(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 8/00

(45) 공고일자 2003년03월03일
(11) 등록번호 10-0365104
(24) 등록일자 2002년12월04일

(21) 출원번호 10-1994-0016888
(22) 출원일자 1994년07월13일

(65) 공개번호 특1996-0014165
(43) 공개일자 1996년05월22일

(30) 우선권주장 091,489 1993년07월14일 미국(US)

(73) 특허권자
롬 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100

(72) 발명자
알빈찰스라브와
미국19446펜실바니아,랜스데일,애비레인303
워드토마드브라운
미국19454펜실바니아,노스웨일즈,바바라즈코트1203
다니엘아서보르
미국19002펜실바니아,매플글렌,펨브룩로우드1676

(74) 대리인
전준항
김종윤
손원

심사관 : 김장강

(54) 아세토아세테이크의엔아민을통한작용성중합체제조방법및이에의하여생성된중합체

요약

본 발명은 반응성 작용기를 갖는 중합체 제조에 관한 것이다.

보다 상세하게는, 본 발명은 작용성 아세토아세테이트기를 함유하는 중합체를 제조한후, 그 아세토아세테이트기와 작용성 아민을 반응시켜 엔아민을 형성하는 것에 관한 것이다.

본 발명의 중합체는 코팅제, 밀폐제, 접착제 및 포화제를 포함한 여러가지 용도에 사용되며 물 혹은 물-공용매 혼합물 내에서 용액이나 분산물로써 가장 유용한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본발명은 반응작동기를 갖는 중합체 제조에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 작용성 아세토아세테이트기를 함유하는 중합체를 제조한 후 그 아세토아세테이트기와 작용성 아민을 반응시켜 엔아민을 형성하는 것에 관한 것이다.

본발명의 중합체는 코팅제, 밀폐제, 접착제 및 포화제등 여러분야에 다양하게 사용되며, 물 혹은 물-공용매 혼합물과의 용액 또는 분산물로써 유용한 것이다.

본발명의 종합체로 부터 제조된 코팅제는 예를들면 내용매성, 내먼지흡착성, 내인쇄성 및 내블록성, 내결함성, 접착력 및 내충격성과 인장강도와 같은 인장성등의 특성이 개선됨을 나타낸다.

일반적으로, 한 종류 혹은 다른 종류의 필요한 작용기를 중합체 분자에 편입하여 중합체의 특성을 변형시키는 것이 유용한 것으로 알려져 있다.

요구되는 작용기는 중합체 제조도중 단량체로써 혹은 이미 이와같은 작용기를 갖는 화합물로써 이용하거나, 혹은 전구체기를 갖는 중합체를 적절한 시약으로 후반응시켜 요구되는 작용기로 전환시키던지 하여 편입될 수 있다.

본발명자들은 필요한 작용기를 중합체내에 편입하기 위하여 전구체 그룹을 갖는 중합체를 후-반응시키는 새롭고, 예기치 못했던 유용한 방법을 발견하였다.

본 발명의 잇점은 후-중합반응에 의하여 작용성 중합체가 제조되는 방법을 제공하는 것이다.

본발명의 다른 잇점은 작용기를 갖는 새로운 단량체가 제공되는 것이다.

본발명은 중합 공정중 혼화되지 않는 작용기를 갖는 중합체가 제공되는 부가적인 잇점이 있다.

필요한 작용기를 편입하여 중합체의 특성을 조절하는 것은 일반적으로 알려져 있으나, 작용성 아세토아세테이트기를 함유하는 중합체 제조 및 아세토아세테이트기와 작용성 아민을 후-중합반응하여 엔아민을 형성하는 것에 대하여 개시한 관련기술은 없는 것이다.

유럽 특허 특허 EP. 0 442 653 A2는 에놀형(enolic) 카르복시기와 반응가능한 탄소 혹은 질소-결합된(bound)-NH_2 및/또는 -NH_2-전구체 기를 갖는 중합체를 하나의 에놀형 카르복시기와 최소 하나의 Y를 갖는 최소 하나의 화합물을 반응시켜 필요한 Y를 갖는 중합체를 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 여기에서 에놀형 카르복시기란 전자를 회수하는 기에 부착된 α-메틸렌 혹은 메탄기에 결합됨으로써 에놀형 특성을 갖는 카르복시기를 의미한다.

유럽특허출원 EF 0 483 583 A2는 폴리아세토아세테이트 혹은 폴리아세토아세트아미드와 아미노기를 함유하는 알콕시-실란을 반응시켜 공정시간을 길게하고, 대기습도의 작용없이 교차결합하는 폴리엔아민을 얻는 것을 개시하고 있다.

이는 두께가 50μ이상인 피막에 이로운 것이다.

이하 본 발명에 대하여 설명한다.

본발명의 일 견지에 있어시는, 아세토아세테이트 작용성 중합체를 아민기 및 최소 하나의 부가적인 작용 기를 갖는 화합물과 반응시켜 아세토아세테이트기의 엔아민에 의하여 부착된 부가적인 작용기를 갖는 중합체를 생성시킨다.

본발명의 다른 견지에 있어서는, 아세토아세테이트 작용성 단량체를 아민기 및 최소 하나의 부가적인 작용기를 갖는 화합물과 반응시켜 새로운 작용성 단량체를 생성시킨다. 이 단량체는 그후 중합되어 작용화된 중합체를 형성할 수 있다.

본발명의 또다른 견지에 있어서는, 아세토아세테이트 작용성 단량체를 중합하여 제조한 중합체를, 아민 작용기와 중합 공정조건하에서 관능활성을 유지할 수 없는 최소 하나의 비혼화성 작용기를 갖는 화합물과 반응시킨다.

