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트 및 비닐 네오-도데카노에이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2개 이상의 단량체를 포함하는 공중합체이다. 본 발명의 공중합체의 또다른 바람직한 부류는 에틸렌 및 하나 이상의, 바람직하게는 2개 이상의, 고급 측쇄 비닐 에스테르를 포함하는 중합화된 형태의 중합 혼합물을 포함하는 공중합체이고, 예를 들면, 중합 혼합물이 에틸렌 및 비닐 네오-노나노에이트, 비닐 네오-데카노에이트, 비닐 네오-운데카노에이트 및 비닐 네오-도데카노에이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 포함하는 공중합체이다. 이러한 공중합체의 예는 폴리(에틸렌-코-비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-운데카노에이트) 3원 공중합체, 폴리(에틸렌-코-비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-데카노에이트) 3원 공중합체, 폴리(에틸렌-코-비닐 네오-노나노에이트-코-비닐 네오-도데카노에이트) 3원 공중합체, 폴리(에틸렌-코-비닐 네오-데카노에이트-코-비닐 네오-도데카노에이트) 3원 공중합체, 및 폴리(에틸렌-코-비닐 네오-운데카노에이트-코-비닐 네오-도데카노에이트) 3원 공중합체를 포함한다.

본 발명에 따라 제조된 중합체는 라텍스의 소수성이 바람직한 경우의 용도에 유용하다. 본 발명의 라텍스 조성물은, 예를 들면: 보호 또는 장식 피복물, 예를 들면, 라텍스 페인트; 접착제, 예를 들면, PSA; 개인 관리 용품, 예를 들면, 헤어 고정제; 및 산업 피복물을 포함하는 다양한 최종 용도를 가질 수 있다. 다른 잠재적 용도는, 예를 들면, 필름, 누수방지제(caulks) 및 방수제, 매스틱(mastics), 잉크, 종이 피복물, 석조 부가물, 가죽 용도, 부직포, 직물, 원유 및 중질 증류물의 유동을 개선시키기 위한 부가물, 금속용 내부식성 프라이머(primer) 피복물, 표면에 부착되어 경화되는 접착제, 예를 들면, 플라스틱, 예를 들면, 폴리프로필렌 및 폴리비닐 클로라이드, 및 콘크리트, 목재, 타일, 벽돌 및 금속용 방수성 피복물을 포함한다.

다음 실시예는 설명하기 위한 목적으로 제공되고, 청구의 범위를 제한하려는 의도는 아니다. 달리 나타내지 않는 한, 중량은 g이고, %는 중량%이다. 모든 양은 그대로의 물질을 언급한다. 즉, 고체 내용물에 대해 조절하지 않는다.

본 발명의 구체적인 양태

다음 성분을 하기 실시예에서 사용한다.

성분	설명
Nalco 2343	소포제, 제조원: 날코 케미칼(Nalco Chemical), 소재지: Naperville, IL
Rhodacal DS-4	나트륨 도데실 벤젠 설포네이트 제조원: 로디아, 인코포레이티드, 소재지: Cranbury, NJ

Aerosol MA-80-I	나트륨 디헥실 설펜석시네이트 제조원: 사이텍 인더스트리즈, 소재지: West Paterson, NJ
Aerosol TR-70 또는 Aerosol TR-70-HG	나트륨 비스-트리데실 설펜석시네이트 제조원: 사이텍 인더스트리즈, 소재지: West Paterson, NJ
Aerosol A-102	설펜석신산의 디나트륨 에톡실화 알콜 하프 에스테르 제조원: 사이텍 인더스트리즈, 소재지: West Paterson, NJ
Pluronic L-61	평균 분자량이 2,000g/gmole인 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체 제조원: 바스프 퍼포먼스 케미칼스(BASF Performance Chemicals), 소재지: Mount Olive, NJ
Pluronic L-64	평균 분자량이 2,900g/gmole인 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 공중합체 제조원: 바스프 퍼포먼스 케미칼스, 소재지: Mount Olive, NJ
Cellosize QP-300	분자량이 약 300,000g/gmole인 하이드록시에틸 셀룰로스 제조원: 유니온 카바이드 코퍼레이션(Union Carbide Corporation), 소재지: Danbury, CT