아세토아세테이트기의 엔아민을 통해 중합체에 부착된 비혼화성 작용기를 갖는 새로운 중합체가 생성된다.

나아가 본 발명의 또다른 견지에 있어서는, 중합체 작용화 패키지 및 작용화방법이 제공된다. 아세토아세테이트 작용성 중합체 뼈대(backbone)가 제조될 수 있으며, 아민기와 최소 하나의 부가적 작용기를 갖는 화합물의 비는 최종사용용도에서 요구되는 특정 성질에 부합되게 아세토아세테이트를 기준으로 아민 1몰 과량에서 1몰미만 과량으로 변화될 수 있다.

이는 재고를 비교적 적은 종류의 중합산물로 유지가능하게 하며 아민 작용반응물의 량을 선택하여 중합체를 관능화 함으로써 중합체의 최종용도를 다양하게 할 수 있다.

본발명의 다른 견지에 의하면, 필요한 작용기를 필요한 구역, 예를들면 중합체 입자의 표면에 집중적으로 편입되도록 하는 방법이 제공된다.

아세토아세테이트기의 엔아민를 통해 부착된 작용기를 갖는 본발명의 중합체는 코팅제, 접착제, 중합체 혼합물, 플라스틱 첨가제, 분산제, 엉김제 및 분리기술에 유용한 것이다.

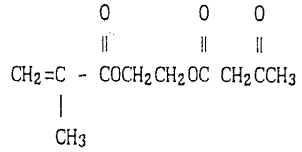
중합체

본발명에서 사용되는 바람직한 중합체는 선택적으로 β-케토에스테르로 알려진 펜던트 아세토아세테이트기를 갖는 비닐 중합체이다. 본 명세서에서 사용된 용어 " 펜던트(pendant)" 란 " 중합체 뼈대에 부착되어 후속반응에 이용가능함" 을 의미한다. 펜던트란 중합체 사슬의 말단에 이와같은 기가 부착되는 것을 배제하는 엄격한 의미는 아니다. 따라서, 미국특허 4,960,924에서 가르치고 있는 바와같이 아세토아세테이트 작용성 메르캅탄에 의해 사슬말단에 도입된 아세토아세테이트 작용성을 갖는 중합체는 본 발명에 유용한 것이다.

일반적으로 펜던트 아세토아세테이트기는 아세토아세테이트 부분에도 부착된 유기 2가 라디컬 R^1 혹은 두개의 아세토아세테이트기를 갖는 3가 유기 라디컬R^2를 통해 중합체 뼈대에 부착된다.



아세토아세테이트 작용성 중합체는 이 기술분야에 공지된 수단에 의하여 제조될 수 있다. 아세토아세테이트 작용성 단량체를 포함하는 편입에 의한 중합이 바람직한 방법이다. 이하, 본 명세서에서 AAEM으로 나타낸 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트가 바람직한 단량체이다.



기타 아세토아세테이트 작용성 도입에 유용한 다른 단량체로는 아세토아세톡시에틸 아크릴레이트, 아세토아세톡시프로필 메타크릴레이트, 알릴아세토아세테이트, 아세토아세톡시부틸 메타크릴레이트. 2,3_디(아세토아세톡시)프로필 메타크릴레이트와 같은 것이 있다. 일반적으로, 어떠한 중합가능한 히드록시 작용성 단량체는 디케텐 또는 다른 적절한 아세토아세틸화제(acetoacetylating agent)와 반응하여 상응하는 아세토아세테이트로 전환될 수 있다.(예를들면, Comparision of Methods for the Preparation of Acetoacetylated Coating Resins, Witzeman, J.S.; Dell Nottingham, W.; Del Rector, F.J. Coatings Technology; Vol. 62, 1990, 101.)

본 발명의 비닐 중합체는 아세토아세테이트 작용성 단량체와 다른 단량체의 가장 흔한 공중합체이다. 유용한 공단량체의 예로는 에틸렌, 알킬기의 탄소원자가 1 20개(보다 바람직하게는 1 8개)인 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 간단한 올레핀, 비닐 아세테이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 스티렌, 이소보닐 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 히드록시에틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 및 아크릴레이트, N-비닐 피롤리디논, 부타디엔, 이소프렌, 비닐 클로라이드 및 비닐리덴 클로라이드와 같은 비닐 할라이드, 알킬 말레이트, 알킬 퓨마레이트, 퓨마르산, 말레산, 이타콘산들을 들 수 있다. 또한, 글리콜 폴리아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트, 디비닐 벤젠과 같은 디비닐 혹은 폴리비닐 단량체를 적은 수준으로 포함시켜 라텍스입자내에 조절된 양의 겔을 도입시키는 것이 가능하고 때때로 바람직한 것이다. 그러나, 이때 피막형성의 질이 현저하게 손상되지 않도록 하는 것이 중요하다.

부가적으로, 사슬전달제를 포함시켜 중합체의 분자량을 조절할 수 있다.

아세토아세테이트 작용성 중합체는 아세토아세테이트 작용성 단량체를 약 0.5 100중량% 함유할 수 있다. 어떠한 적용에서도, 필요한 아세토아세테이트 작용성 단량체의 양은 특정한 최종 사용용도 적용에 요구되는 후관능화의 정도에 따라 변할 것이다. 그러나, 일반적으로, 아세토아세테이트 단량체의 농도는 1 40%이다. 통상적인 코팅제는 일반적으로 약 0.5 20중량% 의 아세토아세테이트 단량체를 함유한다. 분자량이 1,000 1,000,000 이상인 중합체가 사용될 수 있다. 분자량이 적은 중합체는 후 관능화의 정도를 최대로 하기 위해 충분히 높은 수준의 아세토아세테이트를 함유하여야 한다.

예를들면. 분자량이 10,000 미만인 AAEM 공중합체는 전형적으로 30% 이상의 AAEM을 함유한다.

일반적으로, 상기 비닐 중합체는 자유 라디컬 개시제를 사용하고 적절히 가열하여 적절한 자유 라디컬 개시중합방법으로 수중에서의 분산물 혹은 에멀션 중합체로 제조된다. 때때로 피막형성 중합제가 요구되기 때문에, 유용한 에멀션 중합체는 일반적으로 60℃이하의 유리전이온도를 가지는바, 이들은 합착제와 함께 주위온도에서 양질의 피막을 형성하기 때문이다.

피막 형성공정에 가용성 중합체가 사용되면, 유리전이온도가 보다 높은 중합체는 필름을 형성함으로 쉽게 사용된다.

본발명의 특정한 견지에 있어서, 수성 매질내에서의 중합, 및 특히 수성 에멀션 중합이 중합체 제조에 사용된다. 통상의 분산제가 사용될 수 있다(예를들면, 알칼리 혹은 암모늄 알킬 술페이트, 알킬 술폰산, 및 지방산, 옥시에틸화된 알킬페놀과 같은 음이온성 및/또는 비이온성 에멀션화제). 분산제의 사용양은 총단량체 중량을 기준으로 일반적으로 0.1 6 중량%이다. 열 혹은 레독스 개시공정이 사용될 수 있다. 통상적인 자유 래디컬 개시제(과산화수소, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 암모늄 및/또는 알칼리 퍼술페이트와 같은 유기 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 퍼피발레이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 벤조일 퍼옥사이드, 디(n-프로필)퍼옥시디카보네이트, 아세틸 시클로-헥실술포닐 퍼옥사이드와 같은 유기 과산화물)이 총단량체 중량을 기준으로 전형적으로 0.05 3.0 중량%로 사용될 수 있다. 적절한 환원제와 결합된 같은 개시제를 사용한 레독스(redox) 시스템(예를들면; 이소아스코르

브산, 소디움 비술파이트, 소디움 티오술페이트, 히드록실 아민, 히드라진, 소디움 하이드로술파이트와 같은 환원당)이 종종 예를들면 황산철, 황산구리, 황산바나듐과 같은 전이금속염과 같은 금속 촉매와 함께 비슷한 수준으로 사용될 수 있다. 부가적으로, 2,2'-아조-비스-이소부티로니트릴, 4,4'-아조-비스(4-시아노펜타노산), 2,2'-아조-비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드와 같은 비-산화열개시제가 사용될 수 있다. 흔히 메르캅탄과 같은 사슬전달제(예를들면, 단량체의 총중량을 기준으로 0.05 6중량%의 n-옥틸 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄, 부틸 혹은 메틸 메르캅토프로피오네이트, 메르캅토프로피온산)을 사용하여 분자량을 조절한다.

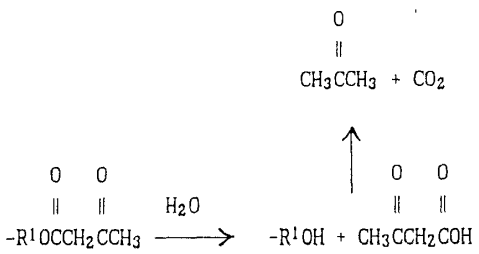
또한 용매-가용성 혹은 수용성 중합체를 사용하여 본 발명을 실시할 수 있다.

이와같은 것이 필요한 경우에, 단량체 혼합물이 수용성이거나 혹은 흔히 있는 것처럼 중합용매가 이소프로판올, 부틸 셀로졸브(butyl cellosolve), 프로필렌 글리콜등과 같이 물과 혼화가능한 용매인 경우, 중합체를 물에서 직접 제조할 수 있다. 이와같은 경우에, 물은 중합 혼합물내에 포함되거나 혹은 중합완료 후에 후첨가될 수 있다. 몇몇 경우에 있어서, 중합체는 크실렌, 부틸아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 메틸 tert-부틸 에테르와 같은 통상의 유기용매내에서 제조될 수 있다. 유기용매가 물과 함께 혹은 단독으로 사용될 경우, 아조-비스-이소부티로니트릴, t-부틸-퍼옥토에이트 또는 벤조일 퍼옥사이드와 같은 유기 가용성-자유 라디컬 개시제를 사용하는 것이 편리하며 순조롭게 공중합되도록 가열하는 것이 편리하다. 본발명의 수용성 중합체를 제조하는 다른 방법은 에멀션 중합체가 암모니아 혹은 다른 염기의 첨가에 의하여 가용화되도록 충분한 양의 아크릴 이나 메타크릴산 또는 기타 중합가능한 산단량체 (일반적으로 10% 이상)를 갖는 비닐 분산물 중합체를 제조하는 것이다. 이러한 형태의 수용성 중합체는 통상의 분산 중합체, 바람직하게는 펜던트 아세토아세테이트 작용성을 또한 갖는 것과의 혼합물로써 유용하게 사용된다. 알칼리-가용성 수지와 라텍스 중합체의 혼합물은 광택과 리올로지 특성이 결합된 특히 유용한 특성을 갖으며 코팅제 및 인쇄잉크에 유용한 것이다.