라텍스 제조방법 1

단량체 혼합물을 단량체 및 계면활성제의 적합한 양을 용기에 채우고, 가변 속도 교반기를 사용하여 내용물을 혼합하여 제조하였다. 초기 충전물을 교반기가 장착된 1-gallon들이 유리 반응기에 가하였다. 중합에 바람직한 온도는 온도조절기가 장착된 수 욕의 온도 설정 지점을 조절하여 성취된다. 반응기의 교반기 속도는 200rpm로 설정되고, 초기 단량체 충전물을 반응기에 가하였다. 초기 단량체 첨가를 완료하고, 초기 개시제 충전물을 반응기에 가하고, 초기 환원제 충전물을 가하였다. 초기 충전물의 중합으로 인한 발열 때문에 반응기 온도가 올라간다. 발열 후, 반응기 내용물을 추가의 단량체의 부재하에 2분 동안 추가로 반응시켰다. 이어서, 지연된 단량체, 공급된 촉매 및 공급된 환원제 공급을 모두 동일한 시점에서 개시하였다. 공급을 모두 마친 경우, 반응기 내용물을 추가로 30분 내지 70분 동안 반응(후-가열)시켜 잔여 단량체 환원을 수행하였다. 후-가열 단계 후, 후-촉매작용 단계를 시작한다. 후-산화제 및 후-환원제 용액을 잔여 단량체 수준이 목적하는 한계값이 되도록 하는 시간 동안 공급하였다. 후-촉매작용을 완료한 후, 반응기를 30°C 미만으로 냉각시켰다.

실시에 1

비닐 네오-데카노에이트 단독중합체 라텍스를 라텍스 제조방법 및 방법 1 및 표 2에 기재된 조건 및 조성을 사용하여 제조하였다. 이 실시예는 음이온성 계면활성제 Aerosol TR-70을 사용함을 나타낸다; 이의 CMC는 제조자에 의해 기재된 바와 같이 0.0005 내지 0.001중량%이다. 또한, CMC 값이 제조자에 의해 기재된 바와 같이 약 0.1중량%인 Rhodacal DS-4 및 Aerosol A-102 음이온성 계면활성제를 사용하였다.

[표 2]

조성 및 중합 조건의 요약

성분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
단량체 혼합물	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
비닐 테오-테카노에이트	714	714	714	714	357.0	357.0	349.9	142.8	361.4	1428
비닐 테오-노나노에이트					357.0	357.0	349.9		361.4	
Nalco 2343	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.40	3.4.4	34
Aerosol TR-70	9.0	9.0	9.0	13.0	13.0	13.0	6		131.6	
페타크릴산							7.14			
2-하이드록시에틸 아크릴레이트							7.14			
비닐 아세테이트								571.2		5712
Pluronic L-61								19.71		197.1
에틸렌										
총기 단량체 중질물	다양	다양	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	55.7	다양	다양
총기 중질물										
일인수	470.0	470.0	470.0	470.0	470.0	470.0	470.0	470.0	4757.5	4700
나트륨 아세테이트	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	14.60	14.35

250 psi로 가압
실시에 10의 백스드 참조

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
Rhodacal DS-4	1.68	1.68						15.62		156.22
Nalco 2343	0.68	0.68						0.68	6.90	6.76
Aerosol MA-80-I			2.50	2.50	4.70	4.70	4.70		67.60	
물 계정	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	283.0	280.0
Cellosize QP-300								3.75		37.49
Pluronic L-64								12.85		130.50
황산 제1철 (물 50g 중)										0.07
초기 산화제										
탈이온수	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
t-부틸 하이드로 퍼옥사이드 (70% 활성)	0.44	0.88	0.8	0.8	0.90	0.90	0.90	0.30		
초기 촉매										
탈이온수									101.2	50.0
t-부틸 하이드로 퍼옥사이드 (70% 활성)									27.3	
과황산 암모늄										3.04