본 발명의 다른 견지에 있어서, 수성 분산물은 최소한 두개의 상호 혼화되지 않는 공중합체로 구성된 공중합체 입자를 함유한다. 이들 상호 혼화되지 않는 공중합체는 예를들면 코어/쉘, 쉘상이 코어를 불완전하게 둘러싼 코어/쉘 입자, 코어가 여러층으로 된 코어/쉘 입자, 침투성 망상입자와 같은 형태학적 배열로 존재할 수 있다. 이와같은 모든 경우에 있어서, 대부분의 입자 표면은 최소한 하나의 외부상(outer phase)에 의하여 점유되고, 입자의 내부는 최소한 하나의 내부상(inner phase)에 의하여 점유될 것이다. 두 중합체의 상호 혼화되지 않는 성질은 이 기술분야에 공지된 다양한 방법으로 측정할 수 있다. 예를들어 이들 상의 외관차이를 강조하기 위해 착색기술을 이용한 주사전자 현미경을 사용하는 것이 이같은 기술중 하나이다.

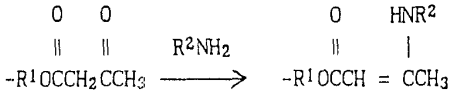
이와같은 분산물 제조에 사용된 에멀션 중합기술은 이 기술분야에 잘 알려져 있다. 적은 수준의 알릴 메타크릴레이트, 디알릴프탈레이트, 디알릴 말레이트, 부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디비닐 벤젠, 트리알릴 이소시아누레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트와 같은 교차 결합 단량체를 통해 코어내에 연속 중합공정으로 몇몇 교차결합 혹은 겔구조를 도입하는 것이 때때로 이로운 것이다. 약간 교차 결합된 코어는 피막형성에 역효과를 미치지 않으며 몇몇 경우에 특히, 펜던트 아세토아세데이트가 쉘에 집중되어 있는 경우에 코팅을 보다 좋게 한다.

상기한 바와같이, 이기술에 대한 주요 용도는 수성 용매에 분산되거나 용해된 비닐 중합체를 관능화시키기 위한 것이다. 안타깝게도 펜던트 아세토아세테이트를 함유하는 비닐 중합체는 물에서 특히 열노화시 가수분해되기 쉽다. 거의 모든 pH에서 가수분해되어 아세토아세트산을 산출하며, 이는 그후 분해되어 아세톤과 이산화탄소로 된다.



USSN 632,302에서는 암모니아 혹은 에탄올아민, 메틸 아민, 혹은 이소프로필 아민과 같은 1차 아민 1몰 당량으로 수성아세토 아세테이트중합체를 처리하여 상기 문제를 해결하였다. 상기 출원서에 기재된 바와같이, 전형적으로, 중합체는 상기한 아민류중 하나로 염기성 pH로, 바람직하게는 9이상의 pH로 중화된다. 이 조건하에서 엔아민이 생성된다. 엔아민 생성 반응은 온도가 증가함에 따라 일반적으로 생성속도가 빨라진다. 일반적으로, 엔아민 생성은 8시간내에 완료된다. pH를 약 9로 증가시키는 선택적인 방법은 시스템을 평형시키고 pH를 약 9로 다시 조절하여 엔아민 생성에 의하여 소비된 아민을 대체하는 것이다. 엔아민은 전형적으로 pH가 7 이상일때, 가수분해에 대하여 안정하다.

본 발명자들은 엔아민 반응경로가 아세토아세테이트 중합체에 부가적인 작용기 혹은 작용화된 결사슬을 부착시키는 방법을 제공함을 발견하였다. 하기 식에서 R^2는 작용기 혹은 작용기를 갖는 결합기(linking group)를 나타낸다.



t-부틸 아민과 같은 입체적으로 힌더된(hindered) 1차 아민과 아닐린과 같은 방향족 아민은 엔아민 생성이 불완전하기 때문에 일반적으로 보다 덜 적절하다. 엔아민 형성은 가역 반응이기 때문에 작용기가 사용되기 전에 대기에 노출된다면 그 아민 화합물을 비휘발성이어야 한다. 그러나, 습윤 조성물은 휘발성 아민이 증발되지 않는 조건(밀폐된 용기와 같은) 하에서 저장되는 한 저장안정성이 좋다.

동량의 펜던트 엔아민 관능성을 함유하는 비닐 중합체를 제조하는 다른 방법은 적절한 아민과 아세토아세테이트 단량체로 부터 유도된 예비형성된 엔아민 단량체를 사용하는 것이다. 이 경우에, 중합도중 엔아민이 가수분해되어 아세토아세테이트로 되는 것을 방지하기 위하여 pH를 알카리성으로 유지하여야 한다.

작용기

식 $-R^2NH_2$에서, R^2는 작용기 혹은 작용기를 갖는 결합기일 수 있다. 결합기의 예로서는, 분자량이 72 - 400,000인 C_2 C_{18} 알킬, 알콕실 및 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌과 같은 폴리알콕실과 같은 2가기들을 들 수 있다. 본발명의 방법에 의하여 부착될 수 있는 특성-부여 작용기의 종류로서는 교차 결합기, 접착 촉진제, 자외선 차단기, 표면활성화합물, 라텍스 안정화기, 분리결합기등을 들 수 있다. 예를들면, 메르캅토에틸 아민, 타우린, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 폴리옥시프로필렌아민, 폴리옥시에틸렌아민, 2-아미노에틸에틸렌우레아, 2-디메틸아미노에틸아민, 아미노산, 알킬아민, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-자유 라디컬과 같은 형태의 작용기가 이 기술분야에 잘 알려져 있다.

일실시예에서, 아민 작용성과 부가적인 작용기를 갖는 화합물은 엔아민 생성을 위한 1차 아민 작용성과 2차 혹은 3차 아민 작용성 모두를 갖는다. 3차 아민인 경우에, 양이온 라텍스로의 경로가 제공되며; 3차 아민 작용성 중합체를 양성자공급원 혹은 알킬화제로 처리하는 경우에, 암모늄 양이온이 생성될 수 있다.

예를들면 아세토아세테이트 중합체와 폴리에톡실화된 아민의 반응에 의하여 입체적으로 안정화된 라텍스가 생성될 수 있다. 이 방법은 또한 친수성 혹은 소수성 아민으로 부터 선택함으로써 중합체의 극성을 조절할 수 있는 방법을 제공한다. 마찬가지로 아민에 적절한 작용기를 사용하여 굴절률을 증가시키거나 혹은 낮추어서 중합체의 굴절률을 조절할 수 있다. 하나 또는 두 중합체에 대하여 선택된 작용성기를 첨가함으로써 혼합시 여러가지 중합체 쌍의 혼화도를 또한 개선시킬 수 있다.

특정 작용기를 갖는 단량체는 중합조건하에서 작용성이 화학적으로 변화될 수 있거나 혹은 작용기가 중합 공정에 바람직하지 않은 효과를 미칠 수 있으므로 중합체내로 편입하는데 일반적으로 적절하지 않은 것이다. 예를들면, 메르캅탄 작용기는 자유 라디컬 중합도중 사슬전달효과를 일으키며, 이에따라 사슬전달효과가 없는 작용기가 사용되었을 때 보다는 생성물의 분자량이 낮아지는 경향을 띄게 된다.

올레핀 작용기는 자유라디컬 중합공정에서 소비되나, 본 발명에 따라서 후 첨가될 수 있다. 2차 아민은 자유 라디컬 중합도중 반응지연 및 사슬전달을 일으킬 수 있다.

첨가제

선택된 최종 사용목적을 위하여 본 발명의 중합체와 첨가제가 배합될 수 있다. 농화제, 분산제, 안료, 중량제, 충진제, 부동제, 가소제, 접착 증진제, 합착제, 습윤제, 소포제, 착색제, 비-알데히드 기초 살충제, 비누 및 슬립제(slip agent)와 같은 첨가제가 편입될 수 있다.

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

특히 언급되지 않는한, 퍼센트는 전체고형분을 기준으로 한 중량부이다.

실시예1

물 501,7gr, Rhodapex CO-436(황산화된 노닐페녹시폴리(에틸렌옥시) 에탄올의 암모늄염: Rhône Poulenc) 18.1gr, 메타크릴산 7.5gr, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 597.6gr, 메틸 메타크릴레이트 888.9 gr 및 n-도데실 메르캅탄 44.9gr이 함유된 단량체 혼합물로 부터 중합체를 제조하였다. 이 단량체 에멀션 혼합물로 부터 47.2 gr 을 취하여 85℃로 가열된 물 1317.9gr과 Rhodapex CO-436 8.74gr 의 혼합물이 함유된 용기에 첨가하였다. 물 50.0gr에 소디움 퍼술페이트 2.26gr이 용해된 개시제 장입물을 첨가하였다. 10분후에, 잔류 단량체 에멀션을 물 157gr에 용해된 소디움 퍼술페이트 1.13gr과 함께 독립된 공급으로 2시간에 걸쳐 서서히 첨가하기 시작하였다. 2시간후, 에멀션을 주위온도로 냉각하였다.

중합체의 가용화

물을 사용하여 고형분을 41.8%로 감소시킨 에멀션 500gr에 1차아민 종결된 분자량이 1000인 폴리에톡실레이트(Jeffamine M-1000, Texaco) 370gr(아세토아세테이트 작용기 기준으로 0.95 당량)을 첨가하였다. 그결과 산출한 혼합물은 용액과 같은 리울로지를 갖는 점성이 큰 물질(Brookfield 점도 7160 cps)로써 맑은 용액이 되었다.

본 실시예는 적절한 아민으로써 에멀션 중합체를 가용화시켜 엔아민 형성에 의한 균일한 용액 수지를 형성할 수 있음을 나타낸다.

실시예 2

물 501.7gr, 소디움 도데실 벤젠 술포네이트 23% 용액 45.7gr, 메타크릴산 19.42gr, 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 298.8gr, 메틸 메타크릴레이트 578.2gr, 부틸 아크릴레이트 597.6gr 및 n-도데실 메르캅탄 3.0gr이 함유된 단량체 혼합물로 부터 중합체를 제조하였다. 이 단량체 에멀션 혼합물로 부터 47.2gr을 취하여 85℃로 가열된 물 1317.9gr과 소디움 도데실 벤젠 술포네이트 용액 22.0gr의 혼합물이 함유된 용기에 첨가하였다. 물 50.0gr에 소디움 퍼술페이트 2.26gr을 용해시킨 개시제 장입물을 첨가하였다. 10분후에, 잔류 단량체 에멀션을 물 50gr에 용해된 소디움 퍼술페이트 1.13 gr과 함께 독립된 공급으로 2시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 2시간 후에, 에멀션을 주위온도로 냉각하였다. 에멀션의 분취량에 하기 표 A에 기재된 아민 1당량을 첨가하였다. 동결 건조시키기 전에 라텍스 중합체를 2일간 평형시켰으며 차등주사 열량계(differential scanning calorimetry)로 중합체의 Tg를 측정하였다.