	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10
초기 환원제										
탈이온수	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	75.9	75.0
나트륨 포름알데히드 설포실레이트, 고체	0.32	0.64	0.64	0.64	0.74	0.74	0.74		22.5	
나트륨 메타비설파이트								0.32		3.17
발열										
시작 (°C)	71	71	71	71	76	76	74	72	77.1	73.2
최종(°C)	73-74	73-74	73-74	73-74	79-80	79-80	77-78	77-78	79	77.5
공급된 촉매										
탈이온수								7.5	703.5	820.0
t-부틸화이드로 퍼옥사이드 (70% 활성)									28.3	
Aerosol A-102									121.5	
과황산 암모늄								0.32		8.56
공급된 산화제/계면활성제										
탈이온수	69.6	69.6	69.6	69.6	70.9	70.9	69.9			
t-부틸화이드로 퍼옥사이드 (70% 활성)	1.30	1.30	1.30	1.30	1.4	1.4	1.4			

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
Aerosol A-102	20.0	25	20.0	20.0	11.0	13.0	12.0			
공급된 원원재										
탈이온수	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	828	825
나트륨 포름알데히드 설펍살레이트, 고체	0.74	0.74	0.74	0.74	0.84	0.84	0.84			
나트륨 메타비설파이트								0.43		4.28
나트륨 포름알데히드 설펍살레이트, 고체									17.9	
후 가열 (°C)	70	70	70	70	76-78	76-78	76-78	70	76-78	70-80
후 가열 (분)	60	70	60	60	60	60	60	33	60	30
후-축매-산화제										
탈이온수	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	275.3	146
1-부틸 하이드로 퍼옥사이드 (70%)	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30e	1.30	1.30	1.30	26.4	4.0
공급시간	25	30	30	30	64	64	60	60	120	45
후-축매-원원재										
탈이온수									275.3	
나트륨 메타비설파이트									15.0	

공급 시간	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
후-축매-환원제									120	
탈이온수	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2		147
나트륨 포름알데히드 선택셀레이트, 고체	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74		3.0
공급 시간	25	30	30	30	64	64	60	60		45
중환 온도 (°C)	72	72	72	72	78	78	78	72	78	72
공급 시간 (시간)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 6,144ppm이고, 제2 후-축매작용을 수행하여 잔여 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준을 2,500ppm 미만으로 하게 수행하고, 생성물을 회수하였다. 표 3은 상기한 방법으로 제조된 폴리(비닐 네오-데카노에이트) 단독중합체의 통상적인 특성을 나타낸다.

실시예 2

Aerosol A-102의 양을 25g으로 증가시키고, 초기 산화제를 2배로 증가시키고, 초기 환원제를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방법을 반복하였다. 후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 2,076ppm이다. 수득한 라텍스의 특성 표 3에 기재되어 있다.

[표 3]

폴리(비닐 네오-데카노에이트) 단독중합체 라텍스의 물리적 특성

라텍스	전체 고체 (%)	pH	입자 크기 (μm)	브룩필드 점도 (LVT, #3, 60 rpm)	여과성 물질 (40/200 메쉬) (ppm)	교반 단위, (g)
실시예 1	51.6	5.0	0.222	80	568 / 167	0.68
실시예 2	52.0	5.0	0.231	80	584 / 486	0.83

입자 크기 및 입자 크기 분포의 모든 실험적 측정에 대해, 사용되는 장치는 Leeds & Northrup Microtrac UPA(Ultrafine Particle Size Analyzer)이고, 이는 동적 광 산란 기술로 0.0032 μm 내지 6.54 μm 범위의 입자 크기 분포를 측정하기 위해 고안되었다.

실시예 3

비닐 네오-데카노에이트 단독중합체 라텍스를 라텍스 제조방법 1을 사용하여 표 2에 기재된 조성 및 방법에 따라 제조하였다. 이 실시예는 Aerosol TR-70 및 Aerosol A-102를 사용함을 나타낸다. 또한, 제조자가 기재한 바와 같이 약 1.3중량%의 높은 CMC를 갖는 Aerosol MA-80-I 를 사용하였다.

후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 1014ppm이다. 생성물을 후-축매작용 단계를 완료한 후 회수하였다. 표 4는 수득한 폴리(비닐 네오-데카노에이트) 단독중합체의 특성을 나타낸다.

실시예 4

Aerosol TR-70의 양을 13g으로 증가시키는 것을 제외하고는, 비닐 네오-데카노에이트 단독중합체 라텍스를 실시예 3의 방법을 사용하여 제조하였다. 후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 1195ppm이다. 수득한 라텍스의 특성을 표 4에 나타내었다.

[표 4]

폴리(비닐 네오-데카노에이트) 단독중합체 라텍스의 물리적 특성

라텍스	전체 고체 (%)	pH	입자 크기 (μm)	브룩필드 점도 (LVT, #3, 60 rpm)	여과성 물질 (40/200 메쉬) (ppm)	교반 단위, (g)
실시예 3	51.9	4.8	0.347	60	50 / 313	0.23
실시예 4	52.0	4.8	0.416	50	24 / 144	0.13

실시예 5

비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 공중합체를 포함하는 라텍스를 라텍스 제조방법 1을 사용하여 표 2에 기재된 조성 및 방법에 따라 제조하였다. 이 실시예는 2개의 극심한 소수성 단량체인 비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 혼합물을 중합하기 위해 Aerosol TR-70을 사용함을 나타낸다. 또한, Aerosol MA-80-I 및 Aerosol A-102를 사용한다.

후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 각각 638ppm 및 1,026ppm이다. 라텍스의 물리적 특성은 표 5에 기재되어 있다.

실시예 6

Aerosol A-102의 양이 13g인 것을 제외하고는 실시예 5의 방법을 반복한다. 후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 각각 906ppm 및 898ppm이다. 수득한 라텍스의 특성은 표 5에 기재되어 있다.

실시예 7

비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 공중합체, 단량체를 기준으로 하여, 메타크릴산 1중량% 및 하이드록시에틸 아크릴레이트 1중량%를 포함하는 라텍스를 라텍스 제조방법 1을 사용하여 표 4에 기재된 조성 및 방법에 따라 제조하였다. 이 실시예는 Aerosol TR-70을 사용하는 것을 나타낸다. 또한, Aerosol MA-80-I 및 Aerosol A-102을 사용한다.

후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트 단량체 수준은 각각 950ppm 및 2,330ppm이다. 수득한 라텍스의 특성을 표 5에 나타내었다.

[표 5]

폴리(비닐 네오-노나노에이트/비닐 네오-데카노에이트:50/50) 공중합체의 물리적 특성

라텍스	전체 고체 (%)	pH	입자 크기 (µm)	블록필드 점도 (LVT, #3, 60 rpm)	여과성 물질 (40/200 메쉬) (ppm)	교반 단면, (g)
실시예 5	51.5	4.6	0.596	40	5 / 24	0.47
실시예 6	52.2	4.7	0.524	40	4 / 21	0.15
실시예 7	51.4	4.5	0.582	40	1 / 166	0.22

실시예 8

발열 후, 반응기 내용물을 2분이 아닌 10 내지 12분 동안 추가의 단량체의 부재하에 반응시키는 것을 제외하고, 초기 교반기 속도를 200 내지 250rpm 범위로 조절하는 것을 제외하고는, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 라텍스 공중합체를 표 2에 기재된 조성 및 방법에 따라 라텍스 제조방법 1을 사용하여 제조하였다. 이 실시예는 CMC 값이 각각 0.022중량% 및 0.139중량%인 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드 블록 공중합인 Pluronic L-61 및 Pluronic L-64를 사용함을 나타낸다. 또한, Rhodacal DS-4 및 Cellosize QP-300을 또한 사용하였다. 후-축매작용의 마지막에, 잔여 비닐 아세테이트 단량체 수준은 366ppm이다. 표 6은 수득한 라텍스의 특성을 나타낸다.