표 A - 중합체의 Tg에 미치는 엔아민 형성 효과

아 민	Tg(℃)
규준(없음)	23
암모니아	26
에탄올아민	30
4-아민-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘	39

본 실시예에서는 중합체 생성 후에 선택된 1차 아민을 후 첨가하여 상응하는 엔아민을 형성함으로써 중합체의 Tg를 조절할 수 있음을 예시한다.

실시예 3

작용성 단량체 1(알릴 아세토아세테이트의 에틸에틸렌우레아엔아민)

페노티아진 0.4 gr이 함유된 에틸아세테이트 149gr내에서 알릴아세토아세테이트(77gr, 0.543 moles)을 아미노에틸에틸렌우레아(70gr, 0.543 moles)로 처리하여 작용화된 단량체를 제조하였다. Dean-Stark 트랩(물을 공비적으로 제거하기 위하여 사용된다.)과 연결하여 총 13 시간동안 반응 혼합물을 가열하여 환류시켰다. 그후, 회전증발기를 사용하여 감압하에서 반응용매를 제거하여 총 122gr의 산물을 산출했다.

실시예 4

작용성 단량체 2(AAFM의 히드록시에틸엔아민)

메틸렌 클로라이드 500gr내에서 아세토아세톡시에틸메타크릴레이트(AAEM)(200gr)를 에탄올아민(62.7gr)으로 처리하여 작용화된 단량체를 제조하였다. 실온에서 20분간 반응혼합물을 교반한 후 1시간 동안 가열하여 환류시킨 후 실온으로 냉각하였다. 냉각된 반응 혼합물을 분별 깔대기에 붓고 염화나트륨 포화용액으로 두번 세척하였다. 그후, 무수 포타슘 카보네이트를 사용하여 유기 용액을 건조시켰다. 건조된 유기용액을 여과하여 포타슘 카보네이트를 제거하였다. 그후, 회전증발기(retroevaporator)를 사용하여 감압하에서 결과물인 유기용액을 농축시켜 필요로 하는 산물 239gr을 산출하였다: 1H NMR(270 MHz, CDCL3)d 1.85(br s, 6H), 3.3(br q, 2H), 3.62(br t, 2H), 3.8(m, 1H), 4.2(m, 4H), 4.38(s, 1H), 6.02(s, 1H), 8.5(m, 1H).

실시예 5

엔아민 작용화된 단량체를 사용한 용액 중합체의 제조

크실렌 286 gr이 함유된 반응 플라스크를 질소 분위기하에서 105℃로 가열하였다. 부틸메타크릴레이트 120gr, 부틸 아크릴레이트 67gr, 실시예 4에서 AAEM과 에탄올 아민으로 부터 형성된 엔아민 10gr, 및 메타크릴산 3gr으로 된 혼합물을 크실렌 14gr에 용해시킨 t-부틸퍼옥토에이트 6gr 혼합물과 함께 동시에 2시간에 걸쳐 반응용기에 공급하였다. 그후, 반응물을 추가적으로 30분 동안 105℃로 유지하였으며, 이때 t- 부틸퍼옥토에이트 0.5gr을 반응혼합물에 첨가하였다. 그 반응물을 105℃에서 10분간 유지 한 후 실온으로 냉각 시켰다. 상승된 온도(30분간 150℃)로 오븐에서 시료를 건조시켰으며, 최종 용액은 고형분이 38 중량%인 중합물질을 이었다. 석영 디스크 상에서 주조한 중합체 박막의 UV 스펙트럼에 의하면 중합체가 엔아민 구조를 함유함을 나타낸다. 그 UV 스펙트럼은 283 nm 파장에서 β-아미노크로토네이트의 큰 흡수특성을 나타내었다.

실시예 6

비닐 아세테이트 에멀션 중합체

물(60℃로 가열함) 1026gr, 입자가 100nm인 BA/MMA/MAA라텍스 중합체를 함유하는 45% 용액 60gr, 소디움 퍼술페이트 2.75% 수용액 24gr, 소디움 비술파이트 1.25%수용액 24gr, 페로스 술페이트 0.2% 수용액 12.0gr, 아세트산 3gr 및 소디움 아세테이트 3gr이 함유된 반응용기에 물 490 gr, 노닐페녹시폴리에틸렌옥사이드술포네이트의 58% 암모늄염 용액(Rhodapex CO-436) 1.8 gr, 아세트산 3gr, 소디움 아세테이트 3.6gr, 비닐 아세테이트 2083.4gr, 소디움 비닐술포네이트 21.6gr및 알릴 아세토아세테이트 71.3 gr이 함유된 단량체 혼합물을 첨가하여 전체 조성이 비닐 아세테이트 96.45/알릴아세토아세테이트 3.3/소디움 비닐술포네이트 0.25인 에멀션 중합체를 제조하였다. 상기 단량체 에멀션을 2.25% 소디움 비술파이트 용액 120gr과 t-부틸하이드로퍼옥사이드 2.4gr, 소디움 퍼술페이트 1.8gr과 물 120gr의 용액과 동시에 질소분위기하에서 3.5시간에 걸쳐 반응용기에 공급하였다. 단량체를 첨가한 후, 반응물을 15분간 60℃로 유지하고 나서, 8% t-부틸하이드로퍼옥사이드 수용액 30gr 용액을 5% 이소아스코르브산 수용액 120gr과 함께 용기에 첨가하였다. 그후 반응물을 실온으로 냉각하여 51.6%의 중합체 고형분을 함유하는 라텍스를 산출하였다.