[표 6]

비닐 아세테이트-비닐 네오-데카노에이트 공중합체 라텍스의 물리적 특성

라텍스	전체 고체 (%)	pH	입자 크기 (µm)	블록필드 점도 (LVT, #3, 60 rpm)	여과성 물질 (100 / 325 메쉬) (ppm)	교반 단면, (g)
실시예 8	49.4	3.6	0.329	100	3 / 23 ppm	0.07

실시예 9-1

에틸렌, 비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 공중합체를 포함하는 라텍스를 표 4에 기재된 조성 및 방법에 따라 제조하였다. 이 실시예는 에틸렌 및 비닐 측쇄 에스테르 비닐 네오-노나노에이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 단량체 혼합물을 중합하기 위해 Aerosol TR-70을 사용함을 나타낸다. 또한, Aerosol MA-80-I 및 Aerosol A-102를 사용하였다.

단량체 혼합물을 각 단량체의 적합한 양을 용기에 채우고, 가변 속도 교반기를 사용하여 내용물을 혼합하여 제조하였다. 초기 충전물을 DISPERSI MAX™ 증공-축, 스텐레스 스틸 이중 디스크 터빈 임펠러(제조원: Autoclave Engineers Group, Erie, PA.)가 장착된 5gallon 들이 스텐레스 스틸 반응기에 가하였다. 중합에 바람직한 온도는 온도조절기가 장착된 수 욕의 온도 설정 지점을 조절하여 성취된다. 목적하는 설정 값의 반응기 온도에서, 초기 단량체를 반응기에 채우고, 당해 실시예에서 목적하는 압력, 250psig으로 에틸렌을 가한다. 에틸렌을 가한 후, 반응기 내용물을 15분 동안 300rpm에서 완전히 혼합하였다. 반응기를 이렇게 조절한 후, 초기 개시제를 반응기에 가하고, 초기 환원제를 가하였다. 교반기를 계속하여 300rpm으로 초기 동안 및 추가로 110분 동안 교반시키고, 이후에 속도를 600rpm으로 증가시켰다. 초기 충전물의 중합으로 인한 발열 때문에 반응기 온도가 올라간다. 발열 후, 반응기로의 에틸렌 밸브를 개방하고, 에틸렌, 단량체, 공급된 촉매 및 공급된 환원제를 동시에 개시하여 공급하였다. 모든 공급이 종료되면, 잔여 단량체 환원을 수행하기 위한 시간 동안 반응기 내용물을 추가로 반응시켰다. 후-가열 단계 후, 후-촉매작용 단계를 시작한다. 후-산화제 및 후-환원제 용액을 120분 동안 65 내지 66℃에서 공급하여 잔여 단량체 수준이 목적하는 범위내인지를 확인하였다. 후-촉매작용 단계를 동일한 양의 후-산화제 및 후-환원제를 사용하여 한번 반복하고, 당해 양의 반을 사용하여 다시 반복하였다. 후-촉매작용의 마지막에, 잔여 네오-노나노에이트 단량체 수준은 3989ppm이고, 잔여 네오-데카노에이트 단량체 수준은 4580ppm이다. 후-촉매작용이 완료되고, 생성물을 15gallon 드럼으로 이동시킨 후, 반응기를 30℃ 미만으로 냉각시켰다. 이어서, 생성물을 대기압에서 표 4에 기재된 후-산화제 및 후-환원제의 양의 20%를 사용하여 최종 후-촉매작용을 위해 5gallon 밀크 캔(milk can)으로 옮겼다. 이 후-촉매작용의 마지막에, 잔여 네오-노나노에이트 단량체 수준은 905ppm이고, 잔여 네오-데카노에이트 단량체 수준은 1612ppm이다. 생성된 라텍스의 특성은 표 7에 기재되어 있다.

[표 7]

에틸렌-비닐 네오-노나노에이트-비닐 네오-데카노에이트 3원 공중합체 라텍스의 물리적 특성

라텍스	전체 고체 (%)	pH	입자 크기 (μm)	블록필드 점도 (LVT, #3, 60 rpm)	여과성 물질 (40/325 메쉬) (ppm)
실시에 9	40.9	3.8	0.26	20	13 / 68

실시에 9-2

에틸렌을 사용하지 않는 것을 제외하고는, 실시에 9-1의 방법을 반복하였다. 에틸렌-비닐 네오-노나노에이트-비닐 네오-데카노에이트 3원 공중합체(실시에 9-1로부터) 및 에틸렌의 부재하에 상응하는 비닐 네오-노나노에이트-비닐 네오-데카노에이트 공중합체(실시에 9-2로부터)의 유리 전이 온도(Tg) 및 최소 막-형성 온도(MFFT)를 표 8에 기재되어 있다.

[표 8]

에틸렌-비닐 네오-노나노에이트-비닐 네오-데카노에이트 3원 공중합체 라텍스의 Tg 및 MFFT

중합체	Tg(℃)	MFFT(℃)
폴리(비닐 네오-노나노에이트/비닐 네오-데카노에이트)	28.3	29.2
폴리(비닐 네오-노나노에이트/에틸렌/비닐 네오-데카노에이트)	-2.2	<0

표 8에서 Tg 및 MFFT 값은 측쇄 에스테르의 중합 동안 에틸렌의 존재하에 상당량의 에틸렌 혼입이 제안된다.

실시에 10

실시에 9-1의 방법을 표 4의 물질 및 조건을 사용하여 다음 추가적인 것을 차이점으로 하여 반복하였다. 교반기는 600rpm에서 공정 내내 작동시켰다. 목적하는 설정 값의 반응기 온도에서, 반응기를 -10psig로 배출시키고, 이어서 에틸렌을 사용하여 10psig로 가압하였다. 반응기가 탈기 된 후 5분의 보유 기간 동안 배출시켰다. 반응기를 이렇게 조절한 후, 초기 액상 단량체를 반응기에 가하고, 목적하는 압력(250psig) 수준으로 도달할 때까지 에틸렌을 반응기에 가하였다. 이어