실시예 7

비닐 아세테이트 에멀션의 작용화

실시예 6의 에멀션 중합체 시료 100gr를 아미노에틸에틸렌우레아 1.55gr으로 처리하였다. 그 반응물을 실온으로 유지하였다. 다음날 아침, 석영디스크상의 중합체 박막은 파장 280 nm의 β-아미노크로토네이트 구조의 UV 흡수피크특성을 갖는 것으로 나타났다.

실시예 8

(메트)아크릴레이트 에멀션 중합체

물 629.99gr, 소디움 도데실벤젠 술포네이트 23% 수용액 9.89gr, 부틸 아크릴레이트 790.02gr, 메틸메타크릴레이트 686.57gr, 아세토아세톡시에틸메타크릴레이트 376.20gr및 메타크릴산 28.22gr이 함유된 단량체 혼합물로부터 중합체를 제조하였다. 이 단량체 에멀션으로 부터 58.72 gr을 위하여 물 1577.93gr, 소디움 도데실벤젠 술포네이트 23% 수용액 8.22 gr, 소디움 퍼술페이트 3.02gr이 함유된 85℃로 가열된 반응용기에 첨가하였다. 그 단량체 에멀션을 180분간 걸쳐 소디움 퍼술페이트 1.7% 수용액 50gr과 동시에 용기에 첨가하였다. 첨가후, 반응물을 30분간 85℃로 유지한 후 65℃로 냉각하였다. 반응 혼합물이 65℃에 이르렀을때, 황산철(ferrous sulfate) 0.48% 수용액 1.0gr, 물 19gr에 용해된 70% 활성 t-부틸하이드로퍼옥사이드 0.54gr과 물 19gr 에 용해된 이소아스코르브산 0.38gr을 반응용기에 첨가하였다. 반응물을 15분간 65℃로 유지한 후 실온으로 냉각하였다. 고형분이 43.3%인 에멀션 중합체가 생성되

었다.

실시예 9

양이온성 라텍스의 제조

실시예 8에서 제조된 라텍스 시료 10gr을 0.1M-염화칼륨 33.3gr과 Triton X-405(70% 수용액, Union Carbide) 0.18gr으로 희석하였다. 그후, 상기 라텍스를 디메틸아미노에틸아민 0.356gr으로 처리하고 밤새 평형시켰다. Penkem 7000기기를 사용하여 시스템의 pH를 변화시키면서 아쿠스토포르틱 모빌리티(acoustophoretic mobility)를 측정하였다. pH10 8.5에서 상대 아쿠스토포르틱 모빌리티(relative acoustophoretic mobility; RAM)는 약 -1.8×10^{-10}이고 pH 8 2에서 $+1.2 \times 10^{-10}$ 이었다. 이는 라텍스가 pH가 높은 경우에는 음이온성(-로 대전된), pH가 낮은 경우는 양이온성(+로 대전되며)으로, 이는 3차 아민기가 각각 대전되지 않거나 양자화되는 것으로써 결국 3차 아민기가 라텍스입자에 부착됨을 극명하게 보여주는 것이다.

실시예 10

라텍스 중합체 A는 고형분 39.7%인(2-에틱헥실 아크릴레이트 54/스티렌 2.0/아크릴로니트릴 25/메타크릴산 4/아세토아세톡시에틸아크릴레이트 15)50//(이소부틸메타크릴레이트 40/메틸메타크릴레이트 58/메타크릴산 2) 50으로된 조성물인 2단계 에멀션 중합체이고, 라텍스 B는 고형분 41.6%인 (부틸아크릴레이트 3/ 스티렌 91.6/디비닐벤젠 4.4/메타크릴산 1) 50//(부틸아크릴레이트 83/아세토아세톡시에틸아크릴레이트 10/메타크릴산 7) 50으로된 조성물인 2단계 에멀션 중합체이며, 이들 양자 모두 이 기술분야에서 잘 알려진 통상적인 방법에 의하여 제조된다. 하기 실시예들은 라텍스 시료(100gr)를 취하고 이를 부틸 셀로졸브(8.93gr)와 부틸 카비톨(2.98gr)로 처리한 후 적절한 양의 하기 작용성 아민을 첨가하여 제조된다.

아 민	양	라텍스	MEK 팽윤비	아세톤 점적시험(spot test)	내인쇄성
-(규준)	0	A	7.3	1	3
2-(2-아미노에틸)-아미노에탄올	1.45	A	4.5	5	7
4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘	2.17	A	5.1	N/A	9
-(규준)	0	B	4.5	0	4
2-(2-아미노에틸)-아미노에탄올	1 01	B	3.8	4	7

N-메틸 에틸렌디아민	1.13	B	3.3	9	5
2-((3-아미노프로필 아미노)-프로판)	0.86	B	3.4	6	7
N-에틸 에틸렌디아민	0.72	B	3.3	6	4

상기 실시예들은 디아민(하나는 일차 아민이고 다른 아민은 2차 아민인 경우)을 사용하여 목재기질에 사용될 뿐만 아니라 기타 고체기질에 대한 투명 코팅제의 내용매성과 내인쇄성을 개선시킬수 있음을 실증하는 것이다.

시험방법

내인쇄성 시험

알루미늄 상에 1mil DFT로 피막을 주조하고 4시간 동안 공기 건조 시켰다. 피막에 치즈크로스(Cheesecloth)를 놓고 치즈크로스에 하중을 가하여 압력이 4psi로 되게 하였다. 4시간후, 하중과 치즈크로스를 제거하고 치즈 크로스에 의해 어떠한 인상(印像)이 만들어졌는지 여부를 조사하였다. 시료에 대하여 0 10 단계로 등급을 매겼으며, 0은 치즈크로스가 피막에 비가역적으로 부착된 것으로 완전한 실패를 나타내며, 10은 치즈크로스를 제거할 때 피막에 가시적인 손상이 없음을 나타낸다.