서, 용해 단계를 후속하였다. 즉, 에틸렌을 초기 단량체 충전물에 용해시킨다. 결과적으로, 반응기 압력은 목적하는 설정값 아래로 강하되고, 이에 따라 압력이 목적하는 수준이 될 때까지 보다 많은 에틸렌이 반응기로 주입된다. 이 단계를 에틸렌이 더 이상 액상에 용해되지 않을 때까지 반복하였다. 용해 단계가 완료된 후, 초기 개시제를 반응기에 가하고, 초기 환원제를 가하였다. 초기 충전물의 증합으로 인한 발열 때문에 반응기 온도가 올라간다. 발열 후, 반응기 내용물을 추가로 추가의 단량체의 부재하에 30분 동안 반응시킨다. 이후에, 에틸렌 밸브를 개방하고, 목적하는 압력(250psig)에 도달할 때까지 에틸렌을 반응기에 공급하였다. 목적하는 수준의 반응기 압력에서, 에틸렌 공급 실린더 밸브를 개방하고, 액체 단량체, 공급된 촉매 및 공급된 환원제를 동시에 개시하여 공급하였다. 모든 공급이 종료되면, 잔여 단량체 환원을 수행하기 위한 시간 동안 반응기 내용물을 추가로 반응시켰다. 후-산화제 및 후-환원제 용액을 45분 동안 69 내지 70°C에서 공급하였다. 후-촉매작용 단계를 동일한 양의 후-산화제 및 후-환원제를 사용하여 3회 반복하고, 이어서 탈이온수 170.0g 및 t-부틸 하이드로퍼옥사이드 9.5g로 이루어진 후-산화제 용액 및 탈이온수 172.0g 및 나트륨 포름알데히드 설폭실레이트 고체 8.8g으로 이루어진 후-환원제 용액을 사용하여 60분 동안 다시 반복하였다. 후-촉매작용의 마지막에, 잔여 비닐 아세테이트 단량체 수준은 2801ppm이다. 후-촉매작용이 완료되고, 생성물을 15gallon 드럼으로 이동시킨 후, 반응기를 30°C 미만으로 냉각시켰다. 이어서, 생성물을 대기압에서 표 4에 기재된 후-산화제 및 후-환원제의 양의 60%를 사용하여 최종 후-촉매작용을 위해 5gallon 밀크 캔으로 옮겼다. 이 후-촉매작용의 마지막에, 잔여 비닐 아세테이트 수준은 729ppm이다. 생성된 라텍스의 특성은 표 9에 기재되어 있다.

실시에 11

Pluronic L-61을 Pluronic F-68로 대체하고, 사용되는 Pluronic F-68의 양이 64.2g이고, Rhodacal DS-4의 양이 256.2g으로 증가되고, 후-촉매작용 온도가 70 내지 71°C인 것을 제외하고는, 에틸렌, 비닐 아세테이트 및 비닐 네오-데카노에이트의 공중합을 포함하는 라텍스를 실시예 10의 방법으로 제조하였다. 제4 후-촉매작용의 마지막에, 잔여 비닐 아세테이트 단량체 수준은 2722ppm이다. 최종 후-촉매작용 마지막에, 잔여 비닐 아세테이트 수준은 971ppm이다. 수득한 라텍스의 특성 표 9에 기재되어 있다.

[표 9]

에틸렌-비닐 아세테이트-비닐 네오-데카노에이트 라텍스의 물리적 특성

라텍스	전체 고체 (%)	pH	입자 크기 (µm)	블록필드 점도 (LVT, #3, 60 rpm)	여과성 물질 (100 / 325 메쉬) (ppm)
실시예 10	49.2	3.7	0.401	70	13 / 65
실시예 11	48.6	3.8	0.487	50	8 / 28

실시에 12

흐림 저항(Blush resistance)은 물 민감성 시험이다. 막을 3-mil 애플리케이터(applicator)를 사용하여 레네트 차트(Lennette chart) 상에 인장시키고, 16시간 동안 공기건조시켰다. 이어서, 막을 50°C의 오븐에 8시간 동안 위치시키고, 이어서 제거하고, 냉각시켰다. 시린지를 사용하여 탈이온수 액적을 막으로 이동시켰다. 흐림 저항을 액적이 중합체 표면에 부착되는 시간부터 액적이 증기가 되는 시간까지 관찰한다. 막 투명성의 감소는 액적이 중합체 표면에 위치한 후 흑색 주변 위 막의 색변화를 관찰하여 측정한다. 막의 나머지와 비교하여 액적이 부착된 막의 일부의 투명도의 변화가 흐림 저항의 측정 값이다. 표 10은 고급 측쇄 에스테르 단독중합체로부터 제조되고, 공중합체는 흐림을 나타내지 않고, 액적 증발 후 완전히 투명하게 남아있다는 것을 나타낸다.

[표 10]

고급 측쇄 에스테르 중합체 막의 내수성

중합체	막 흐림
실시예 4의 폴리(비닐 네오-데카노에이트)	없음
실시예 9-1의 폴리(에틸렌-코-비닐 네오-노나노에이트-코-네오-데카노에이트)	없음