아세톤 점적 시험(Spot Test)

알루미늄상에 1mil DFT 피막을 주조하고 1주일간 공기 건조시켰다. 유리섬유 필터 디스크(Gelman 66075 혹은 이와 같은것)를 아세톤에 침지(侵漬)한후 이를 피막상에 위치시키고 시계접시로 덮었다. 2분후에 필터를 제거하고, 티슈로 과량의 아세톤을 빨아들이고 피막의 손상에 대하여 조사하였다. 시료를 0 10 단계로 등급을 매겼으며, 0은 피막이 용매에 용해되는 것으로써 완전히 실패함을 나타내고, 10은 피막에 가시적인 손상이 없음을 나타낸다.

MEK 팽윤비 시험

폴리프로필렌 시이트상에 습윤 두께 약 10 12 mil이고 건조피막 두께는 약 2mil이 되도록 라텍스 중합체 피막을 주조하였다. 폴리프로필렌으로 부터 건조피막을 제거하고 1 cm x 1cm 시료로 절단하였다. 그 시료를 두시간동안 메틸에틸케톤에 침지시켰다. 용매로 부터 팽윤된 시료를 위하여 한 모서리의 길이를 측정하였다. 그 결과 길이를 세제곱하여 팽윤치값으로 나타냈다. 값이 적을수록 본질적으로 피막의 내용매성이 뛰어남을 나타낸다.

본명세서에서 사용된 용어의 의미에 대하여 상술한다.

중합체의 Tg는 중합체의 경도와 용융물 흐름을 측정한 것이다. Tg가 높을수록 코팅제의 용융물 흐름은 적고, 단단하다. Tg에 대하여는 Principles of Polymer Chemistry (1953, Cornell University Press)에 기재되어 있다. Tg는 실제 측정하거나 Bull. Amer. Physics Soc., 1, 3, page 123(1956)에서 FOX에 의하여 기재된 바와같이 계산될 수 있다.

여기에서 사용된 Tg는 실질적으로 측정된 값이다, 중합체의 Tg 측정을 위해 차등주사 열량계(differential scanning calorimeter; DSC)가 사용될수 있다(10℃/min의 가열속도로, 제1 반곡점을 Tg값으로 하였다).

DFT는 건조피막의 두께(Dry Film Thickness)이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아세토아세테이트-작용성 중합체를 1차 아민 및 최소 하나의 다른 형태의 작용기를 갖는 화합물과 엔아민 유효생성조건에서 반응시킴을 포함하는 작용성 중합체 제조방법.

청구항 2.

아세토아세테이트 단량체를 함유하는 단량체 혼합물을 작용기와 혼화되지 않는 조건에서 중합하는 단계; 및 중합 후, 아세토아세테이트-작용성 중합체 산물을 1차 아민 및 상기 혼화되지 않는 작용기를 갖는 화합물과 엔아민 유효 생성조건에서 반응시키는 단계;를 포함하는 작용기를 갖는 중합체 제조방법.

청구항 3.

1 항 또는 2항에 있어서, 상기 작용기는 분자량이 약 72-400,000인, C_2 C_{18} 알킬, 알콕실 및 폴리알콕실 사슬과 같은 2가의 기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 결합기임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

1항 또는 2항에 있어서, 상기 작용기는 메르캅토에틸아민, 타우린, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 폴리옥시프로필렌아민, 폴리옥시에틸렌아민, 2-아미노에틸에틸렌우레아, 2-디에틸아미노에틸아민, 아미노산, 알릴아민 및 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘으로 구성되는 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

1항 2항에 있어서, 상기 작용성 아민의 양은 아세토아세테이트 작용기의 양을 기준으로 1몰 과량이상에서 1몰 과량이하 범위에 걸쳐 변화될 수 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

아세토아세테이트 작용기의 엔아민을 통해 부착된 메르캅탄 작용기를 갖는 에멀션 중합체.

청구항 7.

아세토아세테이트 작용기의 엔아민을 통해 부착된 알콕시 실란작용기를 갖는 에멀션 중합체.

청구항 8.

아세토아세테이트 작용기의 엔아민을 통해 비닐 중합체에 부착된 올레핀 작용기를 갖는 에멀션 중합체.

청구항 9.

아세토아세테이트 작용기의 엔아민을 통해 부착된 2차 아민 작용기를 갖는 에멀션 중합체.

청구항 10.

내인쇄성 및 내용매성을 갖는, 청구범위 제 9항의 에멀션 중합체를 사용한 코팅 조성물

청구항 11.

아세토아세테이트 작용기의 엔아민을 통해 부착된 접착-촉진기를 갖는 에멀션 중합체.

청구항 12.

제6,7,8,9 또는 11항의 중합체를 함유하는 코팅조성물.

청구항 13.

1항 2항에 있어서, 상기 중합체는 아민 작용성 폴리에틸렌 옥사이드를 첨가함으로써 불용성 에멀션 중합체로부터 제조되는 수용성 에멀션 중합체임을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

1항 2항에 있어서, 상기 중합체는 Tg는 작용성 아민을 첨가함으로써 조절됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

입체적으로 안정화된 라텍스를 제조하기 위하여 아세토아세테이트 작용기의 엔아민을 통해 부착된 폴리에틸렌 옥사이드기를 갖는 에멀션 중합체.